

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Micro et Nano électronique**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Stéphane Altazin

Thèse dirigée par **Georges Pananakakis** et
codirigée par **Romain Gwoziecki** et **Raphaël Clerc**

préparée au sein du **CEA/LITEN/DTNM/LCI**
dans l'**École Doctorale EDEEATS**

Caractérisation et modélisation des diodes organiques

Thèse soutenue publiquement le **29 septembre 2011**,
devant le jury composé de :

Mr Georges Pananakakis

Professeur à l'INPG, Directeur de thèse

Mr Beat Ruhstaller

Professeur à l'université de Zurich, Rapporteur

Mr Denis Mencaraglia

Directeur de Recherche au CNRS, Rapporteur

Mr. Romain Gwoziecki

Ingénieur de recherche au CEA, co-encadrant

Mr. Raphaël Clerc

Maître de Conférence à l'INPG, co-encadrant

Mr. Lionel Hirsch

Directeur de Recherche au CNRS, Président du Jury

Mr. Franck Nallet

Ingénieur à Synopsys, Invité



Remerciements

Mes remerciements vont tout d'abord à mes deux encadrants de thèse : Romain Gwoziecki et Raphaël Clerc qui m'ont toujours épaulé durant ces trois années. Un grand merci à tous les deux pour m'avoir aidé à rendre intéressant et vendable mes travaux. Mes remerciements vont ensuite à mon directeur de thèse, Georges Pananakakis, qui a su m'apporter de l'aide sur la partie calculatoire de ma thèse mais aussi pour avoir soutenu mes choix durant et pour la suite de ma thèse. Je tiens également à remercier Gérard Ghibaudo pour avoir toujours gardé un œil bienveillant sur mes travaux de thèse

Je tiens aussi à remercier Frédéric Gaillard pour m'avoir accueilli dans son département (DTNM) au CEA-LITEN mais aussi pour m'avoir aidé à obtenir mon financement pour ces trois années de thèse. Merci à Christophe Serbutoviez pour m'avoir accueilli dans son laboratoire (LCI) et aussi à Romain Coppard pour m'avoir introduit à la thématique de l'électronique organique.

Au sein du groupe électronique organique mes remerciements sont nombreux : merci à Stéphanie Jacob (maman) pour tous les fous rires (courage pour la maison), Jacqueline Bablet pour être toujours de bonne humeur, Marie Heitzman qui a réalisé, avec les moyens du bord à l'époque, la première diode du LCI, Mohammed Benwadih qui malgré le peu de temps disponible a quand même pu en trouver pour réaliser les premiers dispositifs dont j'avais besoin pour cette thèse. Un grand merci à Jean Marie Verilhac qui a toujours la publication dont le thésard a besoin. Par la même occasion je souhaite la meilleur réussite à tous les derniers arrivés : Abdel, Anis et Jérôme. Enfin qu'aurais été ma thèse sans le docteur Boudinet, mon fidèle (?) co-bureau qui m'a réalisé la plupart des dispositifs nécessaires à ma thèse et qui m'a bien fait rire avec sa gestuelle inimitable et sa capacité à tenir des discours à voix haute pour lui-même (déformation professionnelle ?), bon courage chez Sam Dam, reviens nous vite.

Mes remerciement sont aussi dirigés vers tous mes potes : lolo la ... Brunette et son savoir faire réunionnais, Rems pour ses grosses ... raclées au tennis, Chloé pour son bon ... savoir être. Il ne faut pas oublier mon compagnon de café attitré : Grand, courage mec pour ta dernière année sans moi. Merci aussi à mes colocataires Bou et Poual, bon courage à Poual, la rédaction c'est dur mais ça passe vite et Bou éclate toi bien au pays de Chico. On ne peut pas oublier Jean Coignus, ancien co-thésard et co-bureau de Lolo, bonne chance pour ton entrée à l'INES.

Merci aussi à Camille pour m'avoir accompagné dans cette fin de thèse, la Norvège c'est cool mais c'est pluvieux. Bon courage pour le mois de Novembre.

Enfin, mes remerciements sont dirigés vers ma famille : merci à mes parents pour m'avoir soutenu durant ces trois années. Fais toi plaisir à la retraite maman et courage Papa pour la fin. Merci aussi à ma sœur qui m'a accueilli à Madrid pendant la rédaction de ma thèse.

Sommaire

Chapitre 1 : Introduction	11
1.1 Qu'est ce que l'électronique organique ?	12
1.1.1 Les matériaux semiconducteurs organiques.....	12
1.1.2 Les principales méthodes de dépôts	14
1.2 L'électronique organique aujourd'hui et demain	16
1.2.1 Les applications commercialisées aujourd'hui	16
1.2.2 Les applications à venir.....	17
1.2.3 Les thèmes de recherche	18
1.3 Contexte et Objectifs de cette thèse	18
1.3.1 Recherche en modélisation et en caractérisation des composants organiques. 18	
1.3.2 Présentation des travaux de cette thèse	19
Chapitre 2 : Equations de base et leur résolutions.....	23
2.1 Introduction	24
2.2 Le transport dans les semiconducteurs organiques	24
2.2.1 Le transport dérive-diffusion.....	24
2.2.2 Le transport par saut dans les les semiconducteurs organiques amorphes.....	24
2.2.3 Le transport dans les les semiconducteurs organiques polycristallins	24
2.3 L'équation de continuité.....	25
2.3.1 Le flux de porteurs	25
2.3.2 La loi de mobilité	25
2.3.3 La recombinaison Shockley-Reed-Hall	28
2.3.4 La recombinaison bimoléculaire de Langevin	30
2.4 L'équation de Poisson	31
2.5 Conditions aux limites.....	31
2.5.1 A l'équilibre	31
2.5.2 Les conditions aux limites Hors d'équilibre	33
2.6 Récapitulatif des équations à résoudre :	35
2.7 Le courant limité par la charge d'espace.....	35
2.8 Discrétisation des équations	38
2.8.1 Discrétisation des équations	38
2.9 Résolution des systèmes d'équations couplées	40
2.9.1 Modélisation des caractéristiques statiques.....	40
2.9.2 Modélisation des caractéristiques dynamiques	42
2.10 Conclusion.....	43
Chapitre 3 : Compréhension des phénomènes de transport dans les couches fines de TIPS-Pentacène	47
3.1 Introduction	48
3.2 Dispositifs expérimentaux.....	49
3.3 Caractérisation électrique et modélisation des dispositifs verticaux.....	52
3.3.1 Modèle à mobilité constante	52
3.3.2 Mobilité dépendante du champ	56
3.4 Comparaison avec les modèles polycristallins supposant une densité de pièges aux joints de grains.	58

3.4.1	Charges fixes (pièges remplis) aux joints de grains	59
3.4.2	Cas des pièges non remplis.	63
3.5	Joints de grains avec des barrières énergétiques	64
3.5.1	Calcul analytique de la densité de courant.	64
3.5.2	Validation du modèle	67
3.5.3	Conclusions du modèle	69
3.6	Conclusion.....	71
 Chapitre 4 : Caractérisation et modélisation de diodes rectifiantes pour les applications du type RFID.....		76
4.1	Introduction	77
4.2	Dispositifs expérimentaux et caractérisations.	78
4.2.1	Procédés de fabrication.	78
4.2.2	Caractérisations statiques des dispositifs.	79
4.2.3	Caractérisation dynamique des diodes.	81
4.3	Modélisation des circuits redresseurs.....	82
4.3.1	Modélisation quasi-statique de la diode.....	82
4.3.2	Simulation du circuit redresseur avec le modèle numérique temporel	85
4.3.3	Modélisation de la réponse en fréquence avec un modèle temporel simplifié.	87
4.3.4	Validation de du modèle temporel simplifié de la diode	92
4.3.5	Modélisation et analyse des caractéristiques expérimentales	93
4.4	Discussion	94
4.5	Conclusion du chapitre.....	96
 Chapitre 5 : Modélisation de la photodiode organique.		98
5.1	Introduction	99
5.2	Principe de fonctionnement.....	100
5.2.1	Présentation du dispositif	100
5.2.2	La Théorie de Onsager Braun	101
5.3	La modélisation de la photodiode	102
5.3.1	L'approximation méta matériau	102
5.3.2	Equations à résoudre	102
5.3.3	Modélisation analytique de la photodiode	104
5.3.4	Validation du modèle analytique.....	107
5.3.5	Comparaison avec un modèle simple de photodiode.	107
5.4	Application à la simulation des photodiodes.....	108
5.4.1	Propriétés optiques du matériau.	109
5.4.2	Influence du travail de sortie des électrodes	111
5.4.3	Influence de l'épaisseur de la couche active.	112
5.4.4	Influence des pièges	114
5.4.5	Influence de la propagation optique dans le dispositif.....	115
5.5	Conclusion.....	118
 Conclusions et Perspectives		121
 Liste des publications.		123

Chapitre 1 : Introduction

1.1 Qu'est ce que l'électronique organique ?

L'électronique dite « organique » désigne le domaine de l'électronique où les composants et circuits sont réalisés non plus avec des matériaux comme le silicium ou l'arséniure de Gallium (donc inorganique) mais en matériaux organiques, composés de carbone et d'hydrogène. Depuis la découverte du caractère conducteur des polymères en 1970 [Chiang 1977], ce domaine suscite un très fort intérêt. En effet, cette nouvelle électronique pourrait permettre de réaliser des dispositifs électroniques et optoélectroniques sur des substrats flexibles, permettant alors de nouvelles fonctionnalités comme la réalisation d'écrans flexibles. De plus, cette technologie devrait permettre la fabrication de circuits électroniques de grandes dimensions, à des prix par unité de surface faibles [OEA 2009]. Dans cette introduction, nous rappelons les caractéristiques principales de l'électronique organique, avant d'introduire plus précisément le sujet de cette thèse.

1.1.1 Les matériaux semiconducteurs organiques

1.1.1.1 Polymères et petites molécules

De manière très schématique, on peut dire qu'il existe deux grandes familles de matériaux semiconducteurs organiques : les petites molécules et les polymères [OEA 2009].

Les polymères organiques comme le TFB (poly(3,4-ethylene dioxythiophene)), sont généralement déposés par voie liquide : le semiconducteur est alors dissout dans un solvant comme le toluène, puis déposé sur un substrat par une des méthodes de dépôt en voie liquide explicitées plus loin. Les couches semiconductrices ainsi obtenues seront généralement amorphes. Les petites molécules, comme le pentacène, ne sont généralement pas solubles et sont alors déposées par des méthodes d'évaporation. Il existe cependant quelques molécules organiques comme le TIPS-Pentacène [Anthony 2001] pouvant être solubilisées et donc être déposées par les mêmes techniques que les polymères. La couche semiconductrice obtenue sera généralement poly-cristalline, bien que des monocristaux de semiconducteurs organiques soient également réalisables [Uno 2008] [Hasegawa 2009]. Ces matériaux ont alors une mobilité généralement plus élevée que celle des matériaux amorphes.

1.1.1.2 Propriétés électriques des semiconducteurs organiques

Dans les semiconducteurs organiques, on appelle HOMO (Highest occupied molecular orbital) et LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) les équivalents des bandes de

valence et de conduction des semiconducteurs cristallins. Le gap des semiconducteurs organiques est généralement compris entre 1 eV et 3 eV, c'est-à-dire bien plus important que celui des semiconducteurs minéraux usuels. Ce grand gap des semiconducteurs organiques résulte en une très faible densité de porteurs intrinsèques.

De plus, on ne sait en général pas doper ces matériaux. Enfin, les mobilités de ces semiconducteurs organiques sont faibles, et varient sur plusieurs ordres de grandeurs (entre $10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ dans les pires cas à $1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ dans les meilleurs cas), suivant les matériaux, procédés de dépôts et méthodes d'extraction. Tous ces paramètres réunis (grand gap, absence de dopage et faibles mobilités) ont pour conséquence une conductivité intrinsèque faible.

Du fait de cette faible densité de porteurs présents dans les semi-conducteurs organiques, la plupart des charges participant à la conduction dans les dispositifs électroniques sont injectées dans le matériau. Par exemple, au niveau du contact avec un métal, des charges peuvent pénétrer dans le semi-conducteur. C'est le principe utilisé dans les transistors organiques, les diodes électroluminescentes organiques (OLED) ou les diodes rectifiantes. Des porteurs de charges peuvent aussi être photogénérés, comme c'est le cas dans les photodiodes organiques.

1.1.1.3 La notion de semiconducteur de type P ou N.

Comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, les semiconducteurs organiques ne sont généralement pas intentionnellement dopés. Cependant, on a cru longtemps qu'il pouvait exister, comme en microélectronique classique, des semiconducteurs naturellement de type P ou N. En réalité, il semblerait que le caractère P ou N d'un semiconducteur organique provienne en fait de la capacité des électrodes à pouvoir injecter des trous ou des électrons dans les semiconducteurs. En effet, au niveau du contact entre un métal et un semiconducteur, il existe une barrière. Si la barrière pour l'injection des trous est plus faible que celle pour l'injection des électrons, alors le semiconducteur sera de type P (et réciproquement). Le caractère P ou N d'un semiconducteur sera alors déterminé par la nature de l'électrode, comme l'a montré [Chua 2005].

De manière générale, les métaux permettant d'injecter des électrons, c'est-à-dire ayant un faible travail de sortie, ont tendance à s'oxyder facilement et ne pourront alors pas injecter de porteurs dans le semiconducteur. C'est pour cela que la plupart des semiconducteurs organiques, ayant une HOMO autour de 5eV, seront des semiconducteurs de type P (Figure 1-1 a). Les semiconducteurs de type N doivent avoir de très grandes affinités chimiques χ (supérieures à 4eV [Bones 2007]), afin que la barrière d'injection pour les électrons soit faibles (Figure 1-1 b).

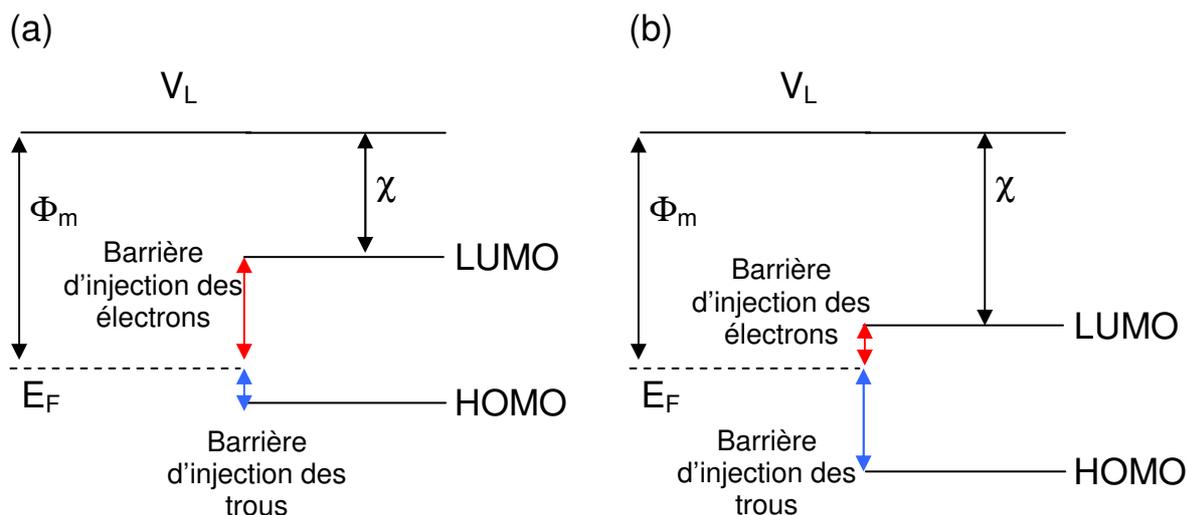


Figure 1-1 : Schéma de bande du contact entre un métal et un semiconducteur de type P (a) ou d'un semiconducteur de type N (b)

1.1.2 Les principales méthodes de dépôts

Pour les semiconducteurs ne pouvant pas être dissouts dans un solvant, ce qui est généralement le cas pour les petites molécules, la méthode de dépôt généralement utilisée est le dépôt par évaporation sous vide.

Pour les semiconducteurs que l'on dépose par voie liquide, les méthodes de dépôts utilisés sont le dépôt à la tournette ou les méthodes d'impression traditionnelles comme l'impression par jet d'encre, la flexographie, l'héliographie et la sérigraphie. On considère généralement que ces techniques sont moins coûteuses et plus souples que l'évaporation sous vide. Le dépôt à la tournette est généralement utilisé dans le milieu académique alors que les méthodes d'impression sont les principaux axes de recherche pour l'industrialisation de l'électronique organique déposée par voie liquide.

Le principe de l'impression jet d'encre consiste à projeter des petites gouttes sur un substrat. La projection des gouttes est réalisée en réduisant le volume de la cavité contenant le semiconducteur à déposer, en créant une surpression par excitation piézoélectrique. On utilise souvent la technique d'impression par jet d'encre pour localiser le dépôt de semiconducteur. La vitesse de ce procédé est cependant faible par rapport à d'autres techniques d'impression et sa résolution dépasse difficilement la cinquantaine de microns.

Le principe de la flexographie est le suivant : l'encre est transférée à un rouleau anilox, constitué d'un grand nombre de petites cellules, agissant comme des réservoirs, gravées à sa surface. Cette encre est ensuite transférée du rouleau anilox à un autre rouleau appelé « porte cliché » et possédant les formes à imprimer en relief sur sa surface. Ces motifs en récupèrent l'encre et la transfère au substrat. La vitesse de cette méthode d'impression est plutôt rapide, par contre sa résolution est limitée (80 μ m [Klauk 2006]). De plus, l'épaisseur des couches semiconductrices déposée est plutôt élevée : à peu près 1 μ m [Klauk 2006].

L'héliographie est une méthode assez similaire, dans le principe, à la flexographie. Elle consiste à graver sur un cylindre une multitude d'aspérités, ces trous étant ensuite remplis de semiconducteurs à chaque passage dans un réservoir. L'excès de semiconducteur contenu dans ces creux sera retiré à l'aide d'une lame. Puis lorsque ces trous entrent en contact avec le substrat, le semiconducteur qu'ils contiennent est déposé sur le substrat. Comme la sérigraphie, l'héliographie est une technique rapide, mais ayant aussi une résolution limitée (70µm) [Klauk 2006].

Enfin, la sérigraphie consiste à laisser passer l'encre au travers d'un masque placé au dessus du substrat, contenant des trous représentant les motifs à déposer. Le semiconducteur est déposé au dessus du masque et passe à travers les trous à l'aide d'une racle. L'écran est réalisé en polyester ou en acier inoxydable. Cette technique est assez rapide (plus que la méthode de jet d'encre mais moins que l'héliographie et la flexographie). Par contre, elle permet plus facilement l'alignement de plusieurs niveaux de fabrication.

Le fonctionnement de ces quatre méthodes est schématisé Figure 1-2, provenant de [Boudinet 2010].

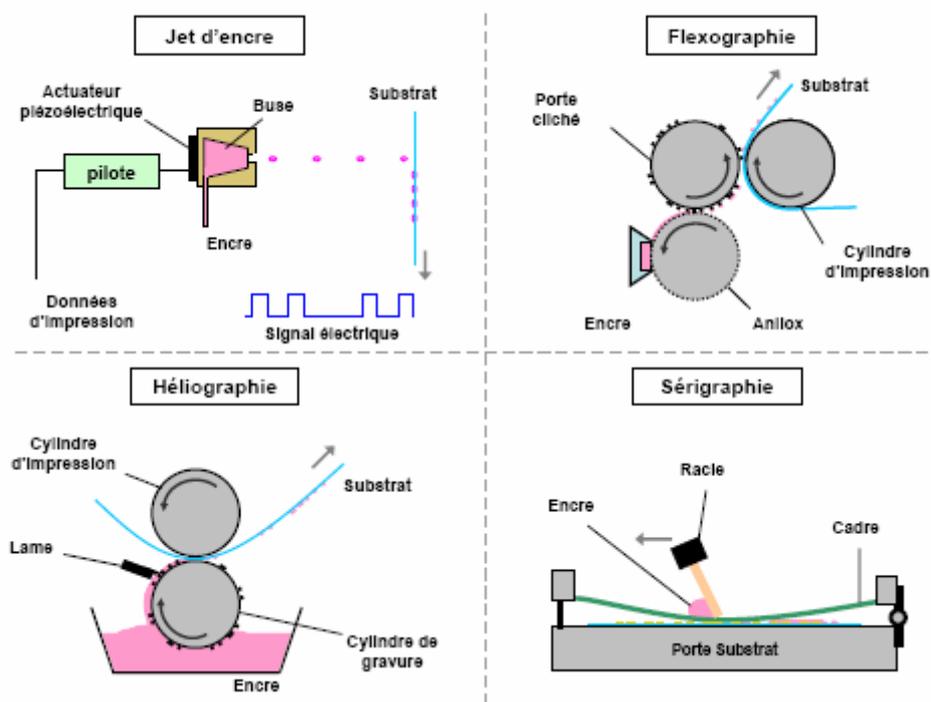


Figure 1-2 : Les différentes techniques d'impression

1.2 L'électronique organique aujourd'hui et demain

1.2.1 Les applications commercialisées aujourd'hui

Les diodes électro-luminescentes organiques (OLED pour *Organic Light Emitting Diode*), sont les premiers dispositifs fabriqués avec des semiconducteurs organiques à avoir été commercialisés. Aujourd'hui, 90 % du marché des OLED provient d'une technologie utilisant les techniques d'évaporation, restant encore onéreuse. Malgré cela, les avantages des écrans conçus en utilisant des diodes électro-luminescentes organiques restent nombreux : les écrans réalisés sont plus brillants et plus contrastés que les écrans LCD. De plus, cette technologie ne nécessite pas de rétroéclairage, ce qui a pour avantage de consommer moins d'énergie et de pouvoir réaliser des écrans plus minces. Ainsi, les écrans OLED sont déjà présents dans la plupart des appareils mobiles comme les téléphones portables, les agendas électroniques et les appareils photos numériques. En 2008, 75 millions d'écrans OLED ont été vendus pour un montant de 615 millions de dollars. Le leader de ce marché est Samsung. De son côté, Sony a été la première entreprise à commercialiser fin 2007 une télévision utilisant cette technologie. Outre le marché de l'affichage, les OLED pourraient avoir des applications dans le domaine de l'éclairage, en exploitant le fait que ces dispositifs peuvent s'intégrer sur des substrats flexibles.



Figure 1-3 : Exemples d'écran de téléphones portables fabriqués avec des OLED. Image de [AEPI 2009]

Un autre dispositif utilisant les semiconducteurs organiques déjà commercialisé aujourd'hui (mais encore de façon marginale) est la photodiode organique pour les applications photovoltaïques. En effet, les avantages de la technologie organique face aux technologies conventionnelles comme celles utilisant le silicium cristallin sont le coût (réduit), la flexibilité et le faible poids de ces panneaux photovoltaïques. Les principaux points négatifs aujourd'hui de ces technologies sont le faible rendement et la durée de vie réduite des cellules. Les principaux acteurs dans ce domaine sont la société Plextronics et la société Konarka.



Figure 1-4 : Exemple de panneaux solaires organiques (source : Konarka)

1.2.2 Les applications à venir

Du point de vue des applications émergentes non commercialisées, nous pouvons tout d'abord mentionner le développement des étiquettes et emballages intelligents, pouvant par exemple échanger des signaux RFID. En effet, bien que l'impression soit une technologie largement utilisée pour la fabrication des antennes RFID, la réalisation d'un circuit complet, compatibles avec les standards silicium et n'utilisant uniquement des technologies imprimées, n'en est encore qu'à ses débuts.

D'autres applications, comme le développement de capteurs, comme les capteurs d'images à base de photodétecteurs sont aussi sur le point d'émerger. Quelques start up ont fait leur apparition en France comme ISORG ou Nikkoia. Une autre application émergente aussi, est la réalisation de mémoires non volatiles organiques, dont le marché est supposé dépasser celui des OLED à l'horizon 2020 [AEPI 2009]. Enfin, tous ces dispositifs pourront à terme s'incorporer dans des « textiles intelligents ».

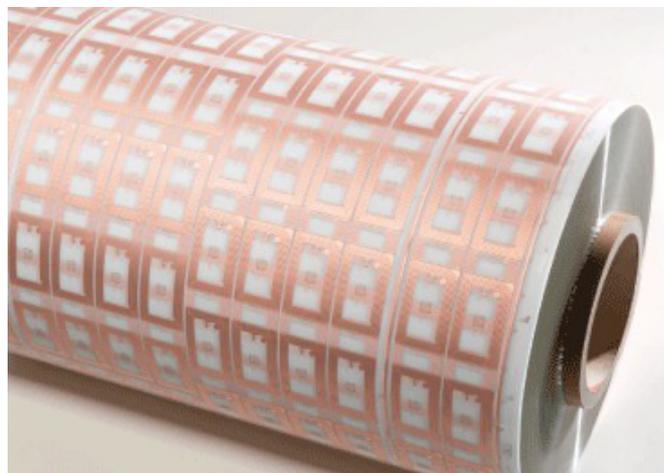


Figure 1-5 : Exemple d'étiquettes RFID (source PolyIC)

1.2.3 Les thèmes de recherche

Aujourd'hui, les sujets de recherche de l'électronique organique se répartissent majoritairement selon deux axes : le développement des nouveaux matériaux d'une part et les technologies de fabrication d'autre part. La recherche sur les matériaux organiques a pour but la synthèse de nouvelles molécules ayant de meilleures propriétés intrinsèques, comme la mobilité ou l'absorption de la lumière. Cette recherche a aussi pour but d'améliorer la stabilité de ces matériaux afin d'augmenter la durée de vie des dispositifs finaux et la stabilité de la technologie.

La recherche technologique s'intéresse, quant à elle, à l'optimisation des procédés de dépôt des différentes couches qui composent les dispositifs, afin d'améliorer leur fonctionnement, ainsi qu'à augmenter la résolution des motifs. Un autre axe abordé par la recherche technologique consiste à améliorer la passivation des dispositifs en déposant des couches agissant comme barrière avec l'environnement extérieur afin d'augmenter la durée de vie des dispositifs.

Enfin, de plus en plus d'équipes s'intéressent également à l'optimisation des composants organiques, nécessitant le développement de méthodes de caractérisation et de modélisation spécifiques, comme nous allons l'exposer par la suite.

1.3 Contexte et Objectifs de cette thèse

1.3.1 Recherche en modélisation et en caractérisation des composants organiques

Aujourd'hui les matériaux et procédés de l'électronique organique ont atteint une étape critique dans leur développement. En effet, ces technologies deviennent de plus en plus stables et reproductibles. Il est alors possible de commencer à approfondir la physique régissant leur fonctionnement. Pertinente d'un point de vue purement académique, cette étape est également indispensable pour optimiser l'architecture des composants en fonction des matériaux et technologies disponibles, en vue notamment d'applications particulières.

L'étude de la physique des composants repose sur le développement et la mise en œuvre de méthodes de caractérisation électrique, couplées avec la modélisation physique du fonctionnement électrique, permettant d'interpréter ces mesures, et d'extrapoler leurs conclusions. C'est dans ce contexte que s'inscrit cette thèse.

En plein essor depuis les années 2000, la recherche en physique des composants organiques s'intéresse notamment à caractériser, modéliser et comprendre les phénomènes suivants :

- l'injection des charges au niveau des contacts métal semiconducteurs organiques,
- le transport des charges dans les semiconducteurs organiques,

- la quantification des performances globales des composants organiques, leurs limites et l'impact de leur architecture,
- le développement et la calibration de modèles compacts permettant aux électroniciens de simuler les circuits et systèmes organiques.

Nous illustrons ci après par quelques exemples les grandes tendances de ce domaine.

Comme on l'a vu, les contacts métal – semiconducteur organique jouent un rôle important dans le domaine de l'électronique organique [Scheinert 2004]. Il s'agit d'une part de pouvoir quantifier la qualité du contact afin de déterminer si celui-ci est du type Schottky ou ohmique ou encore faiblement ohmique. De plus, la nature du transport au niveau du contact doit aussi être clarifiée afin de savoir si le fonctionnement des dispositifs est limité par l'injection [Arkhipov 1998] ou plutôt par le volume [Blom 2000]. Enfin, l'impact du caractère imparfait de ces contacts sur les performances globales des dispositifs, comme par exemple sur les résistances séries des transistors organiques, doit être mieux compris et quantifié [Boudinet 2010 (2)].

Un autre domaine où la physique des composants est très active dans l'électronique organique est celui de l'étude du transport et de la mobilité des matériaux et des composants. D'une part, l'extraction fiable à partir des mesures électriques de la mobilité reste un véritable défi [Tiwari 2009]. D'autre part, beaucoup de questions restent en suspens dans la modélisation des mobilités, dans les matériaux amorphes ou le transport semblerait être de type « hopping » [Bässler 1993] [Pasveer 2005], comme dans les semiconducteurs à petites molécules, où le transport serait de type « bandlike » [Fratini 2009].

Par ailleurs, la physique des composants organiques s'intéresse aussi à l'optimisation des architectures des composants. Il s'agit par exemple d'évaluer les avantages d'une structure par rapport à une autre [Alam 1997] (par exemple l'architecture empilée ou co-planaire des transistors) ou alors calculer l'impact de l'augmentation de l'épaisseur de la couche semiconductrice sur la résistance de contact du transistor [Pesavento 2006]. De plus, les vitesses limites de fonctionnement des dispositifs ainsi que leurs tensions d'alimentation peuvent aussi être évaluées avec cette approche.

Enfin, une partie importante de la physique des composants organique s'intéresse au développement et à la calibration de modèles analytiques de type SPICE pour la simulation de circuits complexes [Kumar 2009] [Marinov 2005].

1.3.2 Présentation des travaux de cette thèse

Cette thèse s'intéresse à la caractérisation et la modélisation d'une des briques de base de l'électronique organique, à savoir la diode organique. Ce dispositif est intéressant à plus d'un titre. D'une part, c'est un système relativement simple, qui permet d'étudier l'impact des contacts métaux semiconducteurs et du transport dans la couche organique centrale.

D'autre part, cette diode trouve plusieurs applications en électronique organique. Avec un contact schottky, on peut l'utiliser pour le redressement, c'est-à-dire pour convertir des tensions alternatives en tension uniforme; ce type de circuit est utilisé, par exemple, dans les étiquettes RFID pour générer la tension d'alimentation des dispositifs à partir du signal radio. On peut aussi utiliser un semiconducteur organique photosensible afin de faire fonctionner ces diodes en tant que photodiodes, pour des applications dédiées à l'imagerie ou à la récupération d'énergie.

Ces trois aspects des diodes organiques ont été étudiés dans le cadre de cette thèse.

Dans une première partie, les principes de base de la physique et de la modélisation du fonctionnement des dispositifs organiques seront présentés plus en détails. Dans ce chapitre, nous discuterons notamment du bien-fondé de quelques un des choix que nous avons dû faire pour modéliser les composants étudiés dans le cadre de cette thèse.

Dans un second chapitre, nous appliquerons ces principes de base à l'étude de la conduction dans les empilements constitués d'un métal, d'une couche polycristalline de semiconducteur organique et d'un autre métal. Dans cette partie, différents domaines sont abordés : l'impact du contact entre le métal et le semiconducteur sur la caractéristique I-V ainsi que les modèles de conduction dans les semiconducteurs organiques.

Nous appliquerons ensuite cette compréhension à l'étude temporelle de la diode organique, où nous chercherons alors à quantifier la fréquence limite du fonctionnement des diodes redresseuses organiques.

Enfin dans une dernière partie, nous nous intéresserons à la modélisation de la photodiode organique pour des applications en photodétection ou photovoltaïque. Il s'agira en particulier de déterminer l'impact des principaux paramètres physiques ou technologiques sur son fonctionnement.

Dans chacune de ces études, nous essaierons de proposer des modèles analytiques en accord avec les simulations numériques. Ces modèles permettent une meilleure compréhension des phénomènes et facilitent l'extraction de paramètres à partir de caractérisations expérimentales.

Bibliographie

- [AEPI 2009] « Electronique imprimée, Electronique organique : vers une nouvelle filière électronique ? », rapport de l'agence d'étude et promotion de l'isère (2009) : www.Grenoble-Isère.com/etudes-etterritoires/pdf_filieres/EGS_Etude2009_v10.pdf
- [Alam 1997] M. A. Alam, A. Dodabalapur, M. R. Pinto, "A Two-Dimensional Simulation of Organic Transistors" IEEE Trans. on Electron Devices, Vol. 44, n°8, pp. 1332-1337 (1997)
- [Anthony 2001] : J. E. Anthony, J. S. Brooks, D. L. Eaton, and S. R. Parkin, "Functionalized Pentacene : Improved Electronic Properties from Control of Solid-State Order", Journal of the American Chemical Society, vol. 123, pp. 9482 (2007).
- [Arkhipov 1998] : V. I. Arkhipov, E. V. Emelianova, Y. H. Tak, and H. Bä'ssler, "Charge injection into light-emitting diodes: Theory and experiment", Journal of Applied Physics, vol. 84, pp. 848 (1998).
- [Bässler 1993]: H. Bä'ssler, "Charge Transport in Disordered Organic Photoconductors", Physica status solidi (b), vol. 175, pp.15 (1993)
- [Blom 2000] : P. W. Blom, "Charge transport in poly(p-phenylene vinylene) light-emitting diodes ", Phys. Rev. B, vol. 54, pp. 647-648, (2000)
- [Bones 2007] : B. A. Bones, A. Facchetti, M. R. Wasielewski, T. J. Marks, "Tuning Orbital Energetics in Arylene Diimide Semiconductors. Materials Design for Ambient Stability of n-Type Charge Transport", Journal of the American Chemical Society, vol. 129 pp. 15259 (2007).
- [Boudinet 2010] : D. Boudinet, "Transistors organiques à canal n et amélioration des performances", Thèse de doctorat (2010).
- [Boudinet 2010 (2)] : D. Boudinet, M. Benwadih, Y. Qi, S. Altazin, J-M. Verilhac, M. Kroger, C. Serbutoviez, R. Gwoziecki, R. Coppard, G. Le Blevenec, A. Kahn and G. Horowitz, "Modification of gold source and drain electrodes by self-assembled monolayer in staggered n- and p-channel organic thin film transistors", Organic Electronics, vol. 11, 2, pp. 227-237 (2010)
- [Chiang 1977] : C. K. Chiang, C. R. Fincher, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. G. Gau and A. G. MacDiarmid, "Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene", Physical Review Letters, vol. 39, pp. 1098. (1977)
- [Chua 2005] : L. L. Chua, J. Zaumseil, J-F. Chang, E. C.-W Ou, P. K.-H. Ho, H. Sirringhaus and R. H. Friend, "General observation of n-type field-effect behaviour in organic semiconductors", Nature, vol. 434, pp. 194 (2005).
- [Fratini 2009] : S. Fratini and S. Ciuchi, "Bandlike Motion and Mobility Saturation in Organic Molecular Semiconductors", Physical Review Letters, vol. 103, pp. 266601 (2009).
- [Hasegawa 2009] T. Hasegawa, J. Takeya, "Organic field-effect transistors using single crystals", Science and Technology of Advanced Materials, vol. 10, pp. 024314 (2009).
- [Klauk 2006] : H. Klauk, "Organic Electronic, Materials, Manufacturing and Applications", WILEY-VCH (2006).
- [Kumar 2009] : P. Kumar, S. C. Jain., V. Kumar, S. Chand, and R. P. Tandon, "A model for the J-V characteristics of P3HT:PCBM solar cells", Journal of Applied Physics, vol. 105, (10)

(2009)

[Marinov 2005] O. Marinov, M. J. Deen, B. Iniguez, “Charge transport in organic and polymer thin-film transistors: recent issues” IEE Proc.-Circuits Devices Syst., Vol. 152, No. 3, pp. 189 (2005)

[Pesavento 2006] P. V. Pesavento, K. P. Puntambekar, C. Daniel Frisbie, J. C. McKeen, P. P. Ruden, “Film and contact resistance in pentacene thin-film transistors: Dependence on film thickness, electrode geometry, and correlation with hole mobility” Journal of Applied Physics vol. 99, pp. 094504 (2006)

[OEA 2009] : “Organic and Printed Electronics”, third edition of the OE-A brochure (2009)

[Pasveer 2005] : W. F. Pasveer, J. Cottaar, C. Tanase, R. Coehroon, P. A. Bobbert, P. W. M. Blom, D. M. de Leeuw and M. A. J. Michels, “Unified description of Charge-Carrier Mobilities in Disordered Semiconducting Polymers”, vol. 94, pp. 206601 (2005).

[Scheinert 2004] : S. Scheinert, G. Paasch, “Fabrication and analysis of polymer field-effect transistors”, Physica status solidi (a), vol. 201, pp. 1263 (2004)

[Tiwari 2009] S. Tiwari, N. C. Greenham, “Charge mobility measurement techniques in organic semiconductors”, Opt Quant Electron vol. 41, pp. 69–89 (2009)

[Uno 2008] : M. Uno, Y. Tominari, J. Takeya, “Fabrication of high-mobility organic single-crystal field-effect transistors with amorphous fluoropolymer gate insulators”, Organic Electronics, vol. 9, pp. 753 (2008).

Chapitre 2 : Equations de base et leur résolutions

2.1 Introduction

Ce chapitre décrit la physique nécessaire pour modéliser le comportement des diodes organiques, à savoir l'équation dérive-diffusion et l'équation de Poisson, ainsi que les méthodes numériques permettant de les résoudre.

2.2 Le transport dans les semiconducteurs organiques

2.2.1 Le transport dérive-diffusion

Il existe plusieurs moyens de décrire le transport dans les semiconducteurs organiques. Le plus communément utilisé, dans ces matériaux, est de considérer un transport du type dérive-diffusion [Scheinert 2004][Malliaras 1999][Tessler 2004]. Dans cette approche, les charges se déplacent sous l'action du champ électrique et de la diffusion. Cette manière de décrire le transport des charges provient de la microélectronique classique. Elle provient d'une linéarisation de l'équation de Boltzmann autour de l'équilibre. L'application de cette approche au cas des matériaux organiques n'est qu'une approximation, car la démonstration traditionnelle repose sur l'existence d'états délocalisés et de structures de bande. Cependant, cette méthode a donné des résultats satisfaisants, notamment à l'origine de la simulation de diodes électroluminescentes organiques (OLED) [Nguyen 2001][Crone 1999][Preezant 2003]. Afin de prendre en compte les particularités du transport dans ces matériaux, des formes de mobilité adaptées seront utilisées comme nous le verrons par la suite.

2.2.2 Le transport par sauts dans les les semiconducteurs organiques amorphes

Dans le cas des semiconducteurs amorphes, un autre moyen pour décrire le transport dans ces matériaux désordonnés consiste à considérer que les porteurs de charge ne peuvent se déplacer que d'un site localisé à un autre, le déplacement d'un site à un autre se faisant par un saut. Ces sauts sont la conséquence de l'interaction entre un phonon et le porteur de charge, et utilisent l'effet tunnel [Bassler 1993].

2.2.3 Le transport dans les les semiconducteurs organiques polycristallins

L'autre catégorie de semiconducteurs organiques est composée des matériaux polycristallins. Il existe plusieurs moyens de modéliser le transport dans ces matériaux. On peut considérer que le transport est de type dérive-diffusion dans le cristal, et thermoionique à l'interface entre deux cristaux [Ikeda 2006][Eccleston 2006]. Un autre moyen de prendre en compte le caractère polycristallin est de considérer la présence de pièges dans les joints de grains

[Bolognesi 2004] [Horowitz 2001]. Enfin, on peut utiliser une mobilité équivalente pour ce type de matériaux, plus faible que celle du simple cristal [Horowitz 2001]. Nous reviendrons plus particulièrement sur ces différents mécanismes dans le chapitre suivant.

2.3 L'équation de continuité

$$\frac{1}{e} \operatorname{div}(\vec{j}_p) = -\frac{\partial p}{\partial t} + G - R$$

Pour les trous et les électrons, elle s'écrit :

$$-\frac{1}{e} \operatorname{div}(\vec{j}_n) = -\frac{\partial n}{\partial t} + G - R$$

Equation 2-1

Où p représente la concentration en trous (respectivement n la concentration en électrons), j_p le courant de trous (respectivement j_n le courant des électrons), G le taux de génération, et R le taux de recombinaison et e la valeur absolue de la charge élémentaire. Le taux de génération représente la création d'une paire électron-trou pouvant provenir de l'absorption de la lumière. Nous reviendrons plus particulièrement sur ce terme dans le dernier chapitre de cette thèse. Le taux de recombinaison pouvant quant à lui provenir soit d'une recombinaison assistée par les pièges (Shockley Read Hall), soit d'une recombinaison directe (Langevin).

2.3.1 Le flux de porteurs

Dans le cas d'une approche dérive-diffusion, on aura :

$$\frac{\vec{j}_n}{-e} = -\mu_n \cdot n \cdot \vec{E} - D_n \cdot \overrightarrow{\operatorname{grad}}(n) \quad \text{et} \quad \frac{\vec{j}_p}{e} = \mu_p \cdot p \cdot \vec{E} - D_p \cdot \overrightarrow{\operatorname{grad}}(p)$$

Equation 2-2

Où μ_n représente la mobilité des électrons, μ_p celle des trous, D_n le coefficient de diffusion des électrons, D_p le coefficient de diffusion des trous, et E le champ électrique.

De plus nous considérerons encore valable la relation d'Einstein reliant la mobilité au coefficient de diffusion : $D_{n,p} = \frac{kT}{e} \mu_{n,p}$ avec T la température, et k la constante de Boltzmann, cette expression provenant des matériaux cristallins.

2.3.2 La loi de mobilité

Dans les semiconducteurs organiques, la mobilité est plutôt faible : souvent inférieure à $1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. De plus, il a souvent été remarqué [Blom 2000] [Scheinert 2004] que ce paramètre dépendait du champ électrique suivant la loi empirique de Pool Frenkel [Frenkel 1938]: $\mu = \mu_0 \exp(\gamma \sqrt{E})$, cette loi provenant initialement du transport dans les isolants. Il a souvent été remarqué aussi que la mobilité dépendait de la concentration de porteurs [Vissenberg 1998], ce qui signifie que l'on peut alors avoir des mobilités du matériau massif différentes de la mobilité transistor, car la concentration de porteurs dans le canal est bien plus importante que dans le matériau. Ce paramètre a alors été longuement investigué dans la littérature, donnant lieu à différentes théories sur la mobilité.

2.3.2.1 Le transport par sauts dans les milieux désordonnés

Comme il a été dit précédemment, le transport dans les matériaux désordonnés (par exemple les polymères) est souvent considéré comme étant un transport par sauts : le matériau est décrit comme étant une matrice de sites, distribués énergétiquement et spatialement, accessibles par les porteurs. Le saut d'un site i à un site j est un mécanisme tunnel assisté thermiquement, ce qui donne lieu au taux de transition W_{ij} de la forme [Miller 1960] [Bässler 1993]:

$$W_{ij} = \begin{cases} v_0 \exp\left(-2 \alpha R_{ij} - \frac{\varepsilon_j - \varepsilon_i}{kT}\right) & \text{si } \varepsilon_j \geq \varepsilon_i \\ v_0 \exp\left(-2 \alpha R_{ij}\right) & \text{si } \varepsilon_j \leq \varepsilon_i \end{cases} . \quad \text{Equation 2-3}$$

Où v_0 représente la fréquence de saut, R_{ij} la distance entre le site i et j , α l'inverse de la longueur de localisation, et ε_j , l'énergie du site j .

La mobilité peut ensuite être calculée numériquement, soit par simulation Monte Carlo [Bässler 1993], soit par une résolution directe [Pasveer 2005]. En supposant que les sites sont distribués, dans l'espace, sur les nœuds d'un réseau de maille cubique et de façon gaussienne en énergie [Bässler 1993] [Pasveer 2005], on obtient selon [Pasveer 2005] l'équation empirique approchée suivante:

$$\mu(T,p,E) = \frac{a^2 v_0 e}{\sigma} c_1 \exp\left[-c_2 \left(\frac{\sigma}{kT}\right)^2\right] \exp\left(\frac{1}{2} \left(\left(\frac{\sigma}{kT}\right)^2 - \frac{\sigma}{kT}\right) (2pa^3)^\delta\right) \exp\left(0.44 \left(\left(\frac{\sigma}{kT}\right)^{3/2} - 2.2\right) \left(\sqrt{1 + 0.8 \left(\frac{eEa}{\sigma}\right)^2} - 1\right)\right) \quad \text{Equation 2-4}$$

Avec, σ la largeur de la gaussienne et a la distance inter site

$$\delta = 2 \frac{\ln\left(\left(\frac{\sigma}{kT}\right)^2 - \frac{\sigma}{kT}\right) - \ln(\ln(4))}{\left(\frac{\sigma}{kT}\right)^2}$$

$c_1 = 1.810^{-9}$; $c_2 = 0.42$. Ces deux constantes étant des paramètres empiriques sans dimension.

Cette loi de mobilité peut avoir un comportement de type Pool-Frenkel dans certains régimes. Les paramètres trouvés pour reproduire les caractéristiques expérimentales dans [Pasveer 2005] sont :

$$\sigma = 0.19 \text{ eV}, a = 1.8 \text{ nm} \text{ et } v_0 = 3.1 \cdot 10^{18} \text{ s}^{-1}$$

On remarque aussi que cette mobilité augmentera avec le champ ainsi qu'avec la concentration de porteurs, comme le montre la figure suivante.

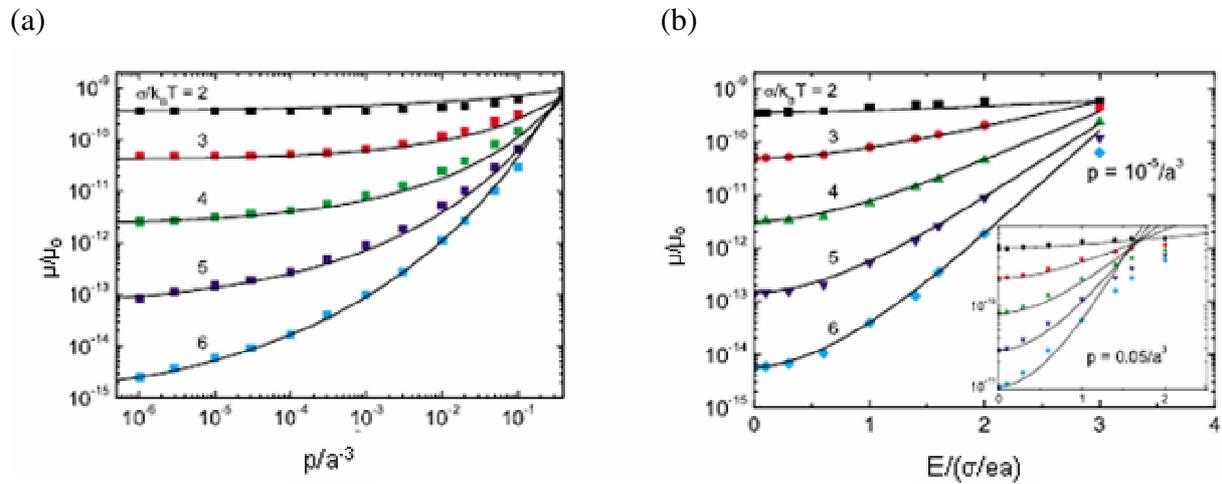


Figure 2-1 : dépendance de la mobilité en fonction de la concentration de porteurs (a) et du champ électrique (b) (Image prise dans [Pasveer 2005]).

2.3.2.2 Le transport par bande

Le transport dans les cristaux organiques se caractérise généralement par une mobilité du type « bandlike », c'est-à-dire décroissante avec l'augmentation de la température. Cependant le libre parcours moyen est de l'ordre de grandeur de l'espace intermoléculaire, ce qui est en contradiction avec le transport par bande conventionnel. Récemment, un nouveau modèle a été proposé [Troisi 2006] [Fratini 2009] où la fonction d'onde de l'électron est localisée par de larges fluctuations du réseau. En effet, les molécules composant les solides organiques sont maintenues ensemble par de faibles interactions qui rendent ces matériaux plus « mous » que les semi-conducteurs inorganiques, donnant lieu à de plus grandes fluctuations du réseau.

Ce manuscrit ne présente que des résultats provenant de simulations dérive-diffusion, plus faciles à mettre en oeuvre afin de simuler des dispositifs, les effets du transport par sauts pouvant être introduits en considérant des lois de mobilités spécifiques dans les simulations. Les résultats provenant de simulations dérive-diffusion en tenant compte du transport par sauts ont été comparés avec des simulations tenant directement compte de ce type de transport dans [van der Holst 2011] [van der Holst 2009]. Il a été alors montré que sauf lorsque les champs électriques deviennent très intenses (supérieur à $4 \cdot 10^7 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$), les résultats obtenus par les deux approches sont similaires et donc que l'approche dérive-diffusion est valable.

2.3.3 La recombinaison Shockley-Read-Hall

2.3.3.1 La notion de pièges

Dans un semiconducteur, il peut exister des états autorisés dans le gap. Cela peut provenir de la présence de défauts ou d'impuretés. Ces pièges peuvent alors capturer des porteurs. Lorsque ces porteurs sont piégés, on peut considérer qu'ils sont immobiles et ne participent pas au transport de porteurs correspondant.

Il existe alors deux types de piège, les pièges accepteurs et les pièges donneurs. Si un piège devient chargé lorsqu'il libère un électron, nous dirons qu'il s'agit d'un piège donneur; s'il devient chargé lorsqu'il reçoit un électron, nous parlerons alors d'un piège accepteur.

Un piège accepteur situé très proche de la bande de valence est alors un dopant en trous. De la même manière, un piège donneur situé proche de la bande de conduction sera alors un dopant d'électrons.

Un piège accepteur situé assez haut dans le gap, dans un semiconducteur de type P, sera en fait un dopant non ionisé. De la même manière, un piège donneur situé bas dans le gap, dans un semiconducteur de type N, sera en fait un dopant non ionisé.

Dans le cas d'une conduction unipolaire, ce qui est souvent le cas dans les dispositifs organiques à l'exception des diodes électroluminescentes et des photodiodes, il ne peut y avoir de recombinaison. Dans ce cas, l'influence des pièges n'apparaît que dans le terme de charge ρ de l'équation de Poisson (paragraphe 2.5).

2.3.3.2 Le mécanisme de recombinaison

Ce mécanisme a été utilisé dans la modélisation des dispositifs organiques [Scheinert 2004] et peut se décomposer en quatre étapes [Shockley 1952] :

- 1) La capture d'un électron : un électron de la bande de conduction (LUMO) est piégé par un défaut inoccupé.
- 2) La capture d'un trou : un électron d'un piège occupé part dans la bande de valence (HOMO) et neutralise un trou. Le piège devient libre.
- 3) Emission d'un trou : un électron de la bande de valence (HOMO) occupe le piège, laissant un trou dans la bande de valence.
- 4) Emission d'un électron : un électron d'un piège occupé part dans la bande de conduction (LUMO). Le piège devient libre.

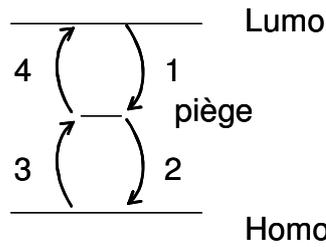


Figure 2-2: Schéma de principe du mécanisme de piégeage SRH.

Les notations suivantes seront utilisées :

$C_{cn,p}$ représente le coefficient de capture d'un électron (resp trou), par piège.

$C_{en,p}$ représente le coefficient d'émission d'un électron (resp. trou), par piège.

Nous noterons f_t la probabilité qu'un piège soit occupé par un électron.

Le taux de capture d'un piège par unité de volume pour un électron (R_n) et pour un trou (R_p) s'écrit alors :

$$R_n = C_{cn} \cdot n \cdot (1 - f_t)$$

$$R_p = C_{cp} \cdot p \cdot f_t$$

De la même manière, les taux d'émission d'un piège par unité de volume pour les électrons (E_n) et pour les trous (E_p) s'écrivent :

$$E_n = C_{en} \cdot f_t$$

$$E_p = C_{ep} \cdot (1 - f_t)$$

On a alors le taux net de recombinaison SRH (R^{SRH}), qui est dans le cas statique le même pour les électrons et les trous $R^{SRH} = R_n - E_n = R_p - E_p$

A l'équilibre thermique, le taux net de recombinaison est nul, on peut alors en déduire une relation entre le taux de génération et le taux de capture :

On a alors $C_{en} = C_{cn} \cdot n_0 \cdot \frac{1 - f_{t0}}{f_{t0}}$ et $C_{ep} = C_{cp} \cdot p_0 \cdot \frac{f_{t0}}{1 - f_{t0}}$. Où p_0 et n_0 représentent respectivement

la concentration d'équilibre de trous et d'électrons. f_{t0} représente la fonction de Fermi. En effet à l'équilibre, la probabilité qu'un électron occupe un état piège à l'énergie E_t est donnée par la fonction de Fermi en E_t .

$$f_{t0} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E_t - E_f}{kT}\right)}$$

Où E_f représente le niveau de Fermi.

Nous allons définir les deux quantités suivantes qui permettront de simplifier les calculs :

$$n_1 = n_0 \cdot \frac{1 - f_{t0}}{f_{t0}} \text{ et } p_1 = p_0 \cdot \frac{f_{t0}}{1 - f_{t0}}$$

On a alors :

$$R_n - E_n = C_{cn} \cdot (n \cdot (1 - f_t) - n_1 \cdot f_t)$$

$$R_p - E_p = C_{cp} \cdot (p \cdot f_t - p_1 \cdot (1 - f_t))$$

Dans un état statique du système étudié, ces deux quantités seront égales, nous pouvons en déduire la probabilité d'occupation du piège par un électron hors d'équilibre :

$$f_t = \frac{n \cdot C_{cn} + p_1 \cdot C_{cp}}{C_{cn} \cdot (n + n_1) + C_{cp} \cdot (p + p_1)} \quad \text{Equation 2-5}$$

Dans le cas d'un semiconducteur de type N, on aura $R_n - E_n = 0$. Dans le cas statique, on obtiendra alors un taux d'occupation des pièges :

$$f_t = \frac{n}{n + n_1} = \frac{C_{cn} n}{C_{cn} n + C_{cp} n} \quad \text{Equation 2-6}$$

Dans le cas d'un semiconducteur de type P, on aurait :

$$f_t = \frac{p_1}{p + p_1} = \frac{C_{cp} p}{C_{cp} p + C_{cn} p} \quad \text{Equation 2-7}$$

Enfin dans le cas d'un transport bipolaire, on obtient alors le taux de recombinaison net SRH en utilisant l'égalité $n_0 \cdot p_0 = n_i^2$:

$$R^{SRH} = N_t \frac{n \cdot p - n_i^2}{\frac{1}{C_{cp}} \cdot (n + n_1) + \frac{1}{C_{cn}} \cdot (p + p_1)} \quad \text{Equation 2-8}$$

Où n_i correspond à la concentration intrinsèque de porteurs dans le semiconducteur et N_t la concentration de pièges.

2.3.4 La recombinaison bimoléculaire de Langevin

Ce type de recombinaison apparaît uniquement dans les matériaux à faible mobilité, ce qui est le cas des semiconducteurs organiques. Elle provient de l'interaction coulombienne entre un électron de la bande de conduction (ou LUMO) et un trou de la bande de valence (HOMO). En effet, si l'énergie d'interaction coulombienne entre les deux charges est supérieure à l'énergie thermique, les deux charges ne pourront plus se séparer et il y aura recombinaison. Pour cela il faut donc que le rayon coulombien, la distance sur laquelle l'énergie coulombienne est supérieure à l'énergie thermique, soit supérieur au libre parcours moyen. C'est pour cela que ce mécanisme n'intervient que dans les matériaux à faible mobilité.

Le taux de recombinaison R_L s'écrit [Langevin 1903]:

$$R_L = \frac{q(\mu_n + \mu_p)}{\epsilon} \cdot (np - n_i^2) \quad \text{Equation 2-9}$$

Cette loi est fréquemment utilisée pour la modélisation des diodes électroluminescentes organiques (OLEDs) [Crone 1999][Malliaras 1999] et des photodiodes [Tessler 2004][Koster 2005].

2.4 L'équation de Poisson

Nous voyons d'après les expressions des flux de porteurs que pour les calculer il est nécessaire de connaître le champ électrique. Nous allons alors utiliser l'équation de Poisson :

$$\text{div}(\vec{E}) = \frac{-\rho}{\epsilon}. \quad \text{Equation 2-10}$$

Où ρ représente la charge volumique et ϵ la constante diélectrique du matériau.

Dans un matériau semiconducteur, la concentration de charge ρ est égal à :

$$\rho = e \cdot (p - n + N_d - N_a - N_{ta} \cdot f_{ta} + N_{td} \cdot (1 - f_{td}))$$

Avec N_d la concentration de dopants donneurs, N_a la concentration de dopants accepteurs, N_{ta} la concentration de pièges accepteurs, N_{td} la concentration de pièges donneurs, f_{ta} la probabilité d'occupation des pièges accepteurs, et f_{td} la probabilité d'occupation des pièges donneurs.

Les semiconducteurs organiques ne sont, en général, pas volontairement dopés, mais un dopage résiduel provenant de la contamination du matériau peut être présent [Dodabalapur 1995]. Les valeurs de dopage trouvées dans la littérature varient beaucoup de $5.7 \cdot 10^{11} \text{cm}^{-3}$ dans [Braga 2008] à 10^{18}cm^{-3} [Zhao 2005]. Ces valeurs restent faibles face aux densités effectives d'états N_c et N_v .

2.5 Conditions aux limites

Dans ce manuscrit, nous nous sommes intéressés principalement aux diodes organiques, les seules conditions aux limites que nous avons eues à traiter furent celles correspondant aux contacts métal/semiconducteur. Nous examinerons alors uniquement ce cas, l'autre condition aux limites généralement rencontrée en physique des dispositifs afin de simuler le fonctionnement des transistors à effet de champ, étant celle correspondant à l'interface isolant-semiconducteur.

2.5.1 A l'équilibre

2.5.1.1 Le contact metal-semiconducteur idéal

A l'équilibre, lorsqu'un métal est en contact avec un semiconducteur, ces deux entités échangent des porteurs jusqu'à ce que leurs niveaux de Fermi soient alignés.

On appelle travail de sortie d'un semiconducteur Φ : la différence entre le niveau du vide (V_L) et le niveau de Fermi du matériau (E_f), l'affinité chimique χ : la différence entre le niveau du vide et la bande de conduction ou LUMO

Pour un semiconducteur de type P, si le métal a un travail de sortie supérieur (resp. inférieur) au semiconducteur, il y aura une accumulation (resp. désertion de longueur W) de trous à l'interface.

La différence de travail de sortie, entre le métal et le semiconducteur ($\Delta\Phi=\Phi_M-\Phi_s$), sera alors la valeur de potentiel utilisée comme condition aux limites à l'équilibre. La concentration en trous à l'interface sera quant à elle donnée par :

$$p(0)_{\text{eq}}=p_0.\exp\left(-\frac{e\Delta\Phi}{kT}\right) \quad \text{Equation 2-11}$$

Pour les électrons, on aura :

$$n(0)_{\text{eq}}=n_0.\exp\left(\frac{e\Delta\Phi}{kT}\right) \quad \text{Equation 2-12}$$

n_0 (resp. p_0) représente les concentrations en électrons (resp. trous) dans le semiconducteur massif à l'équilibre. On a $n_0 = N_c.\exp\left(e\frac{E_f - E_c}{kT}\right)$ et $p_0 = N_v.\exp\left(e\frac{E_v - E_f}{kT}\right)$.

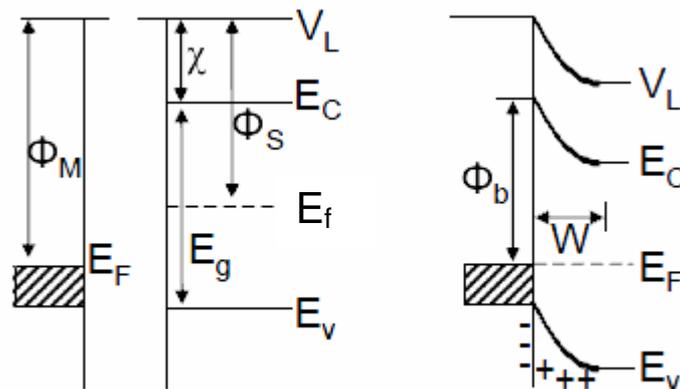


Figure 2-3: Schéma de bande d'un contact metal-semiconducteur avant (gauche) et après (droite) mise en contact. Figure prise dans [Woudenberg 2005]

On dira alors qu'un contact est ohmique lorsque la concentration en porteurs majoritaires au niveau du contact métal-semiconducteur est plus importante que dans le volume du semiconducteur et Schottky dans le cas contraire. A titre d'exemple sur la Figure 2-3, on a un contact ohmique pour les trous et Schottky pour les électrons.

Généralement, le contact entre l'or et un semiconducteur organique de type P est un contact ohmique alors que le contact aluminium-pentacène est un contact Schottky. [Steudel 2005]

2.5.1.2 Les dipôles d'interface

Lorsqu'un métal et un semiconducteur organique entrent en contact, il peut y avoir formation d'un dipôle à l'interface entre les deux matériaux. Ce dipôle aura pour effet de modifier le potentiel électrostatique à l'interface entre le métal et le semiconducteur [Kahn 2003][Knupfer 2005]. En première approximation, on traduit l'action des dipôles par une modification apparente du travail de sortie, qui devient alors un travail de sortie effectif, tel que l'on peut l'extraire à partir des mesures électriques.

Il se peut aussi qu'un dipôle soit introduit volontairement entre les deux matériaux afin justement d'optimiser le travail de sortie effectif entre ces deux matériaux. En électronique organique, la méthode la plus utilisée afin de produire cet effet est d'introduire une SAM (Self Assembled Monolayers) entre les deux matériaux [Boudinet 2010][Campbell 1996].

2.5.2 Les conditions aux limites Hors d'équilibre

Dans le cas des diodes organiques, il n'y a uniquement deux électrodes métalliques, une reliée à la masse et une autre polarisée.

Dans ce cas nous considérons que le potentiel électrique au niveau du contact entre l'électrode reliée à la masse et le semiconducteur a pour valeur:

$$V = \Delta\Phi_1. \quad \text{Equation 2-13}$$

Et le potentiel électrique au niveau du contact entre l'électrode à laquelle on applique le potentiel V_a et le semiconducteur aura un potentiel :

$$V = V_a + \Delta\Phi_2. \quad \text{Equation 2-14}$$

Les indices 1 et 2, permettent juste de différencier l'électrode à la masse de celle où l'on applique le potentiel V_a .

2.5.2.1 Le courant thermoïonique

Le mécanisme d'injection des charges à l'interface métal/semiconducteur pour les semiconducteurs cristallins est thermoïonique [Sze 1981]. En effet, les porteurs du métal ont une barrière énergétique à surmonter pour entrer dans le semiconducteur. Cette barrière, pour les trous, vaut $E_g + \chi - \Phi_M$, où E_g représente le gap du semiconducteur et χ son affinité chimique.

Seules les charges du métal ayant une énergie supérieure à la barrière pourront alors pénétrer dans le semiconducteur et créeront un flux de porteurs du métal vers le semi-conducteur noté $J_{m \rightarrow s}$. De la même manière il existe un flux thermoïonique de charges allant du semiconducteur vers le métal $J_{s \rightarrow m}$ (Figure 2-4). A l'équilibre, aucun courant ne passe et donc ces flux s'équilibrent. Hors d'équilibre, si l'on considère que le courant est limité par l'injection, la différence de flux nette allant du semiconducteur vers le métal sera égale à [Sze 1981] :

$$j = A * T^2 \exp\left(-\frac{e(E_g + \chi - \Phi_M)}{kT}\right) \left(\exp\left(\frac{eV}{kT}\right) - 1\right) = e(p(0) - p(0)_{eq}) \frac{v}{4} \quad \text{Equation 2-15}$$

$$\text{Avec } p(0) = p(0)_{\text{eq}} \cdot \exp\left(\frac{eV}{kT}\right)$$

Equation 2-16

$$A^* = \frac{4\pi m k^2}{h^3} \text{ et } v = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$$

Où v représente la moyenne de la vitesse thermique, $p(0)$ la concentration en trous à l'interface, V la différence de potentiel entre le semiconducteur et le métal, m la masse effective du trou, et h la constante de Planck.

En réalité, cette valeur correspond au courant maximum pouvant transiter à travers un semiconducteur, sans qu'il y ait de collision entre les porteurs et le réseau du semiconducteur. Pour les semiconducteurs à faible mobilité, les porteurs se déplaceront lentement à cause de ces collisions, le courant sera alors principalement limité par le transport dans le volume du semiconducteur.

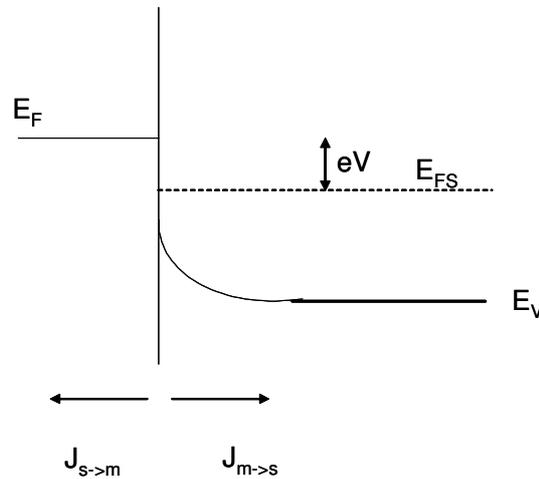


Figure 2-4 : Schéma des flux thermoioniques à l'interface métal semiconducteur

2.5.2.2 La théorie thermoionique dérive-diffusion.

Afin de relier le cas où le courant est limité par l'injection et le cas où le courant est limité par le transport (dérive-diffusion dans cette thèse), Cromwell et Sze ont proposé le modèle suivant [Sze 1981]:

Le flux de courant net traversant le semiconducteur vaut : $e(p(0) - p(0)_{\text{eq}}) \frac{v}{4}$. Dans cette équation, si l'on ne considère pas que le courant est limité par l'injection, nous avons $p(0)$ comme inconnue. Afin de trouver cette inconnue, ce courant sera posé comme égal au courant transitant dans le semiconducteur (limité par le transport) dépendant de $p(0)$. On aura donc :

$$e(p(0) - p(0)_{\text{eq}}) \frac{v}{4} = j_p(p(0))$$

Equation 2-17

Où j_p représente le courant dérive-diffusion.

Dans les matériaux à faible mobilité, ou lorsque le champ électrique appliqué est faible, la vitesse des porteurs dans le semiconducteur sera très inférieure à la vitesse thermique v . La concentration en porteurs à l'interface métal/semiconducteur sera alors très proche de celle de l'équilibre. Dans ce manuscrit, nous considérerons que le courant est limité par le transport des charges. L'expression des conditions aux limites utilisées sur les concentrations de porteurs sont donc les mêmes que celle de l'équilibre donnée par les Equation 2-11 et Equation 2-12.

2.6 Récapitulatif des équations à résoudre :

Les équations qu'il sera nécessaire de résoudre seront donc les suivantes:

- les équations de conservation du courant :

$$\text{div}(-\mu_p \cdot p \cdot \overrightarrow{\text{grad}}(V) - D_p \cdot \overrightarrow{\text{grad}}(p)) = -\frac{\partial p}{\partial t} + G - R$$

$$\text{div}(\overrightarrow{\text{grad}}(V) \cdot \mu_n \cdot n - D_n \cdot \overrightarrow{\text{grad}}(n)) = -\frac{\partial n}{\partial t} + G - R$$

- les lois de mobilités dépendant des concentrations de porteurs et du champ:

$$\mu_{n,p} = h_{n,p}(n, p, E)$$

- l'équation d'occupation des pièges

$$f_t = \frac{n \cdot C_{cn} + p_1 \cdot C_{cp}}{C_{cn} \cdot (n + n_1) + C_{cp} \cdot (p + p_1)}$$

- l'équation de Poisson

$$\Delta V = -\frac{e}{\epsilon} (p - n + N_d - N_a - N_{ta} \cdot f_{ta} + N_{td} \cdot (1 - f_{td}))$$

Nous pouvons remarquer qu'il s'agit d'un système d'équations couplées. Des méthodes numériques particulières devront alors être mises en oeuvre pour pouvoir le résoudre.

N.B. : Dans le cas d'un semiconducteur de type P, nous pouvons négliger les concentrations en électrons n et en donneur N_d dans l'équation de Poisson.

Dans le cas d'un semiconducteur de type N, nous pouvons négliger les concentrations en trous p et en accepteurs N_a dans l'équation de Poisson.

Dans le cas d'un semiconducteur intrinsèque, nous pouvons négliger le dopage net $N_d - N_a$.

2.7 Le courant limité par la charge d'espace.

Sous certaines hypothèses, décrites dans la suite, le système d'équations couplées constitué de l'équation de Poisson et de l'équation de continuité peut se résoudre analytiquement.

Dans les diodes organiques, le courant est souvent considéré comme étant limité par « la charge d'espace »; dans ce cas, la loi de Mott-Gurney donne alors la valeur du courant en fonction de la tension appliquée dans le cas d'un dispositif unipolaire. Cette loi pour laquelle nous allons redonner la démonstration ci-dessous repose sur plusieurs hypothèses :

- Le courant de diffusion est négligé, on a alors $j=q.p.\mu.E$ où j représente la densité de courant de trous.
- Seul les porteurs participant à la conduction sont pris en compte dans l'équation de Poisson : $\frac{dE}{dx}=q\frac{p}{\epsilon}$.

(Cette hypothèse est valable dans le cas des isolants car il n'y a pas de charges mobiles)

- Le champ est nul au niveau du contact injecteur : $E(0)=0$, ce qui revient à considérer la concentration de porteurs infinie en cette position. Cette loi sera alors valable uniquement lorsque l'accumulation de charges au niveau du contact injecteur est très importante. Cette hypothèse de concentration en porteurs infinie à l'interface métal-semiconducteur revient à ne pas prendre en compte le caractère éventuellement imparfait du contact.

La démonstration de la résolution de ces équations donnée ci-dessous peut être trouvée dans [Lampert 1970]. Nous considérerons, le dispositif suivant où la conduction se fait uniquement par les trous:

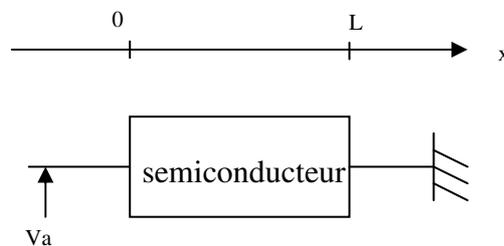


Figure 2-5 : Schéma du dispositif considéré

L'équation de Poisson nous donne en ne considérant que les charges mobiles :

$$\frac{dE}{dx}=q\frac{p}{\epsilon} \quad \text{Equation 2-18}$$

Et en négligeant le courant de diffusion, on a : $j=e.p.\mu.E$

$$\text{On en déduit alors : } \frac{dE}{dx}=\frac{j}{\mu.E.\epsilon} \quad \text{Equation 2-19}$$

$$\text{Puis, E.} \frac{dE}{dx}=\frac{j}{\mu.\epsilon} \quad \text{Equation 2-20}$$

Soit en intégrant :

$$\int_0^x E \cdot \frac{dE}{dx} dx = -\frac{j}{\mu \cdot \epsilon} \cdot \int_0^x dx \quad \text{Equation 2-21}$$

On considère que le champ est nul en $x=0$, on a alors :

$$\frac{E^2}{2} = \frac{j}{\mu \cdot \epsilon} \cdot x \quad \text{Equation 2-22}$$

$$\text{Soit : } E = \sqrt{\frac{2jx}{\mu \cdot \epsilon}} \quad \text{Equation 2-23}$$

$$\int_0^L E dx = \sqrt{\frac{2j}{\mu \cdot \epsilon}} \cdot \int_0^L \sqrt{x} dx \quad \text{Equation 2-24}$$

$$Va = \sqrt{\frac{2j}{\mu \cdot \epsilon}} \cdot L^{3/2} \cdot \frac{2}{3} \quad \text{Equation 2-25}$$

$$\text{Enfin, on en déduit la Loi de Mott-Gurney : } j = \frac{9}{8} \mu \cdot \epsilon \frac{Va^2}{L^3} \quad \text{Equation 2-26}$$

Ce type de conduction appelé aussi couramment SCLC pour *Space Charge Limited Current* (courant limité par la charge d'espace) a été observé dans différents matériaux organiques comme reporté par [Blom2000], [Braga 2008] et [Stuedel 2005].

Dans la démonstration précédente, le dispositif considéré est unidimensionnel, ce qui est le cas par exemple pour des diodes de grandes surfaces mais d'épaisseurs très fines. Dans le cas de dispositifs planaires avec une conduction longitudinale (voir Figure 2-6), il n'est plus possible de considérer seulement un modèle unidimensionnel car les lignes de champs sortiront de la couche active et se reboucleront sur le dispositif. Il est alors nécessaire d'adopter une résolution bi-dimensionnelle des équations de Poisson et de dérive-diffusion. Mais, dans le cas où la couche de semiconducteur est suffisamment fine (le rapport épaisseur sur longueur inférieur à 0.2 [Braga 2008]), il existe encore une loi SCLC pour ces dispositifs. Avec les mêmes hypothèses, on obtient selon [Geurst 1966]:

$$j = \frac{2}{\pi} \epsilon \mu \frac{V^2}{L^2} \quad \text{Equation 2-27}$$

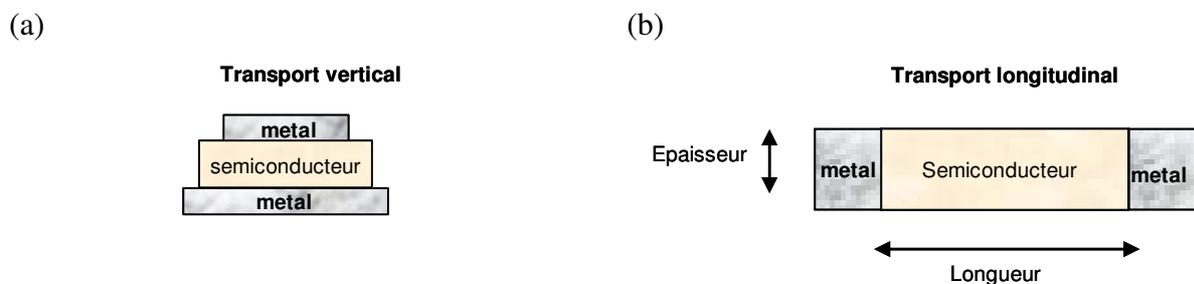


Figure 2-6 : Cas d'une structure où la surface est grande et l'épaisseur fine (a) et cas d'un dispositif planaire (b)

Mais, si l'on ne considère pas les hypothèses spécifiques au courant de charge d'espace vues au début de ce paragraphe, les équations régissant le fonctionnement des dispositifs

organiques ne peuvent être résolues analytiquement. Nous aurons donc recours à des méthodes numériques que nous présentons dans la suite de ce chapitre.

2.8 Discrétisation des équations

Nous avons choisi de résoudre par nous-même les équations précédentes sans utiliser de logiciel de modélisation spécifique aux semi-conducteurs comme ISE-TCAD ou Silvaco afin d'avoir plus de liberté dans le choix des modèles utilisés.

Dans cette thèse, nous avons principalement étudié la diode organique qui est un dispositif unidimensionnel. Les équations précédentes ont alors été résolues en une dimension. Nous avons alors utilisé la méthode des différences finies pour résoudre ce système et développé le code correspondant sous Matlab [Selberrher 1984].

2.8.1 Discrétisation des équations

Nous considérerons dans cette partie que i correspond au i ème point de maillage et que h_i correspond à la longueur entre i et $i+1$.

Afin de discrétiser les équations, nous considérerons que pour toute quantité u , on aura :

$$\frac{\partial u}{\partial x} = \frac{u_{i+1/2} - u_{i-1/2}}{\frac{h_i + h_{i-1}}{2}} \quad \text{Equation 2-28}$$

2.8.1.1 Discrétisation de l'équation de Poisson

Pour rappel, l'équation de Poisson dans nos structures 1D s'écrit sous la forme suivante :

$$\frac{d^2 V}{dx^2} = -\frac{e}{\epsilon} (p - n + N_d - N_a - N_{ta} \cdot f_{ta} + N_{td} \cdot (1 - f_{td}))$$

De plus, en utilisant l'Equation 2-28, la dérivée seconde du potentiel peut s'écrire aussi comme :

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} = \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial x} \right)_{i+1/2} - \left(\frac{\partial V}{\partial x} \right)_{i-1/2}}{\frac{h_i + h_{i-1}}{2}} = \frac{\frac{V_{i+1} - V_i}{h_i} - \frac{V_i - V_{i-1}}{h_{i-1}}}{\frac{h_i + h_{i-1}}{2}} \quad \text{Equation 2-29}$$

Au final, nous obtenons :

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} = \frac{\frac{V_{i+1} - V_i}{h_i} - \frac{V_i - V_{i-1}}{h_{i-1}}}{\frac{h_i + h_{i-1}}{2}} = -\frac{e}{\epsilon} (p_i - n_i + N_d - N_a - N_{ta} \cdot f_{tai} + N_{td} \cdot (1 - f_{tdi})) \quad \text{Equation 2-30}$$

2.8.1.2 Discrétisation de l'équation de Continuité

De la même manière pour l'équation de continuité, nous pouvons écrire en utilisant l'Equation 2-28 :

$$\frac{\partial j_n}{\partial x} = \frac{j_n|_{i+1/2} - j_n|_{i-1/2}}{\frac{h_i + h_{i-1}}{2}}$$

Afin de trouver la valeur du courant au milieu de chaque maille en fonction des valeurs aux noeuds du maillage, nous commencerons par écrire [Selberherr 1984]:

$$j_n(x \in [x_i, x_{i+1}]) = j_n|_{i+1/2} + \left(x - x_i - \frac{h_i}{2}\right) \cdot \frac{\partial j_n}{\partial x} \Big|_{i+1/2}$$

On obtient alors une équation différentielle du premier ordre sur n avec $j_n|_{i+1/2}$ comme paramètre inconnu:

$$\mu_n \cdot n \cdot \frac{\partial V}{\partial x} - D_n \frac{\partial n}{\partial x} = \frac{j_n|_{i+1/2}}{-e} + \left(x - x_i - \frac{h_i}{2}\right) \cdot \frac{\partial j_n}{\partial x} \Big|_{i+1/2}$$

La concentration en électrons n est quant à elle soumise aux conditions aux limites suivantes :
 $n(x_i) = n_i$ et $n(x_{i+1}) = n_{i+1}$

La solution générale de cette équation différentielle est la suivante :

$$n(x \in [x_i, x_{i+1}]) = C \cdot \exp\left(\frac{eV(x)}{kT}\right) + h_i \frac{-1/e \cdot j_n|_{i+1/2}}{\mu_n} \cdot \frac{1 - \exp\left(\frac{eV(x)}{kT}\right)}{V_{i+1} - V_i} + h_i^2 \frac{-1/e \frac{\partial}{\partial x} j_n|_{i+1/2}}{\mu_n} \cdot \frac{\left(\frac{kT}{e(V_{i+1} - V_i)} - \frac{1}{2}\right) \cdot \left(1 - \exp\left(\frac{eV(x)}{kT}\right)\right) + \frac{x - x_i}{h_i}}{V_{i+1} - V_i}$$

Avec C une constante.

Si l'on considère que $V_{i+1} - V_i = o(h)$ (c'est-à-dire si le potentiel varie peu entre deux points de maillage), il peut être démontré que le dernier terme de l'équation est négligeable devant les autres, ce qui permet de simplifier la relation ci-dessus. En tenant compte des conditions aux limites sur n, on peut alors en déduire la concentration en électrons ainsi que $j_n|_{i+1/2}$:

$$n(x \in [x_i, x_{i+1}]) = (1 - g_i(x, V)) n_i + g_i(x, V) n_{i+1} \text{ avec } g_i(x, V) = \frac{1 - \exp\left(\frac{e(V_{i+1} - V_i)}{kT} \cdot \frac{x - x_i}{h_i}\right)}{1 - \exp\left(\frac{e(V_{i+1} - V_i)}{kT}\right)}$$

$$\text{Et } 1/e \cdot j_n|_{i+1/2} = -D_n \frac{B\left(\frac{e(V_i - V_{i+1})}{kT}\right) \cdot n_i - B\left(\frac{e(V_{i+1} - V_i)}{kT}\right) \cdot n_{i+1}}{h_i} \text{ avec } B(x) = \frac{x}{\exp(x) - 1}$$

Nous pouvons alors obtenir la discrétisation de l'équation de continuité :

$$\begin{aligned}
\frac{-1}{e} \frac{\partial j_n}{\partial x} &= \frac{-1}{e} \frac{j_n|_{i+1/2} - j_n|_{i-1/2}}{\frac{h_i + h_{i-1}}{2}} = D_n \frac{B\left(\frac{e(V_i - V_{i+1})}{kT}\right) \cdot n_i - B\left(\frac{e(V_{i+1} - V_i)}{kT}\right) n_{i+1}}{h_i \cdot \frac{h_i + h_{i-1}}{2}} \\
&- D_n \frac{B\left(\frac{e(V_{i-1} - V_i)}{kT}\right) \cdot n_{i-1} - B\left(\frac{e(V_i - V_{i-1})}{kT}\right) n_i}{h_{i-1} \cdot \frac{h_i + h_{i-1}}{2}} \\
&= \left(-\frac{\partial n}{\partial t} + G - R \right)
\end{aligned}$$

Equation 2-31

En raisonnant de la même manière pour les trous, nous obtenons :

$$\begin{aligned}
\frac{1}{e} \frac{\partial j_p}{\partial x} &= \frac{1}{e} \frac{j_p|_{i+1/2} - j_p|_{i-1/2}}{\frac{h_i + h_{i-1}}{2}} = D_p \frac{B\left(\frac{e(V_{i+1} - V_i)}{kT}\right) \cdot p_i - B\left(\frac{e(V_i - V_{i+1})}{kT}\right) p_{i+1}}{h_i \cdot \frac{h_i + h_{i-1}}{2}} \\
&- D_p \frac{B\left(\frac{e(V_i - V_{i-1})}{kT}\right) \cdot p_{i-1} - B\left(\frac{e(V_{i-1} - V_i)}{kT}\right) p_i}{h_{i-1} \cdot \frac{h_i + h_{i-1}}{2}} \\
&= \left(-\frac{\partial p}{\partial t} + G - R \right) 1/e
\end{aligned}$$

Equation 2-32

2.9 Résolution des systèmes d'équations couplées

2.9.1 Modélisation des caractéristiques statiques

Dans le cas de simulations numériques statiques (c'est-à-dire indépendante du temps), nous allons chercher à obtenir la caractéristique courant-tension des dispositifs. Les équations seront résolues pour différents potentiels appliqués aux bornes du dispositif.

Dans ce cas, les équations ci-dessus seront simplifiées car les dérivées temporelles seront nulles. La procédure utilisée pour résoudre les équations est décrite ci-dessous et schématisée sur la Figure 2-7. Tout d'abord, nous allons partir d'une valeur initiale supposée pour le potentiel électrique ainsi que pour les concentrations de porteurs à l'équilibre.

Nous utiliserons comme hypothèse une variation linéaire du potentiel électrique dans le dispositif et une concentration de porteurs évoluant de la manière suivante (qui est une solution exacte à l'équilibre) :

$$p=p_0 \exp\left(-\frac{eV}{kT}\right) \text{ et } n=n_0 \exp\left(\frac{eV}{kT}\right) \quad \text{Equation 2-33}$$

Nous calculerons ensuite les taux de recombinaison et la valeur de la mobilité en chaque noeuds suivant la loi utilisée. Nous pourrons ensuite résoudre les deux équations de continuité. Puis, connaissant les concentrations de porteurs, nous pourrons recalculer les probabilités d'occupation des pièges. Enfin, nous pourrons recalculer le potentiel électrique.

Puis ce calcul sera rebouclé jusqu'à ce que l'on obtienne une convergence sur les concentrations de porteurs ainsi que sur le potentiel électrique.

Une fois la convergence atteinte, les valeurs trouvées seront mises en mémoire. Puis nous réitérerons le processus précédent en appliquant une différence de potentiel aux bornes du dispositif. Nous utiliserons comme hypothèse de départ les valeurs trouvées précédemment. Afin que ces valeurs ne soient pas trop éloignées de la solution pour la nouvelle valeur de potentiel appliqué, la différence de potentiel appliquée ne devra pas être trop éloignée de celle utilisée pour la boucle précédente.

Malheureusement, résoudre l'équation de Poisson de cette manière induit une trop forte variation du potentiel électrique, menant très vite à une divergence du code de calcul. Nous introduirons alors une fonction d'amortissement dans l'équation de Poisson [Selberrher 1984]. A chaque itération, nous allons en fait résoudre une équation qui n'est pas exactement l'équation de Poisson, mais qui tend vers elle lorsque le potentiel converge. Cette équation est la suivante [Zarantanello 1960]:

$$\frac{\frac{V_{i+1}^m - V_i^m}{h_i} - \frac{V_i^m - V_{i-1}^m}{h_{i-1}}}{\frac{h_i + h_{i-1}}{2}} - V_i^m \frac{e}{\epsilon} (p_i^m + n_i^m + N_{ta} \cdot f_{tai}^m + N_{td} \cdot (1 - f_{tdi}^m)) = -\frac{e}{\epsilon} (p_i^m - n_i^m + N_d - N_a - N_{ta} \cdot f_{tai}^m + N_{td} \cdot (1 - f_{tdi}^m)) - V_i^{m-1} \frac{e}{\epsilon} (p_i^m + n_i^m + N_{ta} \cdot f_{tai}^m + N_{td} \cdot (1 - f_{tdi}^m))$$

Equation 2-34

L'indice supérieur m représente la valeur à la m-ième itération.

Nous remarquons que lorsque l'on atteint la convergence du potentiel électrique on a alors $V_i^m = V_i^{m-1}$, l'équation devient alors l'équation de Poisson.

Nous pouvons alors décrire la résolution du système d'équations par le schéma suivant :

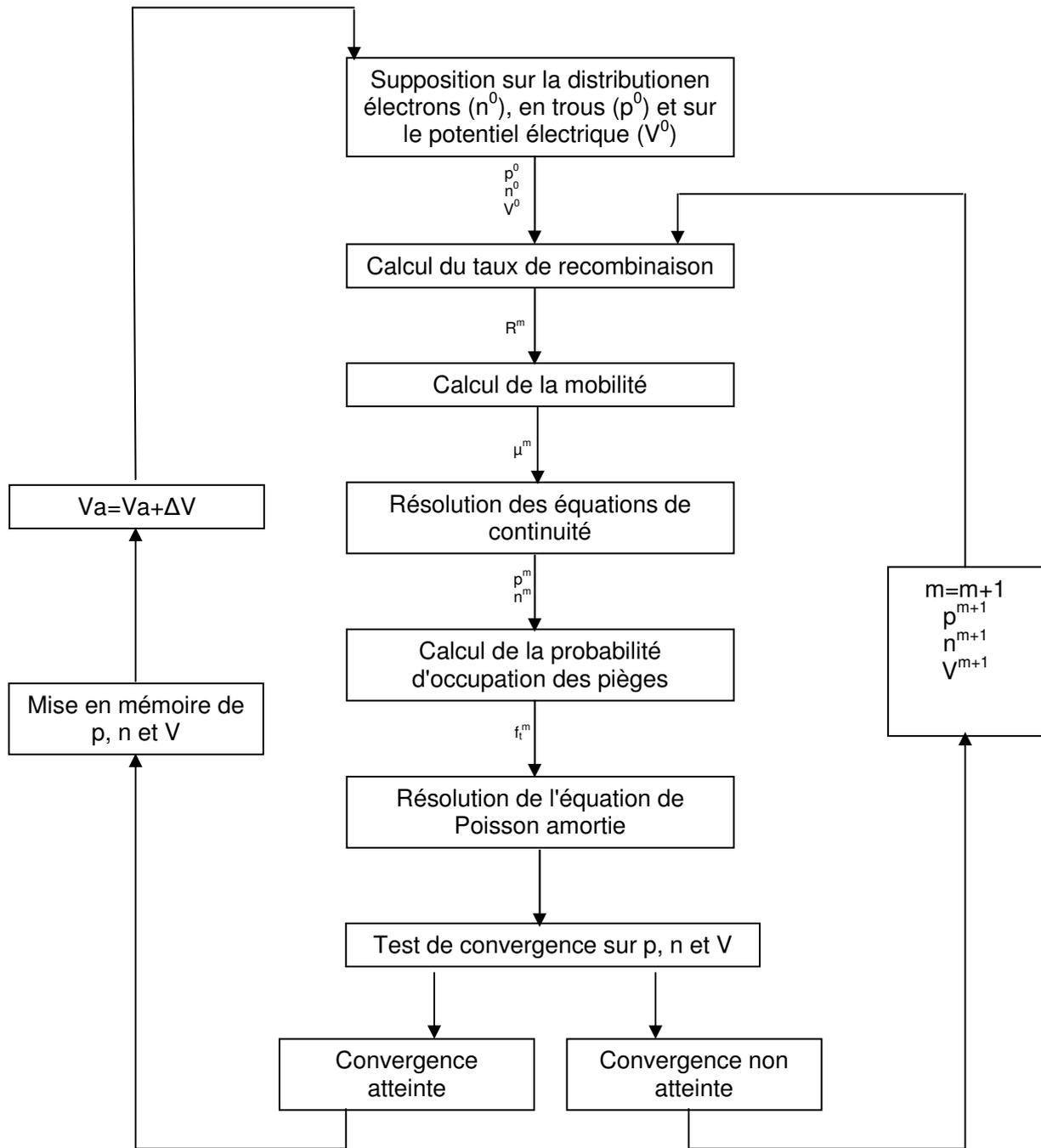


Figure 2-7 : Schéma de fonctionnement du programme pour la résolution statique des équations

2.9.2 Modélisation des caractéristiques dynamiques

Dans le paragraphe qui suit, nous nous sommes limités au cas d'un semi-conducteur de type P sans terme de recombinaison ni de génération et avec une mobilité constante.

Nous avons utilisé un schéma de discrétisation temporelle implicite décrit dans les Equation 2-35 et Equation 2-36. Bien que beaucoup plus gourmand en temps de calcul qu'un schéma explicite, il permet de stabiliser fortement la résolution numérique. Nous appellerons t l'indice temporel. A chaque pas de temps, nous résoudrons alors le système couplé suivant :

$$\frac{1}{e} \frac{j_p^{t+1} \Big|_{i+1/2} - j_p^{t+1} \Big|_{i-1/2}}{\frac{h_i + h_{i-1}}{2}} = D_p \frac{B \left(\frac{e(V_{i+1}^{t+1} - V_i^{t+1})}{kT} \right) \cdot p_i^{t+1} - B \left(\frac{e(V_i^{t+1} - V_{i-1}^{t+1})}{kT} \right) p_{i+1}^{t+1}}{h_i \cdot \frac{h_i + h_{i-1}}{2}} - D_p \frac{B \left(\frac{e(V_i^{t+1} - V_{i-1}^{t+1})}{kT} \right) \cdot p_{i-1}^{t+1} - B \left(\frac{e(V_{i-1}^{t+1} - V_i^{t+1})}{kT} \right) p_i^{t+1}}{h_{i-1} \cdot \frac{h_i + h_{i-1}}{2}} = - \frac{p_i^{t+1} - p_i^t}{\Delta t}$$

Equation 2-35

$$\frac{\frac{V_{i+1}^{t+1} - V_i^{t+1}}{h_i} - \frac{V_i^{t+1} - V_{i-1}^{t+1}}{h_{i-1}}}{\frac{h_i + h_{i-1}}{2}} = - \frac{e}{\epsilon} (p_i^{t+1} - N_a + N_{td} \cdot (1 - f_{td}^{t+1}))$$

Equation 2-36

Ce système d'équations sera résolu en utilisant la méthode de « *dogleg regional approximation* » implémenté dans Matlab [Conn 2000].

2.10 Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre les équations de base permettant de simuler les dispositifs à semiconducteur. Nous avons aussi évoqué les particularités des semiconducteurs organiques notamment au niveau du transport des charges où certaines lois de mobilité peuvent être nécessaires afin de simuler ces dispositifs si l'on souhaite continuer à utiliser les équations de la microélectronique classique.

Ces équations ne pouvant être résolues analytiquement, nous avons, dans une deuxième partie de ce chapitre, présenté les méthodes numériques permettant de résoudre ces équations dans des dispositifs unidimensionnels et cela dans le domaine statique ainsi que dans le domaine temporel.

Ces méthodes seront alors mises en œuvre dans les chapitres suivants.

Bibliographie

- [Bässler 1993]: H. Bässler, “Charge Transport in Disordered Organic Photoconductors”, *Physica status solidi (b)*, vol 175, pp.15 (1993)
- [Blom 2000] : P. W. Blom, “Charge transport in poly(p-phenylene vinylene) light-emitting diodes”, *Phys. Rev. B*, vol 54, pp. 647-648, (2000)
- [Bolognesi 2004]: A. Bolognesi, M. Berliocchi, M. Manenti, A. Di Carlo, P. Lugli, K. Lmimouni, C. Dufour, “Effects of Grain Boundaries, Field Dependent Mobilities, and Interface Trap States on the Electrical Characteristics of Pentacene TFT”, *Ieee Transactions on Electronic Devices*, vol 51, pp. 1997.(2004)
- [Boudinet 2010] : D. Boudinet, M. Benwadih, Y. Qi, S. Altazin, J. M. Verilhac, M. Kroger, C. Serbutoviez, R. Gwoziecki, R. Coppard, G. Le Blevenec, A. Kahn and G. Horowitz, “Modification of gold source and drain electrodes by self assembled monolayer in staggered n and p-channel organic thin film transistors”, *Organic Electronics*, vol. 11, pp. 227 (2010).
- [Braga 2008]: D. Braga, N. Battaglini, A. Yassar, G. Horowitz, M. Campione, A. Sassella and A. Borghesi, “Bulk electrical properties of rubrene single crystals: Measurements and analysis”, *Physical Review B*, vol. 77, pp. 115205. (2008)
- [Campbell 1996] : I. H. Campbell, S. Rubin, T. A. Zawodzinski, J. D. Kress, R. L. Martin, D. L. Smith, N. N. Barashkov and J. P. Ferraris, “Controlling Schottky energy barriers in organic electronic devices using self-assembled -monolayers”, *Physical Review B*, vol. 54, pp. 14321 (1996).
- [Conn 2000] Conn, N. I. M. Gould, and P. H. L. Toint, *Trust-Region Methods*, MPS/SIAM series on Optimization, SIAM and MPS. (2000)
- [Crone 1999]: B. K. Crone, I. H. Campbell, P. S. Davids, D. L. Smith, C. J. Neef, J. P. Ferraris, “Device physics of single layer organic light-emitting diodes”, *Journal of Applied Physics*, vol. 86 pp. 5767. (1999)
- [Dodabalapur 1995] : A. Dodabalapur, L. Torsi, H. E. Katz, “Organic Transistors: Two-Dimensional Transport and Improved Electrical Characteristics”, *Science*, vol. 268, pp. 270. (1995)
- [Eccleston 2006] : W. Eccleston, “Analysis of current flow in polycrystalline TFT’s”, *Ieee Transaction on Electron devices*, vol 53, pp.474. (2006)
- [Fratini 2009] : S. Fratini and S. Ciuchi, “Bandlike Motion and Mobility Saturation in Organic Molecular Semiconductors”, *Physical Review Letters*, vol. 103, pp. 266601 (2009).
- [Frenkel 1938] : J. Frenkel, “On pre-breakdown phenomena in insulators and electronic semiconductors”, *Phys. Rev.*, vol. 54 pp. 647-648, (1938)
- [Geurst 1966] J. A. Geurst, “Theory of space charge limited Currents in Thin Semiconductor Layers”, *Physica status solidi b*, vol. 11, 1, pp. 107-118 (1966)
- [Horowitz 2001]: G. Horowitz, M. E. Hajlaoui, “Grain Size dependent mobility in polycrystalline field effect transistors”, *Synthetic Metals*, vol 122, pp. 185. (2001)

- [Ikeda 2006]: H. Ikeda, "Analysis of Grain Boundary Induced Nonlinear Output Characteristics in Polycrystalline-Silicon Thin-Film Transistors", Japanese Journal of Applied Physics, vol 45, pp. 1540. (2006)
- [Kahn 2003]: A. Kahn, N. Koch and W. Gao, "Electronic structure and electrical properties of interfaces between metals and π -conjugated molecular films", Journal of Polymer Science, Part B, vol. 41, pp. 2529 (2003)
- [Koster 2005] : L. J. A. Koster, E. C.P. Smits, V. D. Mihailescu, P. W. M. Blom, "Device model for the operation of polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells", Physical Review B, vol. 72, pp. 085205. (2005)
- [Knupfer 2005] : M. Knupfer and G. Paasch, "Origin of the interface dipole at interfaces between undoped organic semiconductors and metals", Journal of Vacuum Science Technology, vol. 23, pp. 1072 (2005)
- [Lampert 1970] M. A. Lampert and P. Mark, "Current Injection in Solids", Academic Press, New York. (1970)
- [Langevin 1903] : M. P. Langevin, "Recombinaison et mobilités des ions dans les gaz", annales de chimie et de physique, vol 28 p433, (1903)
- [Malliaras 1999] : G. G. Malliaras and J. C. Scott, " Numerical simulations of the electrical characteristics and the efficiencies of single-layer organic light emitting diodes", Journal of Applied Physics, vol. 85, pp. 7426. (1999)
- [Miller 1960] : A. Miller and E. Abrahams, "Impurity Conduction at Low Concentrations", Physical Review, vol. 120, p.745 (1960).
- [Nguyen 2001] : P. H. Nguyen, S. Scheinert, S. Berleb, W. Brütting, G. Paasch, "The influence of deep traps on transient current-voltages characteristics of organic light-emitting diodes", Organic Electronics, vol. 2, pp. 105. (2001)
- [Pasveer 2005] : W. F. Pasveer, J. Cottaar, C. Tanase, R. Coehoorn, P. A. Bobbert, P. W. M. Blom, D. M. de Leeuw and M. A. J. Michels, "Unified description of Charge-Carrier Mobilities in Disordered Semiconducting Polymers", vol. 94, pp. 206601 (2005).
- [Preezant 2003]: Y. Preezant, N. Tessler, "Self-consistent analysis of the contact phenomena in low-mobility semiconductors", Journal of Applied Physics, vol. 93, pp. 2059. (2003)
- [Scheinert 2004] : S. Scheinert, G. Paasch, "Fabrication and analysis of polymer field-effect transistors", Physica status solidi (a), vol. 201, pp. 1263 (2004)
- [Selberherr 1984] : S. Selberherr, "Analysis and Simulation of Semiconductor Devices", Springer-Verlag, Wien and New York
- [Shockley 1952] W. Shockley and W. T. Read, Jr., "Statistics of the Recombinations of Holes and electrons", Physical Review, vol. 87, pp. 835. (1952)
- [Steudel 2005] : S. Steudel, K. Myny, V. Arkhipov, C. Deibel, S. De Vusser, J. Genoe and P. Heremans, "50 MHz rectifier based on an organic diode", Nature Materials, vol4, pp. 597. (2005)
- [Sze 1981] : S. M. Sze, Physics of semiconductor devices, 2nd Edition, John Wiley&Sons, New York (1981).

- [Tessler 2004] : Nir Tessler and Noam Rappaport, “excitation density dependence of photocurrent efficiency in low mobility semiconductors”, *Journal of Applied Physics*, vol. 96, pp. 1083 (2004).
- [Troisi 2006] : A. Troisi and G. Orlandi, “ Dynamics of the Intermolecular Transfer Integral in Crystalline Organic Semiconductors”, *Journal of Physical Chemistry A*, vol. 110, pp. 4065 (2006).
- [van der Holst 2011] : J. J. M. van der Holst, F. W. A. van Hoost, R. Coehoorn and P. A. Bobbert, “Monte Carlo study of charge transport in organic sandwich-type single-carrier devices : Effects of Coulomb interactions”, *Physical Review B*, vol 83, pp. 085206. (2011)
- [van der Holst 2009] : J. J. M. van der Holst, M. A. Uijtewaal, B. Ramachandhran, R. Coehoorn, P. A. Bobbert, G. A. de Wijs and R. A de Groot, “Modeling and analysis of the three dimensional current density in sandwich-type single carrier devices of disordered organic semiconductors”, *Physical Review B*, vol. 79, pp. 085203
- [Vissenberg 1998] : M. C. Vissenberg, M. Matters, “ Theory of the field-effect mobility in amorphous organic semiconductors”, *Phys. Rev. B*, Vol 57, pp. 12964-12967, (1998)
- [Woudenberg 2005]: Thèse “Charge Injection Into Organic Semiconductors”, T. van Woudenberg. (2005)
- [Zarantanello 1960] E. H. Zarantanello, “solving Functional Equations by contractive Averaging”, Report 60, MRC, University of Wisconsin, 1960.
- [Zhao 2005]: N. Zhao, O. Marinov, G. A. Botton, M. J. Deen, B. S. Jong, Y. Wu, P. Liu, “Characterization of MOS Structures Based on Poly (3,3''-Dialkyl-Quaterthiophene)”, *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 52 pp. 2150. (2005)

Chapitre 3 : Compréhension des phénomènes de transport dans les couches fines de TIPS-Pentacène

3.1 Introduction

Un des matériaux prometteurs pour la réalisation de transistors organiques imprimés est le TIPS-Pentacène. Cette molécule organique est un dérivé du Pentacène où deux groupements chimiques de triisopropylsilylethynyl ont été rajoutés (Figure 3-1). [Anthony 2001]

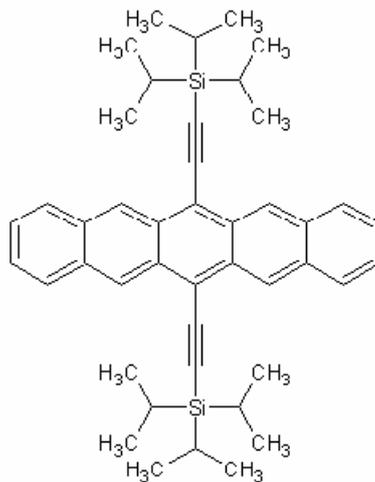


Figure 3-1 : Molécule de TIPS-Pentacène (image prise de [1])

Cette molécule ainsi formée peut être solubilisée dans différents solvants, comme le toluène, et donc être déposée par voie liquide alors que le pentacène non-modifié est en général déposé par évaporation.

Les transistors à effet de champ réalisés avec ce matériau atteignent de très bonnes mobilités (de l'ordre de $1\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$) [Chason 2005], [Sheraw 2003], [Gershenson 2006], [Jurcescu 2004]. Il serait ainsi intéressant d'utiliser ce matériau à "haute" mobilité pour réaliser des diodes fonctionnant à des fréquences autour de 13.56Mhz pour des applications du type RFID [Steudel 2005]. On remarque néanmoins dans la littérature que les mobilités obtenues dans les transistors fabriqués avec le TIPS-Pentacène sont largement dépendantes du procédé de fabrication. En effet Chen a montré l'importance de la cristallisation de cette molécule dans la valeur de mobilité obtenue sur les transistors. Il a aussi montré dans le même article que cette cristallisation était très largement dépendante du procédé de fabrication. [Chen 2009].

Les contraintes pour la réalisation de ces diodes sont les suivantes:

- afin de fonctionner à suffisamment hautes fréquences, la distance entre les 2 contacts de la diode doit être suffisamment petite (typiquement inférieure à $1\mu\text{m}$), comme nous le montrerons au chapitre suivant.
- de plus, afin de réduire le coût de fabrication de ces diodes, il ne sera pas autorisé d'utiliser des procédés de lithographie.

Ainsi, il apparaît nécessaire de réaliser la diode par un empilement vertical des différentes couches qui la constituent [Steudel 2008]. En effet, la résolution des procédés de fabrication

d'impression reste insuffisante pour concevoir des dispositifs avec des résolutions longitudinales submicroniques.

Compte tenu du caractère cristallin de ces couches et du ratio important entre les dimensions verticales (perpendiculaires au plan de la molécule) et longitudinales (parallèles au plan de la molécule), il nous a paru important de bien différencier l'étude du transport dans ce matériau selon les deux directions. Ainsi, bien que beaucoup de travaux aient porté sur l'étude du transport dans la direction longitudinale dans le matériau bulk ou le transistor [Gershenson 2006] [Horowitz 2004] [Xu 2007] [Wang 2007], le transport dans la direction verticale dans les fines couches de TIPS-Pentacène a été très peu étudié. Le but de ce chapitre est justement d'étudier en détail la nature du transport dans ce type de couche à l'aide de caractérisations électriques et de modélisations.

3.2 Dispositifs expérimentaux

Comme représenté sur la Figure 3-2, deux types de structure ont été fabriqués sur un substrat flexible de polyéthylène naphtalate (PEN). La première structure permettra d'étudier la conduction latérale et la deuxième la conduction verticale.

La structure longitudinale est réalisée selon le procédé suivant:

- Définition de deux contacts en or, déposés par pulvérisation et patternés par photolithographie, définissant des électrodes séparées latéralement de 10, 20, et 50 μm
- Dépôt à la tournette d'un mélange de TIPS-Pentacène et de polymère
- Recuit à 100°C sur une plaque chauffante afin d'éliminer le solvant, donnant une épaisseur finale de couche de 100nm.

L'empilement vertical est réalisé selon le procédé suivant:

Dépôt d'une couche d'or de 35 nm d'épaisseur sur un substrat de PEN

- Dépôt à la tournette d'un mélange de TIPS-Pentacène/polymère, avec différentes vitesses de rotation permettant d'obtenir des épaisseurs de 70nm, 100nm, 140nm, et 160nm (mesurées par profilométrie).
- Recuit à 100°C sur une plaque chauffante afin d'éliminer le solvant.
- Enfin une électrode d'or de 60nm d'épaisseur a été déposée par évaporation à travers un masque.

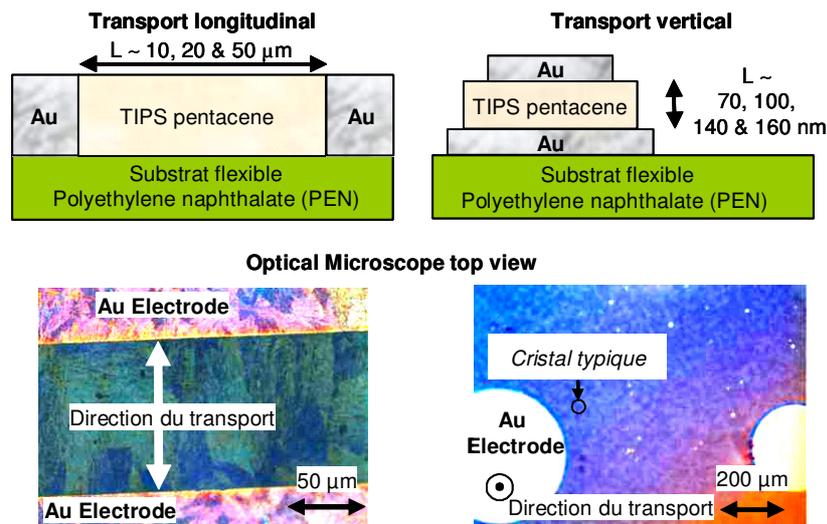


Figure 3-2 : Vues schématiques en coupe (haut) et vues de dessus par microscopie optique polarisée des structures longitudinales et verticales

Les images de la Figure 3-2 obtenues en vue de dessus par microscopie optique révèlent une nature différente des deux couches polycrystallines. En effet, bien que les couches semiconductrices soient déposées dans des conditions similaires, les surfaces de dépôt sont différentes ainsi les dispositifs longitudinaux apparaissent constitués d'un petit nombre de grands cristaux reliant les deux contacts d'or alors que dans le cas des dispositifs verticaux, ces cristaux apparaissent beaucoup plus petits, avec de dimensions de l'ordre de $10\mu\text{m}$. La taille des cristaux serait liée principalement à la nature différente de la surface sur laquelle est déposé le semiconducteur. En effet, dans le cas des dispositifs verticaux, le semiconducteur est déposé sur une fine couche d'or alors que dans le cas des dispositifs longitudinaux, le semiconducteur est directement déposé sur le substrat plastique. Comme on peut le lire dans [Boudinet 2010], la nature de la couche sur laquelle est déposée le semiconducteur est susceptible d'avoir un très grand impact sur sa cristallisation. Dans cette publication, les auteurs ont modifié la surface du substrat en introduisant des monocouches de molécules auto-assemblées (en anglais *Self Assembled Monolayers*, noté SAM par la suite). Ils ont alors observé une cristallisation très différente suivant la mouillabilité obtenue du substrat ainsi modifié.

Les bonnes propriétés de transport obtenues dans la direction longitudinale (c'est à dire parallèle au substrat) ont été confirmées en ajustant la mobilité pour reproduire les données expérimentales par des simulations 2D. Ces simulations ont été réalisées en prenant en compte le phénomène de SCLC 2D (voir [Grinberg 1989] et [Geurst 1966]), en résolvant l'équation de Poisson et l'équation de continuité. Nous avons utilisé ici une simulation numérique, car la loi de Geurst vue au chapitre précédent (Equation 2-27), comme la loi de Mott-Gurney, ne prend pas en compte les porteurs thermiques, ce qui a pour effet une pente de la la caractéristique I-V à l'origine non nulle. De plus, dans cette loi, la concentration de porteurs au niveau du contact injecteur est considérée comme infinie, ce qui n'est pas ce que nous avons trouvé ici à l'aide des simulations numériques.

Les résultats correspondants sont reportés sur la Figure 3-3, et l'ajustement entre données de simulation et expérimentales a permis d'extraire une mobilité $\mu=1\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$, en accord avec les résultats de mobilité sur transistors reportés dans la littérature [Chason 2005] [Jurcescu 2004].

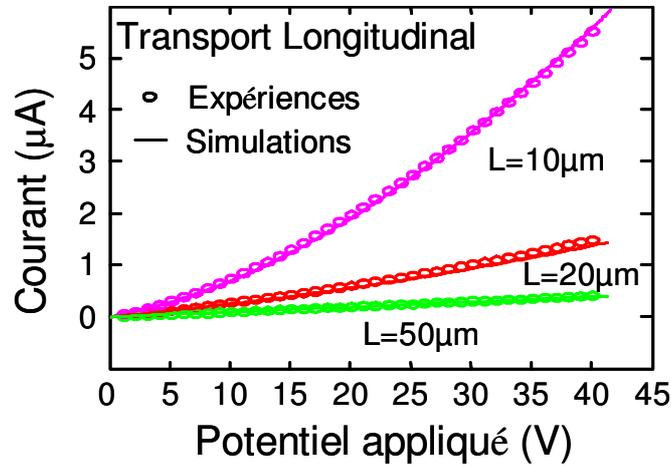


Figure 3-3 : Caractéristiques I-V mesurées sur les dispositifs longitudinaux (symbole), simulations (lignes) $p_0 = 2.7.10^{13} \text{ cm}^{-3}$, $p_c = 2.10^{14} \text{ cm}^{-3}$ (concentration en trous au contact métal/semiconducteur) et $\mu = 1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ (Les caractéristiques étant symétriques, une seule partie de la courbe est représentée)

D'autre part, l'orientation microscopique de la molécule de TIPS-Pentacène a été mesurée au laboratoire par diffraction de rayons X (Figure 3-4). En accord avec la publication de [Chen 2006], nos résultats suggèrent un empilement vertical de la molécule de TIPS-Pentacène (voir schéma inclus dans la Figure 3-4). La délocalisation des doubles liaisons π de la molécule de TIPS-Pentacène se faisant uniquement sur le groupement pentacène, on s'attend alors à ce que le transport soit de meilleure qualité selon le grand axe de la molécule. Compte tenu du sens d'empilement de la molécule, le transport serait ainsi meilleur parallèlement au substrat, et moins bon dans la direction perpendiculaire, en accord avec ce qu'écrit [Anthony 2001].

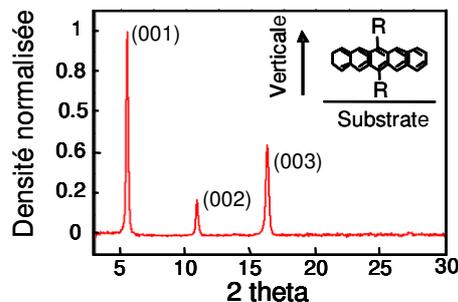


Figure 3-4 : Résultats typiques de diffractions X du TIPS-Pentacène mesuré dans la direction verticale pour les deux architectures.

3.3 Caractérisation électrique et modélisation des dispositifs verticaux.

Nous allons maintenant nous intéresser à la compréhension de la conduction verticale dans les couches de TIPS-Pentacène. Comme le montre la Figure 3-5, la caractéristique I-V n'est pas symétrique, contrairement à ce que prévoit la loi de Mott-Gurney. Une explication plausible est que dans un empilement vertical, les contacts or/TIPS-Pentacène se comportent différemment, ayant été réalisés chacun dans des conditions différentes, ce que la loi de Mott-Gurney ne permet pas d'expliquer.

Nous développerons alors dans le paragraphe qui suit une nouvelle équation prenant en compte l'impact de l'asymétrie des contacts sur le courant. D'autre part, comme nous le verrons par la suite, la mobilité que nous trouverons sera beaucoup plus faible pour les dispositifs verticaux que pour les dispositifs longitudinaux. Nous chercherons alors à savoir si cela provient de l'asymétrie de la molécule ou de la cristallisation du matériau.

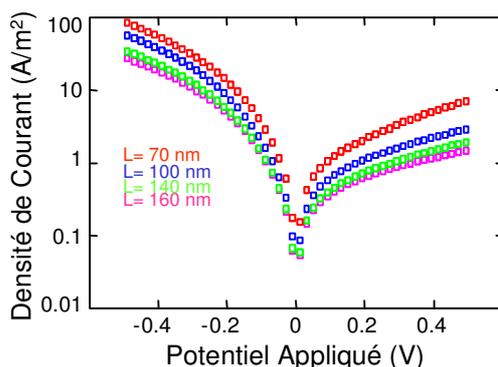


Figure 3-5 : Caractéristiques I-V expérimentales mesurées sur les dispositifs verticaux

3.3.1 Modèle à mobilité constante

3.3.1.1 Calcul de la densité de courant

Les caractéristiques expérimentales réalisées sur les empilements ont tout d'abord été comparées avec des simulations 1D de dérive-diffusion couplées avec l'équation de Poisson, en supposant une mobilité constante. Dans la gamme de dopage considérée, c'est-à-dire un faible dopage car étant non intentionnel [Braga 2008], les simulations numériques révèlent un champ électrique constant entre les deux électrodes. Comme remarqué dans [Kumar 2009] et [Altazin 2009], si l'on considère un potentiel électrique linéaire, le courant dérive-diffusion peut alors être calculé analytiquement. On a en effet pour les trous :

$$j = -e\mu p \frac{dV}{dx} - eD \frac{dp}{dx} \quad \text{Equation 3-1}$$

En multipliant de chaque côté par $\exp(eV/kT)$ et en intégrant selon x sur toute l'épaisseur du dispositif, on trouve alors l'expression suivante pour le courant :

$$j = \frac{e\mu p_0 E_0 (\exp(eVa/k_b T) - 1)}{\exp(e(\Delta\Phi_2 + Va)/k_b T) - \exp(e\Delta\Phi_1/k_b T)}. \quad \text{Equation 3-2}$$

Où, p_0 représente la densité de porteur à l'équilibre, Va la tension appliquée sur l'électrode du haut, E_0 le champ électrique, $\Delta\Phi_1$ (respectivement $\Delta\Phi_2$) représente la différence entre le travail de sortie du métal du contact inférieur (respectivement du contact supérieur) et le travail de sortie du semiconducteur, c'est alors grâce à ce dernier paramètre que la qualité du contact peut être prise en compte dans le modèle (voir Figure 3-2).

Par ailleurs, on aura :

$$E_0 = -\frac{\Delta\Phi_2 - \Delta\Phi_1 + Va}{L} \quad \text{Equation 3-3}$$

Dans ce calcul, nous avons utilisé les conditions d'équilibre, vues dans le chapitre précédent (Equation 2-11) [Sze 1981], pour les concentrations en porteurs au niveau des contacts Or/semiconducteur.

3.3.1.2 La tension de seuil

La loi que nous avons trouvée au paragraphe précédent (Equation 3-2) possède des régimes où elle peut être approximée par des lois plus simples. En effet l'Equation 3-2 peut aussi s'écrire de la manière suivante :

$$j = \frac{e\mu p_0 E_0 (\exp(eVa/k_b T) - 1) \cdot \exp(-e\Delta\Phi_1/k_b T)}{\exp(e(\Delta\Phi_2 - \Delta\Phi_1 + Va)/k_b T) - 1} \quad \text{Equation 3-4}$$

Puis lorsque la tension appliquée Va est très inférieure à $\Delta\Phi_1 - \Delta\Phi_2$, cette loi s'approximera par :

$$j = \frac{e\mu p_0 \left(-\frac{\Delta\Phi_2 - \Delta\Phi_1}{L} \right) \cdot \exp(-e\Delta\Phi_1/k_b T)}{\exp(e(\Delta\Phi_2 - \Delta\Phi_1)/k_b T) - 1} (\exp(eVa/k_b T) - 1) \quad \text{Equation 3-5}$$

On retrouve alors l'expression du courant dans une diode du type $I_0 \cdot \exp(eVa/k_b T)$. Puis lorsque la tension appliquée Va est supérieure à $\Delta\Phi_1 - \Delta\Phi_2$, l'Equation 3-2 peut être approximée par :

$$j = -e\mu p_0 \exp(-e\Delta\Phi_2/k_b T) \frac{Va}{L} \quad \text{Equation 3-6}$$

Nous pouvons alors définir une tension de seuil pour ce dispositif V_T , correspondant à la tension à partir de laquelle l'empilement cesse de fonctionner comme une diode classique

pour devenir un élément résistif. Cette tension de seuil pourra donc s'extraire sur les caractéristiques I-V lorsque la caractéristique cesse d'être exponentielle [Böhm 2006]. De manière théorique, cette tension de seuil est donc égale au champ électrique existant dans la diode multipliée par sa longueur lorsque la tension appliquée à ses bornes est nulle. On aura :

$$V_T = \Delta\Phi_1 - \Delta\Phi_2 \quad \text{Equation 3-7}$$

NB : Dans le cas des empilements caractérisés dans ce chapitre, la tension de seuil est quasiment égale à 0V car les travaux de sortie des deux métaux des électrodes sont très proches. En effet pour les deux électrodes, le métal est de l'or. L'effet diode de ces empilements n'est alors pas visible. Mais nous étudierons plus particulièrement dans le chapitre suivant un empilement où les deux métaux sont différents.

3.3.1.3 Le rôle des contacts

Une fois que la densité de courant est connue, l'expression de la densité de trous peut facilement être calculée. En effet, on a en résolvant l'Equation 3-1:

$$p(x) = \frac{\frac{-j}{k_b T \mu} \int_0^x \exp\left(\frac{eV(y)}{k_b T}\right) dy + p_0}{\exp\left(\frac{eV(x)}{k_b T}\right)} \quad \text{Equation 3-8}$$

La concentration en trous obtenue a alors été tracée pour différentes valeurs de potentiel sur la Figure 3-6. Et l'on remarque que pour des potentiels assez forts, la concentration en trous dans le dispositif tend à être uniforme et égale à la concentration de porteurs située au niveau du contact injecteur (Lorsque le flux de porteurs va du bas vers le haut, le contact injecteur sera alors celui du bas et réciproquement).

Comme l'électrode du haut et celle du bas n'ont pas nécessairement exactement le même travail de sortie, la concentration en porteur au niveau de chaque électrode sera différente. Lorsque le champ appliqué sera suffisamment fort, la concentration en porteur dans tout le dispositif sera différente selon le sens du champ, ce qui explique l'asymétrie de la caractéristique I-V.

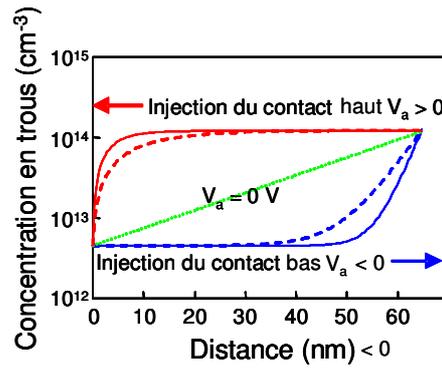


Figure 3-6 : Concentration en trous simulée dans l'empilement avec le modèle à mobilité constante (Equation 3-2) pour différents potentiels appliqués. En rouge $V_a > 0$ et en bleu $V_a < 0$. En trait plein, on aura $|V_a| = 0.5$ V et en pointillés $|V_a| = 0.3$ V

Afin de vérifier expérimentalement cette hypothèse nous avons réalisé des dispositifs où le contact or/semiconducteur du bas a été modifié en introduisant différentes SAM [Campbell 1996]. Pour chaque échantillon, l'épaisseur de la couche semiconductrice était inchangée et égale à 100nm. Les différentes SAMs que nous avons utilisées sont le 4-nitrothiophenol (NOTP), le 4-methoxythiophenol (MeTP) et le 4-aminothiophenol (ATP). Nous pouvons alors remarquer sur la Figure 3-7 que la caractéristique I-V n'est modifiée significativement que d'un seul côté, lorsque le contact inférieur est celui qui injecte.

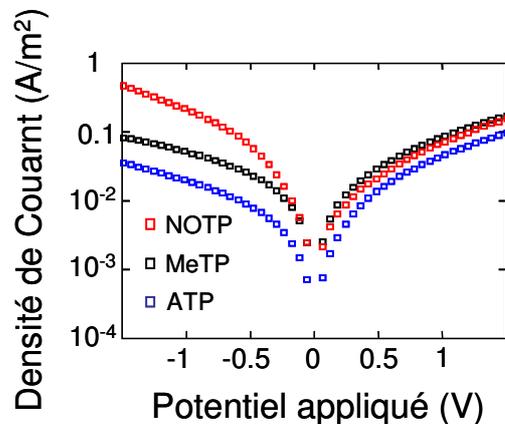


Figure 3-7 : Caractéristiques I-V expérimentales obtenues en modifiant le contact Or/semiconducteur en introduisant différentes SAM's

Cependant, un modèle simple à mobilité constante ne permet pas de bien reproduire les caractéristiques expérimentales pour les dispositifs verticaux, comme on le voit sur la Figure 3-8. A ce stade, on peut supposer qu'une mobilité dépendante du champ électrique pourrait être mieux adaptée afin de reproduire les caractéristiques expérimentales. C'est le point étudié dans le paragraphe suivant.

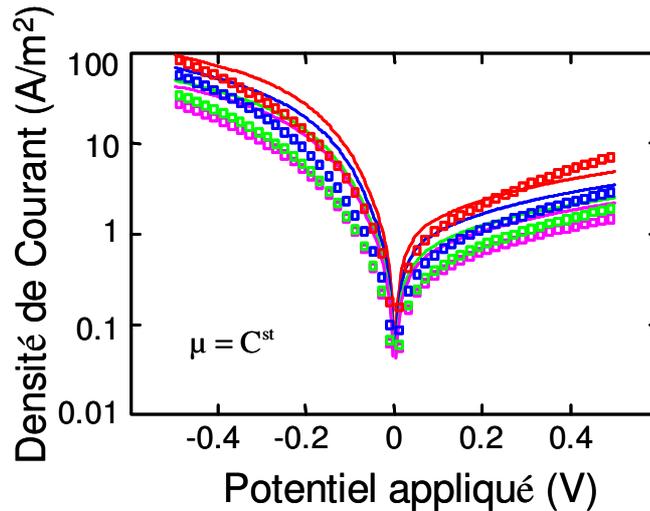


Figure 3-8 : Caractéristiques expérimentales de la Figure 3-5 (symbole) et simulations en utilisant l'Equation 3-2 (lignes) ($\mu = 0.008 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, $\Delta\Phi_1 = -58 \text{ meV}$, $\Delta\Phi_2 = 28 \text{ meV}$, $p_0=10^{13}\text{cm}^{-3}$).

3.3.2 Mobilité dépendante du champ

L'introduction d'une dépendance en champ de la mobilité est une approche populaire pour l'électronique organique [Bisquert 2006] [Blom 2005] [Bassler 1993] [Pasveer 2005], notamment en utilisant la loi empirique suivante :

$$\mu(E_0) = \mu_0 \exp(\gamma\sqrt{E_0})$$

Equation 3-9

Afin d'obtenir l'équation du courant en utilisant une mobilité dépendante du champ électrique, il suffit de reprendre l'Equation 3-2 et de remplacer le paramètre de mobilité μ par la loi de mobilité choisie.

En utilisant cette loi et en ajustant le paramètre γ , il est en effet possible de bien mieux reproduire les caractéristiques expérimentales (Figure 3-9). La valeur extraite du paramètre γ que nous avons trouvée égale à $6.10^{-4}\text{m}^{1/2}\text{V}^{-1/2}$ est en assez bon accord avec des études précédentes [Blom 2005]. La valeur de μ_0 a été trouvée égale à $10^{-3}\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$. Cependant ce modèle de mobilité reste plutôt empirique et souvent utilisé pour rendre compte de phénomènes plus complexes.

En particulier, plusieurs travaux ont montré que cette simple équation peut être utilisée pour reproduire le comportement du transport du type « désordre Gaussien » (*Gaussian Disorder Modèle* ou GDM), qui décrit le transport par sauts dans les matériaux amorphes [Bisquert 2006]. Et, en effet, les caractéristiques expérimentales peuvent être bien reproduites en utilisant un autre modèle de mobilité dépendante du champ [Pasveer 2005] provenant du transport par sauts dans des sites distribués en énergie de manière Gaussienne (Figure 3-10). Cette loi, comme vue dans le chapitre précédent (Equation 2-4), s'écrit :

$$\mu = \mu_0 \cdot \exp \left(0.44 \cdot \left[\frac{\sigma}{kT} \right]^{3/2} - 2.2 \right) \cdot \left[\sqrt{1 + 0.8 \left(\frac{e E a}{\sigma} \right)^2} - 1 \right] \quad \text{Equation 3-10}$$

(La dépendance en concentration de charges n'étant pas prise en compte car cette dernière varie très peu dans notre dispositif (Figure 3-6)).

Dans ce dernier cas, il est possible d'obtenir un bon résultat mais en utilisant un paramètre de distance de saut (noté a) de 22nm. Cette valeur de distance de saut étant un ordre de grandeur au dessus des valeurs usuellement utilisées dans les matériaux amorphes, elle ne représente pas une valeur ayant une réalité physique. Cette observation mène à la conclusion suivante : les modèles de transport dans les matériaux amorphes ne peuvent pas complètement expliquer la nature du transport dans les couches de TIPS-Pentacène polycristallin. Il nous apparaît nécessaire d'étudier des modèles prenant en compte de manière plus précise le caractère polycristallin de la couche semiconductrice. Ces modèles pourront alors nous permettre d'identifier si la très faible mobilité extraite dans les dispositifs verticaux provient par exemple de problèmes liés à la cristallisation ou de l'asymétrie de la molécule.

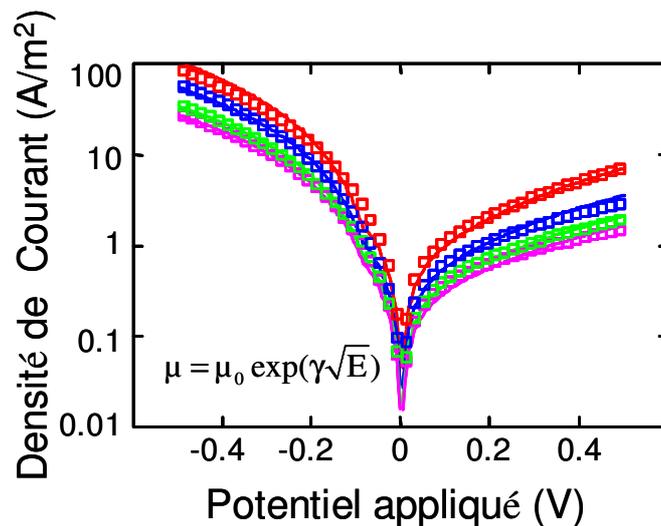


Figure 3-9 : Caractéristiques I-V mesurées sur les dispositifs verticaux (symboles), simulations en utilisant l'Equation 3-2 (lignes) ($\mu_0 = 0.001 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, $\Delta\Phi_1 = -58 \text{ meV}$, $\Delta\Phi_2 = 28 \text{ meV}$, $p_0 = 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ et $\gamma = 6 \cdot 10^{-4} \text{ m}^{1/2}\text{V}^{-1/2}$)

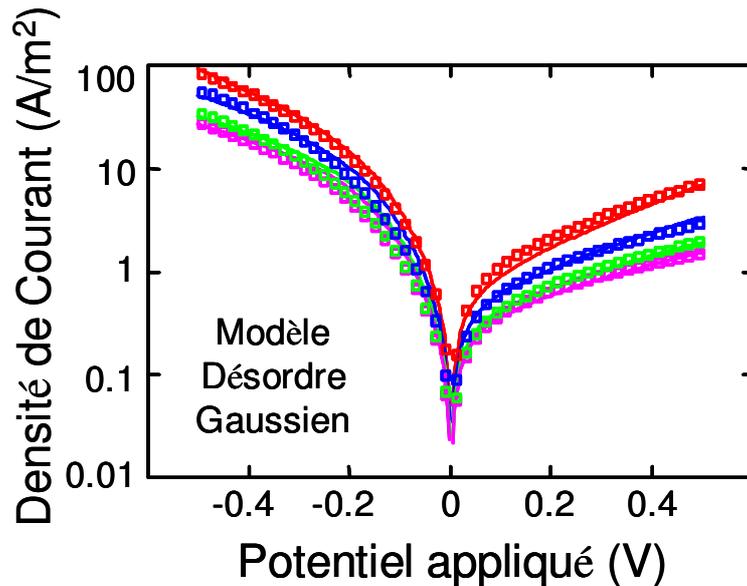


Figure 3-10 : Caractéristiques I-V mesurées sur les dispositifs verticaux (symboles), simulations en utilisant l'Equation 3-2 (lignes) ($\sigma = 0.06$, $\mu_0 = 4.410^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V} \cdot \text{s}^{-1}$, $a = 2.2 \cdot 10^{-8} \text{ m}$, $\Delta\Phi_1 = -0.058 \text{ eV}$, $\Delta\Phi_2 = 0.028 \text{ eV}$, $p_0 = 10^{13} \text{ cm}^{-3}$)

3.4 Comparaison avec les modèles polycristallins supposant une densité de pièges aux joints de grains.

Le transport dans les semiconducteurs polycristallins a été beaucoup étudié dans le poly silicium [Seto 1975], [Eccleston 2006] [Ikeda 2006] [Mandurah 1981] [Sharma 2009] et aussi plus récemment dans les transistors organiques [Chen 2008] [Bolognesi 2004] [Horowitz 2001].

Dans la plupart de ces études, [Bolognesi 2004], [Sharma 2009], [Horowitz 2001], [Mandurah 1981], la dégradation des propriétés de transport dans les matériaux polycristallins est attribuée à la présence de charges piégées à la frontière entre deux grains. Dans ces études, les matériaux considérés comme par exemple le polysilicium ([Seto 1975], [Eccleston 2006], [Sharma 2009]), ou les structures étudiées comme le transistor organique [Bolognesi 2004], [Chen 2008], contiennent suffisamment de porteurs libres, et donc de charges, ce qui aura pour conséquence de courber le potentiel électrique et la création de barrières. Ces barrières de potentiel devront alors être traversées soit par un transport de type dérive-diffusion [Bolognesi 2004], soit par un transport de type thermoïonique [Sharma 2009][Horowitz 2001][Mandurah 1981] [Ikeda 2006].

Quant à Mandurah, il introduit une barrière supplémentaire entre le semiconducteur cristallin et la zone amorphe du joint de grain, provenant de la différence de gap entre les deux matériaux. Cette barrière sera alors traversée par un transport de type thermoïonique, avec une hauteur de l'ordre de 500meV dans le cas du silicium polycristallin.

Il n'y a donc pas consensus dans la façon de modéliser l'impact des joints de grains sur le transport dans les semiconducteurs. De plus, l'impact des polycristaux n'a été que rarement étudié dans le cas de couches très fines de matériaux très peu dopés, notamment pour des structures de type diode.

Nous avons alors étudié l'impact des pièges sur la caractéristique I-V de nos dispositifs. Tout d'abord, en supposant par simplicité un taux de charges piégées fixes aux joints de grains, puis dans une seconde partie nous tiendrons compte de la dynamique des charges se piégeant et se dépiégeant. Enfin, nous étudierons l'impact de barrières énergétiques sur le transport dans ces matériaux.

Afin de supporter le modèle que nous allons développer ci-dessous, il est nécessaire de faire un retour sur les publications relatives à la cristallisation du TIPS-Pentacène. Celles-ci suggèrent notamment des formes en aiguilles pour les cristaux, avec des largeurs supérieures à $6\mu\text{m}$ [Chen 2008]. La largeur de ces cristaux est alors bien supérieure à leur épaisseur (qui est au maximum celle de la couche semiconductrice). La forme de ces cristaux, très plats et plutôt larges, a aussi été observée pour des couches de pentacène évaporées au début de leur croissance [Zhang 2008][Kalihari 2008]. En supposant les grains longs et minces (Figure 3-11), il est alors possible d'adopter une approche monodimensionnelle pour la modélisation.

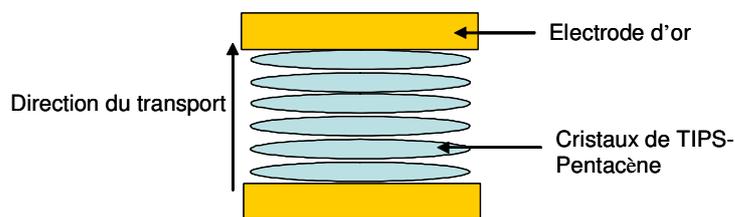


Figure 3-11 : Vue en coupe schématique de la structure verticale modélisée dans la suite de ce chapitre

3.4.1 Charges fixes (pièges remplis) aux joints de grains.

Dans le cas où la conduction se fait par les trous, nous ne considérerons tout d'abord que les pièges complètement remplis. Cela correspond par exemple aux états d'interface de hautes énergies ou à des charges fixes. Pour simplifier le modèle, et afin de réduire le nombre de paramètres, chaque joint de grains est modélisé par une couche chargée de dimensions négligeables. Nous avons tout d'abord implémenté ce modèle dans notre simulateur numérique en introduisant une charge σ dans l'équation de Poisson sur chacune des mailles correspondant aux différents joints de grains. Les résultats de simulation du potentiel électrique dans la couche semiconductrice présentés sur la Figure 3-12 montrent que ce dernier peut être considéré comme linéaire entre chaque joint de grains, ce qui implique qu'il n'y a pas de création de barrières de potentiel. En effet, le nombre de porteurs libres à l'intérieur des grains est trop faible pour courber le potentiel électrique.

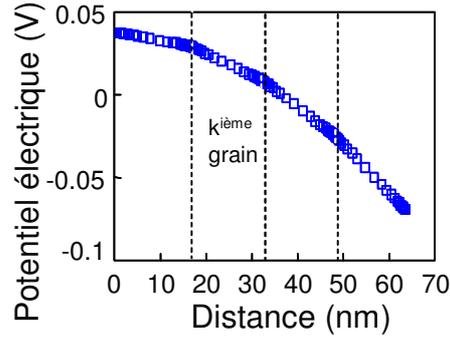


Figure 3-12 : Calcul numérique du potentiel électrique en considérant les pièges d'interface complètement remplis. ($\sigma = 1.3.10^{10} \text{ cm}^{-2}$, $\Delta\Phi_1 = 42 \text{ meV}$, $\Delta\Phi_2 = -65 \text{ meV}$, $L=65\text{nm}$, $N=4$).

En partant de cette observation, à savoir un potentiel linéaire entre chaque joint de grain, il a été possible de proposer un modèle analytique. En effet, l'équation de dérive-diffusion a été résolue de la même manière que dans la section précédente, la seule différence étant que le potentiel électrique est influencé par la présence des charges au niveau des joints de grains. Le courant se résout de la manière décrite dans le prochain paragraphe :

3.4.1.1 Calcul du potentiel électrique

Nous considérerons que la couche est constituée de N grains de semiconducteur et donc de $N-1$ joints de grains équi-répartis dans la couche. Tout d'abord nous cherchons à calculer le potentiel électrique dans le dispositif, comme ce dernier est linéaire entre deux joints de grains, on peut écrire que le potentiel électrique dans le $k^{\text{ième}}$ grain (voire Figure 3-12) s'écrit :

$$V_k(x) = A_k x + B_k \quad \text{Equation 3-11}$$

Le théorème de Gauss donne :

$$A_{k+1} = A_k - \frac{\sigma}{\epsilon} \quad \text{Equation 3-12}$$

Soit :

$$A_k = A_1 - (k-1) \frac{\sigma}{\epsilon} \quad \text{Equation 3-13}$$

Où σ représente la charge piégée dans le joint de grain. En utilisant l'Equation 3-11 et la continuité du potentiel électrique, nous obtenons :

$$A_k x_k + B_k = A_{k+1} x_k + B_{k+1} \quad \text{Equation 3-14}$$

Où x_k représente l'abscisse du $k^{\text{ième}}$ joint de grain. Puis en utilisant l'Equation 3-13, on en déduit :

$$B_k = B_1 + \frac{\sigma}{\epsilon} \sum_{i=1}^{k-1} x_i \quad \text{Equation 3-15}$$

En utilisant les équations standards de conditions aux limites sur le potentiel électrique :

$$V(0)=\Delta\Phi_1 \text{ et } V(L)=\Delta\Phi_2+V_a, \quad \text{Equation 3-16}$$

nous obtenons :

$$A_N L+B_N=\Delta\Phi_2+V_a \quad \text{Equation 3-17}$$

et

$$B_1=\Delta\Phi_1. \quad \text{Equation 3-18}$$

En utilisant l'Equation 3-13, l'Equation 3-14, l'Equation 3-17 et l'Equation 3-18 on a :

$$\left(A_1-(N-1)\frac{\sigma}{\varepsilon}\right)L+\Delta\Phi_1+\frac{\sigma}{\varepsilon}\sum_{k=1}^{N-1}x_k=\Delta\Phi_2+V_a \quad \text{Equation 3-19}$$

soit :

$$A_1=\frac{\Delta\Phi_2-\Delta\Phi_1+V_a}{L}+\frac{\sigma}{\varepsilon}\frac{N-1}{2} \quad \text{Equation 3-20}$$

Finalement en utilisant l'Equation 3-13 et l'Equation 3-20, on obtient :

$$A_k=\frac{\Delta\Phi_2-\Delta\Phi_1+V_a}{L}+\frac{\sigma}{\varepsilon}\frac{N-1}{2}-(k-1)\frac{\sigma}{\varepsilon}. \quad \text{Equation 3-21}$$

Et, en utilisant l'Equation 3-15 et l'Equation 3-18, on trouve :

$$B_k=\Delta\Phi_1+\frac{\sigma}{\varepsilon}\frac{L}{N}(k-1)\frac{k}{2}. \quad \text{Equation 3-22}$$

Finalement, le potentiel s'écrit :

$$V_k(x)=\left(\frac{\Delta\Phi_2-\Delta\Phi_1+V_a}{L}+\frac{\sigma}{\varepsilon}\frac{N-1}{2}-(k-1)\frac{\sigma}{\varepsilon}\right)x+\Delta\Phi_1+\frac{\sigma}{\varepsilon}\frac{L}{N}(k-1)\frac{k}{2} \quad \text{Equation 3-23}$$

Comme nous pouvons le voir sur la Figure 3-13, nous obtenons alors un très bon accord entre l'approche numérique et l'approche analytique.

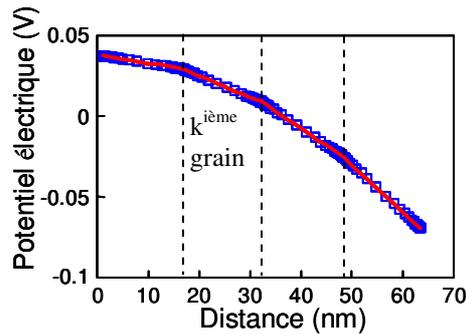


Figure 3-13 : Calcul du potentiel électrique en considérant les pièges d'interfaces complètement remplis. Comparaison entre le calcul analytique (ligne rouge) et les simulations numériques (carrés bleus). ($\sigma = 1.3.10^{10} \text{ cm}^{-2}$, $\Delta\Phi_1 = 42 \text{ meV}$, $\Delta\Phi_2 = -65 \text{ meV}$, $L=65\text{nm}$, $N=4$).

3.4.1.2 Calcul de la concentration de porteurs

La concentration de porteurs se calcule en utilisant la même équation que dans le modèle à mobilité constante (Equation 3-8), la valeur du potentiel électrique à utiliser provenant de l'Equation 3-23.

3.4.1.3 Calcul du courant

En raisonnant de la même manière que dans la partie 3.3.1.1, on trouve pour la densité de courant :

$$j = -e \frac{p(L)\exp(eV(L)/k_b T) - p(0)\exp(eV(0)/k_b T)}{\int_0^L \exp(eV(x)/k_b T) dx} \quad \text{Equation 3-24}$$

On utilise alors les mêmes conditions aux limites que précédemment sur les concentrations de porteurs, et en utilisant l'Equation 3-2 et l'Equation 3-23, on trouve :

$$j = -eD \frac{p_0 \exp(eVa/k_b T) - p_0}{\sum_{i=1}^N \exp(eB_i/k_b T) \frac{k_b T}{eA_i} E_i} \quad \text{Equation 3-25}$$

Avec :

$$E_i = \exp\left(\frac{eA_i Li}{Nk_b T}\right) - \exp\left(\frac{eA_i L(i-1)}{Nk_b T}\right) \quad \text{Equation 3-26}$$

3.4.1.4 Comparaison avec les caractéristiques expérimentales

En utilisant l'approche développée dans le paragraphe précédent pour la modélisation de la conduction dans les matériaux polycristallins, nous n'avons pas obtenu un bon accord entre les caractéristiques expérimentales et théoriques (voir Figure 3-14). En effet, un bon accord entre expérience et modèle peut certes être obtenu pour une seule épaisseur de la couche semiconductrice. En revanche, le fait d'augmenter cette épaisseur entraîne l'apparition de nouveaux joints de grains et donc de pièges qui repoussent les trous, ce qui augmente fortement la résistivité électrique. On peut le constater sur la Figure 3-15 qui représente la concentration de trous dans le dispositif pour différentes épaisseurs de semiconducteur.

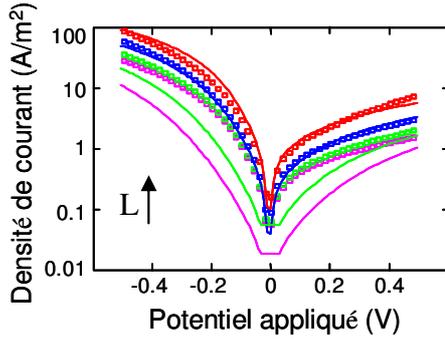


Figure 3-14 : Comparaison entre les caractérisations expérimentales (symboles) et les caractéristiques simulées (lignes) avec une charge constante aux joints de grains. ($\mu_0 = 0.01 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, $\Delta\Phi_1 = -58 \text{ meV}$, $\Delta\Phi_2 = 24 \text{ meV}$, taille des grains = 16nm, $p_0 = 10^{13} \text{ cm}^{-3}$, $\sigma = 1.3 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$).

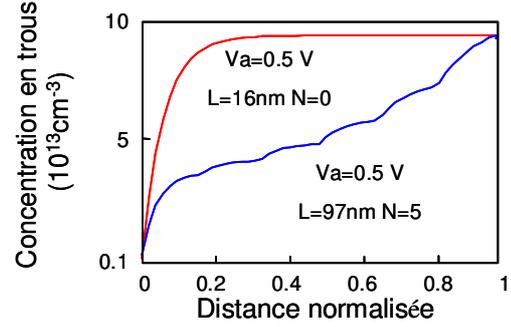


Figure 3-15 : Comparaison entre la concentration en trous simulée en utilisant le modèle où les pièges sont remplis à l'interface, pour des dispositifs de différentes longueurs avec la même taille de grains (16nm) ($\sigma = 1.3 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$, $\Delta\Phi_1 = 42 \text{ meV}$, $\Delta\Phi_2 = -65 \text{ meV}$, $\mu_0 = 0.01 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, $p_0 = 10^{13} \text{ cm}^{-3}$)

3.4.2 Cas des pièges non remplis.

Comme le précédent modèle ne reproduisait pas bien les caractéristiques expérimentales, nous avons aussi considéré le cas où les pièges, présents aux joints de grains, ne sont pas complètement remplis. Ce modèle de pièges a été utilisé dans [Bolognesi 2004] pour expliquer la dépendance de la mobilité avec la tension de grille dans les OTFT's. Dans les deux cas, l'équation de Poisson ainsi que l'équation de continuité ont été résolues de manière auto-consistante. Pour rappel, comme on a vu au chapitre précédent, nous avons :

$$\text{div}(\mathbf{j})=0 \quad \text{équation de continuité}$$

$$\frac{d^2V}{dx^2} = -\frac{e}{\epsilon}(p+p_t - p_0) \quad \text{équation de Poisson}$$

$$\text{avec } p_t = N_t \cdot \frac{C_{ep}}{C_{ep} + C_{cp}p}$$

Pour ce modèle de pièges, nous n'avons pas pu obtenir de loi analytique, ce qui rend plus difficile l'obtention d'un jeu de paramètres donnant un bon accord entre le modèle et les caractéristiques expérimentales. En ajustant les paramètres sur les caractéristiques expérimentales du dispositif le plus fin, il n'a pas été possible d'utiliser ces mêmes paramètres pour modéliser les autres dispositifs plus épais, comme montré sur la Figure 3-16.

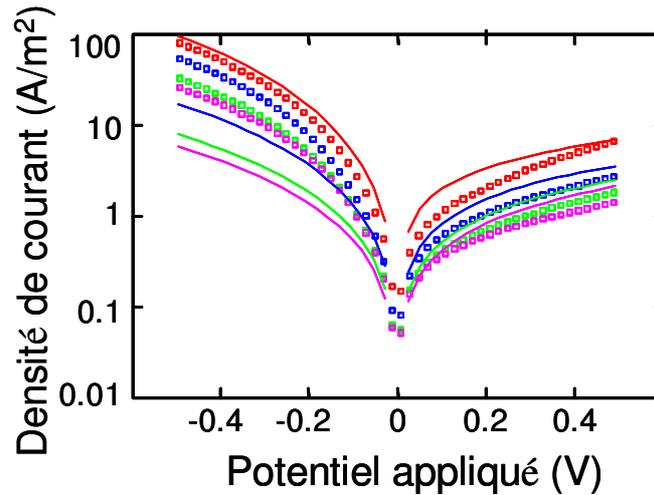


Figure 3-16 : Comparaison entre les caractéristiques expérimentales et les simulations I-V avec des pièges non remplis au niveau des joints de grains. ($\mu_0 = 0.013 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$, $\Delta\Phi_1 = -65 \text{ meV}$, $\Delta\Phi_2 = 42 \text{ meV}$, crystal thickness = 16nm, $\rho_0 = 2.10^{13} \text{ cm}^{-3}$, $N_t = 1.2.10^{11} \text{ cm}^{-2}$, $c/e = 1.10^{-20} \text{ m}^3$).

Pour conclure sur ce paragraphe, de même que les modèles de mobilité dépendant du champ se sont révélés infructueux pour expliquer le courant dans des diode organique polycristallines, l'impact des joints de grains en tant que densité de pièges ne permet pas non plus d'expliquer les caractéristiques.

3.5 Joints de grains avec des barrières énergétiques

3.5.1 Calcul analytique de la densité de courant.

Afin de dépasser les limites des modèles précédents, nous nous sommes basés sur une autre approche déjà utilisée pour le silicium polycristallin. En effet, dans ce matériau, les joints de grains ne sont pas seulement constitués de pièges mais aussi d'une barrière énergétique que les porteurs doivent surmonter. Cette barrière énergétique peut provenir de la différence de gap entre le grain cristallin et la partie amorphe constituant le joint de grain [Ikeda 2006] [Mandurah 1981] ou alors de la différence des travaux de sorties entre le grain et le joint de grains. Cette barrière énergétique peut aussi apparaître dans les semiconducteurs organiques entre le grain cristallisé et le joint de grain [Zhang 2008]. Selon [Ikeda 2006], [Eccleston 2006] et [Mandurah 1981], le courant à travers le joint de grain sera égal à la différence en concentration de porteurs ayant une énergie supérieure à la barrière de part et d'autre du joint de grain multipliée par la vitesse thermique, comme le montre la Figure 3-17.

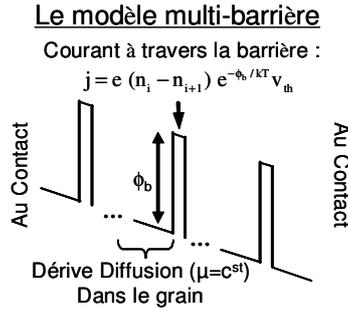


Figure 3-17 : Illustration du modèle où les joints de grains sont modélisés par des barrières énergétiques.

Ikeda, Eccleston et Mandurah s'étant intéressés uniquement au transport dans les matériaux fortement chargés, nous allons donc reprendre leur approche, et plus particulièrement celle d'Ikeda et l'appliquer dans le cas d'un matériau peu chargé. Nous considérerons que tous les grains ont la même taille en moyenne et que la couche semiconductrice est constituée de N grains empilés. En égalisant le courant dérive-diffusion à travers le grain et le courant à travers le joint de grain, mais en négligeant la chute de potentiel à travers la barrière et en considérant toujours que le champ électrique est constant dans la couche semiconductrice, une forme analytique du courant peut être trouvée, elle s'obtient de la manière suivante :

$$V(x) = \frac{\Delta\Phi_2 - \Delta\Phi_1 + Va}{L} x + \Delta\Phi_1 \quad \text{Equation 3-27}$$

(Il est important de noter que les différences de travaux de sorties évoluent avec la température, on : $\Delta\Phi_{1,2}(T) = \Delta\Phi_{1,2}(300) + k_b(T - 300) \cdot \ln(Nv/p_0)$. Où Nv représente la densité effective d'état de la HOMO, cette équation provenant de la variation du niveau de Fermi avec la température dans le semiconducteur.)

Le courant dans le $k^{\text{ième}}$ grain s'écrit :

$$j_k = -e\mu p \frac{dV}{dx} - eD \frac{dp}{dx} \quad \text{Equation 3-28}$$

En multipliant de chaque côté par $\exp(qV(x)/k_b T)$ et en intégrant selon x sur le $k^{\text{ième}}$ grain, on obtient :

$$j_k = -eD \frac{pr_k \exp(eV_{k+1}/k_b T) - pl_k \exp(eV_k/k_b T)}{\int_{x_k}^{x_{k+1}} \exp(eV(x)/k_b T) dx} \quad \text{Equation 3-29}$$

Où pr_k (resp. pl_k) représente la concentration de porteurs à la frontière droite (resp. gauche) du $k^{\text{ième}}$ grain. x_k représente l'abscisse de la frontière gauche du $k^{\text{ième}}$ grain, on a :

$$x_k = \frac{k-1}{N} L \quad \text{Equation 3-30}$$

En calculant l'intégrale de l'Equation 3-29, on trouve :

$$j_k = A p_{r_k} - B p_{l_k} \quad \text{Equation 3-31}$$

Avec

$$A = - \frac{e\mu (\Delta\Phi_2 - \Delta\Phi_1 + V_a)}{L \left(1 - \exp\left(-e(\Delta\Phi_2 - \Delta\Phi_1 + V_a)/Nk_b T\right)\right)} \quad \text{Equation 3-32}$$

Et

$$B = - \frac{e\mu (\Delta\Phi_2 - \Delta\Phi_1 + V_a) \exp\left(\frac{-e(\Delta\Phi_2 - \Delta\Phi_1 + V_a)}{Nk_b T}\right)}{L \left(1 - \exp\left(\frac{-e(\Delta\Phi_2 - \Delta\Phi_1 + V_a)}{Nk_b T}\right)\right)} \quad \text{Equation 3-33}$$

Comme le courant est le même dans chaque grain et en utilisant la forme du courant traversant le joint de grain :

$$j = -e v_{th} \exp(-e\Phi_b/k_b T) p_{l_{k+1}} + q v_{th} \exp(-e\Phi_b/k_b T) p_{r_k} \quad \text{Equation 3-34}$$

où Φ_b représente la hauteur de la barrière énergétique.

On obtient alors pour tout k le système constitué de l'Equation 3-31 et de l'Equation 3-34.

On obtient ensuite :

$$p_{l_k} = \left(\frac{B}{A}\right)^{k-1} p_{l_1} + j \frac{A - e v_{th} \exp(-e\Phi_b/k_b T)}{A e v_{th} \exp(-e\Phi_b/k_b T)} \frac{1 - (B/A)^{k-1}}{1 - (B/A)} \quad \text{Equation 3-35}$$

En remplaçant cette expression de la concentration dans l'expression du courant dans le N^{ième} grain, on a:

$$j = \frac{A p_{r_N} - \left(B^N/A^{N-1}\right) p_{l_1}}{1 + B \frac{A - q v_{th} \exp(-q\Phi_b/k_b T)}{-q A v_{th} \exp(-q\Phi_b/k_b T)} \frac{1 - (B/A)^{N-1}}{1 - (B/A)}} \quad \text{Equation 3-36}$$

En utilisant les conditions aux limites standards comme précédemment :

$$p_{l_1} = p_0 \exp(-e\Delta\Phi_1/k_b T) \text{ et } p_{r_N} = p_0 \exp(-e\Delta\Phi_2/k_b T) \quad \text{Equation 3-37}$$

on aura :

$$j(V_a) = \frac{e p_0 v_{th} \exp(-e\Phi_b/k_b T) (\exp(eV_a/k_b T) - 1)}{C \exp(e(\Delta\Phi_2 + V_a)/k_b T) - D \exp(e\Delta\Phi_1/k_b T)} \quad \text{Equation 3-38}$$

avec :

$$C = \frac{\exp(-e E_0 L/Nk_b T)}{1 - \exp(e(-e E_0 L/Nk_b T))} + \frac{v_{th} e^{-e\Phi_b/k_b T}}{\mu_0 E_0} \quad \text{Equation 3-39}$$

Et

$$D = \frac{1}{1 - \exp(e(-e E_0 L/Nk_b T))} + \frac{v_{th} e^{-\Phi_b/k_b T}}{\mu_0 E_0} \quad \text{Equation 3-40}$$

On peut aussi trouver une expression de la densité de porteurs, avec pour chaque grain :

$$p(x \in [x_k, x_{k+1}]) = \frac{\frac{-j}{k_b T \mu} \int_{x_k}^{x < x_{k+1}} \exp\left(\frac{eV(y)}{k_b T}\right) dy + p l_k \exp\left(\frac{eV(x_k)}{k_b T}\right)}{\exp\left(\frac{eV(x)}{k_b T}\right)} \quad \text{Equation 3-41}$$

3.5.2 Validation du modèle

Afin de valider le modèle analytique ci-dessus, nous avons aussi cherché à calculer numériquement le courant avec un tel modèle de conduction à travers les joints de grains, sans utiliser alors l'hypothèse de linéarité du potentiel dans toute la structure. Nous supposons toutefois, de la même manière que dans [Ikeda 2006] que la chute de potentiel dans chaque joint de grains est linéaire vu la petite dimension de ces derniers. Afin de résoudre numériquement l'équation de Poisson et l'équation de continuité dans ce cas, nous avons dû modifier le code de calcul que nous avons décrit dans le chapitre 2 en incluant des nouvelles conditions aux limites sur les concentrations de porteurs à chaque extrémité des cristaux. Si nous supposons la présence d'un joint de grain à la $i+1^{\text{ième}}$ maille, les points $i+1$ et $i+2$ étant situés aux frontières du joint de grain, ces conditions aux limites supplémentaires se traduiront par deux équations supplémentaires à résoudre :

$$1/e \cdot j_p \Big|_{i+1/2} = -D_p \frac{B\left(\frac{e(V_i - V_{i+1})}{kT}\right) \cdot p_{i+1} - B\left(\frac{e(V_{i+1} - V_i)}{kT}\right) p_i}{h_i} = (p_{i+1} - p_{i+2}) v_{th} \exp\left(-\frac{e\Phi_b}{kT}\right) \quad \text{Equation 3-42}$$

$$1/e \cdot j_p \Big|_{i+1+1/2} = -D_p \frac{B\left(\frac{e(V_{i+2} - V_{i+3})}{kT}\right) \cdot p_{i+3} - B\left(\frac{e(V_{i+3} - V_{i+2})}{kT}\right) p_{i+2}}{h_i} = (p_{i+1} - p_{i+2}) v_{th} \exp\left(-\frac{e\Phi_b}{kT}\right) \quad \text{Equation 3-43}$$

Nous avons alors comparé les caractéristiques obtenues analytiquement (voir Equation 3-38) avec celles obtenues numériquement. Nous obtenons un très bon accord entre ces deux approches comme le montre la Figure 3-18.

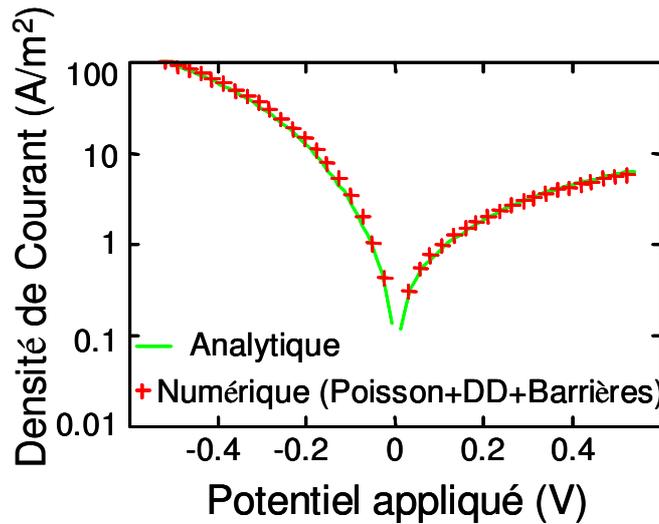


Figure 3-18 : Comparaison entre la simulation analytique (ligne) et la simulation numérique (symbole) ($\mu_0 = 0.01 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, $\Delta\phi_1 = -63 \text{ meV}$, $\Delta\Phi_2 = 21 \text{ meV}$, épaisseur du grain = 16nm, $N_a = 10^{13} \text{ cm}^{-3}$, $\Phi_b = 284 \text{ meV}$).

Une fois que le modèle analytique a été validé, nous pouvons alors comparer ce modèle aux caractérisations I-V expérimentales; un très bon accord a aussi été trouvé (Figure 3-19). Il faut souligner que l'accord entre les données expérimentales et les données de simulation n'utilise qu'un seul jeu de paramètre pour tout ce qui concerne la mobilité, les barrières aux contacts et l'épaisseur unitaire d'un grain. Il suffit de changer le nombre total de grains N pour représenter les variations des caractéristiques avec l'épaisseur.

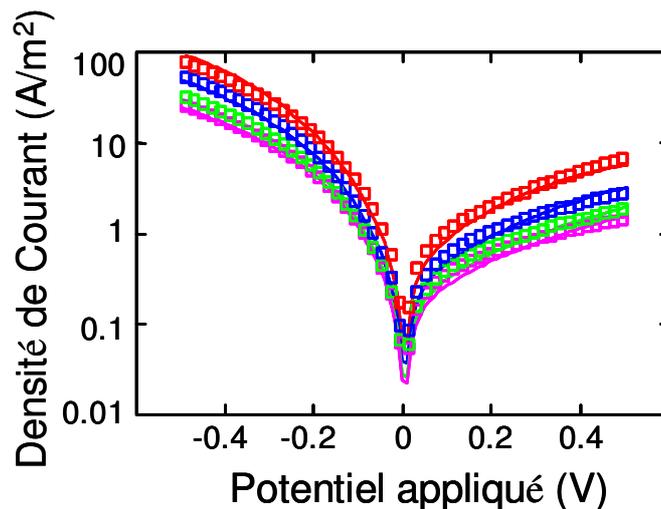


Figure 3-19 : Caractéristiques I-V expérimentales (symboles) sur les empilements verticaux L (70 – 160 nm), et modèles analytiques (lignes) en utilisant le modèle multi barrières ($\mu_0 = 0.01 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, $\Delta\phi_1 = -58 \text{ meV}$, $\Delta\Phi_2 = 28 \text{ meV}$, épaisseur du grain = 16nm, $p_0 = 10^{13} \text{ cm}^{-3}$, $\Phi_b = 284 \text{ meV}$).

La dépendance du courant en fonction de la température est aussi très bien reproduite avec ce modèle, notamment par la prise en compte de la variation du travail de sortie du semiconducteur avec la température (Figure 3-20).

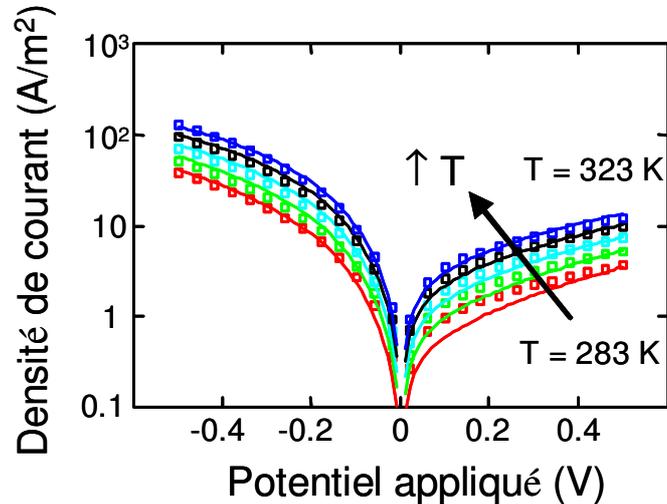


Figure 3-20 : Caractéristiques I-V expérimentales (symboles) sur les empilements pour différentes températures (283K– 323K), et simulations en utilisant le modèle multi barrières ($\mu_0=0.01\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, $\Delta\Phi_1=-87\text{ meV}$, $\Delta\Phi_2=-15\text{ meV}$, épaisseur du grain= 11 nm, $p_0=10^{13}\text{ cm}^{-3}$, $\Phi_b=284\text{ meV}$, épaisseur totale $L=140\text{ nm}$).

3.5.3 Conclusions du modèle

Ce modèle donne plusieurs indications sur la nature du transport dans ces empilements où le TIPS-pentacène est déposé à la tournette. Il suggère que les cristaux sont en fait plutôt plats (long de plusieurs microns mais épais d'à peu près 15 nm), ce qui est en accord avec les hypothèses que nous avons formulées au début de ce chapitre. Enfin, le rôle des travaux de sortie au niveau des contacts est aussi bien reproduit avec ce dernier modèle qu'avec le premier développé au paragraphe 3.3.1. En effet, comme vu précédemment, appliquer une différence de potentiel aux bornes du dispositif tend à égaliser la concentration en trous dans la couche semiconductrice avec celle présente au niveau du contact injecteur. Cette tendance est à peu près conservée avec ce dernier modèle, mais les barrières énergétiques présentes aux joints de grains tendent à empêcher le transport des trous et on obtient alors une accumulation des porteurs au niveau des barrières comme le montre la Figure 3-22 (le contact injecteur étant situé à droite de la figure).

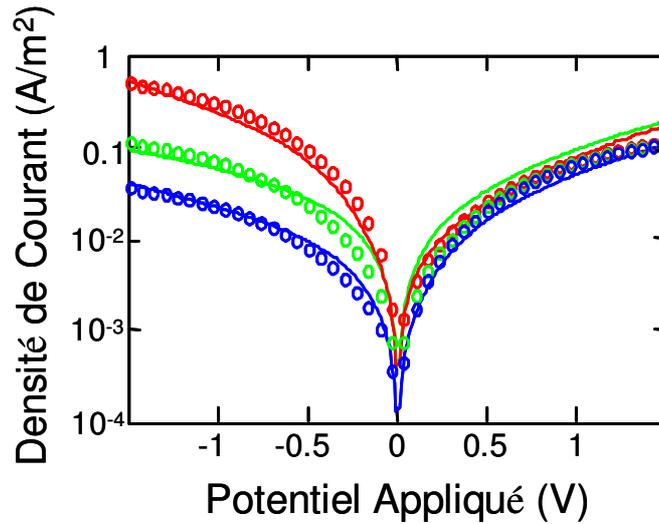


Figure 3-21 : Caractéristiques expérimentales (symboles) des empilements verticaux avec différentes SAM's déposées sur l'électrode inférieure et simulations en utilisant le modèle avec plusieurs barrières (lignes).
 Bleu : $\Delta\Phi_2=110$ meV, Vert : $\Delta\Phi_2=80$ meV, Rouge : $\Delta\Phi_2=40$ meV.
 ($\mu_0=0.01$ cm².V⁻¹.s⁻¹, $\Delta\Phi_1=80$ meV, épaisseur du grain =13nm, $p_0=10^{12}$ cm⁻³, $\Phi_b=282$ meV, épaisseur totale (100nm))

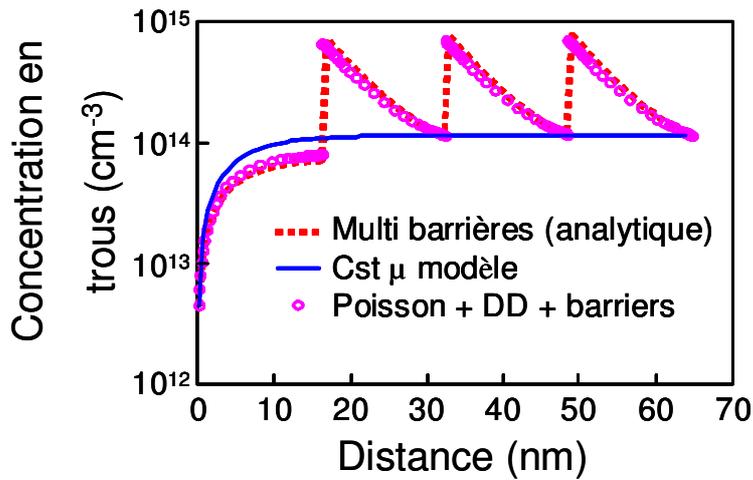


Figure 3-22 : Simulation de la concentration en trous en utilisant le modèle à mobilité constante (ligne bleu) et en utilisant le modèle avec plusieurs barrières en numérique (rond rose) et en analytique (tirait rouge) ($\mu_0=0.01$ cm².V⁻¹.s⁻¹, $\Delta\Phi_1=-63$ meV, $\Delta\Phi_2=21$ meV, épaisseur du grain=16nm, $p_0=10^{13}$ cm⁻³, $\Phi_b=284$ meV).

De plus, on peut aussi en déduire que la faible mobilité dans ces empilements est principalement dû à la faible mobilité intra-grain plutôt qu'à la présence de barrières. En effet, on extrait une mobilité intra-grain autour de 0.01 cm².V⁻¹.s⁻¹, alors que la mobilité longitudinale intra-grain ressortait autour de 1 cm².V⁻¹.s⁻¹ (voir paragraphe 3.2).

3.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons commencé par étudier le transport dans des dispositifs longitudinaux à base de TIPS-Pentacène polycristallin, où nous avons pu remarquer qu'un modèle utilisant une mobilité constante était suffisant pour bien représenter les caractéristiques expérimentales. Dans ce cas, nous avons extrait une mobilité de $1\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$, valeur similaire aux valeurs de mobilités que l'on trouve couramment dans les publications sur des transistors organiques utilisant le TIPS-Pentacène comme couche active.

Puis nous nous sommes plus particulièrement intéressés au transport dans les empilements verticaux de TIPS-Pentacène où il a alors été nécessaire de prendre en compte le caractère polycristallin de ce matériau afin de pouvoir reproduire les caractéristiques expérimentales. Différents modèles de conduction à travers les polycristaux ont alors été testés. Le premier modèle étudié, à savoir celui où les joints de grains sont considérés comme une zone avec une forte densité de pièges, n'a pas permis d'obtenir un bon accord entre les caractéristiques expérimentales et les simulations. Le second modèle, prenant en compte un transport de type thermoionique à travers les joints de grains a permis d'obtenir un bon accord entre expérience et simulation.

Nous avons pu ainsi extraire une mobilité verticale intra-grain de $0.01\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$, bien plus faible que la mobilité extraite dans le sens longitudinal, cette différence de mobilité extraite étant alors liée à l'anisotropie de la molécule de TIPS-Pentacène comme le suggèrent Anthony et al. dans [Anthony 2001].

Nous pouvons tout de même relever un inconvénient au modèle polycristallin, à savoir que ce dernier comporte un nombre de paramètres supérieur à celui du modèle à mobilité constante. Dans ce cas, le manque de caractérisations physiques ne nous permet pas d'obtenir un unique système de paramètres permettant de reproduire les caractéristiques expérimentales. En effet, ces matériaux organiques sont très difficiles à observer en microscopie électronique à balayage, notamment pour obtenir des vues en coupe de bonne qualité. Ces vues en coupe auraient pu nous permettre de réduire le nombre de paramètres, par exemple en déterminant l'épaisseur ou le nombre de cristaux dans la couche. Il sera alors difficile d'utiliser ce type de modèle pour faire de la modélisation prédictive, ou pour extraire expérimentalement des paramètres matériaux en l'absence d'observations complémentaires plus précises. Le jeu de paramètres que nous avons extrait correspond ainsi au plus probable pour représenter les différentes caractéristiques, mais peut être sujet à critiques.

Enfin, l'étude des empilements verticaux nous a permis de mieux comprendre le rôle des contacts métal/semiconducteur organique. En effet, l'asymétrie des courbes $I(V)$ provenant de la différence de contacts métal-semiconducteur, ceci nous a permis d'étudier le rôle des contacts. Nous nous sommes alors aperçus, grâce aux résultats de simulations, que la concentration de porteurs dans la couche semiconductrice a tendance à s'aligner sur la

concentration au niveau du contact injecteur. Cette concentration est directement liée à la différence des travaux de sortie entre le métal du contact et le semiconducteur, et donc à la qualité du contact métal-semiconducteur. La qualité du contact métal-semiconducteur étant différente pour le contact du haut et du bas, nous aurons alors une résistivité différente suivant que le contact injectant soit celui du haut ou du bas.

Nous pouvons alors imaginer que ce comportement se retrouve dans le cas où les contacts sont de très mauvais injecteurs, ce qui est le cas de l'électrode rectifiante d'une diode organique.

Bibliographie

[1] : <http://www.highforceresearch.com/readrealimage.aspx?id=126>

[Altazin 2009] : S. Altazin, R. Clerc, R. Gwoziecki, D. Boudinet, J. M. Verilhac, R. Coppard, G. Ghibaudo, G. Pananakakis and C. Serbutoviez, "Vertical Transport in Spin Coated Ultra Thin Polycrystalline Pentacene Organic Stacks", IEEE International Electron Device Meeting 2009.

[Anthony 2001] : J. E. Anthony, J. S. Brooks, D. L. Eaton, and S. R. Parkin, "Functionalized Pentacene : Improved Electronic Properties from Control of Solid-State Order", Journal of the American Chemical Society, vol. 123, pp. 9482 (2007).

[Bassler 1993] H. Bassler, "Charge transport in disordered organic photoconductors – a Monte-Carlo simulation study", Physica Status Solidi B-Basic Research, vol. 175, (1), pp. 15-56 (1993)

[Bisquert 2006] J. Bisquert, J.M. Montero, H. J. Bolink, E. M. Barea, and G. Garcia-Belmonte, "Thickness scaling of space-charge-limited currents in organic layers with field- or density-dependent mobility", Physica Status Solidi a-Applications and Materials Science, vol. 203, (15), pp. 3762-3767 (2006)

[Blom 2005] P. W. M. Blom, C. Tanase, D. M. de Leeuw, and R. Coehoorn, "Thickness scaling of the space-charge-limited current in poly(p-phenylene vinylene)", Applied Physics Letters, vol. 86, (9), pp. 092105 (2005)

[Böhm 2006] M. Böhm, A. Ullmann, D. Zipperer, A. Knobloch, W. H. Glauert and W. Fix, "Printable Electronics for Polymer RFID Applications", 2006 IEEE International Solid-State Circuits Conference, pp. 1034.(2006)

[Boudinet 2010] : D. Boudinet, M. Benwadih, Y. Qi, S. Altazin, J-M. Verilhac, M. Kroger, C. Serbutoviez, R. Gwoziecki, R. Coppard, G. Le Blevenec, A. Kahn and G. Horowitz, "Modification of gold source and drain electrodes by self-assembled monolayer in staggered n- and p-channel organic thin film transistors", Organic Electronics, vol. 11, 2, pp. 227-237 (2010)

[Bolognesi 2004] A. Bolognesi, M. Berliocchi, M. Manenti, A. Di Carlo, P. Lugli, K. Lmimouni, and C. Dufour, "Effects of grain boundaries, field-dependent mobility, and interface trap states on the electrical characteristics of Pentacene TFT", Ieee Transactions on Electron Devices, 51, (12), pp. 1997-2003 (2004)

[Braga 2008] : D. Braga, N. Battaglini, A. Yassar, G. Horowitz, M. Campione, A. Sassella, and A. Borghes, "Bulk electrical properties of rubrene single crystals, "Measurements and analysis", Physical Review B, vol. 77, (11), pp. 7 (2008)

[Campbell 1996] I. H. Campbell, S. Rubin, T. A. Zawodzinski, J. D. Kress, R. L. Martin, D. L. Smith, N. N. Barashkov, and J. P Ferraris, "Controlling Schottky energy barriers in organic electronic devices using self-assembled monolayers", Physical Review B, vol. 54, (20), pp. 14321-14324 (1996)

[Chason 2005] : M. Chason, P. W. Brazis, H. Zhang, K. Kalyanasundaram, and D. R. Gamota, "Printed organic semiconducting devices", Proceedings of the Ieee, vol 93, (7), pp. 1348-1356 (2005)

[Chen 2009] : J. Chen, C. K. Tee, M. Shtein, D. C. Martin, and J. Anthony, "Controlled solution deposition and systematic study of charge-transport anisotropy in single crystal and single-crystal textured TIPS Pentacene thin films", Organic Electronics, vol. 10, pp.696-703 (2009)

[Chen 2006] : J. H. Chen, J. Anthony, and D. C. Martin, "Thermally induced solid-state phase transition of bis(triisopropylsilylethynyl) Pentacene crystals", Journal of Physical Chemistry B, vol. 110, (33), pp. 16397-16403 (2006)

[Chen 2008] J. H. Chen, C. K. Tee, M. Shtein, J. Anthony, and D. C. Martin, "Grain-boundary-limited charge transport in solution-processed 6,13 bis(tri-isopropylsilylethynyl)

Pentacene thin film transistors”, *Journal of Applied Physics*, vol. 103, (11), pp. 114513 (2008)

[Eccleston 2006] W. Eccleston, “Analysis of current flow in polycrystalline TFTs”, *Ieee Transactions on Electron Devices*, vol. 53, (3), pp. 474-480 (2006)

[Gershenson 2006] : M.E. Gershenson, V. Podzorov, and A. F. Morpurgo, “Colloquium: Electronic transport in single-crystal organic transistors”, *Reviews of Modern Physics*, vol. 78, (3), pp. 973-989 (2006)

Electron Devices Meeting. Technical Digest, pp. 4 (2008)

[Horowitz 2004] : G. Horowitz, “Organic thin film transistors: From theory to real devices”, *Journal of Materials Research*, vol. 19, (7), pp. 1946-1962 (2004)

[Horowitz 2001] G. Horowitz, and M. E Hajlaoui, “Grain size dependent mobility in polycrystalline organic field-effect transistors”, vol. 122,(1), pp. 185-189 (2001)

[Ikeda 2006] H. Ikeda, “Analysis of grain boundary induced nonlinear output characteristics in polycrystalline-silicon thin-film transistors”, *Japanese Journal of Applied Physics Part 1- Regular Papers Brief Communications & Review Papers*, vol. 45, (3A), pp. 1540-1547 (2006)

[Jurchescu 2004] O. D. Jurchescu, J. Baas, and T. T. M. Palstra, “Effect of impurities on the mobility of single crystal Pentacene”, *Applied Physics Letters*, vol. 84, pp. 3061-3063 (2004)

[Kalihari 2008] : V. Kalihari, E. B. Tadmor, G. Haugstad and C. Frisbie, ”Grain Orientation Mapping of Polycrystalline Organic Semiconductors Films by Transverse Shear Microscopy”, *Advanced Materials*, vol. 20, pp. 4033-4039 (2008).

[Kumar 2009] : P. Kumar, S. C. Jain., V. Kumar, S. Chand, and R. P. Tandon, “A model for the J-V characteristics of P3HT:PCBM solar cells”, *Journal of Applied Physics*, vol. 105, (10) (2009)

[Mandurah 1981] M. M. Mandurah, K. C. Saraswat, and T. I. Kamins, “A model for conduction in polycrystalline silicon -1 Theory”, *Ieee Transactions on Electron Devices*, vol. 28, (10), pp. 1163-1171 (1981)

[Meyer 2001] : F. J. Meyer zu Heringdorf, M. C. Reuter, and R. M. Tromp, “Growth dynamics of Pentacene thin films”, *Nature*, Vol. 412, (6846), pp. 517-520 (2001)

[Pasveer 2005] W. F. Pasveer, J. Cottaar, C. Tanase, R. Coehoorn, P.A. Bobbert, P. W. M. Blom, D. M. de Leeuw, and M. A. J Michels, “Unified description of charge-carrier mobilities in disordered semiconducting polymers”, *Physical Review Letters*, vol. 94, pp. 206601 (2005)

[Sheraw 2003] : C. D. Sheraw, T. N. Jackson., D. L. Eaton, and J. E. Anthony, “Functionalized Pentacene active layer organic thin-film transistors”, *Advanced Materials*, vol 15, (23), pp. 2009-2011 (2003)

[Seto 1975] J. Y. W. Seto, “The electrical properties of polycrystalline silicon films”, *Journal of Applied Physics*, vol. 48,12, pp. 5247 (1975).

[Sharma 2009] K. Sharma, and D. P. Joshi, “A model of electrical conduction across the grain boundaries in polycrystalline-silicon thin film transistors and metal oxide semiconductor field effect transistors”, *Journal of Applied Physics*, vol. 106, (2), pp. 024504 (2009)

[Studel 2005] : S. Studel, K. Myny, V. Arkhipov, C. Deibel, S. De Vusser, J. Genoe, and P. Heremans, “50MHz rectifier based on an organic diode”, *Nature Materials*, vol. 4, (8), pp. 597-600 (2005)

[Studel 2008] : S. Studel, K. Myny, P. Vicca, D. Cheyns, J. Genoe, and P. Heremans: “Ultra-high frequency rectification using organic diodes”, *IEDM 2008. IEEE International Electron Device Meeting*, pp. 93 (2008).

[Sze 1981] : S. M. Sze, *Physics of semiconductor devices*, 2nd Edition, John Wiley&Sons, New York (1981).

[Wang 2007] S. D. Wang, T. Minari, T. Miyadera, K. Tsukagoshi, and Y. Aoyagi, “Contact-metal dependent current injection in Pentacene thin-film transistors”, *Applied Physics Letters*, vol. 91, pp. 203508 (2007)

[Xu 2007] M. S. Xu, M. Nakamura, M. Sakai, and K. Kudo, “High-performance bottom-contact organic thin-film transistors with controlled molecule-crystal/electrode interface”, *Advanced Materials*, vol. 19, (3), pp. 371 (2007)

[Zhang 2008] : J. Zhang, J. P. Rabe, and N. Koch, “Grain-boundary evolution in a Pentacene monolayer”, *Advanced Materials*, vol. 20, (17), pp. 3254 (2008)

Chapitre 4 : Caractérisation et modélisation de diodes rectifiantes pour les applications du type RFID.

4.1 Introduction

Le chapitre précédent nous a permis de comprendre le rôle des contacts sur les caractéristiques statiques $I(V)$ dans les empilements constitués d'un métal, d'un semiconducteur organique et d'un autre métal. Une des applications de ce type de structure est la diode organique rectifiante [Heremans 2009][Cantatore 2007], utilisée notamment dans les étiquettes RFID afin de générer une tension continue à partir de la rectification du signal alternatif collecté par l'antenne. En effet, les étiquettes (*tags* en anglais) RFID représentent une des applications prometteuses de l'électronique organique pouvant être réalisées sur des substrats flexibles.

Un des défis, consiste alors à réaliser une diode dont la fréquence de coupure est supérieure à 13,56 MHz (fréquence utilisée pour les *tags* RFID interrogeable à des distances de quelques dizaines de centimètres). La difficulté repose sur la possibilité de fabriquer des diodes répondant à ces fréquences en utilisant un semiconducteur organique possédant une faible mobilité. Ce challenge a été récemment relevé avec des diodes de type Schottky fabriquées à partir de couches très fines de semiconducteur organique déposées par des procédés d'évaporation [Heremans 2009][Cantatore 2007][Steudel 2005][Pal 2008][Wang 2010][Ai 2007]. En effet, ces méthodes permettent de déposer des couches polycristallines avec des hautes mobilités (jusqu'à $0.15\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$ [Steudel 2005]), soit en utilisant du pentacène [Heremans, Steudel, Pal, Wang] ou des phtalocyanines comme le CuPc [Ai 2007]. Cependant, ces procédés de dépôt ne sont pas compatibles (du moins pour le moment) avec des technologies bas coût du type impression par rouleaux (plus connu sous le terme anglais de *roll-to-roll*). De plus, les méthodes alternatives à plus bas coût, comme les méthodes d'impression (roll to roll, héliographie ou flexographie) ou le dépôt à la tournette sont connues pour donner des mobilités plus faibles ($0.01\text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$ au mieux) [Meyer 2001][Zhang 2008][Altazin 2009][Verilhac 2009][Zou 2009]. Malgré ces faibles valeurs de mobilités, des diodes rectifiantes ont été réalisées avec un procédé *roll-to-roll* avec un semiconducteur polymère (P3HT : poly(3-hexylthiophène)) et caractérisées avec succès pour une fréquence de rectification de 13.56 MHz [Böhm 2006]. A notre connaissance ce travail fait alors exception dans la littérature actuelle.

Enfin, les mécanismes limitant la fréquence de fonctionnement des circuits redresseur organiques ne sont pas encore bien compris et les différentes interprétations sont parfois contradictoires. En effet, selon Yumming Ai [Ai 2007] et Liping Ma [Ma 2004], la fréquence de coupure provient de la capacité parallèle de la diode. Steudel considère quant à lui que la fréquence de coupure provient de la constante de temps d'une partie du circuit redresseur [Steudel 2005]. Enfin Lilja [Lilja 2009] considère que la fréquence de coupure provient du temps de transport des charges dans la couche semiconductrice.

Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser au fonctionnement des diodes rectifiantes et plus particulièrement à leur fonctionnement dans le domaine temporel, afin de tenter de lever les contradictions que nous avons relevées dans les références citées ci-dessus.

4.2 Dispositifs expérimentaux et caractérisations.

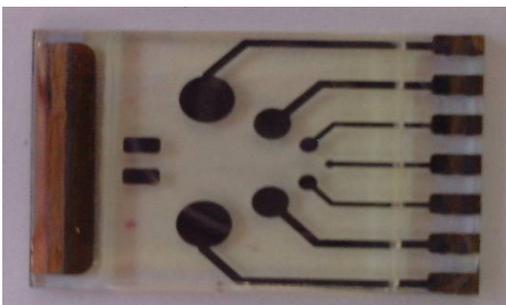
4.2.1 Procédés de fabrication.

Afin de comprendre le fonctionnement temporel des diodes rectifiantes organiques, des dispositifs ont alors été fabriqués au sein du Laboratoire des Composants Imprimés, avec le procédé suivant :

- le point de départ est un substrat de verre avec 100 nm d'ITO (Indium tin Oxyde), il est ensuite patterné par photolithographie afin de réaliser le contact inférieur
- 50 nm or sont déposés par pulvérisation afin de réaliser les plots de prise de contact (cet or n'interviendra pas dans le fonctionnement du dispositif, car il se situe en-dehors de la zone active)
- Un polymère conducteur : le poly(3,4-ethylenedioxythiophene) poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS), servant à améliorer l'injection des trous du métal vers le semiconducteur, est déposé à la tournette sur l'ITO.
- Puis le semiconducteur poly(3,4-ethylene dioxythiophene) (TFB) dissous dans du Mesithylène est déposé à la tournette à différentes vitesses de rotation permettant d'obtenir des épaisseurs différentes (70nm, 260nm et 430 nm).
- Puis un recuit est effectué sur des plaques chauffantes à 100°C pour une durée de une minute.
- Ensuite, 200 nm d'aluminium sont déposés par évaporation à travers un masque.
- Enfin la zone active du dispositif est encapsulée par une plaque de verre afin de la protéger des effets de l'humidité et de l'oxygène, les contacts restant accessibles.

A l'aide de ce procédé nous obtenons alors le dispositif présenté sur la Figure 4-1 :

(a)



(b)

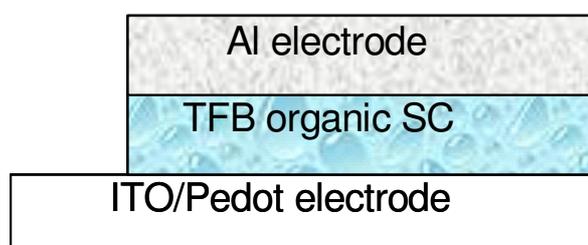


Figure 4-1 : Photographie des dispositifs fabriqués (a) et vue en coupe schématique de ces dispositifs (b).

4.2.2 Caractérisations statiques des dispositifs.

Les caractéristiques courant-tension I-V des diodes obtenues ont été réalisées en mode statique avec un analyseur de semiconducteur de type Agilent 4156, et sont représentées sur la Figure 4-2. Comme nous allons le détailler plus bas, le décalage entre les différentes courbes dans la partie directe (tensions négatives) s'explique notamment par la présence de pièges induisant des variations de la tension de seuil V_t avec l'épaisseur de la couche de semiconducteur, ce qui n'est pas prévue par l'équation du courant traversant la diode que nous avons obtenue au chapitre 3 (Equation 3-12). Nous devons signaler qu'afin de ne pas stresser électriquement les dispositifs qui seront caractérisés par la suite en mesures temporelle, les tensions de seuil ont été extraites à partir de mesures I-V dans une plage -10V à +10V sur des dispositifs fabriqués à l'identiques et sur le même lot. La tension de seuil a été définie comme la tension pour laquelle la caractéristique I-V de la diode passe d'une réponse exponentielle à une réponse plus linéaire, comme représenté sur la Figure 4-2. Nous avons alors obtenu les valeurs de 3 V, 4V et 5V respectivement pour les dispositifs de 70nm, 260nm et 430 nm.

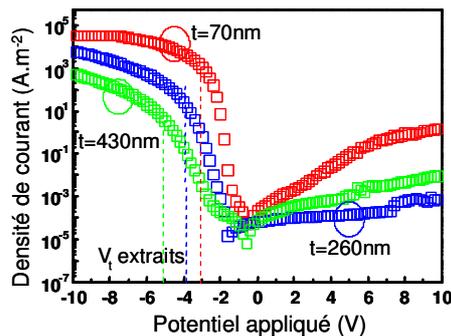


Figure 4-2 : Caractérisations I-V expérimentales sur une plage de -10V à 10V.

Afin de reproduire les caractéristiques expérimentales, nous avons dû prendre en compte dans le modèle numérique l'impact des pièges associés au volume du semiconducteur, pièges définis par un niveau d'énergie E_t et une densité N_t . Nous avons considéré un modèle simple pour les pièges, ces derniers n'occupant un seul niveau d'énergie. Les concentrations de pièges obtenues pour les différents dispositifs ne sont pas identiques cela pouvant provenir des variations des conditions de process. Les résultats de simulation sur l'impact des pièges sont présentés sur la Figure 4-3, en comparaison avec les simulations des caractéristiques I-V sans pièges. Nous remarquons ainsi que l'impact des pièges se traduit par une augmentation de la tension de seuil V_t , une diminution de la pente sous le seuil et une dégradation du courant direct.

La partie où les tensions sont positives (la diode étant alors polarisée en inverse), n'a pas été modélisé dans la suite car les phénomènes de fuites dans les diodes ne sont pas bien identifiés aujourd'hui. De plus cette partie de la courbe a peu d'importance sur le comportement temporel de la diode comme on le verra par la suite.

Nous pouvons aussi remarquer que lorsqu'il n'y a pas de pièges, la tension de seuil de la diode sera en fait égale à la différence de travaux de sortie entre le métal injecteur et le métal rectifiant.

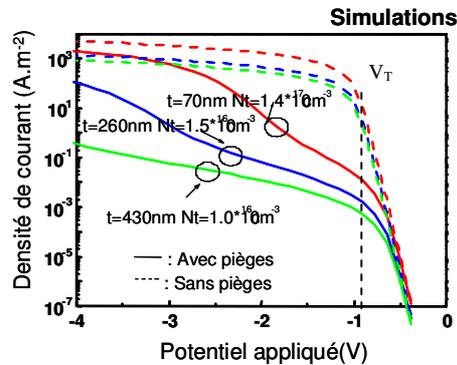


Figure 4-3 : Comparaison entre les simulations avec pièges (traits pleins) et les simulations sans pièges (tirets). ($p_0=10^{12} \text{ cm}^{-3}$, $\mu=0.01 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, concentration en trous au contact injectant $p_c=6.9 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, différence de travaux de sortie entre les deux contacts = 0.97 eV, énergie du niveau de piège $E_T=0.6 \text{ eV}$, $N_t=10^{16} \text{ cm}^{-3}$ (vert), $N_t=1.5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ (bleu), $N_t=1.4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ (rouge))

La comparaison entre les caractéristiques simulées et mesurées est reportée sur la Figure 4-4 ci-dessous. Les données d'ajustement sont reportées dans la légende.

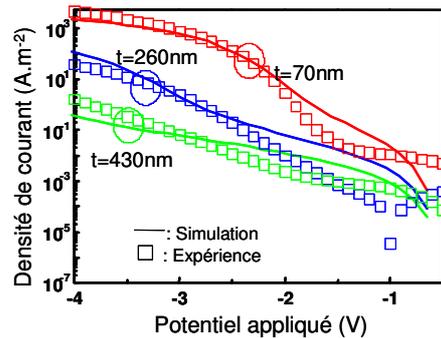


Figure 4-4 : Comparaison entre les caractéristiques $I(V)$ expérimentales (symboles) et les caractéristiques simulées numériquement en introduisant des pièges dans la simulation (ligne). (mêmes paramètres que la Figure 4-3)

Nous avons ensuite simulé l'impact des pièges sur la tension de seuil pour différentes épaisseurs de diodes (Figure 4-5). Nous pouvons alors remarquer que à concentration volumique de pièges identique, l'augmentation de V_t sera d'autant plus forte que l'épaisseur de semi-conducteur sera importante. Nous pouvons donc conclure que la présence de pièges a un impact plutôt très néfaste sur le fonctionnement des diodes, et plus particulièrement sur les diodes avec une forte épaisseur de couche semiconductrice.

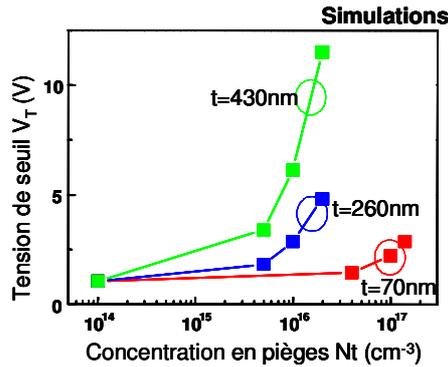


Figure 4-5 : Impact des pièges sur la tension de seuil. (simulation avec les mêmes paramètres que ceux de la Figure 4-3)

4.2.3 Caractérisation dynamique des diodes.

Les diodes que nous avons étudiées étant destinées à être utilisées dans des circuits redresseurs, il est nécessaire de donner ici quelques éléments d'information sur le principe de base de ces circuits. L'exemple le plus simple de circuit redresseur est représenté sur la Figure 4-6, son but étant de « redresser le signal » c'est-à-dire de transformer le signal sinusoïdal d'entrée V_{in} en une tension de sortie constante V_{out} . Ce type de circuit sert, notamment, à utiliser l'énergie du signal à 13,56Mhz récupéré par l'antenne pour alimenter le circuit de l'étiquette avec une tension continue. La capacité C et la résistance R correspondent dans ce cas à la capacité et à la résistance de charge du circuit équivalent. La valeur de la résistance doit être choisie comme étant la plus haute possible mais elle est limitée par la valeur de la résistance d'entrée de l'oscilloscope qui était dans notre cas de 1 M Ω . La valeur de la capacité doit, quant à elle, être choisie de telle façon que le produit $R.C$ soit supérieur à la période du signal V_{in} .

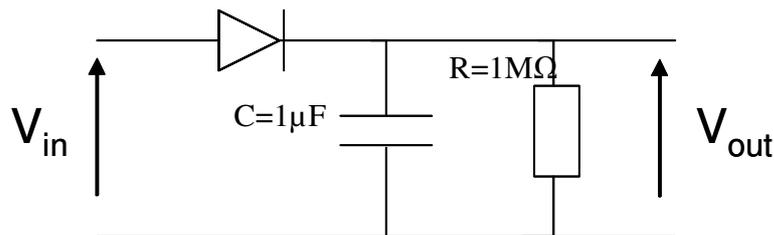


Figure 4-6 : Schéma du circuit redresseur utilisé dans cette étude.

Typiquement, le résultat est celui qui est représenté sur la Figure 4-7, obtenu avec une diode organique mince ($t=70$ nm). Elle fonctionne ainsi efficacement en termes de redressement, délivrant une tension V_{out} constante d'environ 6V, pour un signal d'entrée d'amplitude V_{in} de 10V à une fréquence de 15 MHz.

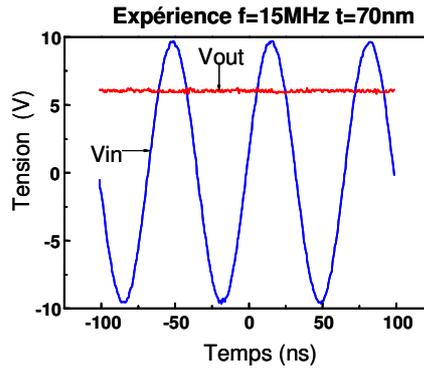


Figure 4-7 : tension de sortie (V_{out}) obtenue à 15 MHz en utilisant le circuit rectifiant de la Figure 4-6 et une diode d'épaisseur 70nm et de surface $9.10^{-4}cm^2$.

Enfin, nous avons caractérisé les valeurs des tensions de sortie obtenues pour différentes fréquences (Figure 4-8) et les différentes épaisseurs de diodes. Nous remarquons alors que la tension de sortie V_{out} a tendance à diminuer avec la fréquence du signal d'entrée et cela d'autant plus rapidement que l'épaisseur des diodes augmente.

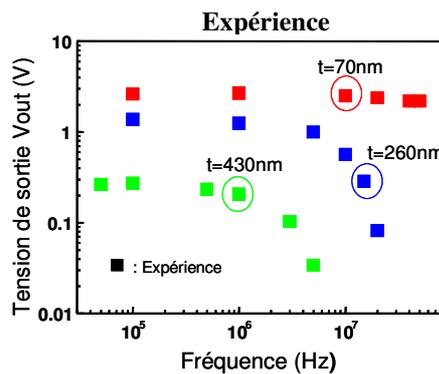


Figure 4-8 : Tension de sortie en fonction de la fréquence du signal V_{in} obtenue en utilisant des diodes de surface $9.10^{-4}cm^2$ et de différentes épaisseurs et pour une amplitude du signal V_{in} de 6V.

4.3 Modélisation des circuits redresseurs.

Afin de comprendre quels phénomènes sont responsables de la diminution de la valeur de la tension de sortie lorsque la fréquence augmente, nous avons alors cherché à simuler un circuit redresseur.

4.3.1 Modélisation quasi-statique de la diode.

De manière générale, le courant à chaque instant dans la diode $i_d(t)$ s'exprime comme la somme du courant dérive diffusion et du courant de déplacement. Cette quantité étant alors constante en chaque point de la couche semiconductrice. On aura alors :

$$i_d(t) = S j_p + S \epsilon \frac{\partial E}{\partial t} \quad \text{Equation 4-1}$$

Où S représente la surface de la diode.

Avec :

$$\frac{j_p}{e} = \mu_p \cdot p \cdot E - D_p \cdot \frac{\partial p}{\partial x} \quad \text{Equation 4-2}$$

En divisant Equation 4-2 par $\mu_p \cdot p$, et en intégrant de 0 à L (où L représente l'épaisseur de la couche semiconductrice), on obtient :

$$\int_0^L \frac{j_p}{e \mu_p p} dx = \int_0^L -\frac{\partial V}{\partial x} dx - \frac{kT}{e} \int_0^L \frac{1}{p} \frac{\partial p}{\partial x} dx \quad \text{Equation 4-3}$$

Si l'on suppose, comme dans le chapitre précédent, que le champ électrique E est uniforme dans la structure. On aura alors :

$$E = -\frac{\Delta\Phi_2 - \Delta\Phi_1 + Va}{L} \quad \text{Equation 4-4}$$

On sait d'après Equation 4-1, que le courant de dérive diffusion j_p , sera alors constant selon x. En effet, le courant i_d étant constant ainsi que le champ électrique E, on aura alors la quantité

$$\frac{i_d}{S} - \epsilon \frac{\partial E}{\partial t} \quad \text{constante, or cette dernière est égale, d'après l'Equation 4-1, à } j_p. \text{ Nous}$$

considérons les conditions aux limites standards sur le potentiel électrique et la concentration en porteurs telle que définie au chapitre 2. L'Equation 4-3 devient alors :

$$j_p \cdot \int_0^L \frac{dx}{e \mu_p p} = -Va - \Delta\Phi_2 + \Delta\Phi_1 - \frac{kT}{e} \ln\left(\frac{p(L)}{p(0)}\right) = Va \quad \text{Equation 4-5}$$

Où Va représente la différence de potentiel aux bornes de la diode.

En réinjectant cette expression du courant dans Equation 4-1, on obtient l'expression suivante pour le courant de la diode en fonction du temps :

$$i_d(t) = S \frac{-Va}{\int_0^L \frac{dx}{e \mu_p p}} - \frac{\epsilon \cdot S}{L} \frac{dVa}{dt} = -\frac{Va}{R} - C_d \frac{dVa}{dt} \quad \text{Equation 4-6}$$

Ainsi, on retrouve pour le modèle du courant de diode une composante associée à une résistance (le premier terme) en parallèle avec une composante associée la capacité géométrique de la diode (le deuxième terme). On aura :

$$R = \frac{1}{S} \int_0^L \frac{dx}{e \mu_p p} \quad \text{Equation 4-7}$$

$$C_d = \frac{\epsilon \cdot S}{L} \quad \text{Equation 4-8}$$

En injectant ce modèle simplifié de la diode dans le schéma de circuit de la Figure 4-6, nous obtenons le nouveau schéma présenté sur la Figure 4-9, dont nous avons alors cherché à simuler le comportement temporel. Nous avons alors commencé par modéliser ce circuit en prenant le modèle de la diode à mobilité constante, développé ci-dessus, auquel on ajoute la capacité parallèle de cette dernière C_d .

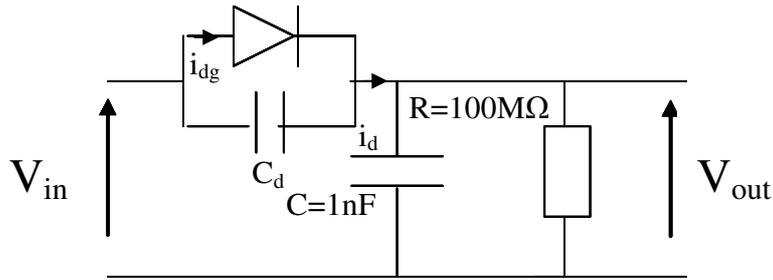


Figure 4-9 : Schéma simulée dans cette partie

L'équation régissant ce circuit est donc :

$$i_{dg}(V_{in}(t) - V_{out}(t)) + C_d \frac{d V_{out} - V_{in}}{dt} = C \frac{d V_{out}}{dt} + \frac{V_{out}}{R} \quad \text{Equation 4-9}$$

Cette dernière équation étant non linéaire, à cause du terme représentant le courant à travers la diode i_{dg} , nous n'avons pas trouvé de solution analytique. Nous avons alors résolu cette équation en la discrétisant temporellement, pour un signal V_{in} de 1V d'amplitude et une tension de seuil de la diode de 0.3V. Nous avons alors relevé la tension V_{out} , une fois que celle-ci est stabilisée et cela pour différentes fréquences du signal V_{in} (Figure 4-10). Dans cette simulation, nous remarquons alors que la valeur de V_{out} obtenue est indépendante de la fréquence du signal V_{in} .

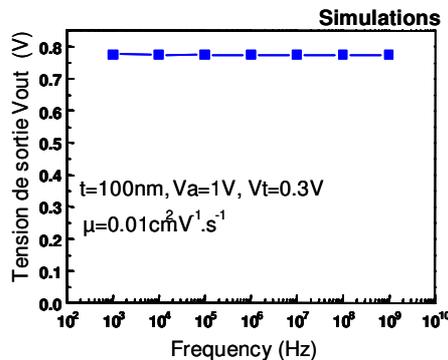


Figure 4-10 : tension de sortie simulée en utilisant l'Equation 4-9. Paramètre de la diode : $t=100\text{nm}$, $V_t=0.3\text{V}$, $\mu=0.01\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$, surface $S=10^{-3}\text{cm}^2$, $p_0=10^{12}\text{cm}^{-3}$, $p_c=6.9.10^{14}\text{cm}^{-3}$

Nous pouvons alors en déduire que la fréquence de coupure ne provient pas de la capacité parallèle de la diode contrairement à ce qui est écrit dans [Ai 2007]et[Ma 2004]. Le fait que la capacité parallèle n'impacte pas la fréquence de fonctionnement du circuit pouvait en fait être prévisible. En effet nous savons qu'à chaque instant la valeur du courant traversant la diode doit être égale à la valeur du courant traversant le circuit RC parallèle (Equation 4-9). Puis, en suivant le raisonnement de Steudel dans [Steudel 2005], et en intégrant sur une période T de V_{in} . Nous avons donc :

$$\int_t^{t+T} i_{dg} + \frac{\partial C_d \cdot (V_{in} - V_{out})}{\partial t} dt = \int_t^{t+T} C \frac{\partial V_{out}}{\partial t} + \frac{V_{out}}{R} dt \quad \text{Equation 4-10}$$

Soit :

$$[C_d \cdot (V_{in} - V_{out})]_t^{t+T} + \int_t^{t+T} i_{dg} dt = \int_t^{t+T} C \frac{\partial V_{out}}{\partial t} + \frac{V_{out}}{R} dt \quad \text{Equation 4-11}$$

Puis, lorsque la tension V_{out} est devenue constante (régime stationnaire du circuit redresseur), on aura :

$$C_d(V_{in}(t+T) - V_{out}(t+T)) = C_d(V_{in}(t) - V_{out}(t)) \quad \text{Equation 4-12}$$

Soit :

$$[C_d \cdot (V_{in} - V_{out})]_t^{t+T} = 0 \quad \text{Equation 4-13}$$

On trouvera alors que l'équation régissant la tension V_{out} ne dépend alors plus de la capacité de la diode (même si cette dernière varie en fonction de la tension), en effet l' Equation 4-9 devient :

$$V_{out} = R \cdot \frac{1}{T} \int_t^{t+T} i_{dg} dt \quad \text{Equation 4-14}$$

Ainsi, un simple modèle quasi-statique de la diode ne permet pas de reproduire la limitation en fréquence du circuit redresseur, malgré la présence d'éléments résistifs et capacitifs à différents endroits du circuit. Ce résultat remet en cause les analyses de [Ai 2007], [Ma 2004] et [Stuedel 2005] qui ont attribué à tort la coupure en fréquence du circuit redresseur à ces éléments.

Par contre la capacité parallèle de la diode aura un effet sur les oscillations temporelles de la tension de sortie V_{out} autour de sa valeur moyenne. [Stuedel 2005]

Afin de déterminer plus précisément la fréquence de coupure du circuit redresseur, nous avons été amenés à décrire la diode par un modèle numérique temporel.

4.3.2 Simulation du circuit redresseur avec le modèle numérique temporel

La réponse temporelle de la diode insérée dans le circuit a été obtenue en couplant les équations régissant le circuit électrique (loi des noeuds et des mailles) avec les équations régissant le comportement physique de la diode, telle que que nous les avons présentées au chapitre 2 :

- L'équation de continuité : $\frac{1}{e} \text{div}(\vec{j}_p) = -\frac{\partial p}{\partial t}$
- L'équation de dérive diffusion : $\frac{\vec{j}_p}{e} = \mu_p \cdot p \cdot \vec{E} - D_p \cdot \overrightarrow{\text{grad}}(p)$
- L'équation de Poisson : $\Delta V = \frac{-\rho}{\epsilon}$ où $\rho = e(p - p_0)$

Le circuit équivalent que nous allons simuler est présenté sur la Figure 4-11 ci-dessous:

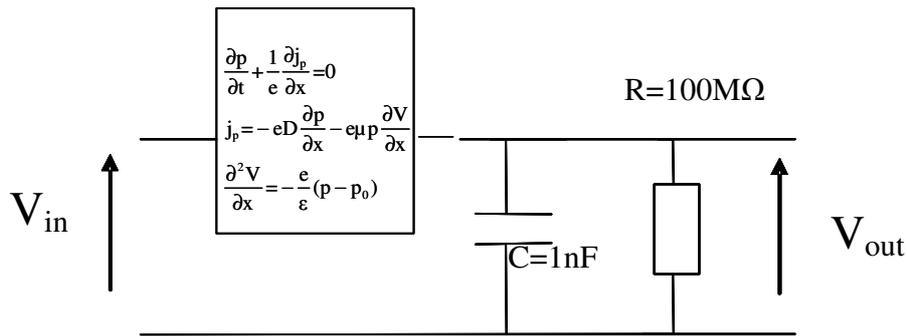


Figure 4-11 : schéma électrique simulé dans cette partie

La simulation du comportement temporel de ce circuit est réalisée de façon séquentielle:

- à chaque pas de temps, le courant sortant de la diode i_d est calculé à partir des équations physiques et en tenant compte des conditions aux limites (tension au borne de la diode $V_{out}-V_{in}$)
- puis V_{out} est obtenue à l'aide de la loi des nœuds :

$$i_d(t) = C \frac{dV_{out}}{dt} + \frac{V_{out}}{R}$$

Equation 4-15

Puis connaissant V_{out} , la tension aux bornes de la diode est de nouveau connue et réinjectée pour calculer de nouveau le courant sortant de la diode.

Nous remarquons alors que la tension V_{out} obtenue dépend bien de la fréquence du signal V_{in} (Figure 4-12) et diminue lorsque la fréquence augmente.

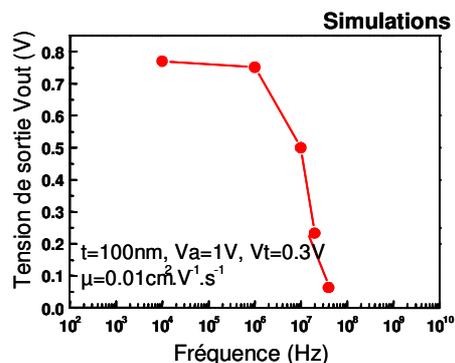


Figure 4-12: tension de sortie simulée. Paramètre de la diode : $t=100\text{nm}$, $V_t=0.3\text{V}$, $\mu=0.01\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$, surface $S=10^{-3}\text{cm}^2$, $p_0=10^{12}\text{cm}^{-3}$, $p_c=6.9.10^{14}\text{cm}^{-3}$

Nous avons alors émis l'hypothèse que la fréquence de coupure des diodes provient du temps de transport des charges dans le dispositif comme suggéré dans [Lilja 2009], ce que nous allons tenter de mieux comprendre par la suite. Pour cela, nous avons simulé la concentration de porteurs au sein de la couche semiconductrice lorsque le dispositif est soumis à une différence de potentiel sinusoïdale, et cela pour différentes fréquences. Nous remarquons alors, comme représenté sur la Figure 4-13-b, que la concentration de porteurs au milieu du dispositif parvient à s'établir sur sa valeur statique (courbe rouge) pour les faibles fréquences. En effet, pour les basses fréquences, la concentration de porteurs atteint ses

extremums statiques correspondant à la concentration en porteurs à chacun des contacts métal-semiconducteur. Puis lorsque la fréquence augmente, le profil de porteurs ne parvient plus à atteindre les valeurs statiques (courbe bleue) et finit par se stabiliser à une valeur médiane (celle à polarisation nulle, courbe verte) pour des fréquences suffisamment hautes.

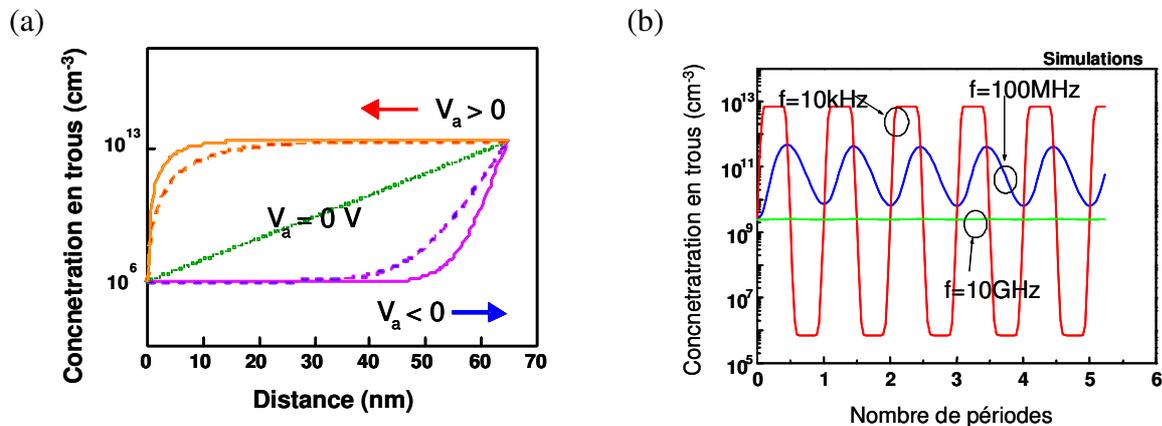


Figure 4-13 : Concentration dans le dispositif dans le cas statique (a) et concentration au centre du dispositif dans le cas dynamique (b) pour différentes fréquences de signal appliquées.
 Paramètres de la diode : $t=65\text{nm}$, $V_t=0.3\text{V}$, $\mu=0.01\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-2}$, surface $S=10^{-3}\text{cm}^2$, $p_0=10^{12}\text{cm}^{-3}$, $p_c=1.10^{13}\text{cm}^{-3}$

Ainsi, cette simulation permet de comprendre en quoi le temps de transport des charges dans le semiconducteur impacte la fréquence de coupure de la diode.

Mais cette approche de la simulation numérique de ce type de circuit redresseur réclame un temps de calcul très long, parfois de plus d'une semaine. En effet, afin d'obtenir la valeur V_{out} redressée, il est nécessaire de simuler le circuit pendant un temps lié à la constante RC et donc pendant plusieurs périodes de V_{in} . Lorsque la fréquence augmente, le nombre de période de V_{in} à simuler va donc aussi augmenter. Or chacune de ces périodes contient, dans nos simulations, trente pas de discrétisation. Si la fréquence augmente, le nombre de pas de discrétisations va donc aussi augmenter.

Nous avons alors cherché à remplacer le système d'équations utilisé pour la résolution numérique temporelle par un modèle simplifié du comportement temporel du courant de la diode. L'avantage d'une telle approche est double, permettant d'une part de réduire le temps de calcul, mais aussi d'aider à identifier les paramètres importants régissant la fréquence de coupure de la diode.

4.3.3 Modélisation de la réponse en fréquence avec un modèle temporel simplifié

Nous avons conclu à partir du paragraphe précédent que la fréquence de coupure du circuit est uniquement liée à la vitesse des porteurs dans la diode. A trop haute fréquence, ces porteurs n'arrivent pas à retrouver leur concentration d'équilibre, ce qui se traduit par une modification de la conductivité de la diode en fonction du temps. Nous allons donc modéliser la diode par une conductance dépendante du temps, avec en parallèle la capacité géométrique

de la diode. Cette dernière n'impactera pas la fréquence de coupure du circuit mais se traduira par une fluctuation de V_{out} autour de sa valeur moyenne au cours d'une période [Steudel 2005]. La conductance dépendra de la conductance statique de la diode (G_{d0}) afin que le modèle que nous allons utiliser soit valable aussi à basse fréquence. Nous utiliserons le modèle suivant pour la conductance G_d :

$$\frac{\partial G_d(V)}{\partial t} = \frac{G_d(V) - G_{d0}(V)}{\tau} \quad \text{Equation 4-16}$$

Cette équation signifie que la conductance de la diode sera égale à sa valeur statique au bout d'un temps caractéristique τ . Ce dernier sera déterminé dans la suite de ce chapitre.

Nous allons donc chercher à simuler le schéma électrique suivant :

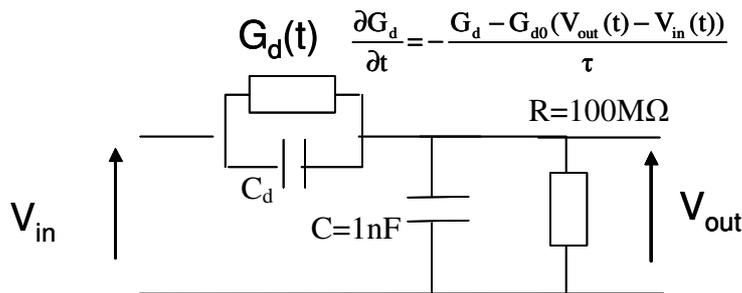


Figure 4-14 : Schéma électrique équivalent de la diode organique considérée dans la partie 4.3.3 (modèle temporel simplifié)

4.3.3.1 Méthodes de résolutions

En utilisant la loi des nœuds, nous trouvons donc à résoudre le système d'équations couplées suivant :

$$\begin{cases} (V_{in}(t) - V_{out}(t)) \cdot G_d(t) + C_d \frac{\partial(V_{in}(t) - V_{out}(t))}{\partial t} = C \frac{\partial V_{out}(t)}{\partial t} + \frac{V_{out}(t)}{R} \\ \frac{\partial G_d}{\partial t} = - \frac{G_d - G_{d0}}{\tau} \end{cases} \quad \text{Equation 4-17}$$

Avec $G_{d0} = \frac{I_d(V)}{V}$ où $I_d(V)$ représente la caractéristique I-V statique de la diode.

Le système précédent peut alors s'écrire :

$$\begin{cases} C \frac{\partial V_{out}(t)}{\partial t} + C_d \frac{\partial V_{out}(t)}{\partial t} = (V_{in}(t) - V_{out}(t)) \cdot G_d(t) + C_d \frac{\partial V_{in}(t)}{\partial t} - \frac{V_{out}(t)}{R} \\ \frac{\partial G_d}{\partial t} = - \frac{G_d - G_{d0}}{\tau} \end{cases} \quad \text{Equation 4-18}$$

Nous supposons alors que la discrétisation temporelle pour toute fonction U peut s'écrire :

$$\frac{\partial U}{\partial t} = \frac{U^{t+\Delta t} - U^t}{\Delta t} \quad \text{Equation 4-19}$$

Où Δt représente le temps entre l'instant t et l'instant $t + \Delta t$

Nous aurons donc en reprenant le système précédent et pour une tension V_{in} de la forme $V_{in} = A \sin(\omega t)$:

$$\begin{cases} (C+C_d)V_{out}^{t+\Delta t} = \Delta t \cdot \left((V_{in}^t - V_{out}^t) \cdot G_d^t + C_d \cdot A \cdot \omega \cdot \cos(\omega(t \cdot \Delta t)) - \frac{V_{out}^t}{R} \right) + (C+C_d)V_{out}^t \\ G_d^{t+\Delta t} = -\Delta t \frac{G_d^t - G_{d0}(V_{in}(t+\Delta t) - V_{out}^{t+\Delta t})}{\tau} + G_d^t \end{cases}$$

Equation 4-20

Nous supposons alors qu'à l'instant initiale, la tension V_{out} est nulle et que la conductance de la diode est égale à la dérivée en zéro de sa caractéristique I-V. Nous commencerons donc à calculer la tension V_{out} qu'il y aura au premier instant ($t=1$). Puis connaissant cette valeur, nous pourrions alors calculer la valeur de la conductance de la diode à l'instant d'après ($t=2$), enfin nous réitérerons cette procédure pendant tout le temps où l'on souhaite simuler la tension de sortie du circuit rectifiant.

Afin de simuler ce circuit nous avons considéré un pas de discrétisation Δt égale à un trentième de la valeur de la période du signal V_{in} .

4.3.3.2 Recherche du temps caractéristique τ

Afin d'obtenir une estimation de la valeur du temps caractéristique des diodes organiques, nous allons résoudre temporellement l'équation de continuité en négligeant la diffusion, en considérant un champ électrique constant dans la diode et en considérant un signal crête à ses bornes. A l'instant initial, nous supposons que la diode est à l'équilibre. L'équation que nous allons résoudre s'écrit alors :

$$\frac{\partial p}{\partial x} \mu E = -\frac{\partial p}{\partial t} \quad \text{Equation 4-21}$$

La transformée de Laplace s'écrit alors :

$$sP - p(x,0) + \mu E \frac{\partial P}{\partial x} = 0 \quad \text{Equation 4-22}$$

Avec s la variable de Laplace et $P(x,s)$ la transformée de Laplace de $p(x,t)$.

Comme la diode est supposée à l'équilibre à l'instant initial, on a alors :

$$p(x,0) = p_c \cdot \exp\left(-\frac{e(\Delta\Phi_2 - \Delta\Phi_1)}{kTL} x\right) \quad \text{Equation 4-23}$$

On a alors :

$$P = A \exp\left(-\frac{s \cdot x}{\mu E}\right) + g(x) \quad \text{Equation 4-24}$$

Avec A une constante de x et $g(x)$ une solution particulière de l'Equation 4-22.

On trouve une solution particulière g de la forme :

$$g(x) = \frac{p_c}{s - \mu E \frac{e(\Delta\Phi_2 - \Delta\Phi_1)}{kTL}} \exp\left(-\frac{e(\Delta\Phi_2 - \Delta\Phi_1)}{kTL} x\right) \quad \text{Equation 4-25}$$

P s'écrit alors :

$$P=A \exp\left(-\frac{s \cdot x}{\mu E}\right)+\frac{P_c}{s-\mu E} \frac{e^{(\Delta \Phi_2-\Delta \Phi_1)}}{k T L} \exp\left(-\frac{e V_T}{k T L} x\right) \quad \text{Equation 4-26}$$

D'autre part, on sait :

$$P(s, 0)=A+\frac{P_c}{s-\mu E} \frac{e^{(\Delta \Phi_2-\Delta \Phi_1)}}{k T L}=\int_0^{\infty} e^{-s t} p(t, 0) d t=\int_0^{\infty} e^{-s t} p_c d t=\frac{P_c}{s} \quad \text{Equation 4-27}$$

On trouve alors d'après Equation 4-25:

$$A=p_c \left(\frac{1}{s}-\frac{1}{s-\mu E} \frac{e^{(\Delta \Phi_2-\Delta \Phi_1)}}{k T L} \right) \quad \text{Equation 4-28}$$

On trouve alors pour P :

$$P=p_c \left(\frac{1}{s}-\frac{1}{s-\mu E} \frac{e^{(\Delta \Phi_2-\Delta \Phi_1)}}{k T L} \right) \exp\left(-\frac{s \cdot x}{\mu E}\right)+\frac{P_c}{s-\mu E} \frac{e^{(\Delta \Phi_2-\Delta \Phi_1)}}{k T L} \exp\left(-\frac{e(\Delta \Phi_2-\Delta \Phi_1)}{k T L} x\right) \quad \text{Equation 4-29}$$

Afin de calculer la transformée de Laplace inverse de P, nous avons utilisé les tables usuelles :

$$\frac{\exp(-\tau s)}{s} \rightarrow (t > \tau)$$

$$\frac{1}{p+a} \rightarrow \exp(-at). (t > 0)$$

$$\frac{\exp(-\tau s)}{(s+a)^{n+1}} \rightarrow \frac{(t-\tau)^n}{n!} \exp(-a(t-\tau)). (t > \tau)$$

Nous trouvons alors :

$$p(x, t)=p_c \exp\left(\frac{e(\Delta \Phi_2-\Delta \Phi_1)}{k T L}(L-\mu E t)\right) \cdot \left[\left[t-\frac{x}{\mu E} < 0 \right] + p_c \cdot \left[\left[t-\frac{x}{\mu E} > 0 \right] \right] \quad \text{Equation 4-30}$$

Où t représente le temps et L la distance entre les deux contacts métalliques.

Connaissant la distribution de trous en fonction du temps, nous pouvons alors calculer la

conductance de la diode, cette dernière sera égale à : $G_d = \int_0^L \frac{1}{e p \mu} dx$

Après calcul on obtient :

$$G_d = \frac{e\mu p_c}{\mu E t + \frac{kTL \left(\exp\left(\frac{e(\Delta\Phi_2 - \Delta\Phi_1)}{kTL} (L - \mu E t)\right) - 1 \right)}{e(\Delta\Phi_2 - \Delta\Phi_1)} \cdot \left(t < \frac{L}{\mu E} \right) + L \cdot \left(t > \frac{L}{\mu E} \right)$$

Equation 4-31

Nous remarquons alors que l'expression de la conductance G_d aura une expression différente selon que le temps écoulé t soit inférieur ou supérieur à $\frac{L}{\mu E}$. Nous considérerons alors qu'il

s'agit du temps caractéristique. On aura alors : $\tau = \frac{L}{\mu E}$.

Le champ électrique dans la diode est en fait égal au champ appliqué moins le champ existant à l'équilibre : $E = \frac{V_a - V_T}{L}$, où V_a représente le potentiel appliqué aux bornes de la diode. Ce temps caractéristique obtenu est égal au temps de vol des porteurs dans la diode.

Afin de valider l'approche simplifiée du calcul de la conductance, nous avons comparé les valeurs de conductances obtenues en fonction du temps en utilisant l'approche analytique décrite ci-dessus et l'approche numérique complète. Pour rappel, l'approche numérique repose sur la résolution de l'équation de continuité couplée à l'équation de Poisson, dans le cas où un signal créneau d'amplitude V_a est appliqué aux bornes de la diode. Dans les 2 cas, la résolution temporelle a été effectuée en partant d'un système initialement ($t=0$) à l'équilibre, avec une tension nulle appliquée à ses bornes. A titre d'exemple, ces deux approches ont été comparées pour des diodes présentant des tension de seuil V_T de 0.1 V et 0.3 V.

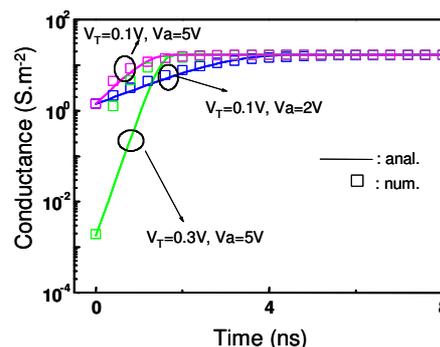


Figure 4-15 : Comparaison entre l'approche numérique et l'approche analytique sur le calcul de la conductance en fonction du temps. $P_c=10^{13}\text{cm}^{-3}$, $\mu=10^{-2}\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$, $L=100\text{nm}$

Nous remarquons alors que plus la différence de travaux de sorties entre le métal injecteur et le métal rectifiant est faible (et donc plus la tension de seuil est faible), plus la solution analytique est proche de la solution numérique. Cela est dû au fait que plus la tension de seuil de la diode est faible plus la diffusion est négligeable.

4.3.4 Validation du modèle temporel simplifié de la diode

Dans cette partie nous allons chercher à valider le modèle temporel simplifié de la diode. Pour cela nous allons calculer les tensions de sortie du montage redresseur avec l'approche simplifiée (modèle basé sur une dépendance temporelle de la conductance) et l'approche numérique complète (modèle basé sur la résolution du système d'équations), en faisant varier les paramètres de la diode ainsi que la fréquence du signal V_{in} . Les valeurs de V_{out} obtenues par les 2 approches sont reportées sur la Figure 4-16.

A ce stade, nous devons apporter quelques précisions sur la méthode suivie. Précédemment, afin de calculer la constante de temps τ , nous avons simulé la réponse à un créneau de tension pour des soucis de simplification de calcul. En réalité, pour les montage redresseurs utilisés en RFID, la tension appliquée aux bornes de la diode varie bien sûr de façon sinusoïdale avec le temps. Nous avons donc introduit un paramètre empirique dans l'expression du temps caractéristique τ calculé précédemment, afin de tenir compte de cette modification. Ce paramètre empirique, de valeur 0.82, permet d'obtenir les mêmes fréquences de coupures avec les 2 approches (simplifiée et numérique), et ce quelque soit les conditions de tension, fréquence ou paramètres physique des diodes. Nous utiliserons donc la formule suivante pour le temps caractéristique :

$$\tau = 0.82 \frac{L^2}{\mu(V_a - V_T)} \quad \text{Equation 4-32}$$

Où V_a représente l'amplitude du signal V_{in} , V_T la tension de seuil de la diode, μ la mobilité des trous et t l'épaisseur de la couche semiconductrice. La conductance statique G_{D0} de la diode pour chaque point de tension appliquée a été obtenu en divisant le courant statique I par le potentiel appliqué V (voir chapitre précédent, Equation 3-12).

Les simulations suivantes ont été réalisées avec les hypothèses d'un semiconducteur sans pièges et avec une mobilité des porteurs constante dans le cas unipolaire. Sur la Figure 4-16 (a), nous avons fait varier le paramètre mobilité ($10^{-2} \text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et $10^{-6} \text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), sur la partie (b) le comportement fréquentiel pour deux épaisseurs de diode a été simulé (100nm et 200nm), sur la figure (c), l'amplitude du signal a été changé (1V et 5V). Enfin sur la Figure 4-16 (d), nous avons fait varier la tension de seuil de la diode en changeant le travail de sortie de l'électrode rectifiante ($V_T=0.1\text{V}$ et $V_T=0.3\text{V}$)

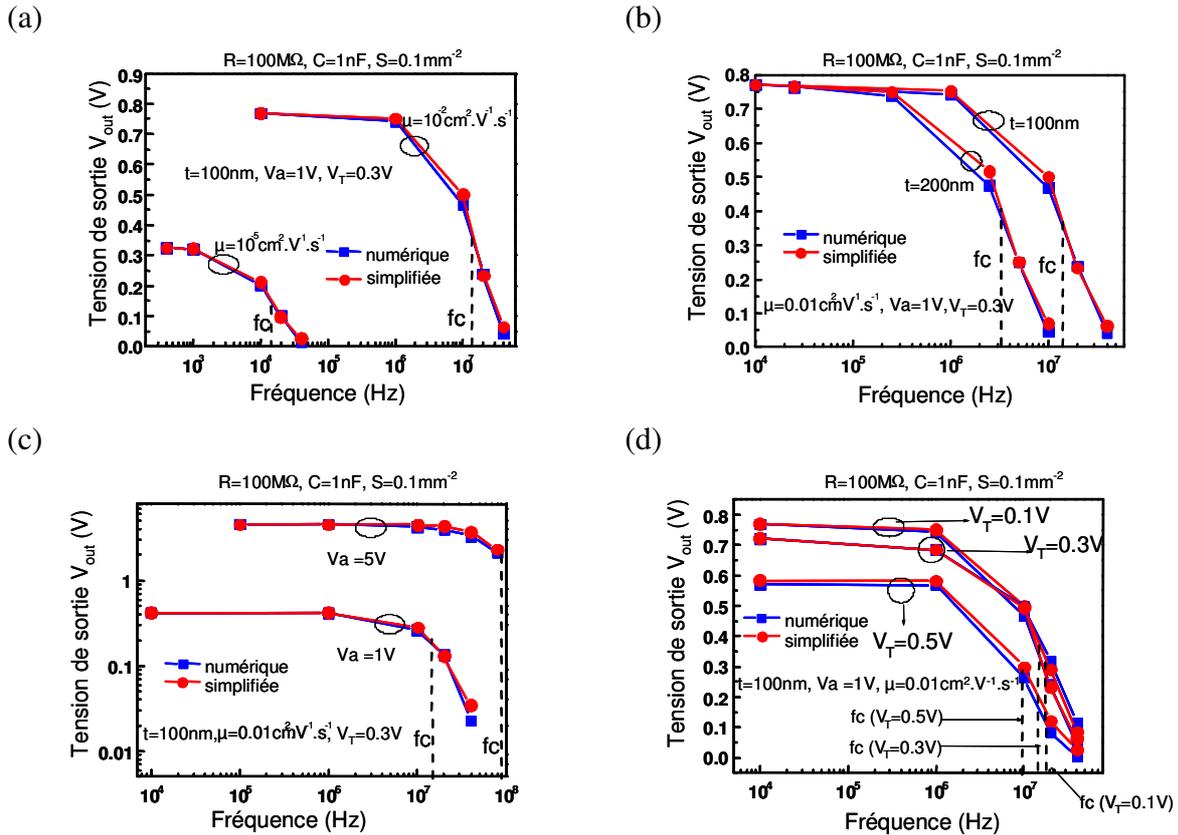


Figure 4-16 : Comparaison entre l'approche numérique et l'approche analytique (voir texte) dans tous les cas nous avons utilisé une concentration de trous au niveau du contact injecteur $p_c=3.3.10^{14} \text{ cm}^{-3}$

Les résultats obtenus par les 2 approches sont représentés sur la Figure 4-16, les fréquences de coupures (f_c) étant matérialisées par un trait vertical pointillé. La fréquence de coupure a été définie comme étant la fréquence à laquelle la tension V_{out} chute à la moitié de la valeur obtenue à basses fréquences. Nous trouvons alors, à partir des simulations, que $f_c \approx \frac{1}{6\tau}$, cette formule a été validée à l'aide des simulations numériques sur les graphiques de la Figure 4-16.

Nous pouvons remarquer sur cette même figure que nous obtenons un très bon accord entre l'approche où la diode est représentée par une équation simplifiée et l'approche numérique où l'équation de continuité et l'équation de Poisson sont résolues de manière auto consistante, ce qui valide alors cette approche. Nous allons alors chercher à modéliser et analyser les caractéristiques dynamiques obtenues expérimentalement et représentées sur la Figure 4-8.

4.3.5 Modélisation et analyse des caractéristiques expérimentales

Dans cette partie, la modélisation dynamiques des diodes a été réalisées à partir du modèle simplifié présenté ci-dessus. Les paramètres nécessaires à cette modélisation sont:

- la conductance statique G_{D0} extraite à partir des caractéristiques en courant I-V expérimentales par la relation suivante: $G_{D0}=I/V$. Afin de mieux représenter les

caractéristiques dynamiques du circuit redresseur, la caractéristique I-V des diodes a été interpolée par des splines cubiques permettant alors une représentation parfaite de la conductance statique G_{D0} .

- la tension de seuil telle qu'elle a été extraite au début de ce chapitre (voir Figure 4-2)
- le temps caractéristique tel que défini précédemment (voir Equation 4-32), dépendant de l'épaisseur de la couche semiconductrice de la diode (mesurée), de la tension de seuil et de la mobilité μ qui reste le seul paramètre inconnu.

En extrayant les fréquences de coupure sur les caractérisations temporelles, nous avons alors obtenu pour le dispositif d'épaisseur 430 nm, une mobilité de $1.5 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et pour les deux autres dispositifs de 70 nm et 260 nm, une mobilité de $1 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

La comparaison entre les résultats expérimentaux et la modélisation simplifiée est représentée dans la Figure 4-17 ci-dessous.

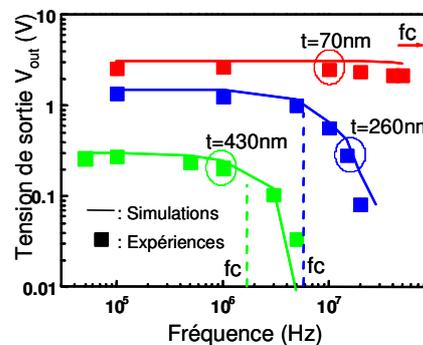


Figure 4-17 : Comparaison entre le comportement fréquentiel du circuit redresseur simulé en utilisant l'approche simplifiée et les caractérisations expérimentales. ($\mu(430\text{nm})=1.5 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $\mu(260\text{nm})=10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $\mu(70\text{nm})=10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $V_a=6\text{V}$)

Nous avons obtenu un très bon accord entre le modèle et les caractéristiques expérimentales du circuit redresseur pour la tension de sortie V_{out} en fonction de la fréquence du signal d'entrée. Il faut noter nous n'avons pas pu atteindre la fréquence de coupure du dispositif le plus mince, car le générateur basses fréquences utilisé ne monte que jusqu'à 50MHz. De plus, le fait que les mobilités extraites sur les trois dispositifs sont très proches, à la vue de l'incertitude sur l'extraction de la tension de seuil, est un argument à porter au crédit de l'approche utilisée.

4.4 Discussion

Les résultats précédents, validés expérimentalement, suggèrent plusieurs pistes afin d'optimiser les diodes pour la rectification du signal. Tout d'abord, ils suggèrent que même un matériau à faible mobilité (même jusqu'à $10^{-3} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$) peut permettre d'obtenir un signal rectifié à 13.56 MHz. En effet, la faible mobilité des porteurs peut être compensée en diminuant l'épaisseur de la couche semiconductrice, comme le montre la Figure 4-18, où nous

avons reporté quelle serait la fréquence de coupure en fonction de l'épaisseur de la diode, pour différentes valeurs de mobilité (lignes bleues).

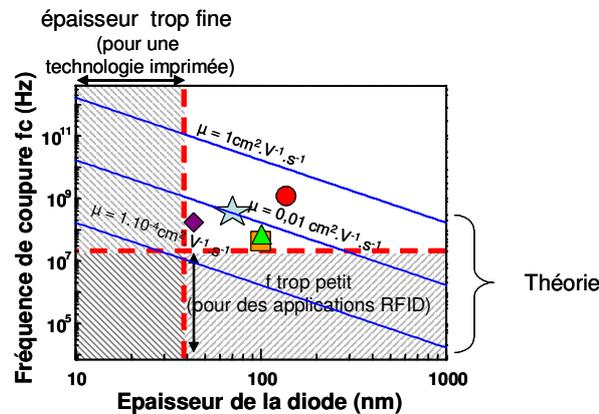


Figure 4-18 : Fréquence de coupure en fonction de l'épaisseur de la diode pour différentes mobilités ($V_a = 10V$, $V_T = 3V$)

De plus, ce modèle nous renseigne aussi sur le fait qu'un compromis doit être trouvé sur la tension de seuil de la diode. En effet, une tension de seuil trop grande a pour effet de pénaliser la diode sur son comportement en fréquence, comme on le voit sur la Figure 4-19. D'autre part, une tension de seuil trop faible aura pour effet de diminuer le rapport courant direct/courant inverse et dégraderait donc l'efficacité de la rectification du signal (Figure 4-20). Selon ce modèle, la tension de seuil idéale pour une diode sans piège se trouverait ainsi aux alentours de 0.2V, c'est-à-dire pour un ratio courant direct / courant inverse de la diode compris entre 100 et 1000.

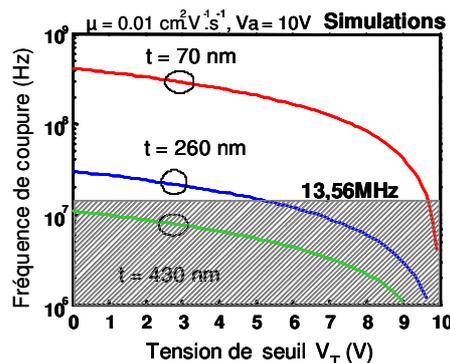


Figure 4-19 : Fréquence de coupure en fonction de la tension de seuil de la diode, pour différentes épaisseurs t . La partie grisée représente un domaine de fonctionnement inadapté pour les applications du type RFID.

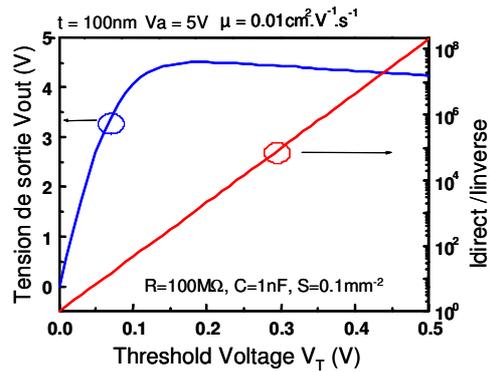


Figure 4-20 : Simulation de la tension de sortie V_{out} à basse fréquence (10kHz), en fonction de la tension de seuil de la diode. Paramètre de la diode : surface $S=0.1\text{mm}^2$, épaisseur $t=100\text{nm}$, $\mu =0.01\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$

4.5 Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, nous avons cherché à comprendre le fonctionnement temporel des circuits rectifiant conçus avec des diodes organiques. Nous nous sommes aperçus que la fréquence de coupure d'un tel circuit provenait alors simplement du temps de vol des porteurs dans la diode. Nous avons alors cherché à modéliser et comprendre le comportement temporel de ce dispositif. Pour cela, nous avons développé un code temporel résolvant les équations de dérive-diffusion ainsi que l'équation de Poisson. Ce modèle donna alors de bons résultats quand au comportement fréquentiel des circuits redresseurs.

Cependant, ce modèle numérique complet se révèle trop lent et ne permet pas d'avoir une compréhension approfondie du comportement de la diode. Ainsi, afin de connaître les paramètres de la diode ayant un impact sur son comportement temporel, nous avons cherché à construire un modèle empirique de ce composant. Ce modèle a ensuite été comparé aux simulations numériques avec succès. Cela nous a alors permis alors d'obtenir une formule de la fréquence de coupure du circuit dépendant des paramètres physiques de la diode.

Dans cette formule apparaît alors un unique paramètre inconnu : la mobilité. Nous pouvons donc extraire ce paramètre à l'aide de la caractérisation fréquentielle d'un circuit redresseur. Les valeurs de mobilités trouvées pour les dispositifs caractérisés étant très proches valident cette approche. Ceci constitue alors une méthode d'extraction de la mobilité. Il pourrait alors être intéressant de comparer ces valeurs de mobilités par des mesures du type temps de vol, afin de confirmer par une approche indépendante (certes plus complexe) notre méthode d'extraction de la mobilité assez simple à mettre en oeuvre.

Bibliographie

- [Ai 2007] Y. Ai, S. Gowrisanker, H. Jia, I. Trachtenberg, E. Vogel, R. M. Wallace, B. E. Gnade, R. Barnett, H. Stiegler and H. Edwards, "14 MHz organic diodes fabricated using photolithographic processes", *Applied Physics Letters*, vol. 90, pp. 262105 (2007)
- [Altazin 2009] S. Altazin, R. Clerc, R. Gwoziecki, D. Boudinet, J. M. Verilhac, R. Coppard, G. Ghibaudo, G. Pananakakis and C. Serbutoviez, "Vertical Transport in Spin Coated Ultra Thin Polycrystalline Pentacene Organic Layers", *IEEE International Electron Device Meeting 2009*, pp. 387. (2009)
- [Böhm 2006] M. Böhm, A. Ullmann, D. Zipperer, A. Knobloch, W. H. Glauert and W. Fix, "Printable Electronics for Polymer RFID Applications", *2006 IEEE International Solid-State Circuits Conference*, pp. 1034.
- [Cantatore 2007] E. Cantatore, T. C. T. Geuns, G. H. Gelinck, E. van Veenendaal, A. F. A. Gruijthuisjen, L. Schrijnemakers, S. Drews and D. M. de Leeuw, "A 13.56-MHz RFID System based on Organic Transponders", *IEEE Journal of Solid-State Circuits*, vol. 42, pp. 84 (2007)
- [Heremans 2009] P. Heremans, J. Genoe, S. Steudel, K. Myny, S. Smout, P. Vicca, C. Grillberger, O. R. Hild, F. Furthner, B. Van der Putten, A. K. Tripathi and G. H. Gelinck, "Thin-film transistors and circuits on plastic foil", *IEEE IEDM 2009 Tech. Dig.* pp. 371
- [Lilija 2009] K. E. Lilija, T. G. Bäcklund, D. Lupo, T. Hassinen, T. Joutsenoja, "Gravure printed organic rectifying diodes operating at high frequencies", *Organic Electronics*, vol. 10, pp. 1011 (2009)
- [Ma 2004] L. Ma, J. Ouyang and Y. Yang, "High-speed and high-current density in C60 diodes", *Applied Physics Letters*, vol. 84, pp. 4786 (2004).
- [Meyer 2001] F-J. Meyer zu Heringdorf, M. C. Reuters and R. M. Tromp, "Growth dynamics of pentacene thin films", *Nature* vol. 412, pp. 517 (2001)
- [Pal 2008] B. N. Pal, J. Sun, B. Jun Jung, E. Choi, A. G. Andreou, and H. E. Katz, "Pentacene-Zinc Oxide Vertical Diode with Compatible Grains and 15-MHz Rectification", *Advanced Materials*, vol. 20, pp. 1023 (2008).
- [Steudel 2005] S. Steudel, K. myny, V. Arkhipov, C. Deibel, S. D. Vusser, J. Genoe and P. Heremans, "50MHz rectifier based on an organic diode", *Nature Materials*, vol. 4, p.597 (2005)
- [Verilhac 2009] J. M. Verilhac, M. Benwadih, S. Altazin, S. Jacob, R. Gwoziecki, R. Coppard and C. Serbutoviez, "Effects of amorphous semiconductor thickness on top gate staggered organic field-effect transistors", *Applied Physics Letters*, vol. 94, pp. 143301 (2009)
- [Wang 2010] H. Wang, Z. Ji, L. Shang, X. Liu, Y. Peng and M. Liu, "Interface Effect on the Performance of Rectifier Based on Organic Diode", *IEEE Electron Device Letters*, vol. 31, pp. 506 (2010)
- [Zhang 2008] J. Zhang, J. P. Rabe, N. Koch, "Grain-Boundary evolution in a pentacene monolayer", *Advanced Materials*, vol. 20, pp. 3254 (2008)
- [Zou 2009] Y. Zou, D. Gendron, R. Badrou-Aich, A. Najari, Y. Tao and M. Leclerc, "A High-Mobility Low Bandgap Poly(2,7-carbazole) Derivative for Photovoltaic Applications", *Macromolecules*, vol. 42, p. 2891 (2009)

Chapitre 5 : Modélisation de la photodiode organique.

5.1 Introduction

Dans le chapitre précédent, nous nous sommes intéressés au fonctionnement temporel de la diode organique pour des applications en rectification de signal. Il faut noter que les diodes organiques sont également utilisées pour d'autres applications, notamment les photodiodes. En effet, ce dispositif peut être utilisé pour fabriquer des panneaux solaires photovoltaïques en utilisant un procédé de fabrication bas coût et permettant des dépôts sur des substrats flexibles de grandes dimensions [Yang 2009], [Talapin 2010], [Eumans 2003]. De la même manière, on observe un intérêt croissant pour les applications utilisant des photodiodes organiques dans les matrices photo-sensibles, réalisant ainsi la fonction d'imageurs [Talapin 2010][Eumans 2003].

La physique et la modélisation de ces dispositifs photo-sensibles ont été beaucoup étudiées dans la littérature [Namkoong 2010], [Barker 2003], [Koster 2005], [Sievers 2006], [Häuserman 2009], [Brenner 2010]. La plupart de ces travaux reposent généralement sur une résolution numérique du couplage entre l'équation de transport dérive-diffusion et l'équation de Poisson, en prenant en compte les phénomènes de photogénération de paires électrons-trous dans le dispositif et la propagation de la lumière. Les quelques modèles analytiques présentés dans la littérature [Schilinsky 2004], [Kumar 2009] sont pour la plupart empiriques et sont généralement basés sur une analogie avec la jonction PN, ce qui reste discutable pour ce type de matériaux. On peut aussi trouver quelques modèles analytiques se basant sur une analyse plus juste des phénomènes physiques mis en jeu [Marsh 2008], qui permettent ainsi de modéliser le courant traversant la photodiode sous illumination. Cependant, dans ce travail, les mécanismes de dérive et de diffusion n'ont pas été considérés, rendant alors impossible la modélisation du courant d'obscurité ainsi que le courant sous illumination autour de la tension de circuit ouvert (V_{oc}). Le but de ce chapitre est de présenter un modèle analytique basé sur les équations physiques des phénomènes mis en jeu, incluant dans une même approche le courant d'obscurité de la diode et le courant sous illumination mais aussi de simuler l'influence des différents paramètres sur le fonctionnement de la diode.

Dans la première partie de ce chapitre, nous présenterons les principes de fonctionnement des photodiodes organiques, puis dans une deuxième partie nous nous intéresserons à la modélisation de ce dispositif. Enfin dans la troisième et dernière partie, nous présenterons les résultats de simulations de ces diodes et plus particulièrement lors de leur utilisation en tant que dispositif récupérant de l'énergie.

5.2 Principe de fonctionnement

5.2.1 Présentation du dispositif

Les photodiodes organiques que nous avons étudiées sont généralement composées d'un empilement de différents matériaux comme représenté sur la Figure 5-1. Dans l'ordre, nous trouvons une électrode semi-transparente généralement conçue à base d'ITO (Indium Tin Oxyde) et de PEDOT:PSS (poly(3,4-ethylenedioxythiophene) poly(styrenesulfonate)) permettant le passage de la lumière, d'une couche active qui est constituée d'un mélange de semiconducteur accepteur d'électrons et d'un semiconducteur donneur d'électrons, ainsi que d'une électrode permettant d'injecter des électrons dans la couche active (par exemple du Calcium ou de l'Aluminium déposé par évaporation [Kumar 2009]). La particularité de ces diodes est que leur couche active est constituée d'un mélange de 2 types de semiconducteurs organiques, formant des hétéro-jonctions aux interfaces entre ces 2 matériaux et dispersées largement dans tout le volume de la couche. Pour cette raison, ces structures sont connues sous le nom de cellules solaires à hétéro-jonction volumique, en anglais *Bulk Hetero-Junction* d'où l'acronyme BHJ souvent rencontré.

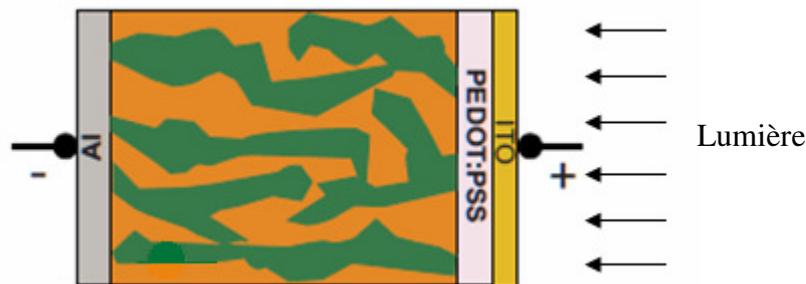


Figure 5-1 : Vue en coupe schématique d'une photodiode organique à hétérojonction volumique (BHJ)

La lumière absorbée dans la couche active donne naissance à une paire excitonique. D'après les théories actuelles du fonctionnement des photodiodes, cet exciton va alors diffuser jusqu'à l'hétérojonction constituée de l'interface entre les deux matériaux semiconducteurs, où il va alors se dissocier en une paire électron-trou plus faiblement liée (liaison de type électrostatique) [Koster 2005], [Häusermann 2009]. Cette paire électron-trou (parfois appelée paire polaronique [Barker 2003]) pourra alors se dissocier facilement en deux porteurs libres selon la théorie d'Onsager-Braun. [Onsager 1934], [Onsager 1938], [Braun 1984]

Afin que la lumière absorbée donne naissance à un maximum de paires électron-trou, il est nécessaire que le mélange entre le matériau donneur et le matériau accepteur soit le plus dense possible, ceci afin que tout exciton nouvellement créé soit toujours proche d'une hétérojonction et puisse l'atteindre avant d'avoir le temps de se recombiner.

5.2.2 La Théorie de Onsager Braun

Bien que cette théorie ait été tout d'abord introduite pour modéliser la dissociation des ions dans les solutions électrolytiques, elle est aujourd'hui largement utilisée pour modéliser la dissociation des paires électrons-trous dans les semiconducteurs organiques [Koster 2005], [Häusermann 2009], [Marsh 2008]. Un schéma de principe de ce mécanisme est illustré sur la Figure 5-2.

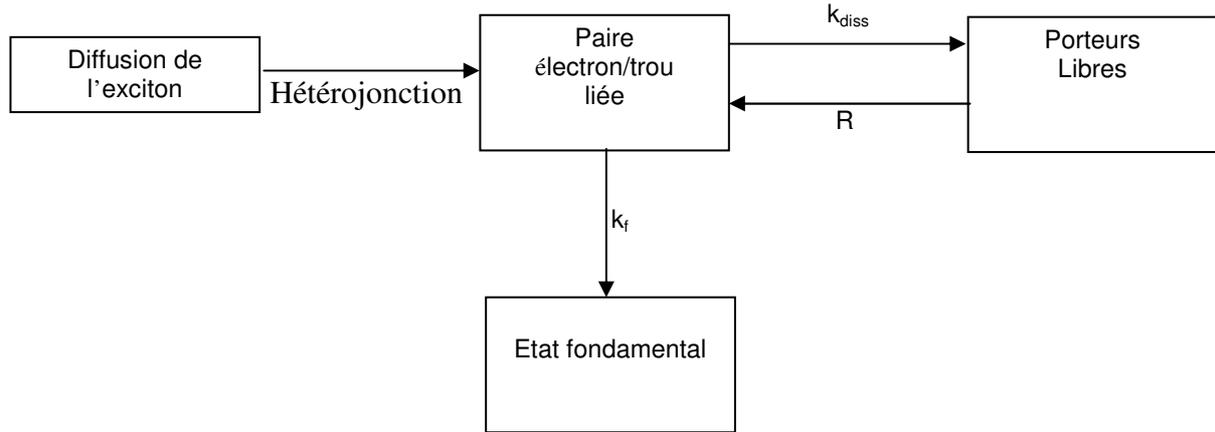


Figure 5-2 : Mécanisme de dissociation d'un exciton selon la théorie de Onsager-Braun

Dans cette théorie, un exciton diffusant jusqu'à une hétérojonction se dissociera en une paire électron-trou qui sera encore liée électrostatiquement, et que l'on appelle une paire polaronique [Barker 2003]. Cette paire pourra alors soit se dissocier en une paire de charges libres (électron et trou) avec une constante de temps dépendante du champ électrique k_{diss} , soit retomber dans son état fondamental avec une constante de temps k_f . Enfin, un électron libre et un trou libre peuvent se recombiner en une paire électron-trou lié électrostatiquement par le mécanisme de recombinaison de Langevin [Langevin 1903]. On aura :

$$k_{diss} = \frac{3e^{\frac{\mu_p + \mu_n}{2}}}{4\pi\epsilon a^3} \exp\left(\frac{-E_b}{k_b T}\right) \frac{J_1\left(2\sqrt{-2b}\right)}{\sqrt{-2b}}$$

$$= \frac{3e^{\frac{\mu_p + \mu_n}{2}}}{4\pi\epsilon a^3} \exp\left(\frac{-E_b}{k_b T}\right) \left(1 + b + \frac{b^2}{3} + \dots\right)$$

Equation 5-1

Avec : $b = \frac{e^3 E}{8\pi\epsilon k_b^2 T^2}$ où E représente la norme du champ électrique, a la distance entre

l'électron et le trou dans la paire électrostatiquement liée, E_b l'énergie de liaison de la paire et J_1 la fonction de Bessel de premier ordre. Nous remarquons que le taux de dissociation k_{diss} augmente avec le champ électrique E , intervenant dans l'expression de b . De même, une augmentation de la température aura pour effet d'augmenter la valeur de k_{diss} .

Le taux de recombinaison de Langevin s'exprime quand à lui de la manière suivante :

$$R_L = e \frac{\mu_p + \mu_n}{2\epsilon} (np - n_i^2)$$

Equation 5-2

5.3 La modélisation de la photodiode

5.3.1 L'approximation méta matériau

Afin de modéliser ce dispositif, nous avons utilisé une hypothèse supplémentaire, couramment utilisée pour modéliser les photodiodes organiques de type BHJ. Nous avons fait l'approximation que nous appellerons de "méta-matériau". Cette approximation est largement utilisée dans la littérature [Koster 2005], [Häusermann 2009], [Marsh 2008]. Cela revient à considérer un matériau unique virtuel à la place du mélange de matériaux donneur et accepteur. Les caractéristiques de ce méta-matériau seront les suivantes : sa HOMO sera celle du matériau de type P (polymère de type PPV) et sa LUMO celle du matériau de type N (fullerène de type PCBM). De même la mobilité des électrons (resp. trous) sera la mobilité des électrons (resp. trous) du matériau donneur (resp. accepteur).

Cette hypothèse revient à considérer une couche active où les deux matériaux sont très bien interpénétrés : la distance entre tous les points du mélange et une interface donneur/accepteur sera donc considérée comme inférieure à la longueur de diffusion des excitons. Dans cette hypothèse la qualité d'interpénétration du mélange ne pourra donc pas être investiguée car supposée parfaite.

5.3.2 Equations à résoudre

Afin de modéliser la caractéristique I-V des photodiodes, les équations à résoudre sont les équations standards de continuité et de Poisson présentées au chapitre 2, auxquelles il faut rajouter l'équation de conservation des paires polaroniques, dont la concentration est notée X :

$$\frac{1}{e} \operatorname{div}(\vec{j}_p) = -\frac{\partial p}{\partial t} + k_{\text{diss}} \cdot X - R_L - R_{\text{SRH}} \quad \text{Equation 5-3}$$

$$-\frac{1}{e} \operatorname{div}(\vec{j}_n) = -\frac{\partial n}{\partial t} + k_{\text{diss}} \cdot X - R_L - R_{\text{SRH}} \quad \text{Equation 5-4}$$

$$\frac{dX}{dt} = G - k_f \cdot X - k_{\text{diss}} \cdot X + R_L \quad \text{Equation 5-5}$$

où G représente le nombre de paires excitoniques se dissociant en une paire polaronique par unité de temps et de volume.

Dans le cadre de cette thèse nous ne nous sommes intéressés uniquement au comportement statique de la photodiode. Nous avons alors considéré que les dérivées temporelles étaient nulles. Ces équations deviennent alors :

$$\Delta V = -\frac{e}{\epsilon} (p - n + N_d - N_a - N_{\text{ta}} \cdot f_{\text{ta}} + N_{\text{td}} \cdot (1 - f_{\text{td}})) \quad \text{Equation 5-6}$$

$$\frac{1}{e} \operatorname{div}(\vec{j}_p) = k_{\text{diss}} \cdot X - R_L - R_{\text{SRH}} \quad \text{Equation 5-7}$$

$$-\frac{1}{e} \operatorname{div}(\vec{j}_n) = k_{\text{diss}} \cdot X - R_L - R_{\text{SRH}} \quad \text{Equation 5-8}$$

$$0 = G - k_f \cdot X - k_{\text{diss}} \cdot X + R_L \quad \text{Equation 5-9}$$

Avec :

$$\frac{\vec{j}_n}{-e} = -\mu_n \cdot n \cdot \vec{E} - D_n \cdot \overrightarrow{\operatorname{grad}}(n) \quad \text{Equation 5-10}$$

Et

$$\frac{\vec{j}_p}{e} = \mu_p \cdot p \cdot \vec{E} - D_p \cdot \overrightarrow{\operatorname{grad}}(p) \quad \text{Equation 5-11}$$

En suivant le raisonnement de Koster et al. [Koster 2005], nous obtenons donc en résolvant l'Equation 5-9 :

$$X = \frac{G + R_{\text{Langevin}}}{k_{\text{diss}} + k_f} \quad \text{Equation 5-12}$$

Les équations de continuités deviennent alors :

$$\frac{1}{e} \operatorname{div}(\vec{j}_p) = PG - (1 - P)R_L - R_{\text{SRH}} \quad \text{Equation 5-13}$$

$$-\frac{1}{e} \operatorname{div}(\vec{j}_n) = PG - (1 - P)R_L - R_{\text{SRH}} \quad \text{Equation 5-14}$$

Avec :

$$P = \frac{k_{\text{diss}}}{k_f + k_{\text{diss}}} \quad \text{Equation 5-15}$$

Cette dernière quantité P, représente la probabilité de dissociation d'une paire électron-trou [Koster 2005].

Il s'agit alors d'un système d'équations couplé à l'équation de Poisson, qui peut se résoudre numériquement dans le cas unidimensionnel en suivant la procédure décrite au chapitre 2. Dans ce manuscrit, nous avons considéré que le méta-matériau était non dopé et que les pièges étaient uniquement des pièges accepteurs. L'équation de Poisson s'écrit alors :

$$\Delta V = -\frac{e}{\epsilon} (p - n + N_{\text{ta}} \cdot f_{\text{ta}}) \quad \text{Equation 5-16}$$

5.3.3 Modélisation analytique de la photodiode

5.3.3.1 Approximations du modèle analytique

Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes également intéressés à la modélisation analytique du comportement de la photodiode à partir des équations physiques décrites dans le paragraphe précédent.

Afin de faire une résolution analytique de ces équations, nous avons négligé l'impact des pièges. On aura alors $R_{SRH}=0$. Cette approximation est fréquemment utilisée dans la littérature dans le cadre de la modélisation du comportement des photodiodes. Mais la présence des pièges est souvent invoquée afin d'expliquer la tendance des caractéristiques expérimentales [Brenner 2010][Maurano 2011]. De plus, les résultats de simulations numériques ont révélé que pour des mobilités sensiblement du même ordre (c'est-à-dire des mobilités μ_n et μ_p qui ne diffèrent pas plus d'un facteur 50) et pour des épaisseurs de couches actives fines (épaisseur inférieure à 200nm), le potentiel dans la photodiode pouvait toujours être considéré comme linéaire. Nous utiliserons alors la formule suivante pour l'expression du potentiel électrique V dans la photodiode :

$$V(x) = \frac{V_a + \Delta\Phi_2 - \Delta\Phi_1}{L} \cdot x \quad \text{Equation 5-17}$$

où $\Delta\Phi_1$ (resp. $\Delta\Phi_2$) représente la différence de travail de sortie entre le contact de gauche (resp. de droite) et le semiconducteur.

Ces hypothèses sont généralement vérifiées dans les dispositifs fabriqués actuellement. En effet, l'épaisseur des photodiodes destinées aux applications solaires ont en général une épaisseur inférieure à 200 nm et des mobilités semblables pour les électrons et les trous afin d'optimiser leur rendement.

Enfin, les simulations numériques ont permis de réaliser que le terme de recombinaison de Langevin était négligeable par rapport au terme de génération, comme le montre la Figure 5-3. De plus, nos calculs ont montré (non représenté ici) que cette approximation reste vraie jusqu'à des flux lumineux de 100 soleils.

(b)

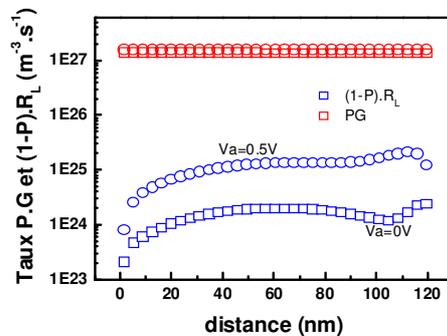


Figure 5-3 : Termes du de génération et de recombinaison du second membre de l'équation de continuité pour un dispositif de 120 nm (a) et 80 nm (b). $\Delta\Phi_1=0.46$ eV, $\Delta\Phi_2=-0.46$ eV, $L=120$ nm, $\mu_p = 3.10^{-4}$ cm².V⁻¹.s⁻¹, $\mu_n=2.5.10^{-3}$ cm².V⁻¹, $G=1.8.10^{27}$ m⁻³.s⁻¹, $k_f = 1.2.10^6$ s⁻¹, $a=1.3$ nm, $E_b = 0.326$ eV, $V_a = 0$ V, $\epsilon_r = 3$, $E_g=1.34$ eV. Nous remarquons que le terme $(1-P).R_L$ des Equation 5-13 et Equation 5-14 est bien négligeable devant PG.

Les équations que nous résoudrons pour notre modèle analytique sont donc les équations de continuité suivantes :

$$\frac{1}{e} \operatorname{div}(\vec{j}_p) = PG \quad \text{Equation 5-18}$$

$$-\frac{1}{e} \operatorname{div}(\vec{j}_n) = PG \quad \text{Equation 5-19}$$

5.3.3.2 Résolution analytique des équations.

A partir de l'Equation 5-11 et de l'Equation 5-19, en posant $Q(x) = \frac{\partial p(x)}{\partial x}$, nous obtenons alors, l'équation différentielle du premier ordre suivante :

$$\frac{G}{-e \cdot D_p} = \frac{\partial Q(x)}{\partial x} - \frac{\mu_p}{D_p} \cdot E \cdot Q(x) \quad \text{Equation 5-20}$$

$$Q(x) = A \cdot \exp\left(\frac{e \cdot E \cdot x}{k \cdot T}\right) + \frac{G}{e \mu_p E} \quad \text{Equation 5-21}$$

A représentant une constante d'intégration.

$$p(x) = C \cdot \exp\left(\frac{e \cdot E \cdot x}{k \cdot T}\right) + \frac{G \cdot L \cdot x}{e \cdot \mu_p \cdot E} + B \quad \text{Equation 5-22}$$

B et C représentant des constantes d'intégrations.

Afin de trouver les constantes d'intégration B et C, nous allons utiliser les conditions aux limites sur la concentration des porteurs. Nous considérerons des conditions aux limites de type Schottky. Nous aurons donc : $p(0) = n_0 \cdot \exp\left(\frac{-e \Delta \Phi_1}{kT}\right)$ et $p(L) = n_0 \cdot \exp\left(\frac{-e \Delta \Phi_2}{kT}\right)$.

Nous obtenons alors pour les constantes d'intégration :

$$C = \frac{p(L) - p(0) - \frac{GL}{q \cdot \mu_p \cdot E}}{\exp\left(\frac{e \cdot E \cdot L}{kT}\right) - 1} \quad \text{Equation 5-23}$$

et

$$B = p(0) - \frac{p(L) - p(0) - \frac{GL}{q \cdot \mu_p \cdot E}}{\exp\left(\frac{e \cdot E \cdot L}{kT}\right) - 1} \quad \text{Equation 5-24}$$

En réinjectant l'expression de la quantité de porteurs dans l'équation de dérive-diffusion (Equation 5-11), nous obtenons :

$$j_p(x) = -e \cdot \mu_p \frac{V_a + \Delta \Phi_2 - \Delta \Phi_1}{L} \cdot \left[C \cdot \left(\exp\left(-e \frac{V_a + \Delta \Phi_2 - \Delta \Phi_1}{kTL} \cdot x\right) - 1 \right) - \frac{G \cdot L \cdot x}{e \mu_p (V_a + \Delta \Phi_2 - \Delta \Phi_1)} + p(0) \right] \\ - e \cdot \mu_p \cdot \frac{kT}{e} \cdot \left(-C \cdot \frac{e}{kT} \cdot \frac{V_a + \Delta \Phi_2 - \Delta \Phi_1}{L} \cdot \exp\left(-e \frac{V_a + \Delta \Phi_2 - \Delta \Phi_1}{kTL} \cdot x\right) - \frac{G \cdot L}{e \mu_p (V_a + \Delta \Phi_2 - \Delta \Phi_1)} \right)$$

Equation 5-25

Soit :

$$j_p(x) = -e \cdot \mu_p \frac{V_a + \Delta\Phi_2 - \Delta\Phi_1}{L} \cdot [-C + p(0)] + G \cdot x + \frac{kT}{e} \frac{G \cdot L}{V_a + \Delta\Phi_2 - \Delta\Phi_1}$$

Equation 5-26

De la même manière pour les électrons, on obtient :

$$j_n(x) = -e \cdot \mu_n \frac{V_a + \Delta\Phi_2 - \Delta\Phi_1}{L} \cdot [n(0) - M] - G \cdot x + \frac{kT}{e} \frac{G \cdot L}{V_a + \Delta\Phi_2 - \Delta\Phi_1}$$

Equation 5-27

avec :

$$M = \frac{n(L) - n(0) + \frac{GL}{q \cdot \mu_p \cdot E}}{\exp\left(-\frac{e \cdot E \cdot L}{kT}\right) - 1}$$

Equation 5-28

Finalement on obtient le courant total en ajoutant le courant de trous et le courant d'électrons:

$$j_T = -e \cdot \mu_n \frac{V_a + \Delta\Phi_2 - \Delta\Phi_1}{L} \cdot [n(0) - M] + \frac{2 \cdot kT}{e} \frac{G \cdot L}{V_a + \Delta\Phi_2 - \Delta\Phi_1} - e \cdot \mu_p \frac{V_a + \Delta\Phi_2 - \Delta\Phi_1}{L} \cdot [-C + p(0)]$$

Equation 5-29

Cette dernière expression peut se mettre sous la forme :

$$j_T = j_{\text{dark}} + j_{\text{illu}}$$

Equation 5-30

Avec :

$$j_{\text{dark}} = e \mu_p E \frac{p(0) \exp\left(\frac{EL}{kT}\right) - p(L)}{\exp\left(\frac{EL}{kT}\right) - 1} + e \mu_n E \frac{n(0) \exp\left(-\frac{EL}{kT}\right) - n(L)}{\exp\left(-\frac{EL}{kT}\right) - 1}$$

Equation 5-31

On retrouve alors l'équation du courant de la diode du chapitre 3. Le courant photogénéré s'écrit alors :

$$j_{\text{illu}} = PGL \left[\frac{1}{\tanh\left(\frac{e E L}{2 kT}\right)} - \frac{2 kT}{e E L} \right]$$

Equation 5-32

Avec :

$$E = -\frac{V_a + \Delta\Phi_2 - \Delta\Phi_1}{L}$$

Equation 5-33

Nous avons alors démontré que le courant de la photodiode peut se décomposer en deux parties : une correspondant au courant dans l'obscurité j_{dark} et une correspondant au courant provenant de la génération de charges lorsque le dispositif est illuminé j_{illu} . De plus la partie correspondant au courant dans l'obscurité est la somme du courant des électrons et des trous, l'expression du courant de trous pouvant se mettre sous la même forme que celle que nous avons obtenue au chapitre 3 (Equation 3-2).

Enfin, nous pouvons remarquer que lorsque la valeur du champ électrique devient très grande par rapport à kT/eL , j_{illu} tendra alors vers PGL , ce qui correspond au nombre total de paires

électrons trous se dissociant par seconde dans le dispositif. Puis lorsque le champ électrique est égal à zéro, la valeur du courant j_{illu} sera alors bien nulle comme attendu.

5.3.4 Validation du modèle analytique

Afin de vérifier la validité du modèle développé dans la partie précédente, nous avons alors cherché à comparer les résultats de simulation avec un modèle numérique complet et avec des résultats expérimentaux issus de la littérature. En effet, durant ma thèse au CEA-LITEN, l'instrumentation nécessaire à la caractérisation sous illumination des photodiodes n'étaient pas encore mise en place. Afin de comparer notre modèle avec des caractérisations expérimentales, nous avons donc utilisé des données de la littérature. Nous nous sommes appuyés pour ce faire sur la publication de [Koster 2005] présentant des résultats expérimentaux.

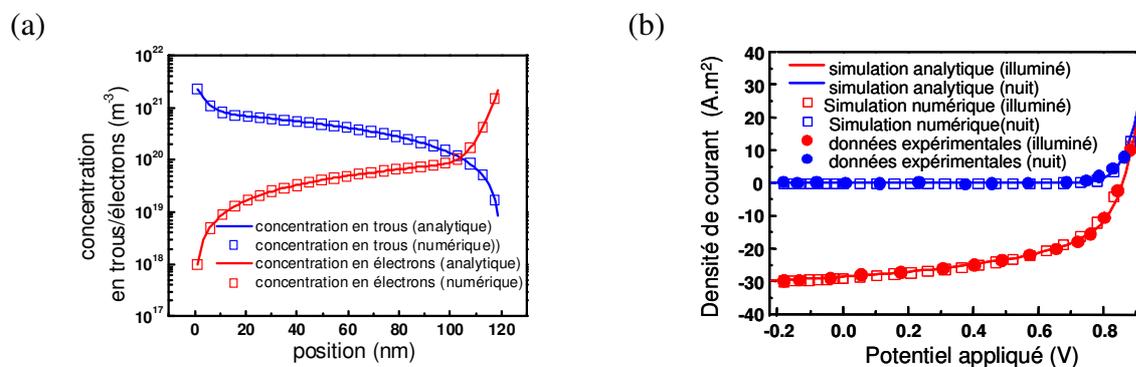


Figure 5-4 : Comparaison de la concentration en porteurs entre le modèle analytique (Equation 5-22) et le modèle numérique (a). Comparaison du modèle analytique, le modèle numérique et des données expérimentales prises dans [Koster 2005] sur la caractéristique I-V (b). (mêmes paramètres que ceux de la Figure 5-3)

Nous pouvons alors remarquer un très bon accord entre le modèle numérique et le modèle analytique tant sur le calcul de la concentration de porteurs (Figure 5-4 a) que sur la caractéristique I-V (Figure 5-4 b). De plus ce modèle permet de représenter les caractéristiques expérimentales avec un très bon accord (Figure 5-4 b). Afin de reproduire les caractéristiques expérimentales, nous avons utilisé les mêmes paramètres que Koster et al. [Koster 2005] lorsque cela était possible.

Dans la suite de ce chapitre nous allons utiliser ces modèles afin de simuler le comportement des photodiodes organiques et notamment pour comprendre l'influence des différents paramètres sur les cellules solaires organiques.

5.3.5 Comparaison avec un modèle simple de photodiode.

Nous allons maintenant comparer le modèle complet développé précédemment à un modèle simple plus empirique proposé par [Maturova 2009]. Ce modèle plus simple consiste à ajouter le courant photo-généré au courant d'obscurité de la diode. Le courant d'obscurité de la diode sera obtenu à l'aide de l'Equation 5-31, tandis que le courant photogénéré de ce modèle simplifié sera pris égal au taux de génération des excitons multiplié par le taux de dissociation

des paires électron-trous. Le courant total j_{emp} , du modèle empirique sera alors donné par la relation suivante :

$$j_{emp} = j_{dark} + P.G.L \quad \text{Equation 5-34}$$

Nous avons reporté sur la Figure 5-5 la comparaison entre les résultats de l'Equation 5-34 et l'Equation 5-29.

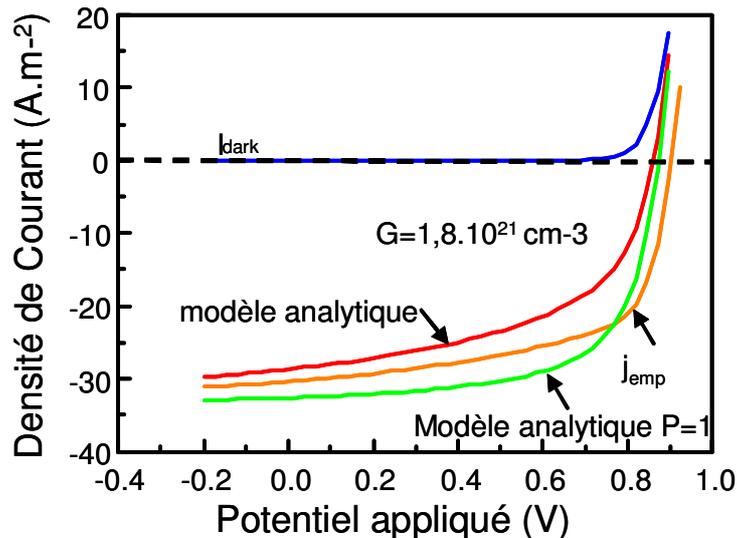


Figure 5-5 : Comparaison entre le modèle développé dans ce chapitre et un modèle empirique de [Maturova 2009]. Les paramètres utilisés sont les mêmes que ceux de la Figure 5-3.

Nous pouvons alors remarquer une différence entre ces deux approches : en effet la tension de circuit ouvert V_{OC} (voir partie suivante) est différente entre les deux modèles, tandis que la forme de la courbe n'est pas similaire, ce qui se traduit par une modification du facteur de forme de la caractéristique courant-tension.

Cette différence entre les deux modèles provient en partie du fait que l'on néglige la diffusion pour le modèle empirique, ce qui a une importance particulière autour de la tension de circuit ouvert. En effet, autour de V_{oc} , le champ dans le dispositif étant faible, la contribution de la diffusion au courant total ne peut plus être négligée.

5.4 Application à la simulation des photodiodes.

Avant de passer à la suite des analyses, il est nécessaire de donner ici quelques définitions. En effet, afin de pouvoir optimiser au mieux les cellules solaires, l'étude des dispositifs tend à réduire les caractéristiques des photodiodes en quelques paramètres clés. Ainsi, dans le cadre d'une application pour des cellules solaires, les paramètres clés généralement considérés dans la littérature sont :

- La tension de circuit ouvert (V_{oc}), qui correspond à la tension qu'il y a aux bornes de la diode lorsque le courant la traversant est nul.

- Le courant en circuit fermé (J_{sc}), qui correspond au courant traversant la photodiode lorsque la tension à ses bornes est nulle.
- La puissance délivrée par la photodiode, P_{max} qui correspond au maximum de la quantité courant multiplié par la tension.
- Le facteur de forme étant défini par la formule (FF) suivante : $FF = P_{max} / J_{sc} \cdot Voc$.

Dans cette partie, nous allons faire varier les paramètres physiques d'entrée du modèle et simuler leur impact sur les paramètres électriques clés des dispositifs pour les applications des photodiodes aux cellules solaires.

5.4.1 Propriétés optiques du matériau.

5.4.1.1 Impact de la taille de la paire électron-trou a .

Ce paramètre a est généralement défini comme égal à la distance intersites dans un matériau où la conduction se fait par sauts, sa valeur se situant autour de 1.3nm [Koster 2005].

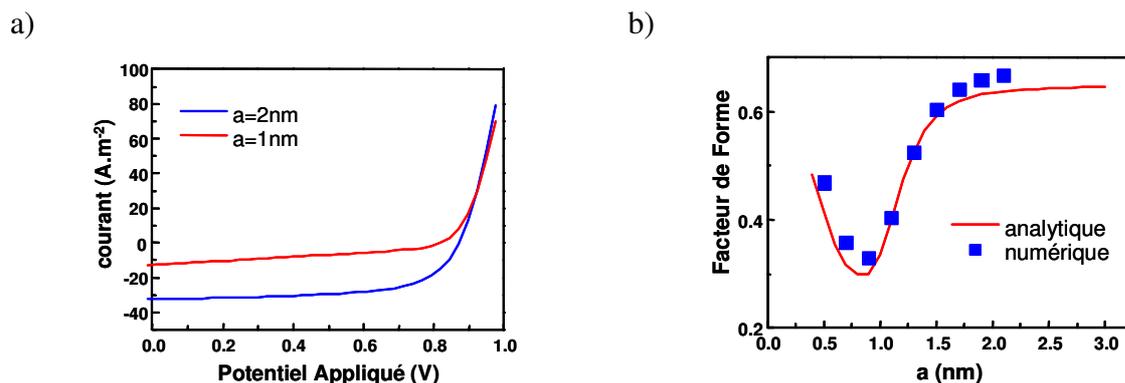


Figure 5-6 : simulation de la caractéristique I-V pour deux valeurs de taille de la paire électron-trou (a) ainsi que l'évolution du facteur de forme de la photodiode en fonction du même paramètre (b). Les paramètres utilisés sont les mêmes que ceux de la Figure 5-3.

Nous pouvons alors remarquer que le courant en circuit fermé (J_{sc}), diminue lorsque la taille de la paire polaronique (paramètre noté a), diminue (Figure 5-6 a). Cela provient du fait que selon la théorie de Onsager-Braun, il est plus difficile de dissocier une paire électron trou lorsque la distance entre les deux particules diminue, le courant photogénéré sera alors plus faible.

Nous pouvons aussi observer que le facteur de forme FF de la photodiode passe par un minimum. La partie décroissante de la courbe a en fait peu d'importance car elle correspond à des puissances délivrées trop faibles comme le montre la Figure 5-6. Par ailleurs, lorsque le facteur de forme augmente, cela correspond à une dissociation de l'exciton qui devient de moins en moins dépendante du champ électrique. Puis lorsque la valeur de a est suffisamment importante, le champ électrique n'a alors plus d'influence sur la dissociation de la paire électron-trou, toutes les paires électrons-trous seront alors dissociées ($P=1$).

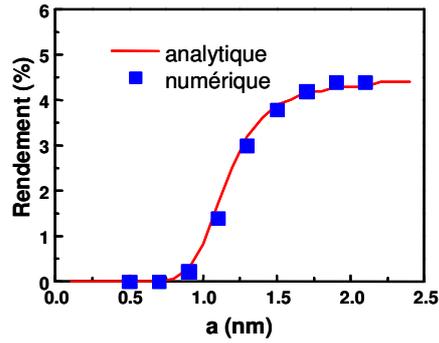


Figure 5-7 : Rendement d'une cellule solaire en fonction de la taille de la paire électron-trou. Les paramètres utilisés sont les mêmes que ceux de la Figure 5-3.

Sur la Figure 5-7, le rendement a été calculé pour une cellule de 120nm d'épaisseur en se basant sur une illumination de 0.35 soleil, correspondant à un taux de génération de $1.8 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$. Les raisons de l'augmentation du rendement en fonction de la taille de la paire électron-trou sont les mêmes que précédemment, à savoir qu'une paire électron-trou grande sera plus facile à dissocier, ce qui aura pour effet d'augmenter le courant photo-généré.

5.4.1.2 Propriétés optiques du matériau : impact de la fréquence de retour dans l'état fondamental k_f .

Tout d'abord, il faut remarquer que ce paramètre, à la différence des autres paramètres optiques (a , E_b) est de nature purement empirique. Par ailleurs, il joue un grand rôle car si sa valeur est très petite devant celle obtenue pour k_{diss} lorsque le potentiel appliqué est nul, alors la probabilité P de dissociation d'une paire électron-trou sera alors égale à 1. La dissociation sera alors totale. Au contraire si la valeur de k_f est très grande devant celle de k_{diss} (en $V_a=0$), la probabilité P de dissociation d'une paire électron-trou tendra vers zéro.

La valeur du taux de retour dans l'état fondamental k_f se traduit par un impact important sur les caractéristiques de la photodiode, comme représenté sur la Figure 5-8 et la Figure 5-9. Nous remarquons alors une dégradation du rendement de la photodiode lorsque ce paramètre devient trop important. En effet la paire polaronique retournant plus rapidement dans son état fondamental, la probabilité de dissociation de cette paire devient beaucoup plus faible.

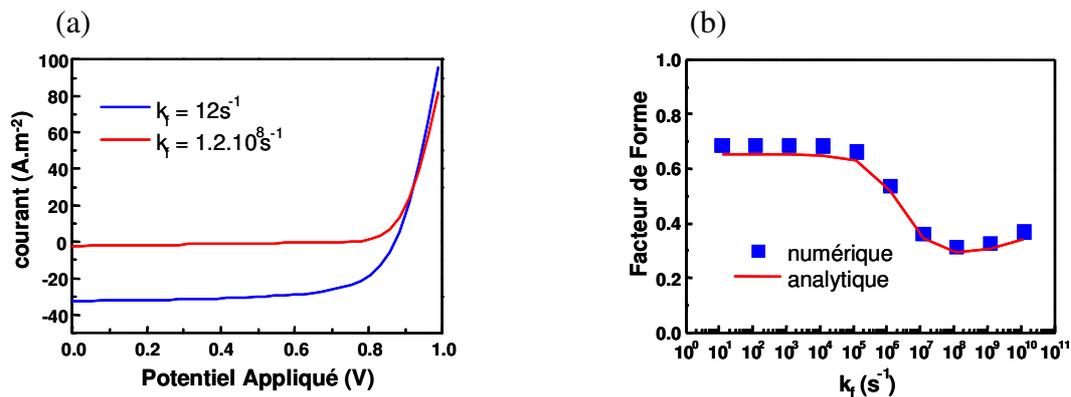


Figure 5-8 : simulation de la caractéristique I-V pour deux valeurs la constante de retour à l'état fondamental de la paire polaronique (a) ainsi que l'évolution du facteur de forme de la photodiode en fonction du même paramètre (b). Les paramètres utilisés sont les mêmes que ceux de la Figure 5-3

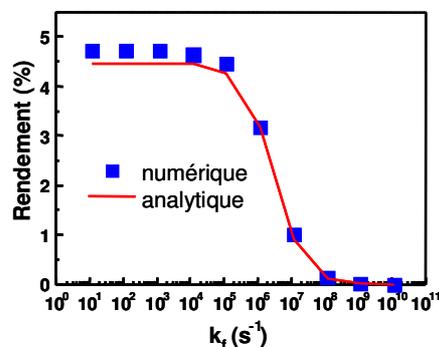


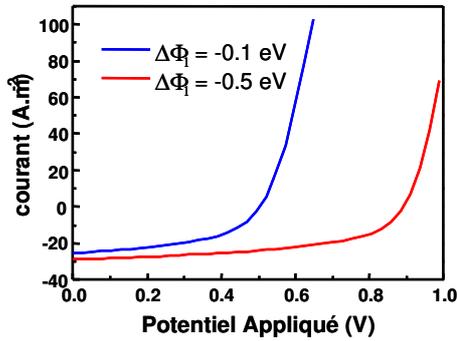
Figure 5-9 : Rendement d'une cellule solaire en fonction de la taille de la constante de retour à l'état fondamental de la paire polaronique. Les paramètres utilisés sont les mêmes que ceux de la Figure 5-3.

5.4.2 Influence du travail de sortie des électrodes

Dans cette section, nous avons augmenté le travail de sortie de l'électrode injectant des trous, ce qui revient à augmenter la concentration en trous au niveau du contact ainsi que le champ électrique lorsque le potentiel appliqué V_a est nul. Comme nous l'avons vu au chapitre 3 (Equation 3-7), une augmentation du travail de sortie de l'électrode injectant des trous aura pour effet une augmentation de la tension de seuil V_T de la diode. Mais le lien existant entre la tension de seuil V_T et la tension de circuit ouvert V_{oc} n'est pas aussi évident. Les simulations révèlent que V_{oc} augmente (Figure 5-10 a)) avec le travail de sortie de l'électrode, le facteur de forme restant alors quasiment constant (Figure 5-10 b). Cette augmentation de V_{oc} expliquera donc l'augmentation du rendement de la photodiode (Figure 5-11). Il est à noter que les résultats auraient été similaires si l'on avait diminué le travail de sortie de l'électrode injectant des électrons.

Nous remarquons alors que le travail de sortie des électrodes est très important pour le bon fonctionnement des cellules photovoltaïques. Il sera alors nécessaire d'avoir de très bons contacts.

(a)



(b)

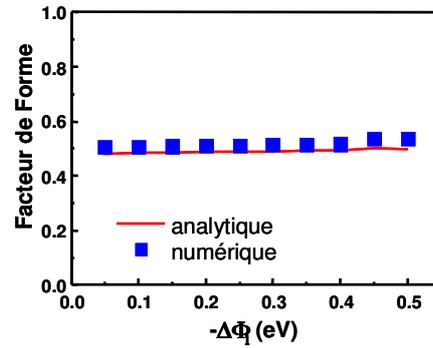


Figure 5-10 : simulation de la caractéristique I-V pour deux valeurs la constante de la différence de travaux de sortie entre le semiconducteur et l'électrode injectrice de trous (a) ainsi que l'évolution du facteur de forme de la photodiode en fonction du même paramètre (b). Les autres paramètres utilisés sont les mêmes que ceux de la Figure 5-3

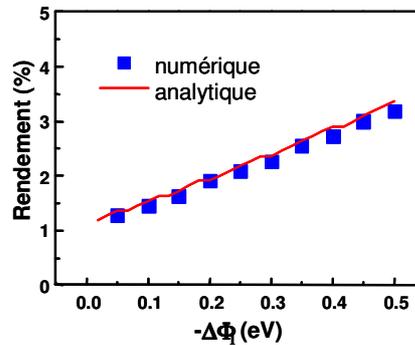


Figure 5-11 : Rendement d'une cellule solaire en fonction de la taille de la constante de retour à l'état fondamental de la paire polaronique. Les paramètres utilisés sont les mêmes que ceux de la Figure 5-3

5.4.3 Influence de l'épaisseur de la couche active.

Dans cette partie, nous avons considéré que le taux de génération avait la même valeur pour les différentes épaisseurs de semiconducteur, ce qui revient à considérer que la quantité de lumière absorbée par le dispositif est proportionnelle à l'épaisseur de la couche. Ainsi, de manière artificielle, l'éclairement sera d'autant plus important que les dispositifs seront épais. Etant conscient que cette approximation est trop limitante, ne prenant pas en compte la diminution du flux lumineux au fur et à mesure de l'absorption dans la couche, nous ne parlerons pas du rendement de la photodiode mais plutôt de la puissance délivrée par cette dernière.

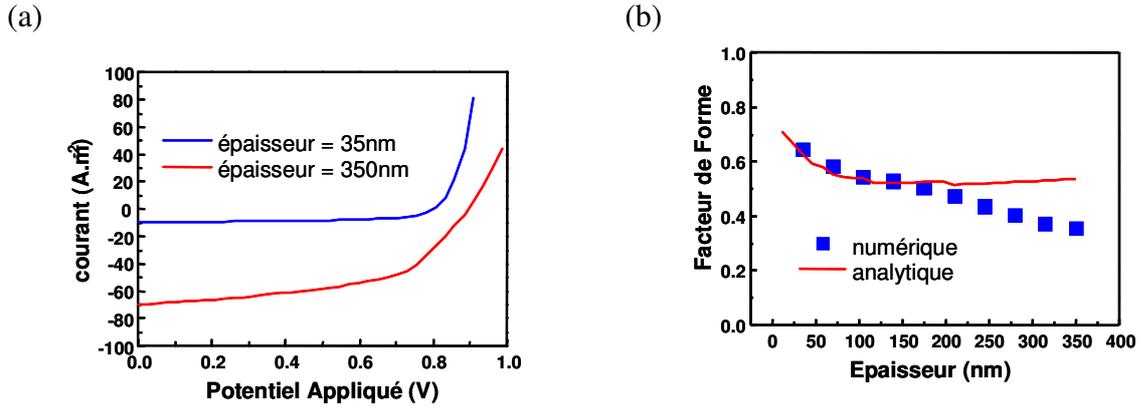


Figure 5-12 : simulation de la caractéristique I-V pour deux valeurs la constante de la différence de travaux de sortie entre le semiconducteur et l'électrode injectrice de trous ((la différence de travaux de sortie entre le semiconducteur et l'autre électrode étant inchangée) (a) ainsi que l'évolution du facteur de forme de la photodiode en fonction du même paramètre (b). Les autres paramètres utilisés sont les mêmes que ceux de la Figure 5-3

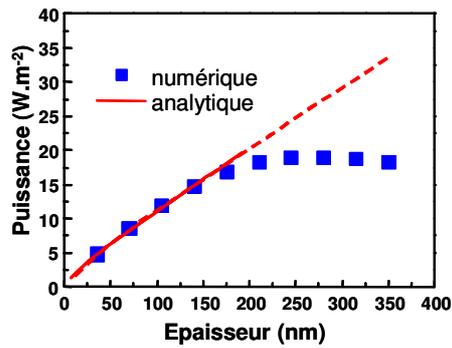


Figure 5-13 : Rendement d'une cellule solaire en fonction de la taille de la différence de travaux de sortie entre le semiconducteur et l'électrode injectrice de trous (la différence de travaux de sortie entre le semiconducteur et l'autre électrode étant inchangée). Les paramètres utilisés sont les mêmes que ceux de la Figure 5-3

Nous pouvons alors remarquer que l'augmentation de l'épaisseur de la cellule aura pour effet d'augmenter le courant de circuit fermé (Figure 5-12 a), le courant photogénéré augmentant avec la quantité de lumière absorbée. En revanche, dans le même temps, le facteur de forme diminuera avec l'augmentation de l'épaisseur (Figure 5-12 b). En effet, lorsque l'épaisseur de la diode devient trop importante, le champ électrique provenant de la différence de travaux de sortie des deux électrodes ne sera plus assez fort pour dissocier les paires polaroniques, la valeur du courant photogénéré sera alors influencée par le champ électrique appliqué. Cette dépendance de la dissociation avec le champ électrique se traduit par une diminution du facteur de forme. Ainsi, même avec un taux de génération uniforme (ce qui est irréaliste), ces deux effets conjugués auraient déjà pour effet une saturation de la puissance délivrée par la photodiode lorsque son épaisseur augmente (Figure 5-13).

D'autre part nous pouvons remarquer sur ces différentes courbes (Figure 5-12 et Figure 5-13) que lorsque l'épaisseur de la diode dépasse 200 nm, les prédictions du modèle analytique et

du modèle numérique divergent. Cela provient du fait que le modèle analytique est basé sur l'hypothèse d'un potentiel électrique V linéaire dans la structure, ce qui n'est plus vérifié pour des épaisseurs trop importantes. En revanche, le modèle numérique ne s'appuie sur aucune hypothèse de ce genre, et est par conséquent plus proche de la réalité.

5.4.4 Influence des pièges

L'influence des pièges n'ayant pas pu être prise en compte dans le modèle analytique, les résultats de ce paragraphe seront issus uniquement des simulations numériques. Comme précédemment, afin de simplifier l'analyse, le taux de génération de paires polaroniques sera pris comme constant quelque soit l'épaisseur des diodes simulées.

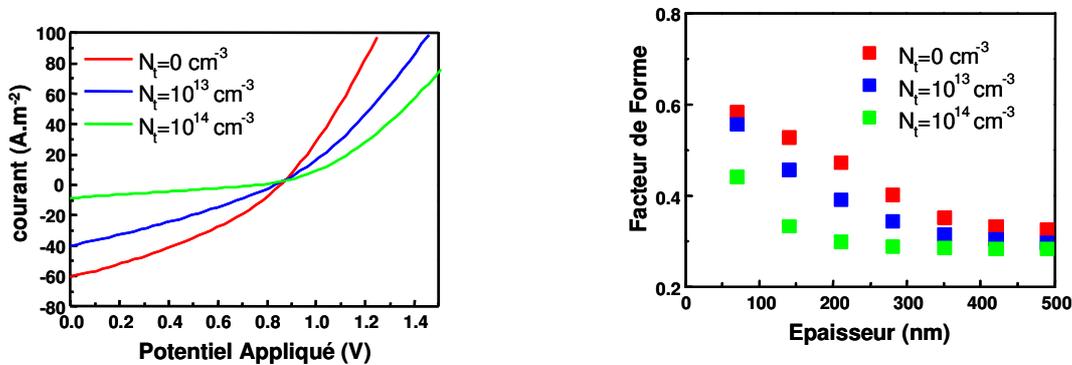


Figure 5-14 : simulation de la caractéristique I-V pour différentes concentrations de pièges (a) ainsi que l'évolution du facteur de forme de la photodiode en fonction du même paramètre (b). L'énergie des pièges E_t est prise égale à 0.67 eV et $C_{cn}=C_{cp}=2.7.10^{-13} \text{ m}^3. \text{s}^{-1}$. Les autres paramètres utilisés sont les mêmes que ceux de la

Figure 5-3

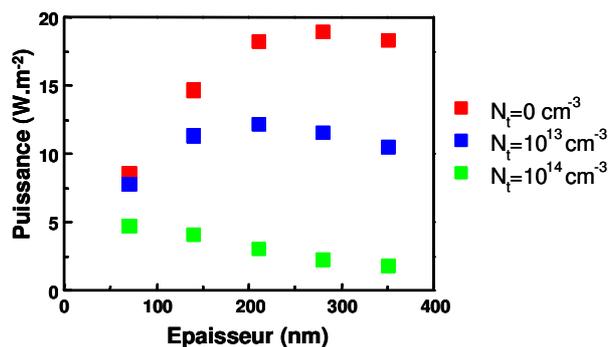


Figure 5-15 : Rendement d'une cellule solaire en fonction de la taille de la différence de travaux de sortie entre le semiconducteur et l'électrode injectrice de trous (la différence de travaux de sortie entre le semiconducteur et l'autre électrode étant inchangée). Les paramètres utilisés sont les mêmes que ceux de la

Figure 5-14.

Nous pouvons alors remarquer que plus la densité de pièges augmente, plus le courant de court-circuit ainsi que le facteur de forme diminuent (voir Figure 5-14). Ceci s'explique par le fait que les pièges étant des centres recombinant diminuent le courant photogénéré. La tension

de circuit ouvert est quant à elle inchangée (Figure 5-14 a). Au final, l'impact des pièges aura pour effet de diminuer la puissance délivrée par la photodiode (Figure 5-15).

Nous pouvons aussi remarquer alors sur la Figure 5-16 que la présence de pièges aura pour effet d'augmenter le courant d'obscurité dans le régime inverse de la diode (courbe bleue en pointillés) ainsi que de diminuer légèrement le courant photogénéré (courbe bleue pleine).

Les pièges auront donc un effet néfaste si la photodiode est utilisée en tant que photodétecteur. En effet, la forte augmentation du courant d'obscurité avec la présence de pièges se traduira par une dynamique en sensibilité de capteur réduite.

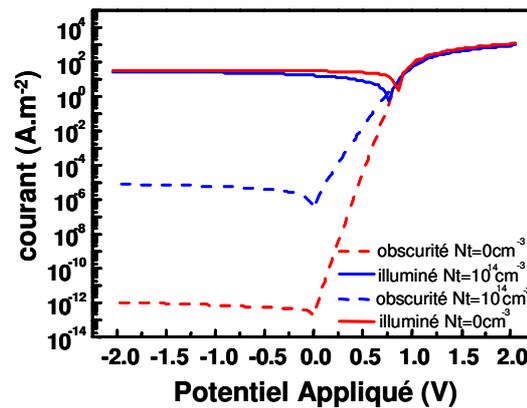


Figure 5-16 : Comparaison de la caractéristique I-V simulée numériquement avec et sans pièges. $\Delta\Phi_1=0.46$ eV, $\Delta\Phi_2=-0.46$ eV, $L=120$ nm, $\mu_p = 3.10^{-4}$ cm².V⁻¹.s⁻¹, $\mu_n=2.5.10^{-3}$ cm².V⁻¹, $G=1.8.10^{27}$ m⁻³.s⁻¹, $k_f = 1.2.10^6$ s⁻¹, $a=1.3$ nm, $E_b = 0.28$ eV, $V_a = 0$ V, $\epsilon_r = 3$, $E_g=1.34$ eV, $E_t=0.67$ eV, $C_{cn}=C_{cp}=2.7.10^{-13}$ m³.s⁻¹.

5.4.5 Influence de la propagation optique dans le dispositif

Dans les photodiodes organiques, les différentes couches ont une épaisseur de l'ordre de la dizaine ou de la centaine de nanomètres. Ces épaisseurs sont alors inférieures ou du même ordre de grandeur que la longueur d'onde du rayonnement incident (si elles sont soumises au rayonnement solaire). Il faudra alors prendre en compte les phénomènes d'interférences et de réflexions optiques afin de calculer le taux de génération [Monestier 2008], [Häusermann 2009]. Nous avons implémenté ces phénomènes dans notre code numérique en utilisant la méthode des matrices de transfert [Monestier 2008], [Sievers 2006]. Pour chaque longueur d'onde du spectre de lumière illuminant la photodiode, l'amplitude du champ électrique optique relatif à cette longueur d'onde est calculée en tous points de la couche active. Puis le champ électrique optique total est calculé en sommant, sur l'ensemble du spectre incident, la valeur des champs électriques calculés pour chaque longueur d'onde. Enfin, l'intensité lumineuse I , est obtenue car directement proportionnelle au carré du champ électrique. Le taux de génération d'excitons G_{opt} sera alors directement relié à cette valeur de l'intensité lumineuse par la relation :

$$G_{opt}(x) = \int_{AM1.5} \frac{\lambda}{hc} 4\pi \text{Im}(n(\lambda)) I(x, \lambda) d\lambda \quad \text{Equation 5-35}$$

Où h représente la constante de Planck, c : la vitesse de la lumière, λ la longueur d'onde, x la position, n l'indice optique de la couche semiconductrice et AM1.5 représente le spectre du rayonnement solaire reçu sur terre.

De plus il sera aussi nécessaire de prendre en compte la variation des indices optiques des différentes couches en fonction de la longueur d'onde. Ces valeurs ont été trouvées dans la littérature [Monestier 2008].

Le modèle analytique développé au début de ce chapitre se basait sur un taux de génération G constant. Afin de prendre en compte les phénomènes d'interférence et d'absorption dans le modèle analytique, nous allons considérer que le taux de génération sera calculé en utilisant la moyenne du taux de génération sur toute la couche active obtenu à partir des simulations optiques $G_{opt}(x)$.

Nous aurons alors :

$$G = \frac{1}{L} \int_0^L G_{opt}(x) dx \quad \text{Equation 5-36}$$

Nous avons alors pu comparer, les valeurs de courant en court circuit obtenu par ce modèle avec les points expérimentaux trouvés dans la littérature [Häusermann 2009]. La diode considérée est un empilement de 125nm d'ITO, 50nm de PEDOT-PSS, une couche de P3HT-PCBM, et 75nm d'Aluminium déposé dans cet ordre sur un substrat de verre.

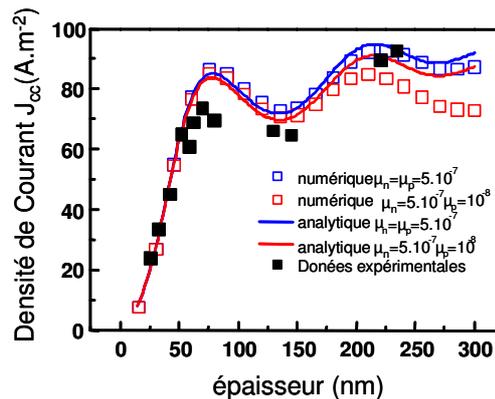


Figure 5-17 : Courant de court circuit (J_{sc}) en fonction de l'épaisseur de la couche active - comparaison entre les données expérimentales (carrés noirs) [Häusermann 2009], les simulations numériques (symboles) et les simulations analytiques (lignes) $\Delta\Phi_1=0.2$ eV, $\Delta\Phi_2=-0.5$ eV, $L=120$ nm, $\mu_p = 3.10^{-4}$ cm².V⁻¹.s⁻¹, $\mu_n=2.5.10^{-3}$ cm².V⁻¹, G correspondant à une illumination de 1 soleil, $k_f = 10^5$ s⁻¹, $E_g=1.6$ eV, $\epsilon_r = 3$. Les dimensions du dispositif sont : $t_{ITO}=125$ nm, $t_{Al}=75$ nm, $t_{PEDOT}=50$ nm

Nous remarquons alors, qu'avec la prise en compte des interférences optiques, le courant de court circuit de la photodiode n'augmente plus continûment mais passe par plusieurs

maximums (Figure 5-17). Ce type de courbe de réponse conduirait notamment à recommander des épaisseurs optimales afin de maximiser les rendements, par exemple autour de 220nm dans le cas ci-dessus.

Comme nous allons le voir par la suite, la conclusion précédente reste vraie, tant qu'il est possible de négliger l'impact des pièges. En effet, en ajoutant l'impact des pièges, combiné à l'effet des interférences optiques dans la couche, pour une illumination sous 1 soleil, nous obtenons les résultats des Figure 5-18 et Figure 5-19 :

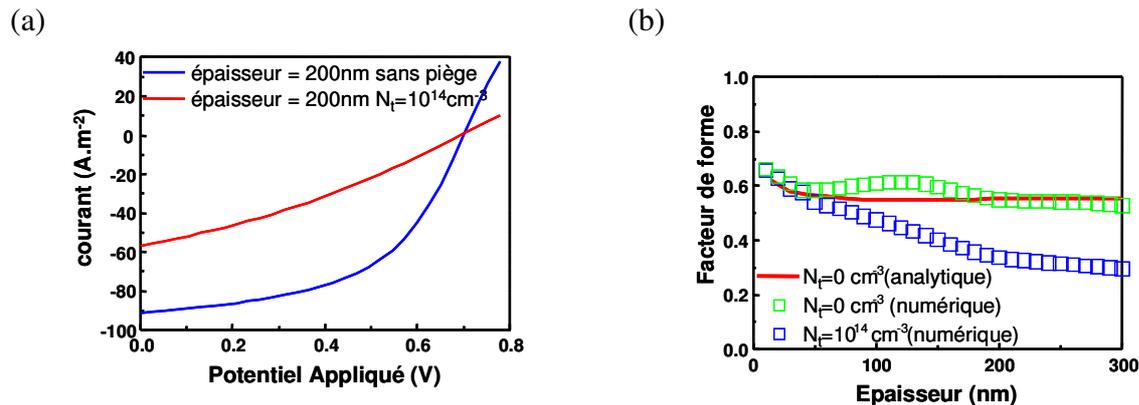


Figure 5-18 : simulation de la caractéristique I-V pour différentes concentrations de pièges (a) ainsi que l'évolution du facteur de forme de la photodiode en fonction du même paramètre (b). L'énergie des pièges E_t prise égale à 0.67 eV et $C_{cn}=C_{cp}=2.7 \cdot 10^{-13} m^3 \cdot s^{-1}$. Les autres paramètres utilisés sont les mêmes que ceux de la Figure 5-17.

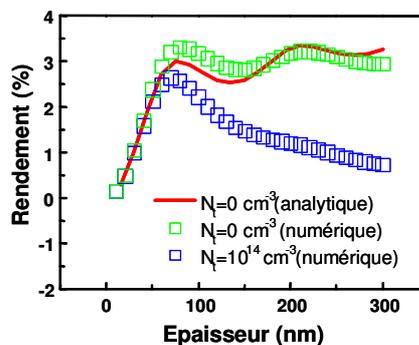


Figure 5-19 Rendement d'une cellule solaire en fonction de l'épaisseur de la couche active pour différentes concentrations de pièges. Les paramètres utilisés sont les mêmes que ceux de la Figure 5-17.

Nous remarquons alors que lorsque la densité de pièges est importante, il n'y a plus d'oscillation sur la courbe du rendement de la photodiode en fonction de l'épaisseur (Figure 5-19). On trouve alors plutôt un extremum pour une épaisseur d'à peu près 80 nm. En effet, bien que le fait d'augmenter l'épaisseur permette d'augmenter l'absorption de la lumière, l'effet recombinant des pièges deviendra alors prépondérant à partir d'une certaine épaisseur (dans ce cas, 80 nm pour une densité de pièges de $10^{14} cm^{-3}$).

5.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons développé un modèle analytique basé sur les équations de transport, en considérant une variation linéaire du potentiel dans le dispositif et les phénomènes de recombinaison bimoléculaire. Nous avons alors comparé l'approche numérique (où aucune hypothèse n'est faite relativement au potentiel électrique ou au taux de recombinaison) et l'approche analytique. Nous pouvons alors observer que lorsque l'épaisseur des dispositifs considérés est inférieure à 200nm, nous obtenons un très bon accord entre les deux approches. Nous avons aussi comparé, avec succès, ce modèle à des données expérimentales provenant de la littérature. Enfin, nous avons utilisé ce modèle pour simuler l'impact des différents paramètres sur les performances des cellules solaires. Nous avons alors pu remarquer, en couplant les simulations électriques aux simulations optiques, que les valeurs des rendements obtenus seraient de l'ordre de 3%, ce qui est en accord avec ce que l'on peut trouver dans la littérature [Brenner 2010].

Au cours de ce chapitre nous avons pu remarquer que les différents paramètres du modèle ont une importance notable sur le rendement de la photodiode. En effet, que ce soit les propriétés de dissociation des paires polaroniques, le travail de sortie des électrodes, la densité de pièges (s'il y en a) ou les propriétés optiques, tous ces paramètres auront un impact sur le rendement de la photodiode. Mais un des grands points faibles des matériaux organiques, pour l'application photovoltaïque, est qu'ils n'absorbent qu'une faible partie du spectre solaire [Monestier 2008]. En effet, les calculs montrent que si ces matériaux absorbaient tout le spectre solaire, les rendements seraient de l'ordre de 14%.

Bibliographie

- [Altazin 2009] S. Altazin, R. Clerc, R. Gwoziecki, D. Boudinet, J. M. Verilhac, R. Coppard, G. Ghibaudo, G. Pananakakis, C. Serbutoviez, Tech. Dig. - Int. Electron Devices Meet. 2009, 387.
- [Barker 2003] : J. A. Barker, C. M. Ramsdale, N. C. Greenham, "Modeling the current-voltage characteristics of bilayer polymer photovoltaic devices", Physical Review B, vol. 67, pp. 075205 (2003)
- [Braun 1984] : C. L. Braun, Journal of Chemical Physics, "Electric field assisted dissociation of charge transfer states as a mechanism of photocarrier production", vol. 80, pp. 4157 (1984).
- [Brenner 2010] T. J. K. Brenner, I. Hwang, N. C. Greenham, C. R. McNeill, "Device physics of inverted all-polymers solar cells", Journal of Applied Physics, vol. 107, pp. 114501 (2010)
- [Häusermann 2009] : R. Häusermann, E. Knapp, M. Moos, N. A. Reinke, T. Flatz and B. Ruhstaller, "Coupled optoelectronic simulation of organic bulk-heterojunction solar cells: Parameter extraction and sensitivity analysis", Journal of Applied Physics, vol. 106, pp. 104507 (2009).
- [Hoppe 2002] H. Hoppe, N. S. Sariciftci and D. Meissner, "Optical Constants Of Conjugated Polymer-Fullerene Based Bulk-Heterojunction Organic Solar Cells", Molecular Crystals and Liquid Crystals, vol. 385, pp. 233 (2002)
- [Koster 2005] : L. J. Koster, E. C. Smits, V. D. Mihailetschi, P. W. Blom, Physical Review B, vol. 72, pp. 085205 (2005).
- [Kumar 2009] P. Kumar, S. C. Jain, V. Kumar, S. Charand and R. P. Tandon, "A model for the J-V characteristics of P3HT:PCBM solar cells", Journal of Applied Physics, vol. 105, pp. 104507 (2009).
- [Langevin 1903] : P. Langevin, "Recombinaison et mobilité des ions gazeux", Annales Chimie et de Physique, vol. 28, pp. 433 (1903).
- [Mandoc 2007] : M. M. Mandoc, W. Veurman, L. J. Koster, B. de Boer, P. W. M. Blom, "Origin of the reduced Fill Factor and Photocurrent in MDMO-PPV:PCNEPV All-Polymer Solar Cells" Advanced Functional Materials, vol. 17, pp. 2167 (2007)
- [Marsh 2008] R. A. Marsh, C. R. McNeill, A. Abrusci, A. R. Campbell, R. H. Friend, "A Unified Description of Current-Voltage Characteristics in Organic and Hybrid Photovoltaics under Low Light Intensity", Nano Letters, vol. 8, 1393 (2008).
- [Matureova 2009] : K. Matureova, S. S. van Bavel, M. M. Wienk, R. A. Janssen, M. Kemerink, "Morphological Device Model for Organic Bulk Heterojunction Solar Cells", Nano Letters , vol. 9, pp. 3032 (2009).
- [Maurano 2011] : A. Maurano, C. G. Shuttle, R. Hamilton, A. M. Ballantyne, J. Nelson, W. Zhang, M. Heeney and J. R. Durrant, "Transient Optoelectronic Analysis of Charge Carrier Losses in a Selenophene/Fullerene Blend Solar Cell", The Journal of Physical Chemistry C, vol. 115, pp. 5947 (2011).
- [Monestier 2008] F. Monestier, J. J. Simon, P. Torchio, L. Escoubas, B. Ratier, W. Hojeij, B. Lucas, A. Moliton, M. Cathelinaud, C. Defranoux and F. Flory, "Optical Modeling of Organic Solar Cells based on CuPc and C60", Applied Optics, vol. 47, pp. C251 (2008).
- [Namkoong 2010] : G. Namkoong, P. Boland, K. Lee, J. Dean, "Design of organic tandem solar cells using PCPDTBT:PC₆₁BM and P3HT:PC₇₁BM", Journal of Applied Physics, vol. 107, pp. 124515 (2010)
- [Neumans 2003] : P. Peumans, A. Yakimov, S. R. Forrest, "Small molecular weight organic thin-film photodetectors and solar cells", Journal of Applied Physics, vol. 93, pp. 3693 (2003)
- [Onsager 1934] : L. Onsager, " Deviations from Ohm's Law in Weak Electrolytes " Journal of Chemical Physics, vol. 2, pp. 599 (1934).

- [Onsager 1938] L. Onsager, "Initial Recombination of Ions", *Physical Review*, vol. 54, pp. 554 (1938).
- [Schilinsky 2004] P. Schilinsky, C. Waldauf, J. Hauch, and C. J. Brabec, "Simulation of light intensity dependent current characteristics", *Journal of Applied Physics*, vol. 95, pp. 2816, (2004).
- [Sievers 2006] : D. W. Sievers, V. Shrotriya, Y. Yang, *Journal of Applied Physics*, "Modeling optical effects and thickness dependent current in polymer bulk-heterojunction solar cells", vol. 100, pp. 114509 (2006).
- [Sze 1981] S. M. Sze, *Physics of Semiconductors*, 2nd Edition, John Wiley & Sons, New York (1981)
- [Talpin 2010] : D. V. Talpin, J. S. Lee, M. V. Kovalenko, E. V. Shevchenko, "Prospects of Colloidal Nanocrystals and Optoelectronic Applications" *Chemical Reviews*, vol. 110, pp. 389, (2010)
- [Yang 2009] : Y. Yang, F. Wudl, "Organic Electronics : From Materials to Devices" *Advanced Materials*, vol. 21, pp. 1401, (2009)

Conclusions et Perspectives

Ces travaux de recherche avaient pour objectif d'apporter une meilleure compréhension du fonctionnement des dispositifs organiques et plus particulièrement des diodes organiques. Cet apport de compréhension a été concrétisé par l'obtention de modèles analytiques, en accord avec les résultats de simulations numériques (obtenus à partir d'un code développé par nos soins) que l'on a pu comparer aux caractérisations expérimentales.

Ainsi, après une introduction décrivant le contexte de l'électronique organique, dans une première partie de ce manuscrit, nous avons présenté les approximations et équations de base de physique des dispositifs organiques. Dans l'approximation dérive diffusion, il s'agit essentiellement des équations de continuité et de l'équation de Poisson, ainsi que la mise en œuvre des outils nécessaires à la résolution numérique de ces équations.

Dans le chapitre 3, nous avons appliqué ces outils de simulation à l'étude des structures composées d'un empilement longitudinal ou vertical de TIPS Pentacène, entre deux électrodes d'or. Nous nous sommes particulièrement intéressés à l'impact de la cristallisation sur la caractéristique I-V des dispositifs, et nous avons pu en conclure que la faible conductivité observée du TIPS pentacène vertical était plutôt la conséquence de l'asymétrie de la molécule de TIPS-Pentacène, et pas uniquement de son caractère polycristallin. Dans cette partie, nous avons aussi pu nous intéresser à l'impact des contacts sur les caractéristiques I-V dans les empilements constitués d'un film mince de semiconducteur, comme c'était le cas dans les structures empilées. Cette étude aura permis d'approfondir les travaux précédents sur l'impact de la nature polycristalline des couches sur le transport.

Puis dans le chapitre 4, nous avons choisi d'appliquer cette compréhension à l'étude de la réponse temporelle d'un circuit redresseur comportant une diode organique. En effet, la structure de la diode rectifiante est très proche de la structure empilée verticalement étudiée (en statique) au chapitre 3. Dans ce chapitre, nous avons simulé numériquement le fonctionnement temporel d'un tel circuit, en résolvant à la fois les équations temporelles de dérive et diffusion décrivant la diode, ainsi que celle régissant le circuit.

Puis nous avons proposée une approche innovante plus simple, permettant de représenter le fonctionnement temporel de la diode de manière phénoménologique. Le modèle obtenu a été comparé avec succès aux simulations numériques exactes, ainsi qu'aux caractérisations expérimentales. La comparaison avec les expériences s'est déroulée en deux étapes : d'une part, un certain nombre de paramètres ont été extrait des mesures statiques sur des diodes identiques, mais d'épaisseurs variables. Puis le comportement en fréquence de la tension de

sortie expérimentale a été comparé directement avec les simulations approchées, sans ajustement supplémentaire.

Nous avons alors pu identifier les paramètres de la diode organique et du circuit impactant son fonctionnement temporel, à savoir : l'amplitude du signal d'entrée, la mobilité du semiconducteur utilisé et l'épaisseur de la diode.

Contrairement à une opinion répandue dans la littérature, cette étude originale a permis de montrer qu'il n'est pas nécessaire d'utiliser des semiconducteurs organiques à forte mobilité obtenu par évaporation (de l'ordre de $1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) pour atteindre la valeur critique de 13.56 MHz, si on est capable de réaliser des diodes d'épaisseurs inférieures à 200 nm.

Enfin dans un dernier chapitre, nous avons appliqué nos approches à l'étude des photodiodes organiques. Nous nous sommes particulièrement intéressés à l'élaboration d'un modèle analytique permettant de prendre en compte les aspects optiques et électriques des photodiodes sous illuminations. Ce modèle repose sur un certain nombre d'approximations, et notamment ne prend pas en compte les mécanismes de recombinaison. Il a été validé par comparaison avec des données expérimentales issues de la littérature, ainsi qu'avec des simulations numériques. En s'aidant à la fois du modèle analytique et des simulations numériques, nous avons alors pu évaluer l'impact des différents paramètres (des matériaux ou des dimensions) sur la caractéristique $I-V$ sous éclairage, et sur les performances pour l'application solaire (facteur de forme et rendement).

Bien entendu, ces travaux pourraient donner suite à d'autres études.

D'une part, l'impact des pièges et autres défauts sur le fonctionnement des dispositifs mériterait d'être davantage approfondi. En effet, à part pour la modélisation de la conduction dans les milieux polycristallins, les seules études que nous avons réalisées ne prenaient en compte que des pièges traités de manière simplifiée, et uniquement d'un point de vue numérique. Nous avons alors remarqué que (comme attendu) leur présence pouvait fortement affecter le fonctionnement des dispositifs. En outre, il faudrait également coupler ces modèles avec les techniques expérimentales permettant de mieux caractériser ces défauts.

Enfin, un autre point qui permettrait une meilleure modélisation des dispositifs serait une étude plus approfondie des phénomènes de dissociation des excitons dans les milieux organiques. En effet, actuellement, la théorie majoritairement utilisée dans l'électronique organique reste très simplifiée et contestable. D'autres approches, plus rigoureuses d'un point de vue théorique, et plus finement comparées avec les résultats expérimentaux, restent à trouver.

Liste des publications.

Journaux :

Modification of gold source and drain electrodes by self-assembled monolayer in staggered n- and p- channel organic thin film transistors.

D. Boudinet, M. Benwadih, Y.B. Qi, S. Altazin, J. M. Verilhac, M. Kroger, C. Serbutoviez, R. Gwoziecki, R. Coppard, G. Le Blevenec, A. Kahn et G. Horowitz.
Organic Electronics, vol. 11, pp. 227 (2010)

Influence of the semi-conductor layer thickness on electrical performance of staggered n- and p-channel organic thin film transistor.

D. Boudinet, M. Benwadih, S. Altazin, R. Gwoziecki, J. M. Verilhac, R. Coppard, G. Le Blevenec, I. Chartier et G. Horowitz.
Organic Electronics, vol. 11, pp. 291 (2010)

Effects of amorphous semiconductor thickness on top gate staggered organic field-effect transistors.

J. M. Verilhac, M. Benwadih, S. Altazin, S. Jacob, R. Gwoziecki, R. Coppard et C. Serbutoviez.
Applied Physics Letters, vol. 94, pp. 143301 (2009)

Analytical modelling of the contact resistance in top gate/bottom contacts organic thin film transistors.

S. Altazin, R. Clerc, R. Gwoziecki, D. Boudinet, G. Ghibaudo, G. Pananakakis, I. Chartier et R. Coppard.
Organic Electronics, vol. 12, pp. 897 (2011)

Analytical Modeling of Organic Solar Cells and Photodiodes,

S. Altazin, R. Clerc, R. Gwoziecki, G. Pananakakis, G. Ghibaudo, C. Serbutoviez
Applied Physics Letters 99, 143301 (2011).

Conférences

Vertical transport in spin coated ultra thin polycrystalline pentacene organic stacks

S. Altazin, R. Clerc, R. Gwoziecki, D. Boudinet, J. M. Verilhac, R. Coppard, G. Ghibaudo, G. Pananakakis and C. Serbutoviez.
IEEE IEDM 2009.

Contact Resistance in Top Gate / Bottom Contact OTFTs

S. Altazin, R. Clerc, R. Gwoziecki, D. Boudinet, G. Ghibaudo, G. Pananakakis, R. Coppard and C. Serbutoviez
ICOE 2010

Characterisation and modelling of rectifying organic diode for RFID application.

S. Altazin, R. Clerc, R. Gwoziecki, D. Boudinet, G. Ghibaudo, G. Pananakakis et I. Chartier.
ICOE 2011