

**ETUDE DES MECANISMES DE TRANSPORT DANS LES SEMI-CONDUCTEURS  
ORGANIQUES PAR LA THEORIE DE PERCOLATION**

**M.R.MERAD BOUDIA<sup>(1)</sup>, A.M FEROUANI<sup>(1)</sup>, A.CHEKNANE<sup>(2)</sup>, ET B.BENYOUCEF<sup>(1)</sup>**

<sup>(1)</sup>Unité de Recherche Matériaux & Energies Renouvelables, Université Abou baker Belkaid de Tlemcen, Algérie,  
Email : [mustapha.merad@gmail.com](mailto:mustapha.merad@gmail.com)

<sup>(2)</sup>Laboratoire d'Etude et Développement des Matériaux Semiconducteurs et Diélectriques, Université Amar Telidji  
de Laghouat Algérie

**RESUME :**

Notre contribution dans cet article consiste à faire une étude qualitative des phénomènes du transport des charges dans les matériaux semi-conducteurs organiques en se basant sur l'utilisation d'une théorie dite : la théorie de percolation. Enfin, nous allons valider nos résultats en les comparant avec ceux publiés dans la littérature.

**ABSTRACT:**

Our contribution in this article consists in making a qualitative study of the phenomena of the transport of loads in organic semiconductor materials while being based on the use of a theory known as: the theory of percolation. Lastly, we will validate our results by comparing them with those published in the literature.

**MOTS CLES**

semiconducteur organique, conduction par saut, polaron, percolation

**KEY WORDS**

organic semiconductor, conduction by jump, polaron, percolation

## I. INTRODUCTION

Le poly (p-phénylène vinylène) ou PPV a été à l'origine utilisé comme film actif dans les diodes organiques électroluminescentes [1]. Ce polymère conjugué (Fig.1), présente également un caractère photoconducteur s'il forme un contact rectifiant avec l'une des électrodes métalliques.

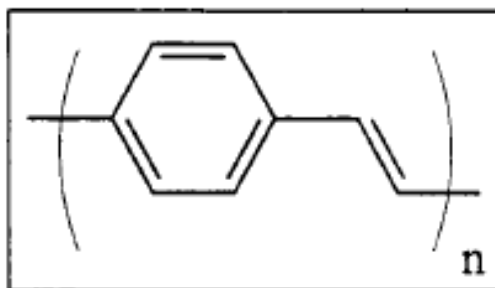
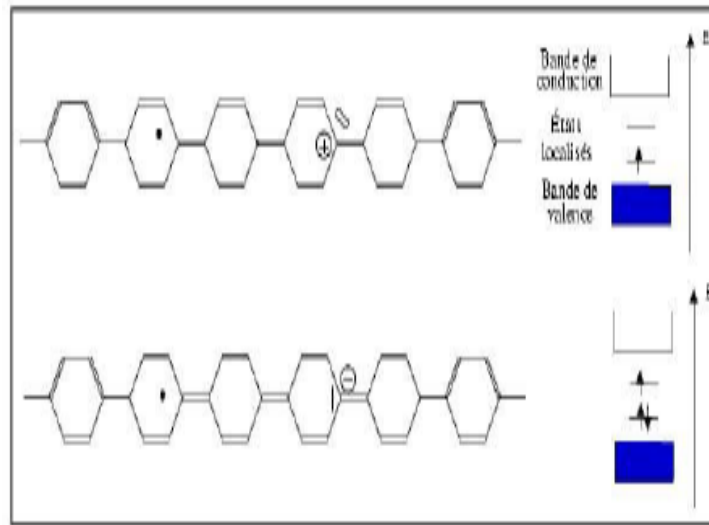


Figure 1 Structure du PPV

On peut distinguer deux types limites d'exciton. L'un, proposé par J. Frenkel [2] et précisé par A.S. Davydov [3], consiste en un électron et un trou étroitement liés. Une deuxième description par G.H. Wannier et N.F. Mott correspond à une liaison faible entre les deux entités [3]. Dans les matériaux organiques, les excitons sont le plus souvent considérés comme étant de type Frenkel, c'est-à-dire un électron et un trou en forte interaction [4].

La bande interdite des polymères conjugués est généralement assez large : de l'ordre de 2,7 eV, par exemple, pour le PPV. Ces matériaux sont des isolants naturellement. Cependant, un polymère peut devenir conducteur grâce à l'introduction de charges :

- Par dopage, ce qui se produit grâce à une réaction d'oxydation (p-type) ou (plus rare) de réduction (n-type). Prenons le cas du dopage de type p (plus courant), l'oxygène vient pomper un électron sur la chaîne du polymère; ce qui donne naissance à une charge positive couplée à un électron libre.
- Par injection via un champ électrique entre deux électrodes lorsque la bande de conduction du métal est suffisamment proche de celle du polymère pour permettre le passage des électrons ou des trous dans le cas de la bande de valence.



**Figure 2** Défauts chargés sur PPV

L'apparition de ces charges supplémentaires casse la structure répétitive de la molécule et introduit localement une déformation du réseau.

L'interaction charge-déformation est appelée Polaron. Celui-ci est une entité localisée dû à l'étendue spatiale limitée de la déformation (figure.2). L'écart énergétique entre la forme initiale et la forme chargée plus énergétique correspond au gain d'énergie du système électronique pi-délocalisé. Un polaron correspond donc à l'introduction d'un état électronique localisé à l'intérieur de la bande interdite [5].

## II. THEORIE

La probabilité de saut entre les sites  $i$  et  $j$  (voir figure.3) peut être formulée par [6] :

$$\gamma_{ij} = \gamma_0 f(E_i) \exp\left(-\frac{E_i - E_j}{K_B T}\right) \exp\left(-\frac{2R_{ij}}{a}\right) \quad (1)$$

où

$\gamma_0$  :est une constante représentant le couplage charge-phonon et la densité d'états des phonons ou la fréquence de vibration de phonons.

$f$  est la fonction de Fermi

$R_{ij}$  est la distance entre les sites

$E_i, E_j$  sont les énergies des sites  $i$  et  $j$

$a$  est la taille de l'état localisé

$K_B$  est la constante de Boltzman .

Le courant entre les deux sites  $i$  et  $j$  est donné par la relation [7] :

$$J_{ij} = \gamma \exp\left[-2aR_{ij} - \frac{|E_j - E_i + qE \cos \theta R_{ij}|}{2K_B T}\right] \times \sinh\left(\frac{\mu_j - \mu_i}{2K_B T}\right) \left[\cosh\left(\frac{E_i - \mu_i}{2K_B T}\right) \cosh\left(\frac{E_j - \mu_j}{2K_B T}\right)\right]^{-1} \quad (2)$$

avec  $E$  est le champ électrique existant

$\mu_i$  et  $\mu_j$  sont les potentiels chimiques des sites  $i$  et  $j$  respectivement.

$\theta$  est l'angle de rotation entre le champ électrique  $E$  et l'axe déterminé par  $R_{ij}$

### III. PERCOLATION

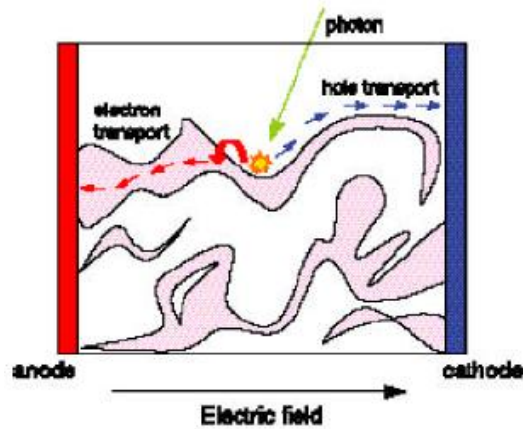


Figure.3 Chemin de percolation dans un semi-conducteur organique .

Le terme percolation qui est définie comme l'imprégnation progressive du sol par l'eau de pluie (du latin "percolare", couler à travers) a été introduit en 1957 par les mathématiciens Broadbent et Hammersley [7] qui étudiaient le problème du passage d'un fluide dans un filtre partiellement obstrué. Ces auteurs ont donné un cadre mathématique et rigoureux au phénomène de la percolation dont le concept avait déjà été abordé par les chimistes Flory et Stockmayer [7] qui s'intéressaient aux réactions de polymérisation réticulaire tridimensionnelle de chaînes polymères.

Il y a deux modèles de percolation qui revêtent une importance particulière dans la littérature, il s'agit du modèle de Skal-Shklovskii – De Gennes (SSDG) et une généralisation de celui-ci, le modèle « Nodes, Links, Blobs » (NLB) [8].

### IV. MODELE

Notre modèle part d'une densité d'état qui a une forme exponentielle :

$$g(E) = \frac{N_t}{K_B T_0} \exp\left(\frac{E}{K_B T}\right) \quad (E \leq 0) \quad (3)$$

avec  $N_t$  le nombre des états par unité de volume et  $T_0$  un paramètre qui indique la largeur de la distribution exponentielle.

L'énergie de Fermi  $E_F$  peut être calculée par l'équation (4):

$$\delta \cong \exp\left(\frac{E_F}{K_B T}\right) \Gamma(1 - T/T_0) \Gamma(1 + T/T_0) \quad (4)$$

$\delta$  est la fraction des sites occupés et  $\Gamma$  est la fonction qui assume une valeur proche de 1 dans le rang 0.5-1.5 [9].

Un nombre critique  $B_c$  décrivent le début de la percolation est définie par :

$$B_c = \frac{N_b}{N_s} \quad (5)$$

$B_c=2.8$  d'après [11] pour un système amorphe tridimensionnel

$N_b$  et  $N_s$  sont respectivement la densité des liens et la densité des sites dans ce système de percolation et peuvent être calculés par [10] :

$$N_b = \int dR_{ij} dE_i dE_j g(E_i) g(E_j) \theta(S_c - S_{ij}) \quad (6)$$

$$N_s = \int dE g(E) \theta(S_c K_B T - |E - E_F|) \quad (7)$$

$$J = J_0 e^{-S_c} \quad (8)$$

$S_c$  est un paramètre qui décrit le courant dans le système.

En remplaçant les équations (6) et (7) dans (5) nous obtenons un critère de percolation pour un système organique de telle sorte :

$$B_c \approx N_t \frac{\pi K_B T}{2qE} \left(\frac{T_0}{T}\right)^3 \exp\left(\frac{E_F + S_c K_B T}{K_B T_0}\right) n \quad (9)$$

Ceci rapporte l'expression de la densité du courant de percolation de la manière suivante :

$$J = J_0 \left\{ \frac{\pi K_B T \delta N_t}{2qEB_c} \left(\frac{T_0}{T}\right)^3 \frac{n}{\Gamma(1-T/T_0)\Gamma(1+T/T_0)} \right\}^{T_0/T} \quad (10)$$

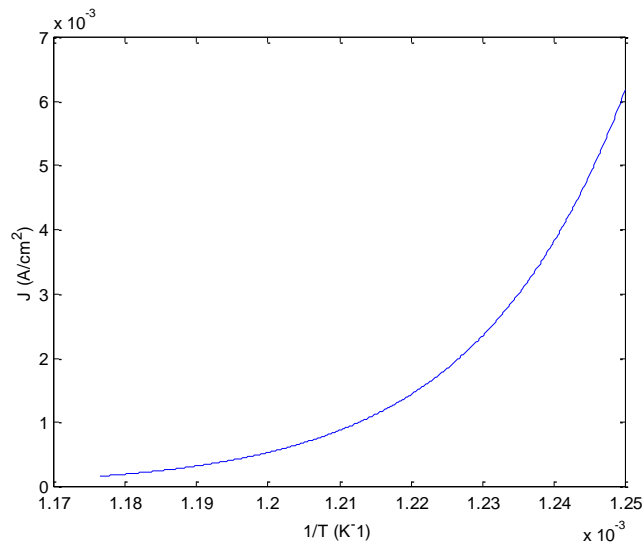
avec

$$n = \left(2a - \frac{qE}{K_B T}\right)^{-2} - \left(2a + \frac{qE}{K_B T}\right)^{-2} \quad (11)$$

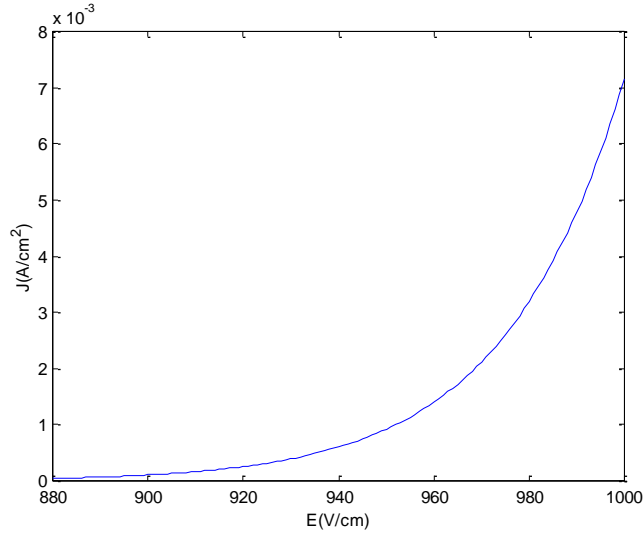
L'équation (10) est obtenue en supposant que :

- les positions des sites sont aléatoires,
- la barrière d'énergie pour le saut critique est large,
- la concentration de porteur de charge est très basse.

En utilisant l'expression (10) d'après L.Li.G.Meller et H.Kosina [11], et en utilisant un programme sur Matlab la densité de courant de percolation  $J$  en fonction de l'inverse de la température est illustrée sur la figure 4.



**Figure 4** Le courant de percolation en fonction de l'inverse de la température avec  $E=100$  V/cm



**Figure 5** Variation du courant de percolation en fonction du champ électrique

La variation du courant en fonction du champ électrique est illustrée sur la figure 5 avec les paramètres suivants :  $T=20K$ ,  $T_0=800K$ ,  $a=1.10^8/m$ . Il est clair que le courant **tend vers zéro** pour les champs électriques les plus bas et augmente en prenant une forme exponentielle pour les champs forts. En rassemblant l'équation (6) et l'équation (10) avec celle de Poisson :

$$\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r}{q} \frac{dE(x)}{dx} = \delta N_t(x) \quad (12)$$

Par conséquent, nous obtenons le courant dans la couche organique donnée par :

$$J = K \left( \frac{1}{L} \left[ \frac{\log(m+v) - \log(m-v)}{m^2} + q \right] \right)^{T_0/T} \quad (13)$$

d'où  $\delta(x)$  est la concentration du porteur à la position  $x$ ,  $v$  la différence de potentiel appliqué, et  $L$  l'épaisseur de la couche organique [11].

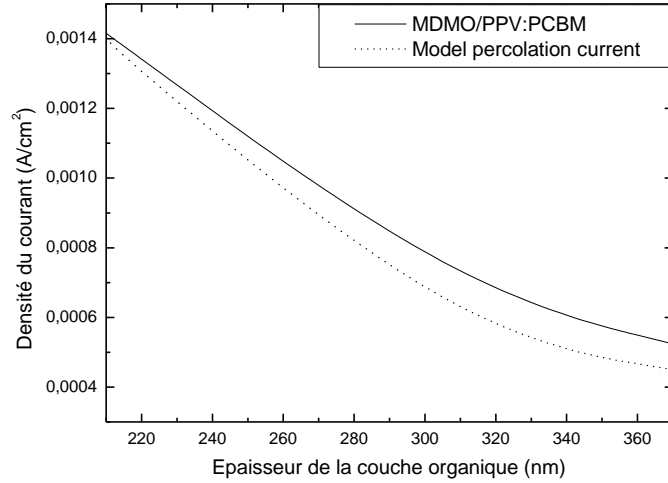
avec

$$K = J_0 \left[ \frac{\pi K_B T \varepsilon_0 \varepsilon_r}{2qB_c} \left( \frac{T_0}{T} \right)^3 \left( \frac{q}{K_B T} \right)^{-2} \right]^{T_0/T} \quad (14)$$

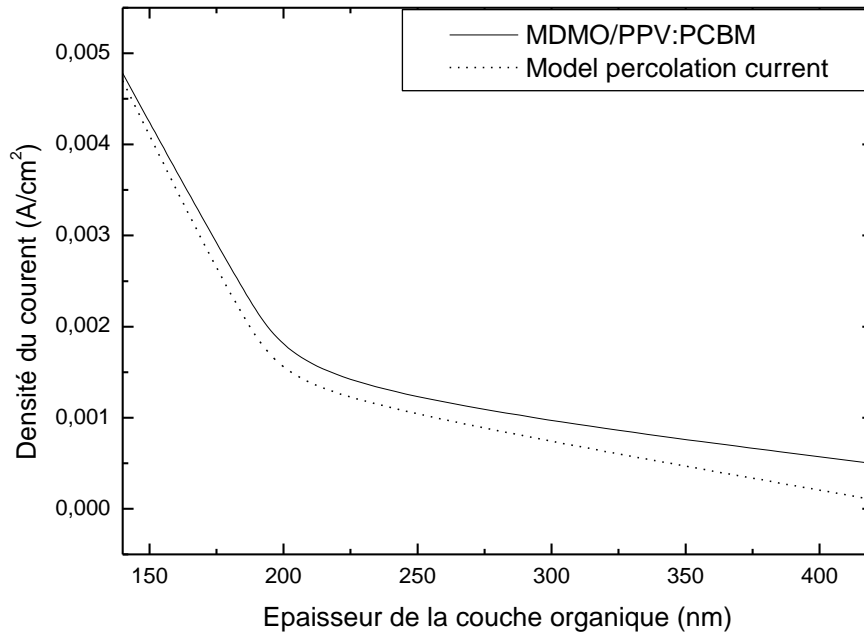
et

$$m = \frac{2aK_B T}{q} \quad (15)$$

Afin de valider ce modèle, en prenant  $v=1$  volt, nous avons utilisé des résultats expérimentaux de la référence [12] se portant sur la variation de la densité du courant en fonction de l'épaisseur de la couche supplémentaire PEDOT/PSS d'une cellule solaire organique.



**Figure.6** Variation de la densité du courant en fonction de l'épaisseur de la couche organique sans couche supplémentaire PEDOT/PSS.



**Figure 7** Variation de la densité du courant en fonction de l'épaisseur de la couche organique avec couche supplémentaire PEDOT/PSS.

D'après les figures 6 et 7, on peut conclure que le modèle de percolation est plus approprié pour les épaisseurs relativement faibles (jusqu'à 150 nm). Or, il est moins précis pour les épaisseurs supérieures à 250 nm.

Dans tous les cas le modèle de percolation est le meilleur modèle décrivant les mécanismes de transport dans les semiconducteurs organiques et évidemment les cellules solaires organiques. Ceci peut être expliqué, de fait que le formalisme mathématique de la théorie de percolation est ajustable à la description de tout phénomène de transport dans le polymère semiconducteur. D'autre part, les paramètres de cette théorie sont simulables pour bien maîtriser les mécanismes de transports dans ce genre des matériaux.

## V. CONCLUSION

Ce travail avait comme objectif l'étude des mécanismes de transport dans les matériaux organiques en s'appuyant sur une théorie très récente dans la physique des polymères, qui est la théorie de percolation. Pour ce fait, il est utile d'étudier la variation de la densité du courant en fonction du champs électrique et de la température afin d'avoir une idée globale sur la cinétique des phénomènes de transport dans les matériaux organiques. Nos résultats de modélisation sont en bonne concordance avec les résultats expérimentaux publiés par T. Aernouts et al. [12]. Nous concluons donc que la théorie de percolation donne un modèle précis permettant de décrire ainsi qualitativement les mécanismes du transport dans les polymères semi-conducteurs.

## Références

- [1] M. Vissenberg, "opto-electronic properties of disorderd organic semiconductors", *Ph.D thesis, Universiteit Leiden*, Leiden 1999.
- [2] N.F Mott, "Electronic processes in non-crystalline materials", Clarendon press, Oxford 1979.
- [3] A. S. Davydov, "Theory of Molecular Excitons" (*McGraw-Hill, New York*, 1962).
- [4] J. Hori, "Spectral Properties of Desordered Chams and Lattices" (*Pergamon, Oxford*, England. 1968).
- [5] J.P. Mercier, Introduction à la science des matériaux, presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne 1999.
- [6] N.F Mott, R.W. Gurney, "electronic process in ionic crystals", Oxford university press, London 1940.
- [7] Van Hapert, J.J.: *PhD.thesis, Université Utrech*, Hollande, 2002.
- [8] J P Straley, "Threshold behaviour of random resistor networks: a synthesis of theoretical approaches" *J. Phys. C: Solid State Phys.* **15**, 2333 (1982).
- [9] C. Sturm, W. Wilson, M Iodice, *IEEE J. Selec. Topics quantum electron.* **4**, 75 (1998)
- [10] P.N. Butcher, "Linear and Nonlinear Electron Transport in Solids", *Plenum, New York*, USA (1976).
- [11] L.Li.G.Meller and H.Kosina, Percolation current in organic semiconductors, *Journal of Computational Electronics* **6**, 1 (2007)
- [12] T. Aernouts, W. Geens, J. Poortmans, P. Heremans, S. Borghs and R. Mertens, "Extraction of bulk and contact components of the series resistance in organic bulk donor-acceptor-heterojunctions", *Thin Solid Films*, **403-404**, 297, (2002).