

**RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITÉ DES FRÈRES MENTOURI CONSTANTINE 1
FACULTÉ DES SCIENCES EXACTES
DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE**

N° d'ordre.....

Série.....

THÈSE

PRESENTÉE POUR OBTENIR LE DIPLÔME DE

DOCTORAT LMD EN PHYSIQUE

SPECIALITÉ : Energies Renouvelables

THÈME

**Réalisation de Dispositifs Microélectroniques à base de
Films Organiques**

Par

Mr. Ibrahim Missoum

SOUTENUE LE : 08 /11 / 2016

Devant le Jury :

Président:	M. Djezzar	Prof. Univ. des Frères Mentouri Constantine 1
Rapporteur:	M. Benhaliliba	Prof. Univ. des Sciences et de la Technologie d'Oran
Co-Rapporteur:	A. Chaker	Prof. Univ. des Frères Mentouri Constantine 1
Examineur :	M.S. Aida	Prof. Univ. des Frères Mentouri Constantine 1
Examineur :	A. Nouiri	Prof. Univ. Oum El Bouaghi

Dédicaces

A mon grand père et ma grande mère

A mes parents, pour leur amour et leur soutien sans limite...

A mon Frère, Walid

A mes sœurs, Mokhtaria, Hafida, Naima et Saliha .

A mes nièces : Nourhane, Houssam et Amir.

A tout ma famille

*A mes amies : Mokhtar Halimi, Badri, Mustapha, Hamza, Nabil et
Mohamed.....*

*A tous ceux qui me sont chères.....qui sont entrés dans mon
cœur au cours de ce travail qu'ils ont certes ralenti, mais qui m'ont
aussi donné la force de le finir...*

Et tout particulièrement à la mémoire d'un être cher

Mon Oncle

Mhamed Missoum

REMERCIEMENTS

Je m'adresse tout d'abord à Dieu le tout puissant avec mes plus sincères remerciements et ma profonde gratitude de m'avoir donné toutes les facultés morales et physiques pour suivre mes études et pouvoir réaliser cette thèse.

*Mes remerciements s'adressent tout particulièrement à **Monsieur. Mostefa Benhaliliba**, Professeur de l'Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf (USTO), pour m'avoir encadré, pour ses précieux conseils, pour sa disponibilité, sa flexibilité et sa compréhension. Il a toujours pris le temps de m'écouter et de donner son avis. Ce qui m'a permis de m'initier aux premiers secrets de la recherche. Vraiment merci, pour tout cela et pour le temps qu'il m'a consacré durant ma formation.*

*J'adresse mes vifs remerciements à mon Co-encadreur **Madame Abla Chaker**, Professeur de l'Université des Frères Mentouri Constantine pour m'avoir constamment guidé tout long de mon projet et pour les conseils qu'elle m'a donné, et pour sa serviabilité, sa disponibilité et ses remarques constructives pour la confiance, le soutien et la sympathie qu'elle m'a témoigné au cours de mes années de thèse.*

J'espère que cette thèse sera un remerciement suffisant au soutien et à la confiance dont ils ont fait preuve en mon égard.

Je remercie chaleureusement les membres du jury :

Mr. Djeddar Mahfoud, Professeur de l'Université des Frères Mentouri Constantine de l'honneur qu'il m'a fait en s'intéressant à mon travail et en présidant mon jury de thèse.

Mr. Mohamed Aida Salah, Professeur de l'Université des Frères Mentouri Constantine de bien vouloir juger ce travail en tant qu'examineur, je l'en remercie vivement.

Mr. Nouiri Abdelkader, Professeur de l'université de Oum El-Bouaghi pour l'intérêt qu'elle a porté à mon travail en acceptant de juger celui-ci.

Ce travail de thèse a été réalisé dans l'équipe de recherche "FDFCA" films- devices fabrication characterizations and applications dirigé par Prof. Dr. Mostefa Benhaliliba. "Department of Material Technology, Physics Faculty, USTOMB University, BP1505 Oran, Algeria". Il est inclus dans le " Laboratoire de Physique Energétique", Département de Physique, Route d'Ain El Bey, 25000 Constantine, Algérie.

Ce travail rentre dans le cadre des projets de PNR et un projet CNEPRU ;

1. **PNR Code U311/R77** 2011-2013

www.mesrs.dz, www.dgrsdt.dz, www.atrst.dz, www.univ-usto.dz

2. **PNR code U311/R81** 2011-2013

www.mesrs.dz, www.dgrsdt.dz, www.atrst.dz, www.univ-usto.dz

3. **CNEPRU N° B00L02UN310220130011**, 2013-2016 www.mesrs.dz, www.univ-usto.dz

Ces projets nous ont facilité la disponibilité des produits organiques comme le Metalphthalocyanine et les wafers de silicium.

Nos remerciements vont à nos partenaires suivants ;

➤ Prof .Dr. Hamdi Temel Principal of DUBTAM Dicle university Diyarbakir Turkey and Dean of Pharmacology Faculty.

➤ Dr. Yusuf Selim Ocak Vice/Principal of DUBTAM Dicle university Diyarbakir Turkey Dicle University, Education Faculty, Science Department, 21280 Diyarbakir, Turkey

➤ Prof Arturo Tiburcio-Silver , ITT-DIE, Apdo, Postal 20, Metepec 3, 52176 Estado de Mexico, Mexico.

➤ Prof A. Sanchez Juarez, IER and University of UNAM (Universidad National Autonoma de Mexico) <http://www.unam.mx/>

➤ Prof A. Avila-Garcia Cinvestav-IPN, Dept. Ingeniería Eléctrica-SEES, Apdo. Postal 14-740, 07000 México, D.F., Mexico.

➤ José Campos Álvarez, l'Institut des Énergies Renouvelables (Instituto de Energías Renovables) - UNAM, Priv. Xochicalco S/N, Temixco, Morelos, 62580 México.

Site web de l'IER-UNAM: <http://xml.ier.unam.mx/xml/>

Prof. Dr. Suleyman OZCELIK "Photonics Application and Research Centre", Université de Gazi-Ankara, Turquie

➤ Dr. Enrique Barrera Calva, Génie en Ressources Énergétiques (Ingeniería en Recursos Energéticos), Département de Génie des Procédés et Hydraulique (Departamento de Ingeniería de Procesos e Hidráulica), Division des Sciences Basiques et Ingénierie (División de Ciencias Básicas e Ingeniería), Universidad Autonoma Metropolitana - Iztapalapa, Av. San Rafael Atlixco No. 186, Col. Vicentina, Delegación Iztapalapa, 09340 México, D.F., Mexique.

Site web de l'université: Portal de UAM Iztapalapa

Tables des matières

Liste des tableaux

Liste des figures

Introduction générale.....	I
----------------------------	---

CHAPITRE 1: Les matériaux organiques à base de MetalPhthalocyanine

Introduction	1
1. Matériaux organiques semi-conducteurs.....	1
1.1. Systèmes conjugués.....	2
1.2. Matériaux donneurs.....	5
1.3. Matériaux accepteurs.....	6
1.4. MetalPhathlocyanine.....	8
1.4.1. Structure moléculaire.....	8
1.4.2. Propriétés électroniques.....	9
1.4.3. Propriétés optiques.....	10
2. Modèles de Transport de charge dans les semiconducteurs organiques.....	11
2.1. Modèle de transport de charge par saut à distance variable / variable range hopping(VRH)	11
2.2. Modèle de transport de charge par piégeage et dépiégeage multiple / Multiple trapping and release (MTR)	12
2.3. Modèle de transport de charge par Polaron.....	13
3. Films minces MetalPhthalocyanine.....	13
3.1. Méthodes de synthèses.....	13
3.1.1. Méthode de Spin-coating.....	13
3.1.2. Méthode de Dip-coating.....	14
3.1.3. Méthode de spray ultrasonique.....	15
3.1.4. Méthode d'évaporation thermique sous-vide.....	17
4. Applications des Films minces Metal-Phthalocyanine pour la microélectronique....	17
4.1. Transistors organiques à effet de champ (OFET)	18

4.2. Diodes électroluminescentes.....	18
4.3. Cellules solaires.....	18
5. Diode Schottky.....	18
5.1. Travail de sortie et Affinité électronique.....	20
5.2. Barrière de potentiel.....	22
5.3. Paramètres électriques.....	23
5.3.1. Résistance série.....	23
5.3.2. Facteur d'idéalité.....	24
5.3.3. Etats d'interface.....	24
Conclusion.....	25

CHAPITRE 2: Le protocole de préparation des films et des diodes

Introduction.....	26
1. Procédé de fabrication.....	26
1.2. Structure des diodes.....	27
1.3. Préparation des substrats.....	28
1.3.1. Nettoyages des substrats.....	28
1.3.1.1. Contamination atomique.....	28
1.3.1.2. Contamination ionique.....	28
1.3.1.3. Contamination moléculaires.....	28
1.4. Préparation de la solution.....	31
1.5. Dépôt des films minces.....	31
1.5.1. Dépôt par la technique Spin-Coating.....	32
1.5.2. Fabrication des Contacts.....	32
1.5.2.1. Contact avant.....	32
1.5.2.2. Contact arrière.....	34
Conclusion.....	34

Chapitre 3: Les caractérisations physiques des Films minces élaborés à base de MPc

Introduction.....	35
1. Caractérisation structurale.....	35
1.1. Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX).....	35

1.2. Caractérisation par spectroscopie RAMAN.....	41
2. Caractérisation morphologique.....	45
2.1. Caractérisation par microscope à force atomique (AFM)	45
2.2. Caractérisation par microscope électronique à balayage (MEB)	50
3. Caractérisation optique par la spectroscopie UV-VIS-IR.....	53
Conclusion.....	62

CHAPITRE 4: Les caractérisations microélectroniques des diodes Schottky fabriquées à base de MPC

Introduction.....	64
1. Mesures expérimentales électriques.....	66
1.1. Description du système de mesures courant-tension (I-V)	66
1.2. Description du système de mesures Capacité-tension (C-V)	67
2. Méthodes d'extraction des paramètres électriques et photovoltaïques des diodes Schottky.....	68
2.1. Méthode de l'émission thermoïonique.....	69
2.2. Méthode de Cheung et Cheung.....	70
2.3. Méthode de H. Norde.....	72
2.4. Méthode de Capacité-tension.....	73
2.5. Mécanisme de conduction.....	75
3. Calcul des paramètres photovoltaïques.....	76
3.1. Courant de court circuit (I_{sc})	77
3.2. Tension de circuit ouvert (V_{oc})	77
3.3. Photocourant (I_{ph})	77
3.4. Photosensibilité.....	77
3.5. Puissance maximale (P_{max})	77
3.6. Facteur de forme (FF)	78
3.7. Rendement (η)	78
4. Détermination des paramètres électriques des diodes Schottky à base MPC en utilisant les mesures (I-V)	78
4.1. L'effet du substrat sur le comportement de la diode Schottky.....	78
4.2. L'effet du film mince organique sur le comportement de la diode Schottky.....	86
4.3. Détermination du mécanisme de conduction.....	89

4.3.1. L'impact du film mince organique sur la diode Schottky.....	89
4.3.2. L'effet du substrat sur le comportement de la diode Schottky.....	96
4.4. Détermination des paramètres photovoltaïques des diodes Schottky.....	101
5. Les caractéristiques capacité-tension(C-V) des diodes Schottky à base de MPc.....	104
Conclusion.....	113
Conclusion générale.....	115
Références bibliographiques.....	118

Liste des tableaux

Tableau III.1 Liste des pics du spectre de diffraction des rayons X pour ZnPc.

Tableau III.2 Liste des pics du spectre de diffraction des rayons X pour AlPc-Cl [27].

Tableau III.3 Liste des pics du spectre de diffraction des rayons X pour MgPc [11].

Tableau III.4 Taille des grains des films minces déterminés à partir des spectres de rayon X.

Tableau III.5 Les nombres d'ondes des pics RAMAN correspondants aux modes vibrationnels.

Tableau III.6 Valeurs de la rugosité de surface et taille des grains des films minces à base de MPc avec différents techniques de dépôt.

Tableau III.7 Les valeurs de T, R et A selon les différentes régions du spectre pour les films minces de MgPc, ZnPc et AlPc-Cl.

Tableau III.8 Comparaison des énergies de gap pour différents films minces à base de MPc (MgPc, ZnPc et AlPc-Cl).

Tableau III.9 L'indice des films minces réfraction correspond aux énergies de gap.

Tableau IV.1 L'effet du substrat sur les paramètres électriques calculés par différentes méthodes des diodes Schottky à base de MgPc.

Tableau IV.2 L'effet du substrat sur les paramètres électriques calculés par différentes méthodes des diodes Schottky à base de ZnPc.

Tableau IV.3 L'effet du substrat sur les paramètres électriques calculés par différentes méthodes des diodes Schottky à base AlPc-Cl.

Tableau IV.4 L'effet du substrat sur les paramètres électriques calculés par différentes méthodes des diodes Schottky à base AlPc-H.

Tableau IV.5. L'effet du film mince organique sur les paramètres électriques calculés par différentes méthodes des diodes Schottky Ag/MgPc/n-GaAs/Au-Ge et Ag/AlPc-Cl/n-GaAs/Au-Ge.

Tableau IV.6 L'effet du film mince organique sur les paramètres électriques calculés par différentes méthodes des diodes Schottky Ag/AlPc-Cl/p-InP/Au-Zn et Ag/MgPc/p-InP/Au-Zn.

Tableau IV.7 L'effet du film mince organique sur les paramètres électriques calculés par différentes méthodes des diodes Schottky Ag/MgPc/n-Si/Au, Ag/ZnPc/n-Si/Au, Ag/AlPc-Cl/n-Si/Au et Ag/AlPc-H/n-Si/Au.

Tableau IV.8 L'effet du film mince organique sur les paramètres électriques calculés par différentes méthodes des diodes Schottky Au/MgPc/p-Si/Al, Ag/ZnPc/p-Si/Al, Au/AlPc-Cl/p-Si/Al et Au/AlPc-H/p-Si/Al.

Tableau IV.9 Les paramètres de la caractéristique (I-V) de la diode Ag/MgPc/n-GaAs/Au-Ge sous éclairage (40-100 mW/cm²).

Tableau IV.10 Les paramètres photovoltaïques de la diode de la diode Ag/MgPc/n-GaAs/Au-Ge sous éclairement (40-100 mW/cm²).

Tableau IV.11 Les paramètres de la caractéristique (I-V) de la diode Ag/MgPc/n-GaAs/Au-Ge sous un éclairement de 100 mW/cm².

Tableau IV.12 Les paramètres photovoltaïques de la diode de la diode Ag/MgPc/n-GaAs/Au-Ge sous un éclairement de 100 mW/cm².

Tableau IV.13 Les paramètres déterminer a partir de la caractéristique (C-V) de la diode Ag/MgPc/n-GaAs/Au-Ge dans l'intervalle des fréquences (7-300 KHz).

Tableau IV.14 Les paramètres déterminés a partir de la caractéristique (C-V) et (G/ω-V) de la diode Ag/MgPc/n-GaAs/Au-Ge dans l'intervalle des fréquences (7-300 KHz).

Tableau IV.15 Les paramètres déterminés à partir de la caractéristique (C-V) de la diode Au/MgPc/p-Si/Al dans l'intervalle des fréquences (7-300 KHz).

Tableau IV.16 Les paramètres déterminés à partir de la caractéristique (C-V) et (G/ω-V) de la diode Au/MgPc/p-Si/Al dans l'intervalle des fréquences (7-300 KHz).

Liste des figures

Figure I.1 Schéma de la distribution d'énergie des états électroniques localisés dans l'intervalle d'énergie entre bandes de HOMO et LUMO.

Figure I.2 Représentation d'un polymère : (a) chaîne d'un polymère conjugué ; (b) chaîne d'un polymère non-conjugué.

Figure I.3 Représentation des 2 types liaisons « π » et « σ » qui possède un système π -conjugué.

Figure I.4 Structure moléculaire des matériaux organiques conjugués.

Figure I.5 Exemple de polymères conjugués et de petites molécules à caractère d'électrons utilisés comme semiconducteurs organiques.

Figure I.6 Exemple de molécules semiconducteur accepteur d'électrons.

Figure I.7 Structure chimique de M-Pc (l'élément métallique au centre en vert).

Figure I.8 Structure chimique de Cuivre Phthalocyanine CuPc.

Figure I.9 Structure moléculaire de Phthalocyanine (Pc) et Metal phthalocyanine (MPc) de gauche à droite.

Figure I.10 Spectre d'absorption de la metalphthalocyanine avec la transition électroniques montrant la bande Q et B.

Figure I.11 Le spectre typique d'absorption de la metalphthalocyanine en bleu, et l'absorption de la phthalocyanine en rouge.

Figure I.12 Schéma et l'appareil de Spin-coating (de gauche à droite).

Figure I.13 Schéma et l'appareil de Dip-coating (de gauche à droite).

Figure I.14 Schéma simplifié du système de dépôt des couches minces par la technique Spray pyrolyse ultrasonique.

Figure I.15 Schéma simplifié du système de dépôt des couches minces par la technique d'évaporation thermique sous-vide.

Figure I.16 Diagramme énergétique d'une jonction: (a) n-Sc / p-Sc; (b) métal/ n-Sc.

Figure I.17 Diagramme énergétique d'un métal et d'un semiconducteur de type (n).

Figure I.18 Le diagramme énergétique représente l'apparition d'une barrière de potentiel (barrière de Schottky) après la mise en contact d'un métal et un semiconducteur.

Figure I.19 Courbe de $\ln I=f(V)$ de Ag/ZnPc/n-Si/Au diode Schottky qui représente la région de l'existence de la résistance série.

Figure I.20 Schéma d'un diagramme représente les états d'interface dans une structure (Métal/Semiconducteur).

Figure II.1 Exemple des étapes de fabrications de diode Schottky de MPc où M= Al, Mg et Zn.

Figure II.2 Schéma de la structure finale d'une diode Schottky fabriqué.

Figure II.3 Les étapes de nettoyages du substrat (n-GaAs, p-InP, n-Si, p-Si).

Figure II.4 Le système d'évaporation thermique sous vide pendant le dépôt des contacts métalliques.

Figure II.5 Les étapes de fabrication des contacts avant sur les couches minces de (MgPc, ZnPc, AlPc-H, AlPc-Cl) / n-Si, p-Si, n-GaAs, p-InP).

Figure III.1 Schéma de diffraction des rayons X par Un réseau périodique d'un échantillon.

Figure III.2 Spectres de diffraction des rayons X des films minces (ZnPc, AlPc-Cl et MgPc).

Figure III.3 Diagramme des niveaux d'énergie présente la diffusion Rayleigh et la diffusion Raman.

Figure III.4 Les Spectres Raman des films minces à base de MPc.

Figure III.5 (a) Schéma de principe de fonctionnement de AFM, (b) détail de construction de l'image topographique de la surface du matériau.

Figure III.6 Images AFM en 2D et 3D des films minces : (a) MgPc / Verre par évaporation thermique, (b) MgPc / Si par évaporation thermique et (c) MgPc / Si par Spin-Coating.

Figure III.7 Schéma descriptif de structure du MEB.

Figure III.8 Images MEB de film mince de MgPc / Verre avec différents grossissement : (a) 20 μm , (b) 10 μm , (c) 2 μm , (d) 1 μm , (e) 500 nm, (f) 200 nm.

Figure III.9 Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible.

Figure III.10 Détermination du gap d'énergie par la méthode d'extrapolation pour les couches minces de MPc / Verre.

Figure III.11 La distribution spectrale de: la Transmittance (a), Réflectance (b) et l'Absorbance (c) pour les films minces : MgPc / Verre, ZnPc / Verre et AlPc-Cl / Verre.

Figure III.12 La variation de la Transmittance et la Réflectance des films minces (AlPc-Cl, ZnPc et MgPc) dans les différents domaines spectraux.

Figure III.13 Variation de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de l'énergie d'irradiation $(h\nu)$ des films minces : (a) MgPc / Verre, (b) ZnPc / Verre et (c) AlPc-Cl / Verre.

Figure IV.1 Une vue générale de la structure Métal/ MPc/ Semiconducteur/Métal [116].

Figure IV.2 Le banc de mesure de la caractéristique (I-V) des diodes Schottky dans l'obscurité.

Figure IV.3 Système de mesure de la caractéristique (I-V) des diodes Schottky sous éclairage.

Figure IV.4 Le banc de mesure de la caractéristique Capacité-tension (C-V) et conductance-tension ($G/\omega-V$) dans l'obscurité.

Figure IV.5 La caractéristique (I-V) de la diode Schottky à base de MPc (Ag/MgPc/n-GaAs/Au-Ge) [52].

Figure IV.6 La variation de la fonction $dV/d\ln I$ et H en fonction de courant obtenue de la région de la polarisation directe de la caractéristique (I-V) de la diode Schottky Ag/MgPc/n-GaAs/Au-Ge à température ambiante [52].

Figure IV.7 La fonction de Norde en fonction de la tension obtenue de la région de la polarisation directe de la caractéristique (I-V) de la diode Schottky Ag/MgPc/n-GaAs/Au-Ge à température ambiante [52].

Figure IV.8 La courbe de la grandeur $1/C^2$ en fonction de la tension. Par extrapolation, l'intersection du prolongement de la courbe avec l'axe des tensions donne la tension interne V_{bi} et la pente est proportionnelle à la densité de dopage N.

Figure IV.9 Le tracé de $\log I$ en fonction de $\log V$ de la diode Schottky MPc qui présente les différents régions linéaires correspondants aux différents mécanismes de conduction qui dépendent de la valeur de la pente (m+1).

Figure IV.10 La courbe de courant en fonction de la tension des diodes Schottky à base de MgPc en échelle semilog en obscurité [116].

Figure IV.11 La variation de la fonction $dV/d\ln I$ et H en fonction de courant en polarisation directe des diodes Schottky à base de MgPc déposées sur différents substrats à température ambiante en obscurité [116].

Figure IV.12 La fonction de Norde en fonction V en polarisation directe des diodes Schottky à base de MgPc déposés sur différents substrats à température ambiante en obscurité [116].

Figure IV.13 La variation des valeurs de Φ_b et n en fonction de différents substrats dans les diodes Schottky organiques.

Figure IV.14 La variation des valeurs de Φ_b et n en fonction de différents films organiques dans les diodes Schottky organiques.

Figure IV.15 Le tracé de $\log I$ en fonction de $\log V$ de deux structures de diode: Ag/MgPc/n-GaAs/Au-Ge et Ag/AlPc-Cl/n-GaAs/Au-Ge Schottky diodes.

Figure IV.16 Le tracé de $\log I$ en fonction de $\log V$ de deux structures de diode: Ag/AlPc-Cl/p-InP/Au-Zn et Ag/MgPc/p-InP/Au-Zn Schottky diodes.

Figure IV.17 Le tracé de $\log I$ en fonction de $\log V$ de deux structures de diode: (a) Ag/MgPc/n-Si/Au et Ag/ZnPc/n-Si/Au; (b) Ag/AlPc-Cl/n-Si/Au et Ag/AlPc-H/n-Si/Au Schottky diodes.

Figure IV.18 Le tracé de $\log I$ en fonction de $\log V$ de deux structures de diode: (a) Au/MgPc/p-Si/Al et Au/ZnPc/p-Si/Al; (b) Au/AlPc-Cl/p-Si/Al et Au/AlPc-H/p-Si/Al Schottky diodes.

Figure IV.19 Le tracé de $\log I$ en fonction de $\log V$ de deux structures de diode: Ag/ZnPc/n-Si/Au et Au/ZnPc/p-Si/Al Schottky diodes.

Figure IV.20 Le tracé de $\log I$ en fonction de $\log V$ de deux structures de diode: (a) Ag/AlPc-Cl/n-GaAs/Au-Ge et Ag/AlPc-Cl/p-InP/Au-Zn; (b) Ag/AlPc-Cl/n-Si/Au et Au/AlPc-Cl/p-Si/Al Schottky diodes.

Figure IV.21 Le tracé de $\log I$ en fonction de $\log V$ de deux structures de diode: Ag/AlPc-H/n-Si/Au et Au/AlPc-H/p-Si/Al Schottky diodes.

Figure IV.22 La variation des paramètres photovoltaïques I_{sc} , I_{ph} et PS (Photosensibilité) en fonction de la puissance d'éclairement.

Figure IV.23 La caractéristique (C-V) mesurée à plusieurs fréquence réalisé sur deux diodes Schottky : (haut) Ag/MgPc/n-GaAs/Au-Ge et (bas) Au/MgPc/p-Si/Al.

Figure IV.24 Graphe de mesure (C²-V) avec plusieurs valeurs de fréquences des diodes Schottky (a) Ag/MgPc/n-GaAs/Au-Ge et (b) Au/MgPc/n-Si/Al.

Figure IV.25 Graphe de la dépendance des états d'interface à la variation de la fréquence pour la diode Ag/MgPc/n-GaAs/Au-Ge.

Figure IV.26 La variation de la résistance série en fonction de la tension pour diverses valeurs de fréquences pour la diode Ag/MgPc/n-GaAs/Au-Ge.

Figure IV.27 L'évolution des états d'interface avec la variation de la fréquence pour la diode Au/MgPc/p-Si/Al.

Figure IV.28 La variation de la résistance série en fonction de la tension pour diverses valeurs de fréquences pour la diode Au/MgPc/p-Si/Al.

INTRODUCTION
GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Depuis la fin des années 1990, le marché solaire photovoltaïque connaît une croissance très rapide, de plus de 30% par an. L'énergie solaire photovoltaïque, plus rentable est aussi une excellente solution technique, dans les zones non électrifiées, pour un grand nombre d'applications domestiques et professionnelles où elle rend un service d'autonomie irremplaçable. En terme d'installations photovoltaïque connectées au réseau, le marché du photovoltaïque installé dans le monde est passé de 25 % en 1999 à 45 % en 2003. L'énergie solaire photovoltaïque convertit directement le rayonnement lumineux solaire en électricité, en utilisant des modules photovoltaïques composés de cellules solaires ou de photopiles. Le soleil est la source la plus intense de notre environnement. C'est une étoile de forme pseudo-sphérique dont le diamètre atteint 1 391 000 km, situé à une distance moyenne de 149 598 000 km de la terre. Composé essentiellement de l'hydrogène et de l'hélium, il est le siège de réactions de fusion nucléaire permanentes et sa température de cœur atteint 10^7 K. L'énergie est émise dans l'espace sous forme d'ondes électromagnétiques, évaluée à 1367 W/m². Plus le soleil est bas sur l'horizon, plus il va traverser une épaisseur importante d'atmosphère, quand il est au zénith (niveau de la mer) la désignation est AM1 et à 41.8°, elle devient AM1.5.

L'énergie solaire-photovoltaïque, à l'origine développée pour l'alimentation des satellites, s'est imposée comme source alternative d'énergie après l'énergie fossile dont l'exploitation est coûteuse. Après un faible progrès, cette énergie devient une industrie moderne où les principaux investissements proviennent de grandes firmes pétrolières et d'électronique. Les technologies de stockage de cette énergie progressent également en direction des énergies renouvelables. Le but est de produire des systèmes énergétiques performants, et de développer des énergies propres. Ce qui nous conduit à orienter notre recherche vers des dispositifs à films minces de quelques microns d'épaisseur afin de minimiser le coût de fabrication, d'avoir une autonomie d'énergie dans le domaine de l'électronique et la micro/nanoélectronique.

Le paysage énergétique change, les acteurs dans ce métier se multiplient, les techniques évoluent, l'information et la formation sont plus que jamais indispensables.

Actuellement, la communauté mondiale recherche des moyens de production d'énergie moins polluants, notamment en utilisant les énergies renouvelables et aussi l'enjeu est de taille pour les nouvelles énergies à savoir la batterie.

Ce travail de thèse porte sur l'élaboration et caractérisation des films minces et la fabrication des diodes à base de MetalPhthalocyanine (MPc). La fabrication des MPc/verre, MPc/nS-i, MPc/p-Si, MPc/n-GaAs et MPc/p-InP qui peuvent constituer le noyau d'une cellule solaire ou d'un dispositif micro-opto-électronique ont retenu notre attention. Ces structures trouvent des applications dans l'énergie solaire et la conversion photovoltaïque. Les matériaux organiques peuvent être un bon candidat compétitif aux matériaux classiques inorganiques comme le silicium, GaN, ZnO et SnO₂. Une caractérisation approfondie des propriétés physiques et électroniques a démontré que les MPc sont à l'échelle nanométrique des candidats prometteurs pour l'avenir des thèmes électronique et optoélectronique.

Notre travail consiste à fabriquer des nanostructures en partant de précurseurs à bases de matériaux organiques MPc. Ces derniers peuvent être ceux d'Al (H et Cl) Pc, MgPc et de ZnPc dont le métal M se situe au centre de la molécule organique. La conception de tels matériau MPc déposés sur 4 types de substrats cités précédemment ont donné naissance à 12 structures type Contact métallique/ MPc/ substrat/ Contact. Ces films sont produits par plusieurs techniques telles que le Spin-Coating et l'évaporation thermique. L'influence du métal sur les propriétés structurale, optique et morphologique est mise en évidence d'une part. L'effet du métal de la molécule phthalocyanine et le substrat sur les propriétés électroniques est largement étudié d'autre part.

Des films synthétisés sur du verre sont analysés par le diffractomètre à rayons X, le spectromètre dans la gamme UV-VIS-IR, la diffusion Raman, le microscope électronique à balayage (MEB) et à force atomique (AFM). Ces dispositifs nanostructurés font l'objet de réalisation de dispositifs en micro optoélectronique tels que les diodes, les cellules solaires et les sensors. Ces dispositifs peuvent entrer dans la capture, le stockage et la gestion de l'énergie voire le solaire et le photovoltaïque.

Le but de notre recherche est

- Elaborer des films minces à base de MPc nanostructurés par des procédés simples et peu onéreux, en utilisant des solutions non polluantes, et des installations non encombrantes.
 - Maitriser et développer l'appareillage de déposition de ces films nanométriques par le choix du substrat, de la température, des paramètres chimiques (solubilité, choix du solvant, ph, ...).
-

- Améliorer les techniques de déposition par un choix de matériel approprié,
- Approfondir nos connaissances sur les moyens de caractérisation tels que les caractérisations structurales par diffraction des rayons X, diffusion Raman, optiques, morphologique par la microscopie électronique à balayage MEB, à force atomique AFM et microélectroniques.
- La réalisation de diodes ou de cellules photovoltaïques nécessitent des bancs de mesure pour le courant-tension, la capacité –tension et la photoconductivité.
- La mise au point de programme de calcul de paramètres de ces composants.

Ce manuscrit de thèse s’articule autour des thèmes que nous venons d’aborder de la manière suivante :

A travers une recherche bibliographique, nous avons introduit les matériaux organiques à base de Métal-phthalocyanine dans le chapitre 1.

Le protocole de préparation des films minces et des diodes Schottky est largement décrit dans le chapitre 2.

Les propriétés physiques des films à base de MPC et les différentes caractérisations structurales, spectroscopie Raman, morphologique par AFM et MEB, optique UV-VIS-IR font l’objet du chapitre 3.

A température ambiante les caractérisations, des diodes de Schottky type MPC/semiconducteur/métal, courant-tension et capacité-tension sous plusieurs conditions d’obscurité et de lumière sont largement expliquées dans le chapitre 4.

CHAPITRE 1

Les matériaux organiques à base de MetalPhthalocyanine

Introduction

Dans ce chapitre, les différentes propriétés des matériaux semi-conducteurs organiques (Metal-Phthalocyanine) communément appelés MPCs sont exposées. La structure électronique des bandes et les propriétés optiques, les principes des méthodes de dépôts les plus utilisées dans l'élaboration des films minces à base de matériaux organiques sont discutées. Le lecteur trouvera également un récapitulatif des différents domaines technologiques d'application des films minces organiques pour arriver à expliquer la diode Schottky qui est l'une des majeures applications des matériaux organiques.

1. Matériaux organiques semi-conducteurs

Au cours des dernières années les nouvelles technologies des ont connu de grand progrès dans le domaine de la microélectronique; ce qui nécessite des matériaux avec des propriétés spécifiques et possédant également un bon rapport environnemental et économique. Les semi-conducteurs d'origine organique sont bien exploités et développés pour cette fin; après la grande découverte des trois savants Shirakawa, MacDiarmid et Heeger en 1977 du conducteur polymère par le dopage de polyacetylene avec L'arsenic de pentafluoride (AsF_5). Par la suite, une nouvelle ère est ouverte par la découverte des semiconducteur de type P et de type N à base de molécule organique.

La principale différence entre les semi-conducteurs organiques et inorganiques est la présence de molécules dans les premiers qui influent sur la plupart des caractéristiques, telles que les propriétés optiques (absorption et luminescence) et les propriétés électriques (transport des gaps, localisation des porteurs de charge) [1].

Les semi-conducteurs à base de matériaux organiques se divisent en deux types selon leurs tailles. Étant des molécules conjuguées, les semi-conducteurs de petites molécules et polymères semi-conducteurs partagent la même caractéristique qui est la conjugaison provenant de l'alternance de simples et de doubles liaisons carbone-carbone. Dans l'atome de carbone, les quatre électrons de valence se répartissent entre l'orbitale $2s$ et les trois orbitales $2p$ (p_x , p_y et p_z). Une liaison (σ) carbone-carbone naît de la superposition d'une des trois orbitales atomiques hybrides sp^2 de chaque carbone. Quant aux orbitales p_z des deux carbones, qui sont perpendiculaires aux autres orbitales hybrides sp^2 , elles se chevauchent pour former une liaison (π). Lorsque deux orbitales atomiques s'associent, elles donnent naissance à une orbitale moléculaire qui peut avoir deux niveaux d'énergie. Dans le cas de la

liaison (π), l'orbitale de plus basse énergie est dite liante, et forme le niveau HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital). Par contre celle de plus haute énergie est dite anti-liante et est appelée la LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital). Ces orbitales HOMO et LUMO sont assimilés respectivement aux bandes de valence et de conduction et la différence d'énergie entre ces deux orbitales confère le caractère semi-conducteur à la molécule conjuguée [2].

1.1. Systèmes conjugués

Un système conjugué d'un matériau organique est un système linéaire qui présente une alternance de liaisons carbone simple (σ) et liaisons doubles ($\sigma+\pi$) [3] (figure I.1)

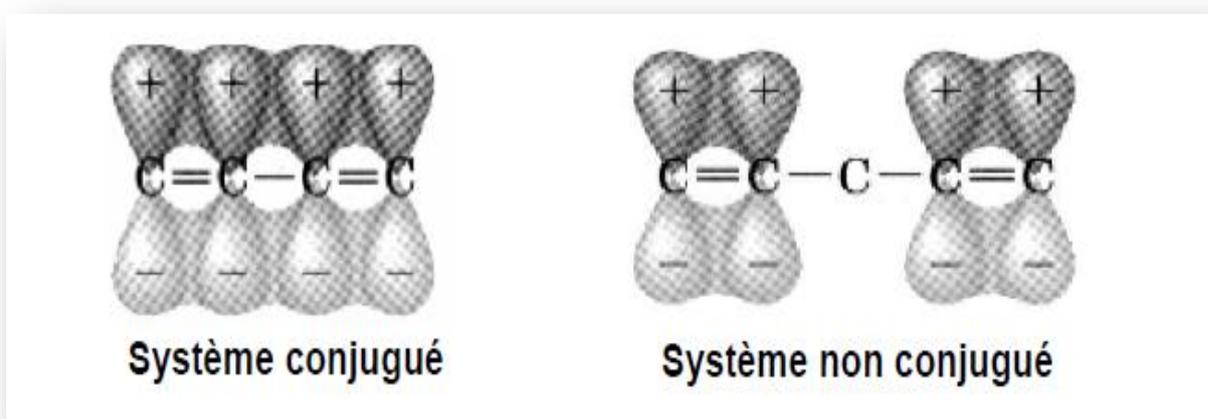


Figure I.1 Représentation d'un polymère : (a) chaîne d'un polymère conjugué ; (b) chaîne d'un polymère non-conjugué.

Les deux types de liaisons, dites désignation « σ » et désignation « π » sont illustrées par la figure I.2. La première liaison issue de la combinaison des orbitales atomiques hybridées sp^2 constitue une liaison forte dans la molécule du composé organique lorsque deux atomes de carbone trigonaux sont liés (cas de l'éthylène). La deuxième liaison de type orbitale moléculaire π est le résultat de combinaisons des orbitales atomiques $2p_z$ [4]. La structure du système complètement conjugué doit être plane avec des liaisons C-C qui ont des distances égales entre elles [4].

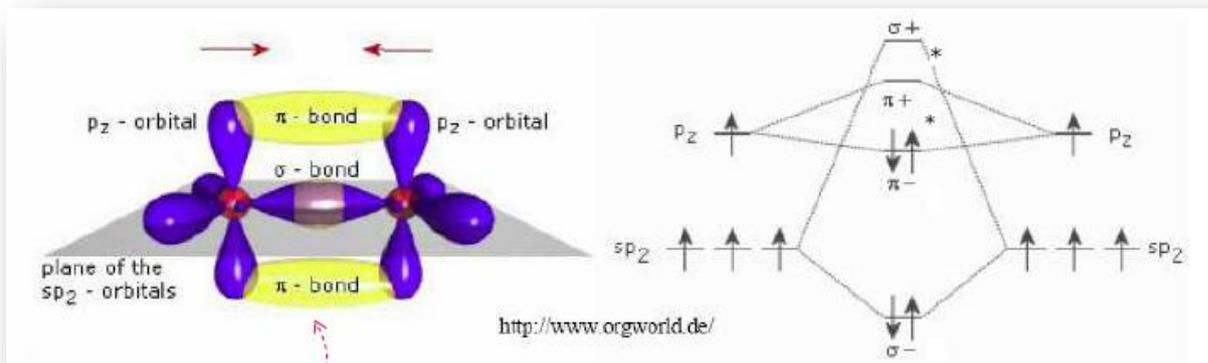


Figure I.2 Représentation des 2 types liaisons « π » et « σ » qui possède un système π -conjugué.

Malgré l'importante variation des structures chimiques (figure I.3) et les applications pratiques, ces composés ont une propriété commune. Les structures chimiques organiques appartiennent à la classe des matériaux organiques conjugués [5-6].

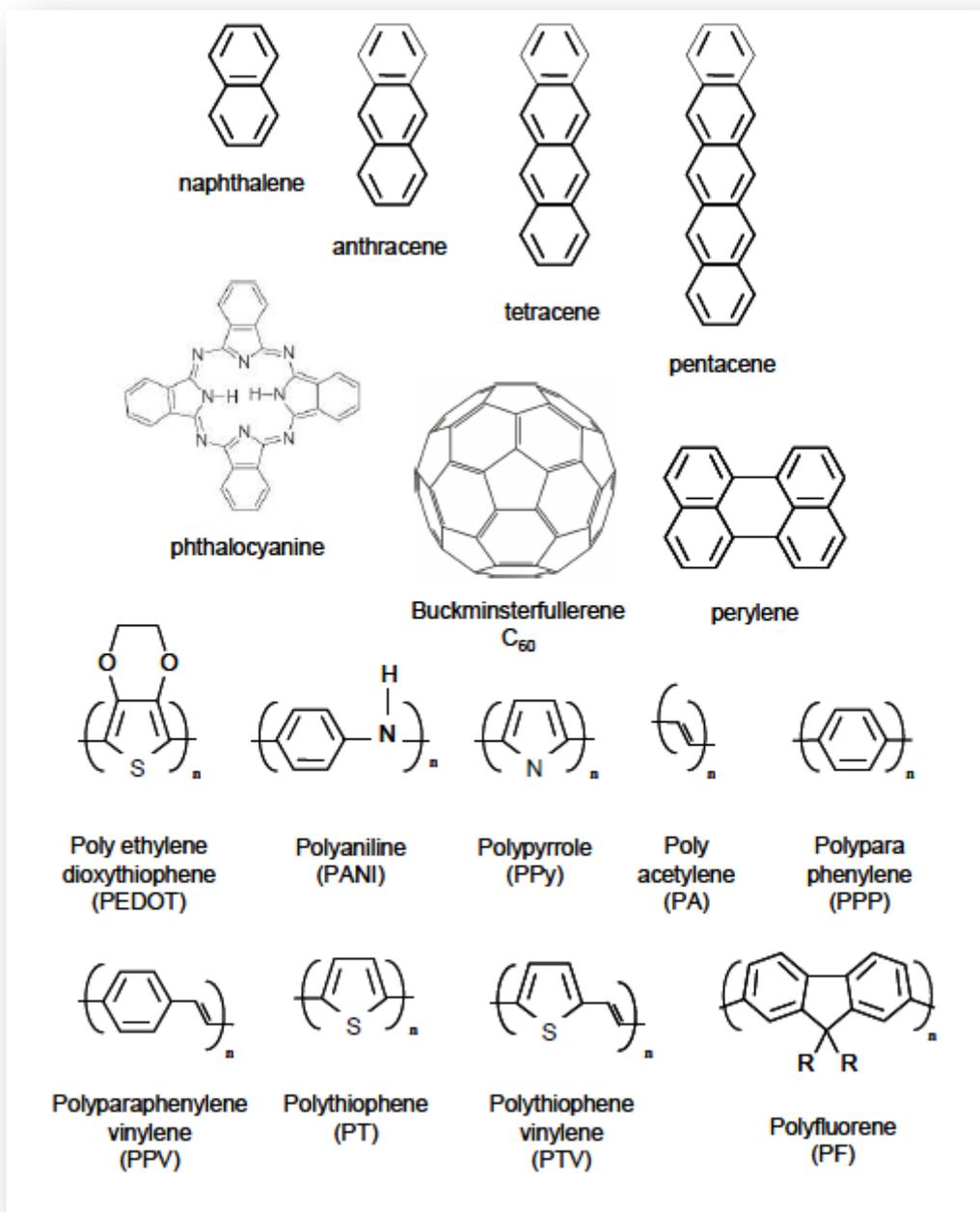


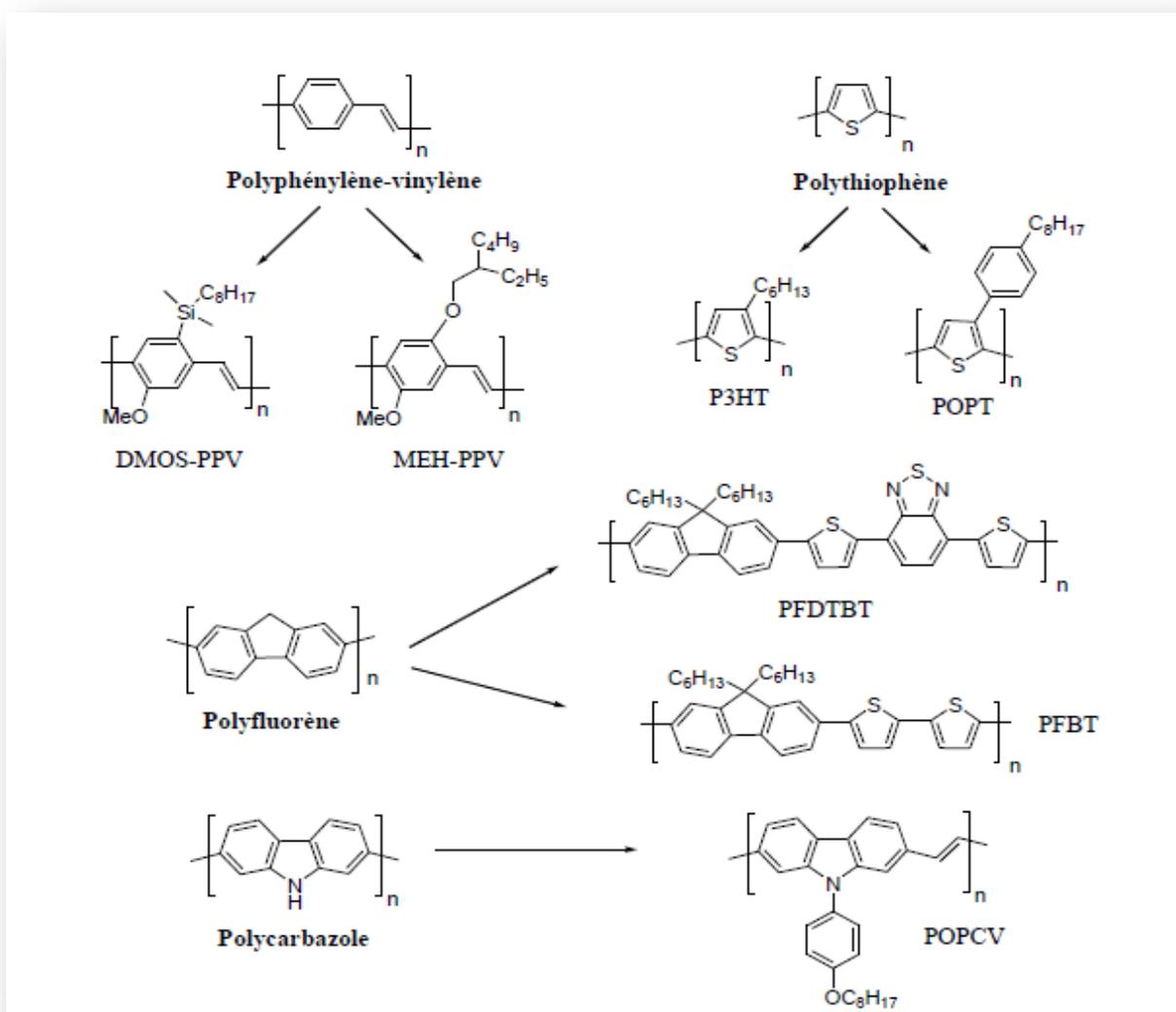
Figure I.3 Structure moléculaire des matériaux organiques conjugués.

Les matériaux organiques sont de trois types (isolant, semi-conducteur, conducteur). Dans cette étude, notre intérêt portera sur les semi-conducteurs organiques. Dans le but d'améliorer leur conductivité électrique, ces derniers doivent être dopés. Le dopage des semi-conducteurs organiques peut s'effectuer soit par l'oxydation (dopage n) soit par réduction (dopage p).

1.2. Matériaux donneurs

Les matériaux à caractère donneur sont des molécules qui disposent d'électrons π . L'excitation de ces électrons est provoquée par un flux de photons du spectre visible ou proche du visible. Les électrons excités se déplacent de la bande HOMO à la bande LUMO, et cette transition est dite π - π^* .

Les polymères conjugués sont souvent des matériaux donneurs comme les polymères à base d'unités phénylène-vinylène, thiophènes, fluorènes, ou carbazoles. Nous pouvons trouver également les polymères à petite molécule (figure I.4) qui représentent un caractère donneur tels que les metalphthalocyanines, le pentacène et les arylamines.



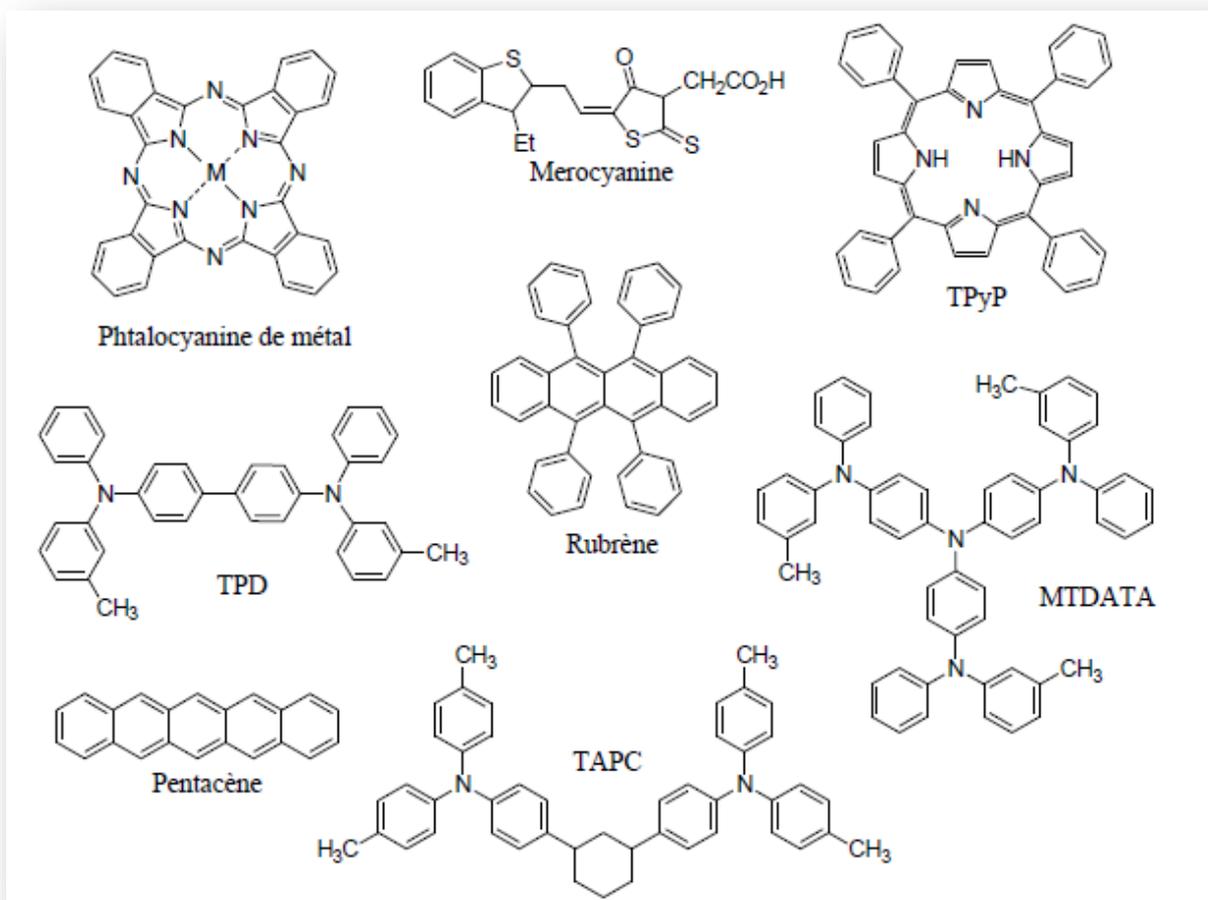


Figure I.4 Exemple de polymères conjugués et de petites molécules à caractère d'électrons utilisés comme semiconducteurs organiques.

1.3. Matériaux accepteurs

Les matériaux accepteurs sont minoritaires par rapport aux matériaux donneurs à cause de la mauvaise stabilité des molécules lors de l'ajout d'un électron. Ils présentent des caractéristiques différentes à celles des donneurs telles que :

- Une affinité électronique très proche du travail de sortie de la cathode (W_{cathode})
- Une affinité électronique plus élevée que celle du semiconducteur donneur
- Une bonne stabilité thermique et chimique.
- Une mobilité des électrons élevée.

Les matériaux donneurs qui disposent des caractéristiques citées ci-dessus sont :

- Le fullérène C60, et notamment son dérivé soluble : PCBM
- Les dérivés de pérylène diimide [7-8]

- Les dérivés de triazole [9]
- Les dérivés de benzothiazole [10]
- Alq3 [11]
- Les dérivés de naphthalène dimide (NTCDI) [12]

Le PCBM et le C60 sont les matériaux accepteurs d'électrons les plus utilisés en électronique Organique. Il existe d'autres matériaux (figure I.5).

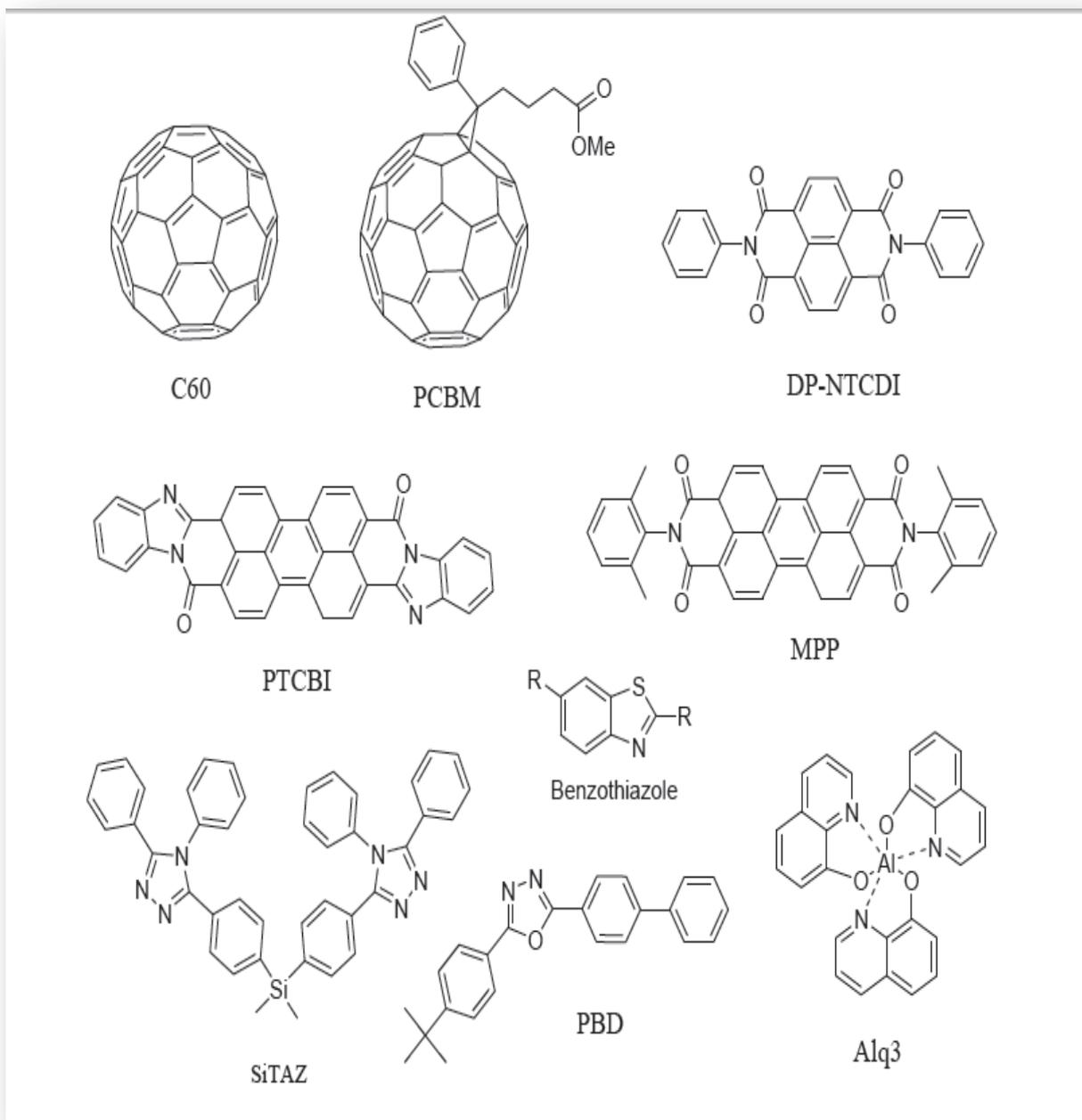


Figure I.5 Exemple de molécules semi-conductrices accepteuses d'électrons.

1.4. MetalPhathlocyanine

1.4.1. Structure moléculaire

Phthalocyanine (Pc) est un matériau organique qui fut découvert pour la première fois en 1907 [13]. Pc apparaît sous une forme de colorant de couleur bleue et verte. La molécule de Pc est utilisée pour la photoconduction dans les détecteurs chimiques et les cellules photovoltaïques pour générer l'électricité. Egalement employée pour la fabrication des transistors à effet de champ FET cette molécule garde cependant de meilleures perspectives dans l'optoélectronique comme les OLEDs et les cellules solaires. En général, elle est symétrique de 18 π -électrons macrocycle aromatique (figure I.6).

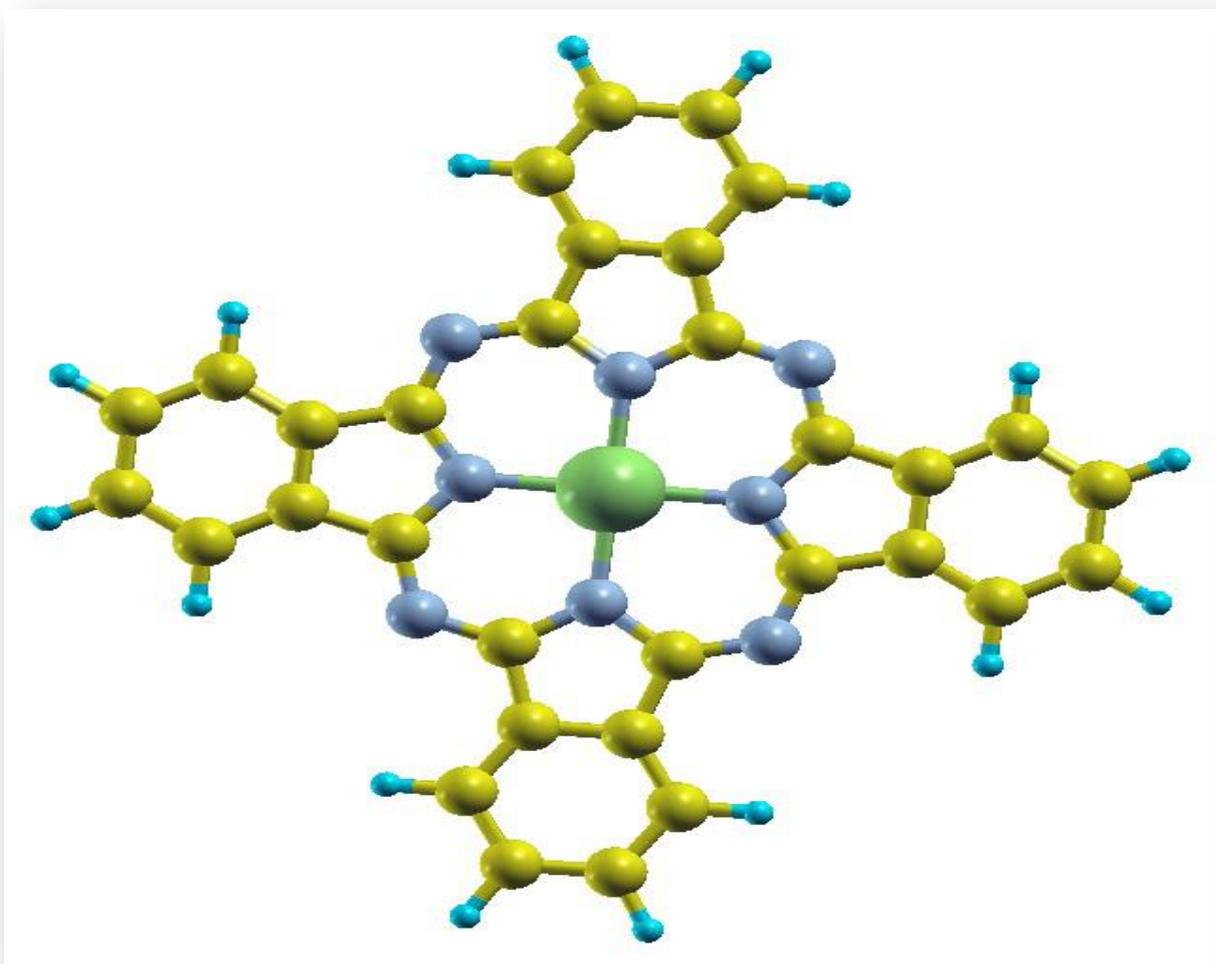


Figure I.6 Structure chimique de M-Pc (l'élément métallique est au centre en vert).

Les métaux phthalocyanine sont connus par l'acronyme M-Pc où M est un métal (M= Co, Cu, Fe, Mg, Al, Mn, Ni, Sn, Zn) et Pc est le Phthalocyanine.

L'exemple de Phthalocyanine de cuivre (CuPc), semiconducteur organique de type P, a été déjà cité par les chercheurs (figure I.7). CuPc est une molécule entièrement plane et macrocyclique formant un système en forme d'anneau autour d'un métal cuivre placé au centre et comprenant 18 électrons π -conjugués. Il présente ainsi une bande HOMO de 5.4 eV et LUMO de 3.8 eV [14-15-16]. CuPc est chimiquement et thermiquement stable, ce qu'il aide à former des films minces ordonnés [17]. De plus, il est un matériau promoteur pour les cellules solaires organiques et les transistors grâce à ces propriétés physiques, chimiques et électroniques.

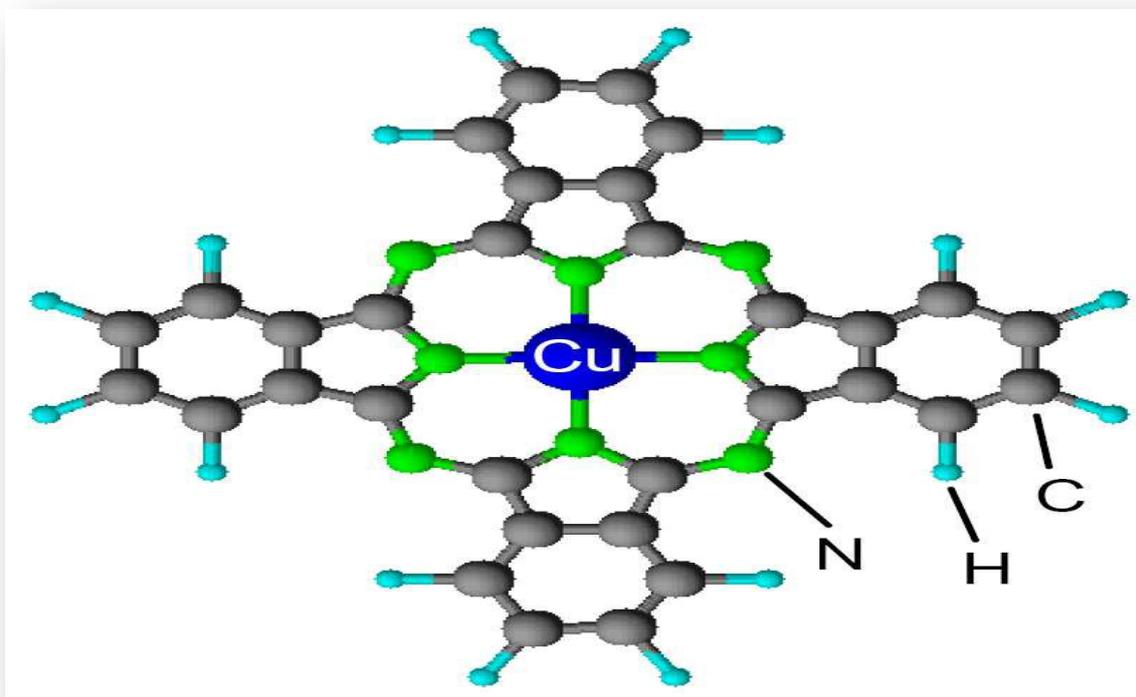


Figure I.7 Structure chimique de Cuivre Phthalocyanine CuPc.

1.4.1. Propriétés électroniques

Les Phthalocyanines (Pcs) sont des semiconducteurs intrinsèques et les porteurs de courant sont les électrons π . Le remplacement des deux atomes d'hydrogène par un atome central de métal tel que schématisé dans la figure I.8 a peu d'effet sur l'énergie de gap qui se situe entre 1.5 à 1.7 eV et sensible à l'atmosphère entourant l'échantillon.

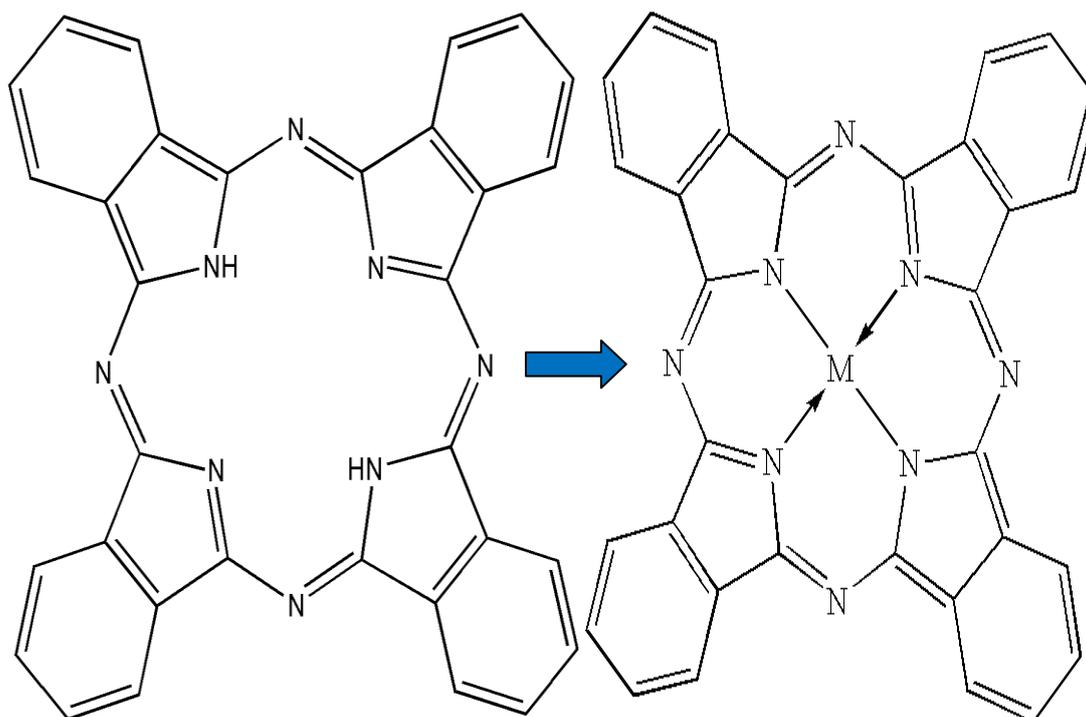


Figure I.8 Structure moléculaire de Phthalocyanine (Pc) et Metal phthalocyanine (MPc) de gauche à droite.

1.4.3. Propriétés optiques

Les bandes d'absorption associées au phthalocyanines sont dérivées des transitions électroniques entre liaisons occupées (état- π) et vides anti-liaisons (état- π^*), résultant de deux types principaux de l'absorption, la bande Q et la bande B (figure I.9) [18]. La figure I.10 montre les spectres typiques d'absorption de la métallophthalocyanine, et l'absorption de la phthalocyanine. Le Pc présente une bande Q divisée à la suite d'un LUMO dégénéré en raison des atomes d'azote asymétriques dans le centre de l'anneau.

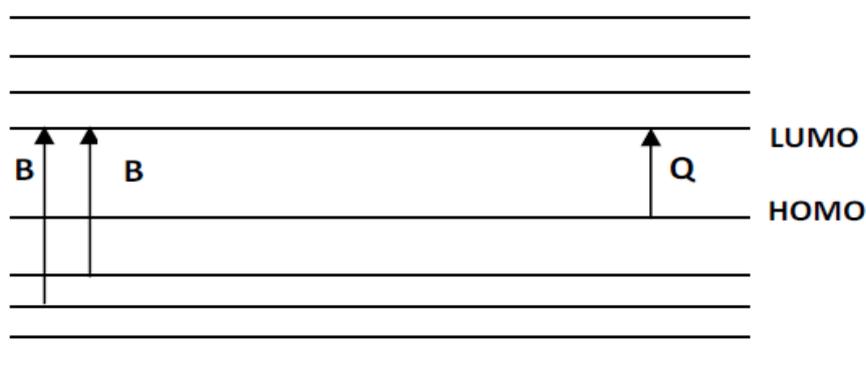


Figure I.9 Spectre d'absorption de la métallophthalocyanine avec la transition électronique montrant la bande Q et B [19].

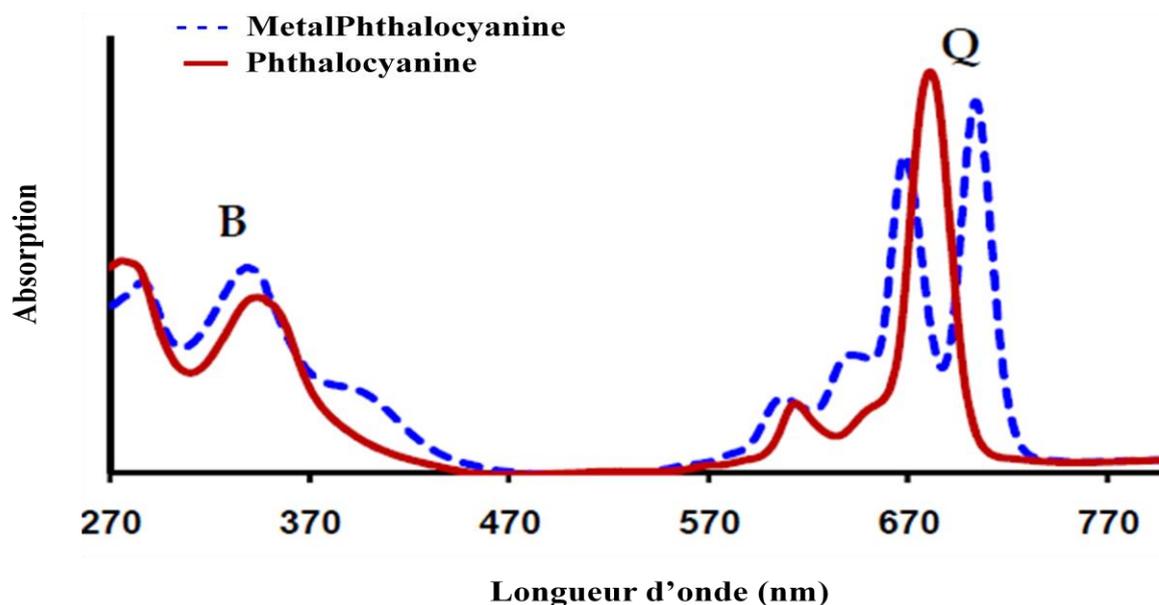


Figure I.10 Spectres typiques d'absorption de la metalphthalocyanine [20].

2. Modèles de Transport de charge dans les semiconducteurs organiques

Bien que la technologie des semiconducteurs organiques ait connu d'importantes avancées, le mécanisme de conduction, expliquant le transport de charges dans le matériau, reste toujours incomplet. Cet inconvénient a donné la prouesse aux chercheurs à suggérer d'autres modèles qui prennent en considération beaucoup de paramètres intervenant dans le mécanisme de conduction tels que le désordre et la température de matériau. Dans ce travail, les modèles les plus valides qui sont compatibles avec le comportement des porteurs de charge dans les semiconducteurs organiques seront présentés.

2.1. Modèle de transport de charge par saut à distance variable / variable range hopping (VRH)

Le modèle VRH est introduit pour décrire le transport de charge dans les matériaux désordonnés. Néanmoins il est également applicable dans les semi-conducteurs organiques [21]. Dans le modèle VRH, les porteurs de charges se déplacent par effet tunnel d'un état localisé vers un autre état (site moléculaire) d'une chaîne polymère par saut en anglais "hopping" sous l'effet d'une excitation thermique. Ainsi, l'agitation thermique fait osciller la charge autour de sa position d'équilibre et amène, par déformation du réseau, les sites de départ et final au même niveau énergétique. Lorsque ces deux niveaux énergétiques sont

alignés, le porteur de charge passe sur site final par effet tunnel et les deux sites retrouvent leurs positions d'équilibre [22].

Le modèle proposé par Conwell et MOTT en 1956 est donc basé beaucoup plus sur l'effet de la température qui intervient dans le mécanisme de conduction du matériau.

2.2. Modèle de transport de charge par piégeage et dépiégeage multiple / Multiple trapping and release (MTR)

Le modèle MTR a été présenté pour la première fois pour expliquer le phénomène de transport des charges dans les semi-conducteurs inorganiques (Silicium amorphe) [23]. En 1995, Horowitz et al ont adopté le modèle MTR pour les semi-conducteurs organiques [24]. Ce dernier, contrairement aux autres modèles, décrit la conduction dans les semi-conducteurs organiques. Il prend en considération l'existence des pièges comme des états localisés, qui peuvent être profonds "deep", proche du centre de gap; ou peu profond "shallow" se situant au voisinage de la bande de valence ou la bande de conduction [25], (figure I.11)

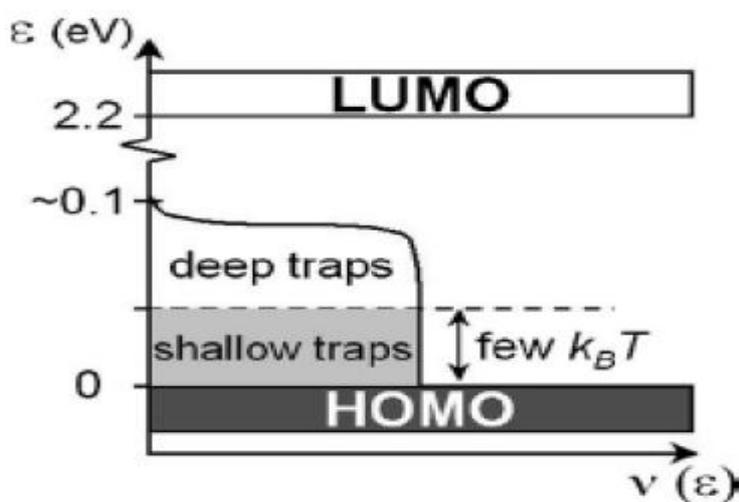


Figure I.11 Schéma de la distribution d'énergie des états électroniques localisés dans l'intervalle d'énergie entre bandes de HOMO et LUMO.

Les porteurs de charges dans les états localisés (piégés) ont besoin d'une excitation thermique pour se libérer et se déplacer vers la bande de transport (états délocalisés). L'excitation thermique (l'énergie thermique) de dépiégeage dépend de la nature du piège (profond ou peu profond). Les porteurs de charges dépiégés dans la bande de transport vont dévier par l'application d'un champ électrique, pour qu'ils se piègent de nouveau dans un état localisé

[26]. Le modèle de piégeage et dépiégeage multiple est toujours approprié pour la description dans un grand intervalle de température et concentration de charge, parce qu'il donne les mesures exactes de mobilité pour tous les matériaux [27].

2.3. Modèle de transport de charge par Polaron

Le modèle de Polaron est basé sur la forte interaction charge-déformation du réseau présent dans le cas des polymères conjugués, et le fait que la charge doit emporter avec elle la distorsion ou la polarisation de son environnement pour se déplacer [28].

Un Polaron c'est une quasi-particule composée d'un électron accompagné par un champ de polarisation [29], et qui est généré par la déformation de réseau due aux porteurs de charge [30]. C'est via la formation de ces polarons que se fait le transport de charges dans les matériaux organiques [31].

3. Films minces MetalPhthalocyanine

3.1. Méthodes de synthèses

Les Metal Phthalocyanines (MPcs) sont des matériaux semiconducteurs très prometteurs pour les nouvelles technologies car leurs applications [32] sont utilisées dans des différents domaines tels que les dispositifs électroniques et optiques [33]. En vertu de ces applications nous étudions les paramètres et les conditions de dépôt des couches minces d'MPcs pour optimiser les propriétés de la structure qui définit le comportement électriques de nos films élaborés. Les films minces Metal Phthalocyanines sont préparés par une variété de techniques physiques et chimiques, parmi lesquelles nous citons, le dépôt de films organiques par rotation de la solution ou "Spin-coating", par immersion dans la solution "Dip-coating", par jet de liquide "Spray ultrasonic" et par évaporation thermique. Ces dernières sont utilisées grâce à leur simplicité et efficacité d'un côté et leurs adaptation pour les applications électriques et optiques d'un autre côté.

3.1.1. Méthode de Spin-coating

Cette méthode consiste à centrifuger une solution déposée en excès sur un substrat (figure I.12). Elle a l'avantage d'être facilement mise en œuvre, pour un matériel peu onéreux. Elle donne d'excellents résultats sur les substrats plans de petites surfaces (de quelques cm²) [34].

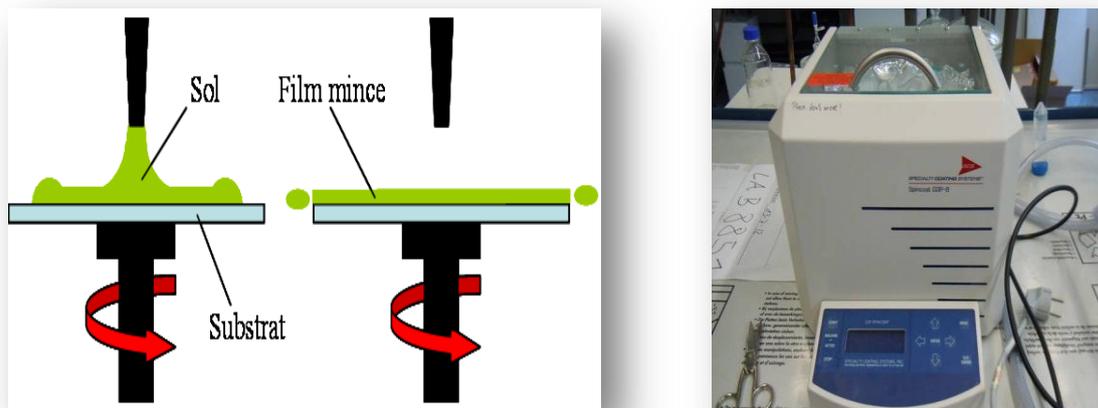


Figure I.12 Schéma et appareil de Spin-coating (de gauche à droite).

Les avantages de la méthode Spin-Coating

- Seulement de petites quantités de solution sont nécessaires.
- Procédé rapide.
- Pratique pour l'application de multicouches.
- Equipement disponible commercialement.
- Simplicité, bonne homogénéité et uniformité de film.

3.1.2. Méthode de Dip-coating

Cette méthode consiste simplement à immerger le substrat dans la solution contenant le "sol" et à le retirer dans des conditions très contrôlées et stables pour obtenir un film d'épaisseur régulière tel qu'observé dans la figure I.13. Lors de la remontée, le liquide va s'écouler sur le substrat. A la fin de l'écoulement, le substrat est recouvert d'un film uniforme et poreux [34].

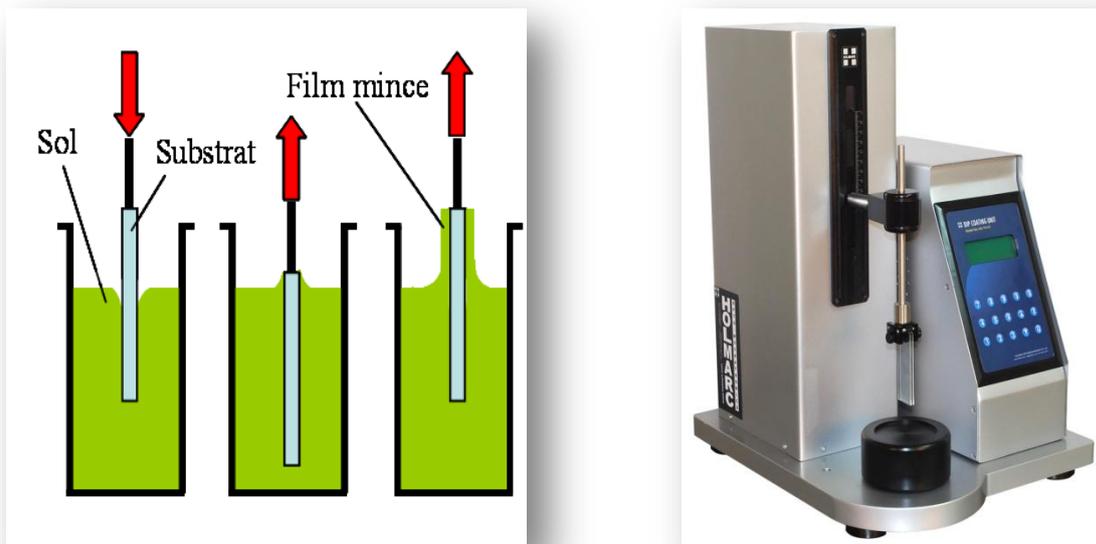


Figure I.13 Schéma et appareil de Dip-coating (de gauche à droite).

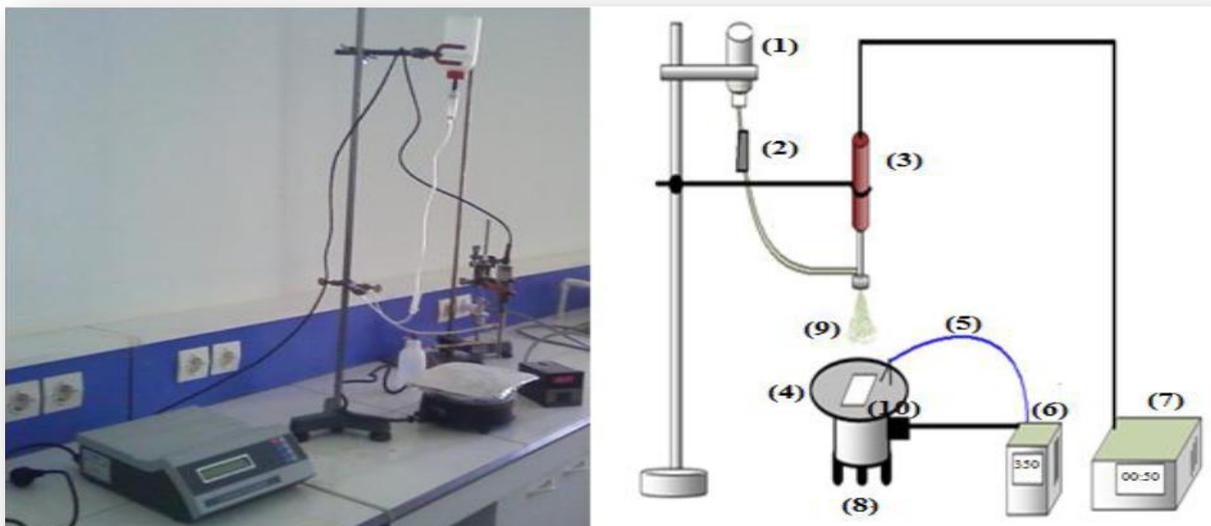
Les avantages de la méthode Dip-Coating

- Taille et forme de l'objet quelconques.
- Simple et faible coût.
- Contamination minimale.
- Indépendant du solvant ou des propriétés de la solution.
- Atmosphère facilement contrôlable.

3.1.3. Méthode de spray ultrasonique

Une solution de différents composés réactifs est vaporisée, à l'aide d'un atomiseur, sur un substrat chauffé comme il est reporté dans les travaux précédents [Benhaliliba]. La température du substrat permet l'activation de la réaction chimique entre les composés [35]. L'expérience peut être réalisée à l'air [36], ou dans une enceinte (ou bien dans une chambre de réaction) sous un vide contrôlé d'environ de 50 Torr [37]. La formation des films par la méthode spray ultrasonique est illustrée dans la figure I.14 et peut être résumée comme suit :

- Formation des gouttelettes à la sortie du bec.
- Décomposition de la solution des précurseurs sur la surface du substrat.



1- le flacon porte solution.

2- le contrôleur de débit.

3- l'atomiseur.

4- le porte substrat.

5- le thermocouple.

6- le régulateur de température.

7- le générateur ultrason de 40 KHz.

8- la résistance.

9- le jet.

10- le substrat.

Figure I.14 Schéma simplifié du système de dépôt des couches minces par la technique Spray pyrolyse ultrasonique.

Les avantages de la méthode spray ultrasonique

- Un large choix de précurseurs est envisageable, le composé doit être soluble dans un solvant, ainsi, la solution pourra être atomisée.
- Possibilité de déposer un large choix de matériaux.
- Méthode simple d'apport du précurseur par la voie d'un spray.
- Environnement de la réaction contrôlable simplement, sous gaz neutre ou sous air à pression atmosphérique.

3.1.4. Méthode d'évaporation thermique sous-vide

La technique d'évaporation thermique est très simple. Elle consiste simplement à chauffer par effet Joule un matériau jusqu'à sa vaporisation, ce dernier se déposera ensuite sur les substrats (figure I.15). Initialement, la charge du matériau à déposer est placée dans un creuset (en tungstène ou alumine). Cette technique est applicable notamment pour le dépôt d'aluminium, la température d'évaporation de ce métal étant inférieure à la température de fusion du creuset. L'évaporation reste toutefois une méthode particulièrement appréciée car elle conduit à l'élaboration de matériaux très purs et d'autant plus purs que la pression pendant le dépôt est faible, de l'ordre de 10^{-6} Torr [38].

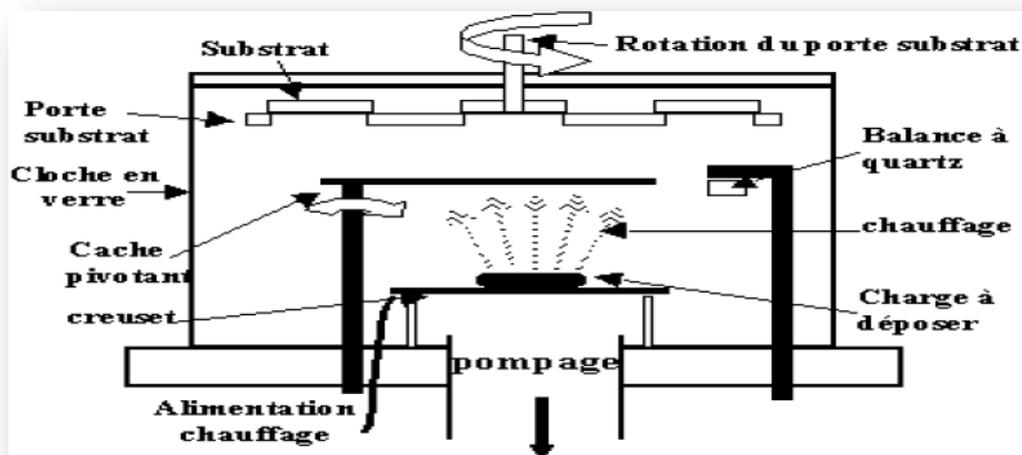


Figure I.15 Schéma simplifié du système de dépôt des couches minces par la technique d'évaporation thermique sous-vide.

Les avantages de la méthode d'évaporation thermique

- Vitesse de dépôt élevée (de 1 nm/min à 10 μ m/min).
- Méthode simple d'utilisation.
- Haute pureté des matériaux.
- Adaptée aux applications électriques et optiques.

4. Applications des Films minces Metal-Phthalocyanine pour la microélectronique

La possibilité de modification des propriétés spectrale et photophysique des matériaux semiconducteurs à base de métal-phthalocyanine (MPcs) les rend un excellent candidat pour une variété d'applications comme la microélectronique, l'énergie solaire et la conversion photovoltaïque. Les MPcs trouvent leurs place dans les dispositifs des nouvelles technologies telles que OFET, OLED et cellules solaires.

4.1. Transistors organiques à effet de champ (OFET)

Les MPcs comme CuPc et CoPc sont efficacement intégrés comme des matériaux actifs [39-40]. La mobilité d'électron est un paramètre très important dans les dispositifs OFET et les couches minces déposées par évaporation thermique sous vide. Ils ont montré une mobilité d'électron entre 10^{-5} – 10^{-3} $\text{cm}^2 \text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ [41]. Récemment, les OFET à base de CuPc monocristallin ont montré une mobilité d'électron très importante supérieure à $1.0 \text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ qui est la valeur la plus grande dans les dispositifs à base de Pcs [42].

4.2. Diodes électroluminescentes

Les couches minces en MPcs sont utilisées comme capteur de gaz et plusieurs rapports scientifiques ont montrés que la sensibilité des Pcs est beaucoup plus pour la détection des oxydes nitriques [43-44]; d'autre part les scientifiques ont profité des diverses caractéristiques de Pcs pour fabriquer des systèmes capteurs de gaz multi-modèles capables de détecter la présence de deux gaz de différente nature tels que NH_3/O_3 [45] ou NH_3/NO_2 [46].

Les meilleures propriétés optiques qu'offrent les Pcs sont exploitées par les grandes firmes pour les applications technologiques et industrielles telle que la fabrication des diodes électroluminescentes organiques (OLED) où les Pcs sont utilisés comme composant actif [47-48]. En revanche les Pcs sont des éléments importants dans les technologies des CD et DVD. La plupart des informations à cet égard est publiée sous la forme de brevets [49-50].

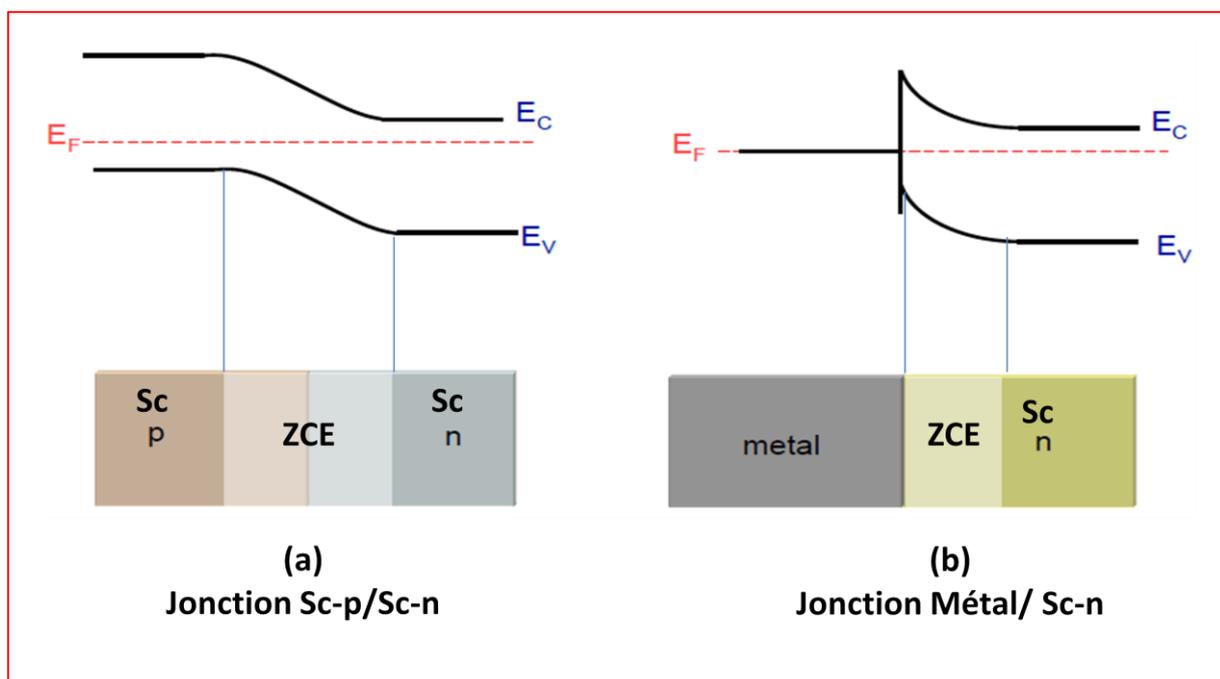
4.3. Cellules solaires

La demande mondiale de l'énergie ne cesse d'augmenter et l'énergie solaire photovoltaïque apparait comme un atout fiable économique et environnemental pour satisfaire les besoins en énergie et donner ainsi l'opportunité aux cellules photovoltaïques organiques à base de MPcs de se développer. Cette énergie a trouvé la place comme challenge aux autres matériaux dont le Silicium. Les MPcs sont exploités dans le photovoltaïque grâce aux avantages qu'ils possèdent comme l'absorption intense dans les bandes UV/bleu et le rouge/ proche IR du spectre solaire ainsi que les propriétés semiconductrices de type P qu'ils présentent [51].

5. Diode Schottky

Historiquement, les diodes Schottky sont les plus anciennes diodes. En 1938, Walter Schottky, le fils du mathématicien Allemand Friedrich Schottky, expliqua la manière dans laquelle une jonction d'une spécifique combinaison formée d'un métal et d'un

semiconducteur dopé (Figure I.16(b)) se comporte comme un redresseur. Le dispositif diode Schottky (fruit de ce travail) est la base d'une structure formée par un contact entre un métal et un semiconducteur. Il est aussi classé comme un dispositif unipolaire le plus simple, qui rentre dans la composition des structures les plus complexes. L'origine de l'unipolarité de la diode Schottky vient de l'unique type de porteurs qui participent d'une façon très importante à la conduction du courant (électrons ou trous), ce qui limite le fonctionnement de la diode Schottky. Généralement, l'application d'une tension sur une diode Schottky (MSC) donne une caractéristique courant-tension (I-V) non symétrique. Cette caractéristique est similaire à celle d'un redresseur. La caractéristique (I-V) nous permet d'étudier le comportement de la diode Schottky.



E_c : Energie du bas de la bande conduction

E_v : Energie du haut de la bande valence

E_F : Niveau de Fermi

Sc : Semiconducteur

n, p : type de dopage

ZCE : zone de charge d'espace

Figure I.16 Diagramme énergétique d'une jonction: (a) n-Sc / p-Sc; (b) métal/ n-Sc.

Dans la structure de la diode Schottky, le transfert de charges entre les deux matériaux (Métal /Semiconducteur) est déterminé par des grandeurs tels que le travail de sortie, l'affinité

électroniques et la barrière de potentiel qu'il faut définir afin d'étudier le comportement des diodes Schottky fabriquées par le processus décrit précédemment.

5.1. Travail de sortie et Affinité électronique

Dans la littérature des semiconducteurs et composants électroniques, chaque matériau est défini par son travail de sortie; qui est représenté par le niveau de vide qui se situe à une énergie ϕ du niveau de fermi du matériau (figure I.17). Pour le métal (par exemple), le travail de sortie est l'énergie qu'il faut donner à un électron du niveau de fermi pour le déplacer à un niveau d'énergie E_0 (niveau de vide), exprimé par la relation:

$$q\phi_M = E_0 - E_{FM} \quad (\text{I.1})$$

Et pour un semiconducteur nous avons:

$$q\phi_S = E_0 - E_{FS} \quad (\text{I.2})$$

Dans le tableau I.1 quelques valeurs du travail de sortie de certains matériaux sont données.

Métal	Φ_M (eV)	Semiconducteur	Φ_S (eV)
Na	2.3	CdTe	5.73
Al	4.3	ZnS	7.48
Cu	4.4	InP	5.65
Ag	4.3	GaAs	5.5
Au	4.8	AlSb	5.2
Pt	5.3	CdS	6.92
Fe	4.4	GaP	6.55

Tableau I.1: Travail de sortie de quelques matériaux. Les indices de M et S de Φ_M et Φ_S désignent respectivement le métal et le semiconducteur.

L'affinité électronique χ est une caractéristique et constante physique qui ne concerne que les isolants et les semiconducteurs (figure I.17), elle est définie par l'énergie dont il faut approvisionner un électron libre situé dans le bas de la bande de conduction pour le placer dans le niveau de vide; elle donnée par la relation suivante:

$$q\chi = E_0 - E_C \quad (\text{I.3})$$

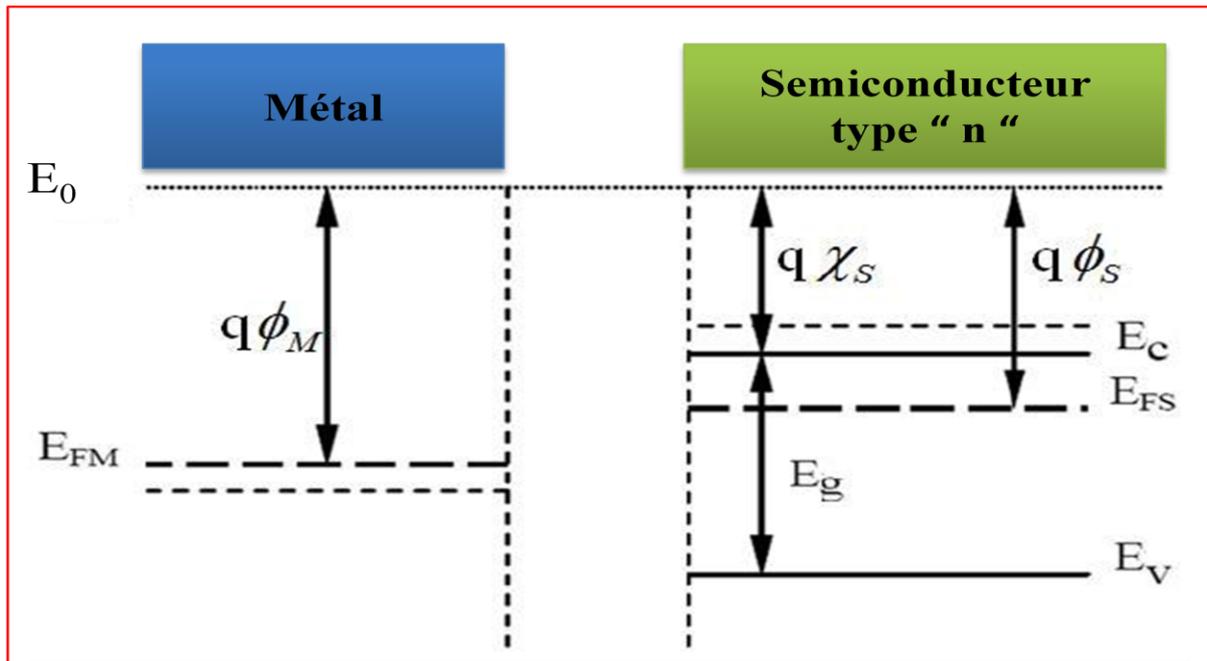


Figure I.17 Diagramme énergétique d'un métal et d'un semiconducteur de type n.

Avec:

E_0 : Energie de niveau de vide

Φ_M : Travail de sortie de métal Φ_B

E_{FM} : Energie de niveau de fermi du métal

q : Valeur absolue de la charge de l'électron

E_{FS} : Energie de niveau de fermi du semiconducteur

E_v : Energie de haute de la bande valence

E_c : Energie du bas la bande conduction

E_g : Energie de la largeur de la bande interdite (énergie du gap)

χ_s : Affinité électronique du semiconducteur

Φ_S : Travail de sortie du semiconducteur

5.2. Barrière de potentiel

Dans le cas d'une hétérostructure, il est crucial de déterminer la valeur de barrière de potentiel qui apparaît à l'interface entre deux matériaux différents. Le rôle de cette dernière est le conditionnement de la transition des porteurs de charge d'un matériau vers l'autre. Lorsque un métal et un semiconducteur dopé sont mis en contact, les électrons du matériau présentent le plus faible travail de sortie. Ces derniers vont migrer vers le matériau présentant le plus grand travail de sortie, jusqu'à ce que l'équilibre thermodynamique soit obtenu [52].

Après la mise en contact (métal/ semiconducteur), les niveaux de Fermi vont créer un mouillage, ce qui produit une barrière de potentiel dont l'expression est [52] :

$$\phi_B = \phi_M - \chi_S \quad (\text{I.4})$$

La relation (I.4) montre que la barrière de potentiel est la différence entre le travail de sortie du métal et l'affinité électronique du semiconducteur représentée dans la figure I.18.

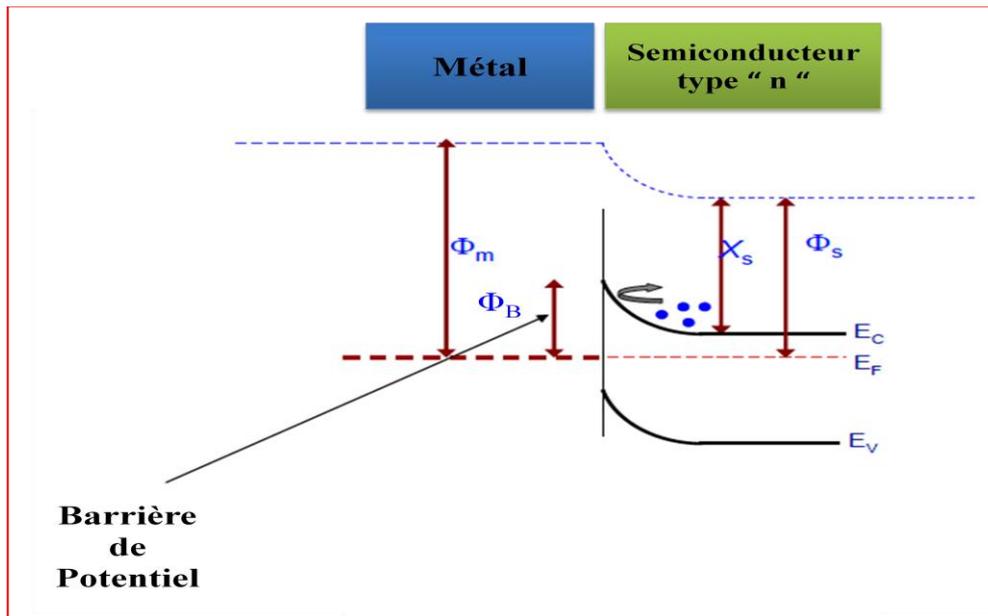


Figure I.18 Le diagramme énergétique représentant l'apparition d'une barrière de potentiel (barrière de Schottky) après la mise en contact d'un métal et d'un semiconducteur.

5.3. Paramètres électriques

5.3.1. Résistance série

La résistance série est un paramètre très important qui détermine le comportement de la diode Schottky d'un côté et qui influe fortement sur la forme de la courbe de la caractéristique (I-V) d'un autre côté. La résistance série du dispositif (diode Schottky) peut être déterminée à partir de la courbe du logarithme de courant en fonction de tension $\ln I=f(V)$, dans la région de la polarisation directe (figure I.19) où le courant traverse la diode et commence à dévier (région des fortes tensions). Dans la diode Schottky, la résistance série est liée au substrat de même qu'au contact arrière [53]; autrement dit c'est la résistance liée au volume du wafer (substrat) et à la résistance de contact [54].

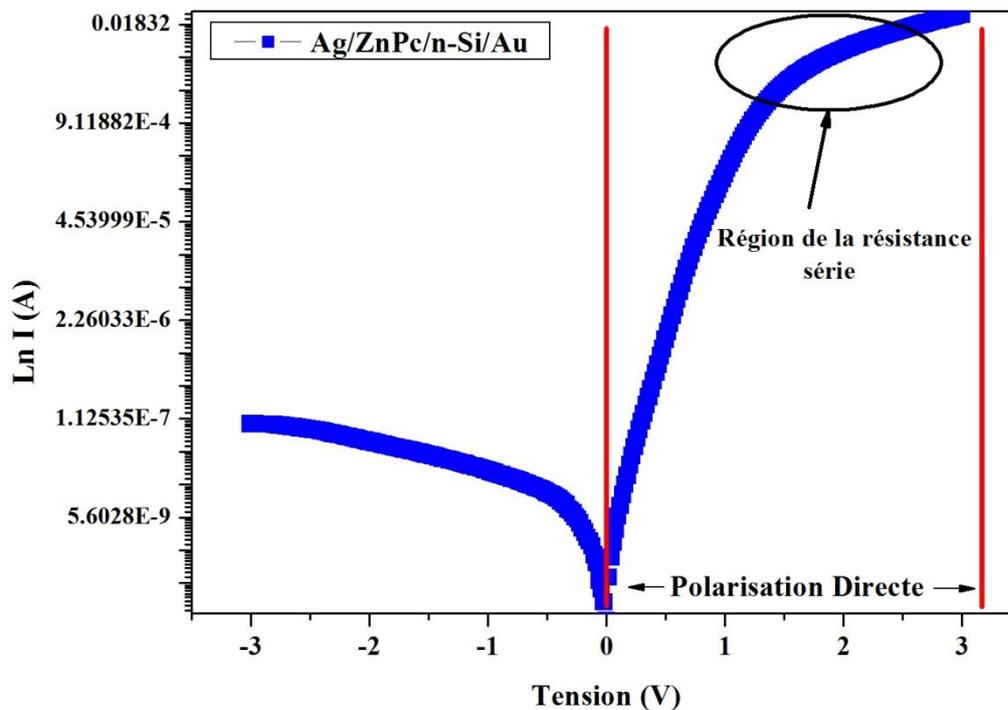


Figure I.19 Courbe de $\ln I=f(V)$ de Ag/ZnPc/n-Si/Au diode Schottky représentant la région de l'existence de la résistance série.

5.3.2. Facteur d'idéalité

Le facteur d'idéalité est un facteur fondamental qui donne l'information sur la qualité de nos diodes Schottky fabriquées. Il comprend tous les effets inconnus qui rendent la diode Schottky, une diode non-idéale [54]. Ces effets inconnus peuvent être l'effet de la force image, la présence de l'isolant à l'interface, la présence des états d'interface, le courant de recombinaison et l'effet tunnel à travers la barrière [55-56]. Ainsi, le courant de fuite dans la grande surface, la grande densité des centres de recombinaison en volume dans la région de déplétion, la grande densité des états d'interfaces ainsi qu'une résistance série élevée [57] sont à déterminer. Par conséquent, le facteur d'idéalité représente la déviation de la caractéristique (I-V) expérimentale de la caractéristique (I-V) idéale.

5.3.3. Etats d'interface

Vu l'importance des états d'interface pour une diode Schottky, ces états seront étudiés et leurs nombres dans les dispositifs organiques fabriquées à base de MPc calculés. Ces états contribuent dans le bon fonctionnement ou dans la dégradation du dispositif (diode Schottky). Par conséquent, les états d'interfaces influent sur le facteur d'idéalité et sur la hauteur de la barrière ce qui explique la déviation de la caractéristique (I-V) expérimentale du cas idéal. La densité d'états notée N_{ss} ou D_{it} , représente le nombre de défauts électriquement actifs par unité de surface et d'énergie ($eV^{-1}cm^{-2}$) et ces états sont indépendants du métal. Ces défauts sont susceptibles de capturer ou de réémettre des porteurs de charge [58]. Les états d'interface N_{ss} jouent également le rôle d'indicateur de la qualité pour les diodes Schottky. Les valeurs moyennes de N_{ss} sont comprises entre $10^9 eV^{-1}cm^{-2}$ et $10^{10} eV^{-1}cm^{-2}$ pour une interface de bonne qualité [59-60] et les valeurs au delà de $10^{13} eV^{-1}cm^{-2}$ indiquent que l'interface est fortement dégradée [60]. Pour la détermination des valeurs de N_{ss} les mesures capacité – tension et conductance-tension pour plusieurs fréquences doivent être effectuées. La figure I.20 illustre les états d'interface présents dans une structure (Métal/ semiconducteur).

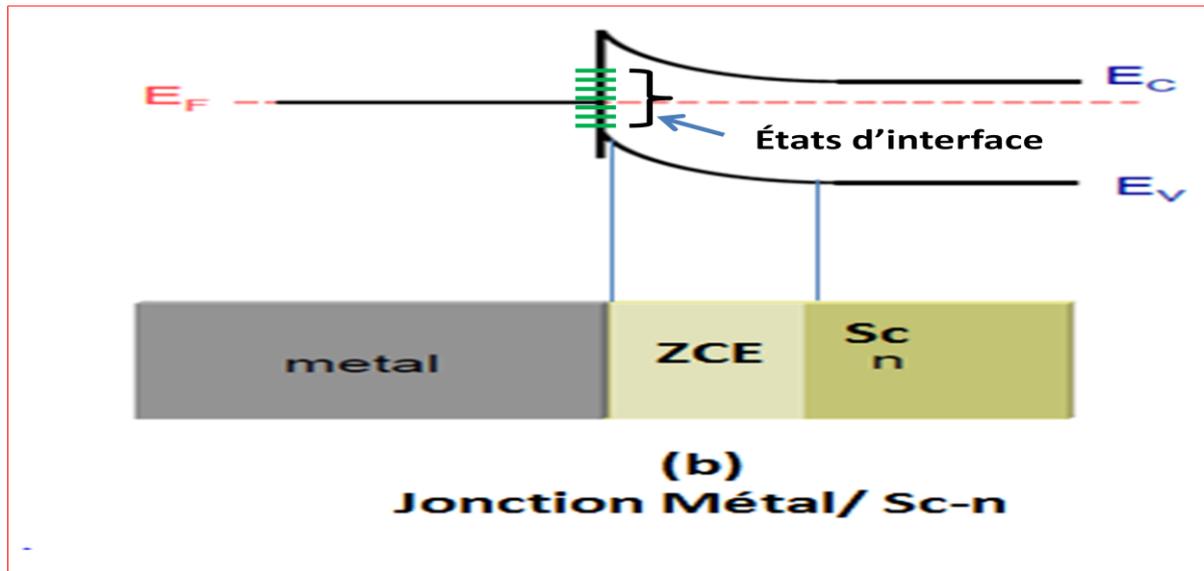


Figure I.20 Schéma d'un diagramme représentant les états d'interface dans une structure (Métal/Semiconducteur).

Conclusion

Au cours de ce chapitre, les propriétés électriques et optiques de MetalPhthalocyanine ont été énoncées. Les techniques les plus utilisées dans l'élaboration des couches minces organiques ont été expliquées. Ce potentiel possédé par les métaux phthalocyanine (CuPc, FePc, MgPc, AlPc, MnPc, NiPc, SnPc, ZnPc....etc.) montre l'excellent avantage de leurs l'utilisation dans les domaines technologiques de la microélectronique, plus spécifiquement les diodes Schottky organiques.

CHAPITRE 2

Le protocole de préparation des films et des diodes

Introduction

Les différentes étapes d'élaboration des diodes Schottky à base de matériaux organiques (metalphthalocyanine) sont présentées dans cette partie du manuscrit. Les semi-conducteurs organiques en MetalPhthalocyanine représentent une technologie prometteuse aux enjeux économiques et environnementaux. Ces dispositifs microélectroniques (diodes Schottky) sont fabriqués par deux techniques, le "Spin-coating" pour le dépôt des films minces et " l'évaporation thermique sous-vide" pour les contacts métalliques.

1. Procédé de fabrication

Dans ce qui suit l'étape de fabrication de dispositifs microélectroniques est largement exposée. Le protocole expérimental doit être bien défini afin d'obtenir des dispositifs avec des caractéristiques optimales souhaitées. Notre objectif est de fabriquer des dispositifs microélectroniques tels que les diodes Schottky à base de metalphthalocyanine (M-Pc), et de préparer différentes structures de diodes Schottky avec différents matériaux tels que, MgPc [52-61], ZnPc [62], AlPc-Cl [63-64] et AlPc-H déposés sur différents substrats comme n-GaAs, p-InP, n-Si, p-Si et verre. Ces derniers sont très utilisés dans la recherche microélectronique du fait de leurs paramètres tels que la résistance sheet, la conductivité n ou p et le gap. Une fois nos dispositifs élaborés, la fabrication des contacts métalliques (Ag et Au) avant aura lieu. Les faces arrières des substrats utilisés sont déjà revêtues avec des métaux tels que, Au-Ge, Au-Zn, Au et Al par le fabricant. Le protocole de fabrication de telles diodes est représenté dans le diagramme de la figure II.1. Ce travail est dirigé par Monsieur le docteur Yusuf Selim OCAK dans deux laboratoires : « Renewable Energy Research Laboratory-Solar Energy Research Unit » et « Environmental Measurement and Analysis Laboratory » dans « Renewable Energy Sources Application and Research » Center (DUBTAM) de l'université DICLE Diyarbakir-Turquie:

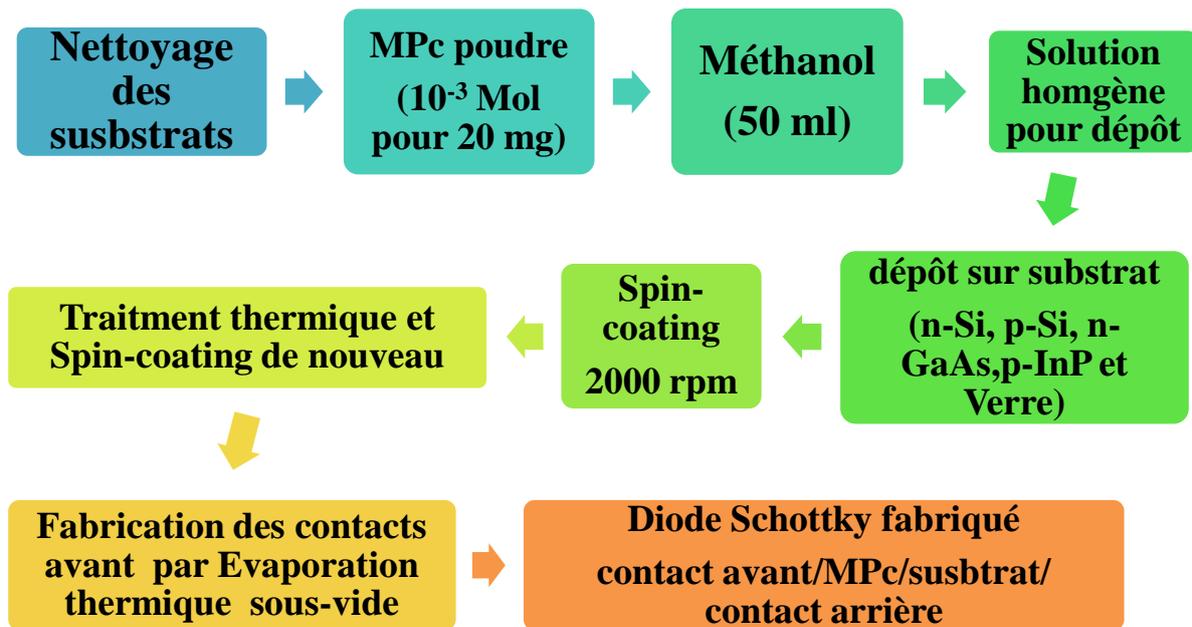


Figure II.1. Exemple des étapes de fabrication de diode Schottky de MPc où M= Al, Mg et Zn.

1.2. Structure des diodes

Les diodes Schottky ont été réalisées par la technique Spin-Coating [65-66] et l'évaporation thermique [67-68] sous une pression de l'ordre de 3×10^{-6} Torr, pour la conception des contacts métalliques selon le schéma de la figure II.2:

- Ag / MPc(MgPc, ZnPc, AlPc-H, AlPc-Cl) / n-Si / Au
- Au / MPc(MgPc, ZnPc, AlPc-H, AlPc-Cl) / p-Si / Al
- Ag / MPc(MgPc, AlPc-Cl) / n-GaAs / Au-Ge
- Ag / MPc(MgPc, AlPc-Cl) / p-InP / Au-Zn.

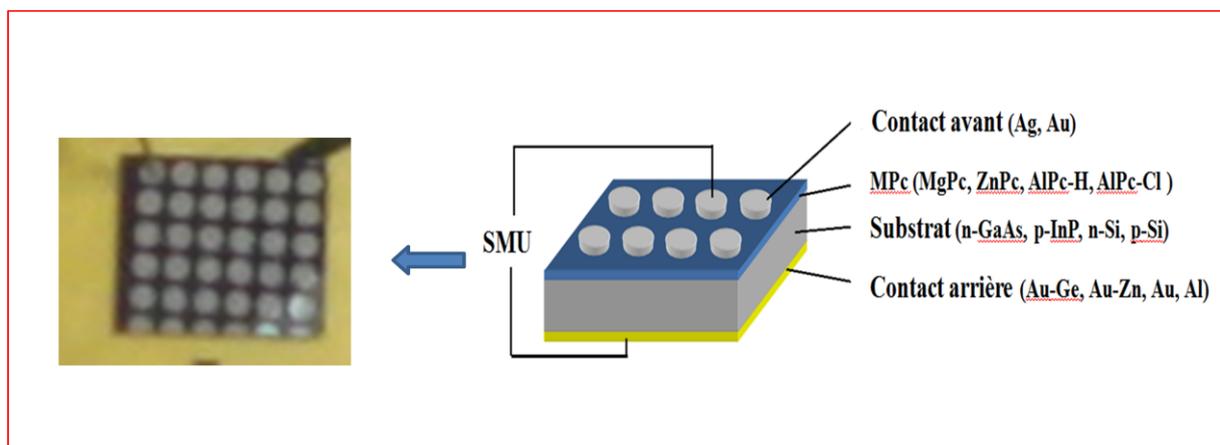


Figure II.2. Schéma de la structure finale d'une diode Schottky fabriquée.

1.3. Préparation des substrats

Les substrats pour le dépôt des matériaux organiques (MPc) pour obtenir des films de haute qualité sont en premier lieu préparés. Les substrats doivent être dépourvus de graisse, de rayure et d'aspérité pour être intacts, très propres et exempts d'impureté afin que le matériau déposé adhère parfaitement pour assurer une épaisseur de dépôt uniforme sur la totalité de leur surface.

1.3.1. Nettoyage des substrats

Les caractéristiques structurales et électriques sont fortement dépendantes de la qualité de dépôt de film mince. Ceci est lié à la bonne qualité du substrat qui est assuré par une procédure de nettoyage. De plus, la moindre impureté peut engendrer la contamination et le décollement des couches déposées car les substrats contaminés par des métaux ou les substrats d'ancien stock ont différentes propriétés et par suite les résultats sont incorrects [69-70]. Les contaminations qui peuvent affecter les films minces déposés sont de trois types :

1.3.1.1. Contamination atomique

Les contaminations atomiques qui peuvent toucher la surface du substrat sont présentes sous formes de métaux tel que (Ca, Fe, Zn, Cr, Cu, Au, Ag...) et la contamination apparait avec des proportions de 10^{-10} atomes/cm² ou sous forme complexe, leur élimination nécessite généralement un agent réactant qui permet leur décomposition de l'état complexe à l'état ionique.

1.3.1.2. Contamination ionique

La contamination ionique est invisible mais influe fortement sur les caractéristiques électriques des dispositifs. Ces contaminants ioniques sont des impuretés produits lors du décapage chimique et après rinçage prolongé à l'eau. Elles sont nuisibles à cause de leurs possibilités de déplacement sous l'effet d'un champ électriques ou à haute température.

1.3.1.3. Contamination moléculaire

Elle regroupe toute sorte de cire, résine et de graisse naturelle ou synthétique, créées pendant les opérations mécaniques de découpe et polissage des plaquettes. Elles peuvent être aussi déposées par les graisses de la main de l'expérimentateur ou durant l'exposition du substrat à l'air ambiant, ou pendant le stockage. En 1995, l'agence spatiale NASA a recensé 214

molécules de contaminants, et les molécules les plus rencontrées sont classées dans le tableau II :

Plastifiants	Di-(2-éthylhexyl)phtalate
	Butylbenzylphtalate
	Di-(2-ethylhexyl)adipate
	Di-(2-ethylhexyl)sébacate
	Di-(2-ethylhexyl)azélate
	Ether phtalique
	Triphénylphosphate
	Dibutylphtalate
Élastomères	Méthylsilicones
	Méthylphénylsilicones
Polymères et adhésifs	Bisphenol A (Epoxy)
	Amine aromatique (uralane)
Solvants légers	Toluène, xylène, phénol
Autres composés	Acide palmitique
	Dérivés de détergents
	Acide stéarique
	Huile pour pompe à diffusion DC704

Tableau II.1 les molécules contaminantes.

Tous ces contaminants rendent la procédure de nettoyages nécessaire pour éviter toute sorte de contaminations pouvant affecter nos échantillons. Dans notre travail expérimental, les

substrats (n-GaAs, p-InP, n-Si, p-Si et Verre) sont découpés en dimensions souhaitées à l'aide d'un stylo à pointe en diamant et sont alors nettoyés selon le protocole suivant:

- Nettoyage à l'acétone.
- Rinçage à l'eau déionisée dans un bain à ultrason pendant 5 mn de 30 °C à 34 °C, et ce pour décoller d'éventuelles particules qui auraient pu se déposer sur la surface des substrats [71].
- Nettoyage à l'eau déionisée.
- Rinçage à l'eau déionisée dans un bain à ultrason de nouveau pendant 5 min à 34°C.
- Nettoyage à l'acide fluorhydrique HF (1 ml de HF pour 10 ml de l'eau déionisée) pendant 30 S pour éliminer la couche d'oxyde.
- Nettoyage à l'eau déionisée de nouveau.
- Séchage à l'aide d'un pistolet de gaz d'azote N₂ pendant 15 s pour empêcher la surface encore humide de collecter des particules solides afin d'obtenir une surface sèche et propre pour un meilleur dépôt.

La Figure II.3 résume les étapes suivies dans les nettoyages de nos substrats pour les utiliser dans la fabrication de nos diodes Schottky.

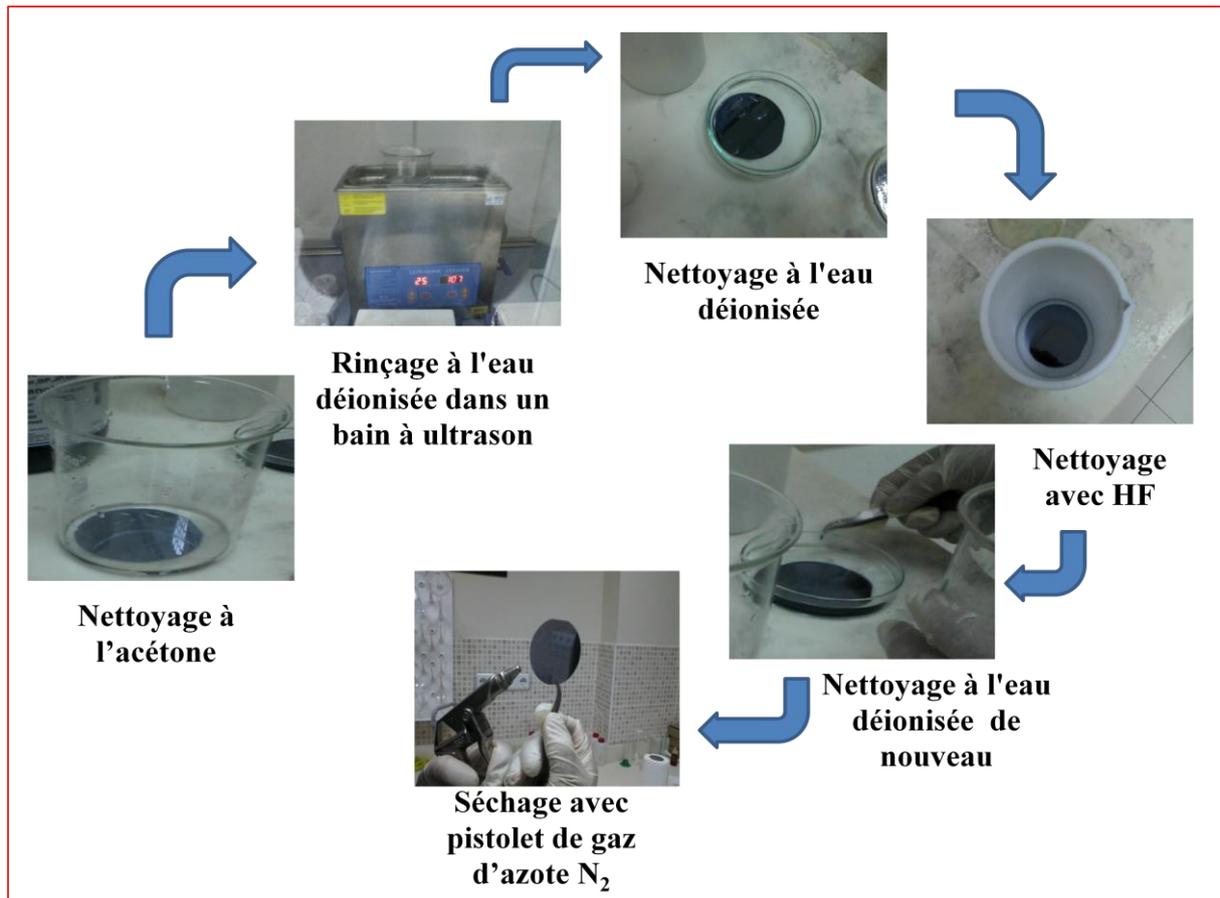


Figure II.3. Les étapes de nettoyage des substrats (n-GaAs, p-InP, n-Si, p-Si).

1.4. Préparation de la solution

Pour le dépôt de MPc (MgPc, ZnPc, AlPc-Cl et AlPc-H) par la technique Spin-Coating ; les solutions sol-gel ont été préparées par le procédé suivant :

Les masses de 22, 26, 27 et 28 mg de MgPc, ZnPc, AlPc-Cl et AlPc-H ; sont chacune ajoutée à 25 ml de chloroforme, puis le bécher de chaque solution (MPc+ Chloroforme) est mis dans un bain à ultrason pendant 5 min à (34 °C, 40 KHz), ensuite le bécher est couvert par un parafilm afin que la solution ne s'évapore pas. La solution est ensuite portée à une température de 80°C sous agitation thermique pendant 24 heures sur une plaque chauffante avec agitateur. Les solutions finales obtenues sont de couleur bleu transparent.

1.5. Dépôt des films minces

Quatre types de matériaux MgPc, ZnPc, AlPc-Cl et AlPc-H sont déposés sur les types de substrats qui sont, Verre, n-Si, p-Si, n-GaAs et p-InP. Les détails de dépôt et les techniques seront par la suite largement exposés.

1.5.1. Dépôt par la technique Spin-Coating

Dans le mandrin circulaire de l'appareil Spin-Coating, une goutte de la solution tombe d'une micropipette sur le substrat collé au disque tournant. Sous l'influence, des forces centrifuges à des vitesses de rotation ω contrôlées, allant de 100 à 3000 tours par minute et pendant un temps de 0.5-2 mn, la solution couvre et adhère uniformément le substrat [72-73]. Le substrat est fixé par un dispositif d'aspiration dans la machine Spin-Coating (spincoat G3P-8). Ces étapes de dépôt par la technique Spin-Coating se répètent cinq fois et avec les mêmes conditions afin d'obtenir un film épais. Les échantillons suivants sont fabriqués:

- MPc (MgPc, ZnPc, AlPc-Cl) / Verre
- MPc (MgPc, ZnPc, AlPc-H, AlPc-Cl) / n-Si
- MPc (MgPc, ZnPc, AlPc-H, AlPc-Cl) / p-Si
- MPc (MgPc, AlPc-Cl) / n-GaAs
- MPc (MgPc, AlPc-Cl) / p-InP

A la fin, chaque échantillon est séché pendant 2 minutes à 80 °C sur une plaque chauffante.

1.5.2. Fabrication des Contacts

1.5.2.1. Contact avant

Pour la fabrication des contacts avant les métaux les plus appropriés sont sélectionnés et la technique la plus adaptée. Les contacts avant ont été obtenus par un système d'évaporation thermique (NVBJ-300 NANOVAK®) sous-vide (figure II.4).



Figure II.4 Le système d'évaporation thermique sous vide pendant le dépôt des contacts métalliques.

La fabrication des contacts avant avec différents métaux tels que Ag et Au se fait en trois étapes (Figure II.5):

1. Fixation des échantillons sur un masque métallique acheté du commerce (voire figure II.5).
2. Fixation du masque qui porte les échantillons sur le support et le mettre dans l'intérieur de notre système d'évaporation thermique pour évaporer le métal (Ag ou Au) à travers le masque sous un vide de l'ordre de 10^{-6} torr.
3. L'obtention des échantillons avec plusieurs contacts avant sous forme des points de diamètre de 1.5 mm, pour donner la possibilité de tester différents points pendant les mesures électriques.

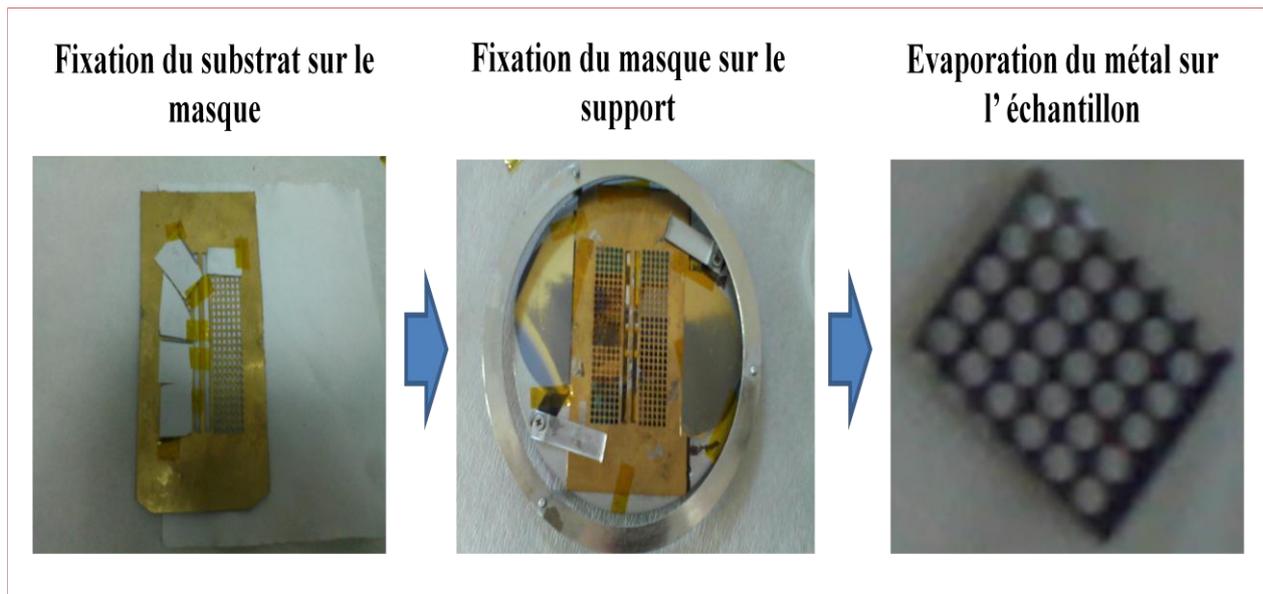


Figure II.5 Les étapes de fabrication des contacts avant sur les couches minces de (MgPc, ZnPc, AlPc-H, AlPc-Cl) / n-Si, p-Si, n-GaAs, p-InP).

1.5.2.2. Contact arrière

Les substrats utilisés dans la fabrication de nos dispositifs microélectroniques à base de matériaux organiques (diodes Schottky) ont déjà des faces arrières revêtues fournies par le fabricant de différents métaux comme suit :

- n-Si / Au
- p-Si / Al
- n-GaAs / Au-Ge
- p-InP / Au-Zn.

Conclusion

Actuellement, Le domaine des dispositifs microélectroniques à base de matériaux organiques est l'un des plus dynamiques au niveau des avancées scientifiques de la filière organique. Par conséquent nous avons su fixer des objectifs à notre portée et complémentaires aux travaux précédentes. Nous aurons mis en place une méthodologie précise concernant la réalisation de dispositifs microélectroniques à base de matériaux organiques (diodes Schottky) précisément les métaux Phthalocyanine (M-Pc). Pour cela, dans la premier partie nous avons choisi de fabriquer des diodes Schottky par "Spin-coating", et " évaporation thermique sous-vide" pour obtenir des structures de forme brute : métal/ M-Pc/ substrat/métal.

CHAPITRE 3

Les caractérisations physiques des Films minces élaborés à base de MPc

Introduction

L'identification des films minces organiques nécessite des moyens de caractérisation. Dans ce travail nous avons utilisé différentes techniques de caractérisations optique, structurale et morphologique. Ces techniques sont la diffraction des rayons X, la spectroscopie UV-VIS-IR la spectroscopie Raman et la microscopie MEB et AFM.

Les films à base de MPC sont déposés sur du verre (Corning glass) par la technique de spin-coating citée dans le chapitre 2. Les résultats des différentes caractérisations comme la diffraction des rayons X (XRD), l'effet RAMAN, les propriétés morphologiques par microscope à force atomique (AFM) et à balayage (MEB), et les paramètres optiques (transmittance, absorbance, gap optique) déterminés par le spectrophotomètre UV-VIS-IR sont présentés dans ce chapitre.

1. Caractérisation structurale**1.1. Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)**

La diffraction des rayons X est une méthode de caractérisation structurale incontournable dans le domaine des matériaux. Cette méthode de caractérisation ne s'applique qu'aux matériaux cristallisés (mono ou polycristallins) pour l'étude des propriétés structurales des solides ordonnées (cristaux). Elle permet notamment de déterminer la structure des matériaux étudiés et ses paramètres structuraux.

Le principe de la technique de caractérisation structurale par rayons X est basé sur la diffraction des rayons X (DRX), lorsqu'un échantillon est irradié par un faisceau de rayons X, il provoque un phénomène discontinu, en ne renvoyant le faisceau X incident que dans certaines directions privilégiées (diffraction), (figure III.1).

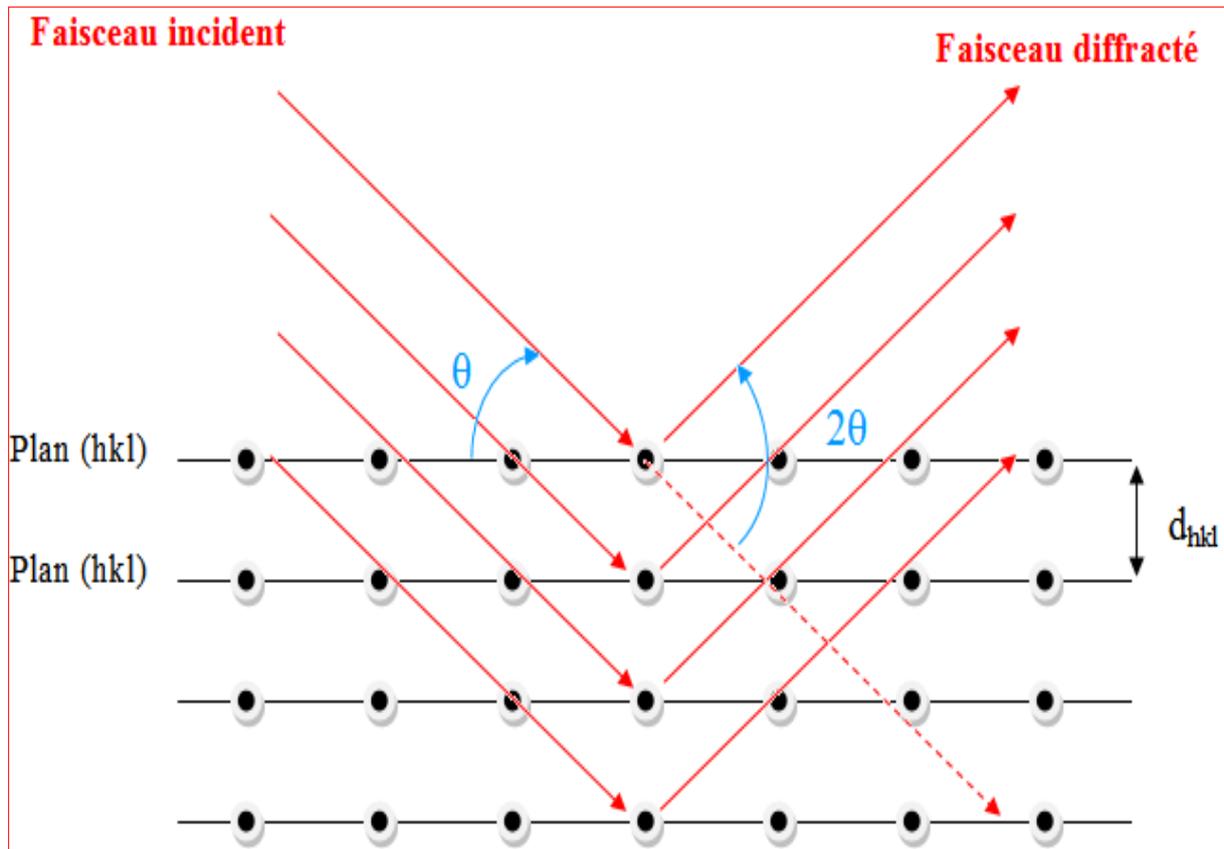


Figure III.1 Schéma de diffraction des rayons X par un réseau périodique d'un échantillon.

Le phénomène de diffraction est décrit par la loi de Bragg [74] :

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (\text{III.1})$$

Où :

λ : longueur d'onde des rayons X utilisés,

n : l'ordre de diffraction,

d_{hkl} : distance interréticulaire des plans cristallographiques correspondants

θ : angle du rayon diffracté par rapport au plan correspondant.

La variation de l'orientation du cristal par rapport au faisceau incident, nous donne un diffractogramme en fonction de l'angle 2θ . L'étude de ce dernier permet de calculer plusieurs paramètres des caractéristiques structurales et microstructurales de films minces, telles que la structure cristalline, la taille des grains, les défauts structuraux.....etc.

La taille des gains de nos films minces synthétisés (ZnPc, AlPc-Cl et MgPc) a été déterminée par la relation de Debye-Scherrer [75-76-77-78] :

$$G = \frac{0.94\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{III.2})$$

Où G est la taille des grains en nm, λ la longueur d'onde du faisceau de rayons X incident, β la largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction en radian et 2θ la position angulaire du pic de diffraction considéré.

Les spectres des rayons X des films minces (ZnPc, AlPc-Cl et MgPc) sont analysés par un diffractomètre modèle (Bruker, D-8 ASX Advance, Cu $\text{K}\alpha$ radiation (1.5406Å)) et présentés dans la figure III.2. Des pics situés à 2θ : 23.09°, 21.51°, 22.77° pour les films minces, ZnPc, AlPc-Cl et MgPc respectivement sont nettement observés. Ces derniers correspondent approximativement respectivement aux plans réticulaires ($\bar{2}13$), (242) et (123). L'identification des phases des films minces se fait en comparant nos spectres avec ceux des fichiers JCPDS standards notés dans les tableaux III.1, III.2 et III.3.

Les films synthétisés sont polycristallins et les paramètres de maille a , b et c en l'angle β sont :

- MgPc : $a=15.27 \text{ \AA}$, $b=22.37 \text{ \AA}$, $c=13.54 \text{ \AA}$, $\beta = 97^\circ$ [79]
- AlPc-Cl : $a=14.56 \text{ \AA}$, $b=4.87 \text{ \AA}$, $c=17.27 \text{ \AA}$, $\beta = 106.15^\circ$ [80]
- ZnPc : $a=14.52 \text{ \AA}$, $b=4.87 \text{ \AA}$, $c=17.22 \text{ \AA}$, $\beta = 106.15^\circ$ [80]

Les paramètres de maille du système Monoclinique sont donnés par [81]:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2 \sin^2 \beta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2 \sin^2 \beta} - \frac{2hl \cos \beta}{ac \sin^2 \beta} \quad (\text{III.3})$$

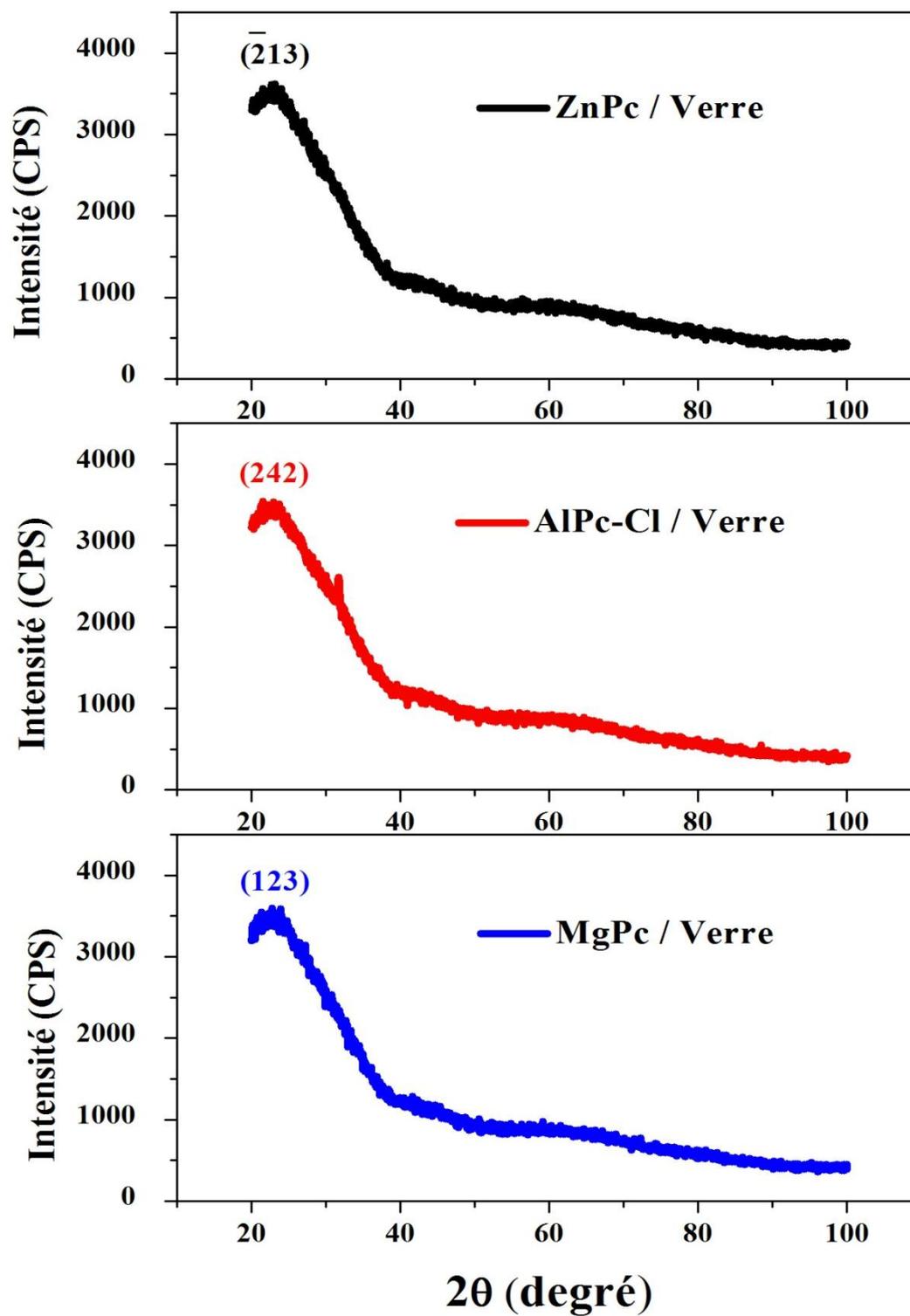


Figure III.2 Spectres de diffraction des rayons X des films minces (ZnPc, AlPc-Cl et MgPc).

Numéro de carte: 110714 C

Formule chimique: C₃₂ H₁₆ N₈ Zn (Zinc phthalocyanine (monoclinic))

Paramètres de maille: a=14.52 Å, b=4.87 Å, c=19.22 Å

Référence: Amendola, A., Polytechnic Institute of Brooklyn, Brooklyn, New York, USA.
ICDD Grant- in-Aid (1960).

2θ (°)	d(Å)	I/I₀	hkl
7.00987	12.600	100	(100)
9.3114	9.490	90	($\bar{1}$ 02)
10.6500	8.300	15	(002)
12.5991	7.020	20	(202)
14.0683	6.290	5	(200)
15.4512	5.730	6	(102)
18.2012	4.870	30	($\bar{3}$ 02)
18.7447	4.730	30	($\bar{2}$ 04)
19.5367	4.540	2	(110)
20.3990	4.350	1	($\bar{1}$ 12)
21.1357	4.200	25	(012)
21.6041	4.110	2	(202)
22.1495	4.010	2	($\bar{2}$ 12)
22.9615	3.870	5	($\bar{1}$ 13)
23.7068	3.750	50	($\bar{2}$ 13)
24.2985	3.660	5	(013)
25.8786	3.440	20	($\bar{3}$ 21)
26.1884	3.400	40	($\bar{2}$ 14)
28.0360	3.180	25	(310)
28.4006	3.140	10	(400)
29.5542	3.020	5	($\bar{2}$ 15)
30.5907	2.920	30	(311)
31.2486	2.860	5	(204)
31.4744	2.840	5	($\bar{4}$ 14)
32.1719	2.780	5	(006)
32.5326	2.750	5	(015)
33.0264	2.710	5	($\bar{4}$ 15)
33.6655	2.660	2	(312)
34.6037	2.590	2	($\bar{1}$ 16)
35.3070	2.540	2	(402)
35.8910	2.500	2	($\bar{5}$ 13)
36.3420	2.470	2	(214)
36.6492	2.450	2	($\bar{5}$ 12)

Tableau III.1 Liste des pics du spectre de diffraction des rayons X pour ZnPc.

No	2θ _o mesuré (°)	2θ _o calculé (°)	d mesuré (Å)	d calculé (Å)	I/I _o	(hkl)
1	6.882	6.875	12.832	12.842	55.54	(110)
2	11.080	11.101	7.972	7.960	40.06	(210)
3	13.767	13.775	6.426	6.421	5.33	(220)
4	16.872	16.863	5.250	5.251	54.39	(223)
5	21.601	21.609	4.110	4.107	8.39	(242)
6	25.518	25.527	3.487	3.485	100	(124)
7	27.559	27.54	3.233	3.232	6.55	(604)
8	28.918	28.918	3.085	3.083	3.44	(061)
9	30.091	30.108	2.967	2.964	1.73	(541)
10	32.684	32.687	2.737	2.736	1.72	(324)
11	34.536	34.537	2.594	2.593	2.41	(733)
12	42.748	34.537	2.113	2.113	1.69	(364)
13	47.441	47.457	1.914	1.913	0.53	(634)
14	52.257	52.253	1.749	1.748	1.73	(186)

Tableau III.2 Liste des pics du spectre de diffraction des rayons X pour AlPc-Cl [82].

No	2θ _o mesuré (°)	2θ _o calculé (°)	d mesuré (Å)	d calculé (Å)	I/I _o	(hkl)
1	7.0429	7.039	12.541	12.541	37.44	(1 0 0)
2	7.6665	7.667	11.522	11.521	55.58	(0 1 1)
3	7.8968	7.897	11.186	11.186	100	(0 2 0)
4	9.8576	9.857	8.9653	8.963	32.56	(1 2 0)
5	10.5491	10.547	8.3791	8.963	11.13	(0 2 1)
6	11.3328	11.331	7.8014	7.790	90.45	($\bar{1}$ 21)
7	12.6354	12.644	6.9998	6.998	17.40	($\bar{2}$ 01)
8	14.4789	14.467	6.1125	6.112	46.24	($\bar{1}$ 31)
9	14.9512	14.951	5.9205	5.921	44.26	($\bar{2}$ 21)
10	15.8202	15.821	5.5972	5.597	21.27	(0 4 0)
11	17.7495	17.753	4.9929	4.992	20.51	(0 3 2)
12	18.1872	18.187	4.8737	4.874	19.91	($\bar{1}$ 32)
13	18.6803	18.678	4.7461	4.747	18.41	(2 0 2)
14	19.1432	19.144	4.6324	4.643	8.25	(2 1 2)
15	21.50884	21.498	4.1279	4.13	70.90	($\bar{1}$ 51)
16	21.80630	21.751	4.0723	4.082	23.46	($\bar{2}$ 03)
17	22.5336	22.534	3.9425	3.943	11.57	(1 2 3)
18	25.3953	25.386	3.5043	3.503	35.65	($\bar{1}$ 61)
19	25.9559	25.956	3.4299	3.429	11.52	($\bar{2}$ 52)

Tableau III.3 Liste des pics du spectre de diffraction des rayons X pour MgPc [79].

Les paramètres qui apparaissent dans les tableaux (III.1, III.2 et III.3) sont définis comme suit,

2θ : position des pics

d : distances interréticulaires en Å

hkl : indices de Miller

I/I_0 : le rapport de l'intensité du pic considéré le pic le plus intense.

Nous avons exploités les spectres de diffraction des rayons X pour le calcul de la taille moyenne des grains de nos films minces (ZnPc, AlPc-Cl et MgPc). Les valeurs de taille de grain de nos films minces sont récapitulées dans le tableau III.4.

Film mince	Taille de grain (Å)
ZnPc / Verre	7.60
AlPc-Cl / Verre	11.58
MgPc / Verre	7.92

Tableau III.4 Taille des grains des films minces déterminés à partir des spectres de rayon X.

Les valeurs obtenues par l'analyse DRX de l'ordre de 7.6-11.58 Å sont tellement petites confirmant l'aspect nanostructural observé par l'analyse microscopique (AFM, MEB). D'après les valeurs du tableau III.4, nous observons que les films ZnPc et MgPc montrent des tailles de grain plus petites suivant les directions $(\bar{2}13)$ et (123) respectivement mais le film AlPc-Cl montre une taille plus grande suivant la direction (242) .

1.2. Caractérisation par spectroscopie RAMAN

La spectroscopie RAMAN est une technique de caractérisation structurale complémentaire aux techniques de diffraction par rayons X. Elle nous a permis d'obtenir des informations différentes sur la structure du matériau. Le principe de la spectroscopie RAMAN est basé sur l'effet Raman produit par le phénomène de diffusion inélastique de la lumière. Lorsqu'une molécule est irradiée par une onde électromagnétique de fréquence ν_0 , une partie de la lumière est absorbée et une autre est diffusée soit avec la même fréquence, c'est la diffusion élastique ou de Rayleigh, soit avec une fréquence différente c'est la diffusion Raman. Si ν (fréquence de diffusion) $< \nu_0$, c'est une diffusion Raman Stokes, si ν (fréquence de diffusion) $> \nu_0$ c'est une diffusion Raman anti-Stokes d'intensité beaucoup plus faible [83]. La figure III.3 montre le schéma des transitions d'énergie à la base des spectroscopies infrarouge et Raman.

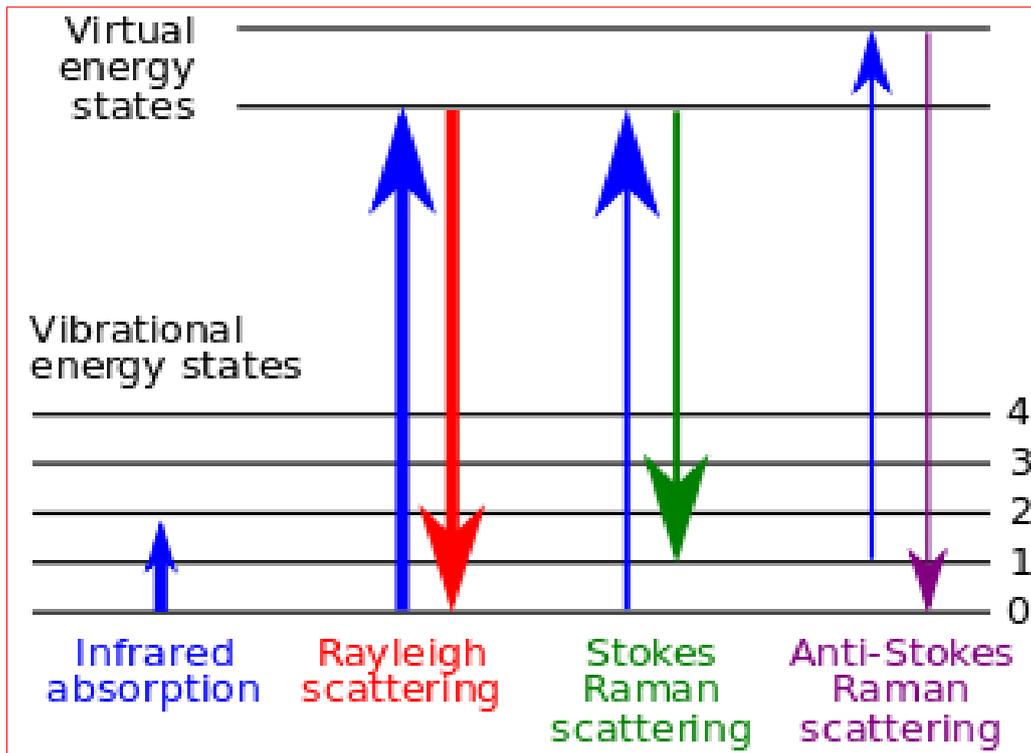


Figure III.3 Diagramme des niveaux d'énergie présentant la diffusion Rayleigh et la diffusion Raman.

Afin d'étudier les propriétés structurales, les films minces (MgPc, ZnPc et AlPc-Cl) élaborés sur le verre sous les mêmes conditions et déposés par la technique d'évaporation thermique sous-vide (figure III.4) ont été caractérisés par spectroscopie Raman (Horiba-Jobin Yvon, Modèle HR800).

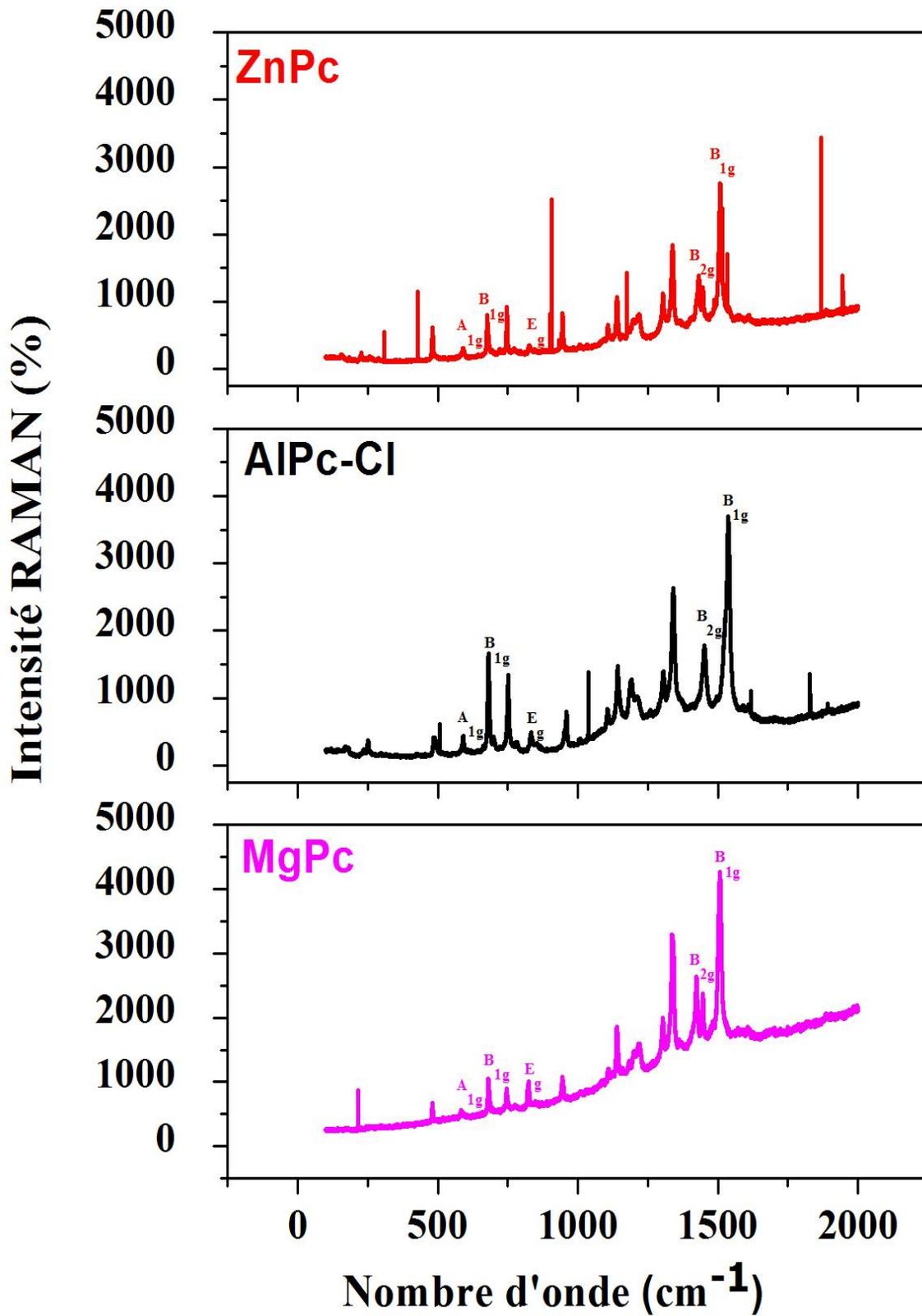


Figure III.4 Les Spectres Raman des films minces à base de MPC.

La molécule de MPc (MgPc, ZnPc et AlPc-Cl) contient 57 atomes et 165 modes de vibrations. Ces modes de vibration se divisent en deux groupes, le premier groupe de vibration est dans le plan de symétrie (A_{1g} , A_{2g} , B_{1g} , B_{2g} , E_u) et l'autre se trouve hors plan de symétrie (A_{1u} , A_{2u} , B_{1u} , B_{2u} , E_g) [84]. Les modes vibrations de la molécule MPc (MgPc, ZnPc et AlPc-Cl) peuvent être décrits par la représentation suivante [85-86]:

$$\Gamma_{\text{vib}} = 14A_{1g} + 13A_{2g} + 14B_{1g} + 14B_{2g} + 13E_g + 6A_{1u} + 8A_{2u} + 7B_{1u} + 7B_{2u} + 28E_u \quad (\text{III.4})$$

Dans cette présentation en prenant en compte que les modes vibrations internes RAMAN actives, A_{1g} , B_{1g} , B_{2g} et E_g . Les modes non dégénérés, A_{1g} , B_{1g} et B_{2g} sont des vibrations dans le plan. D'autre part le mode double dégénéré E_g est un mode de vibration hors plan.

La figure III.4 illustre la superposition des spectres Raman des films minces, ZnPc, AlPc-Cl et MgPc. Ces spectres exhibent les mêmes comportements que ceux observés sur les diagrammes des rayons X. Les spectres RAMAN (figure III.4) montrent une série de modes de vibration repérés avec des pics. Le tableau III.5 regroupe les nombres d'onde des différents modes vibrationnels observés pour nos films minces. Les résultats obtenus sont spécifiques de la molécule MPc.

Mode vibrationnel	Nombre d'onde de ZnPc (cm ⁻¹)	Nombre d'onde AlPc-Cl (cm ⁻¹)	Nombre d'onde MgPc (cm ⁻¹)
A_{1g}	590	590	583
B_{1g}	676	681	680
B_{1g}	1508	1537	1507
B_{2g}	1431	1452	1423
E_g	830	833	824

Tableau III.5 Les nombres d'ondes des pics RAMAN correspondants aux modes vibrationnels.

Les nombres d'onde des modes vibrationnels de nos films minces (ZnPc, AlPc-Cl et MgPc) regroupés dans le tableau III.5 sont en bon accord avec les résultats de la littérature [87-88-89].

Les différences remarquées entre les spectres de nos films minces (ZnPc, AlPc-Cl et MgPc) sont probablement dues aux conditions d'élaboration qui ne sont pas entièrement identiques et qui certainement ont conduit à l'obtention de différentes valeurs des pics RAMAN des modes vibrationnels.

2. Caractérisation morphologique

2.1. Caractérisation par microscope à force atomique (AFM)

Pour la caractérisation morphologique de nos films minces à base de MPC le microscope à force atomique (AFM de Veeco, modèle DIMENSION icon, avec Scan A system tapping mode) muni d'une pointe atomique fixée à son extrémité sur un bras de microlevier qui balaie (scanne) la surface du film mince pour mesurer les différentes forces d'interaction entre les atomes de la surface du matériau a été utilisé. Puis à l'aide d'un ordinateur ces données mesurées ont été utilisées pour reconstituer une image topographique de la surface avec une haute résolution. Le principe de fonctionnement de l'AFM est représenté par le schéma de la figure III.5 :

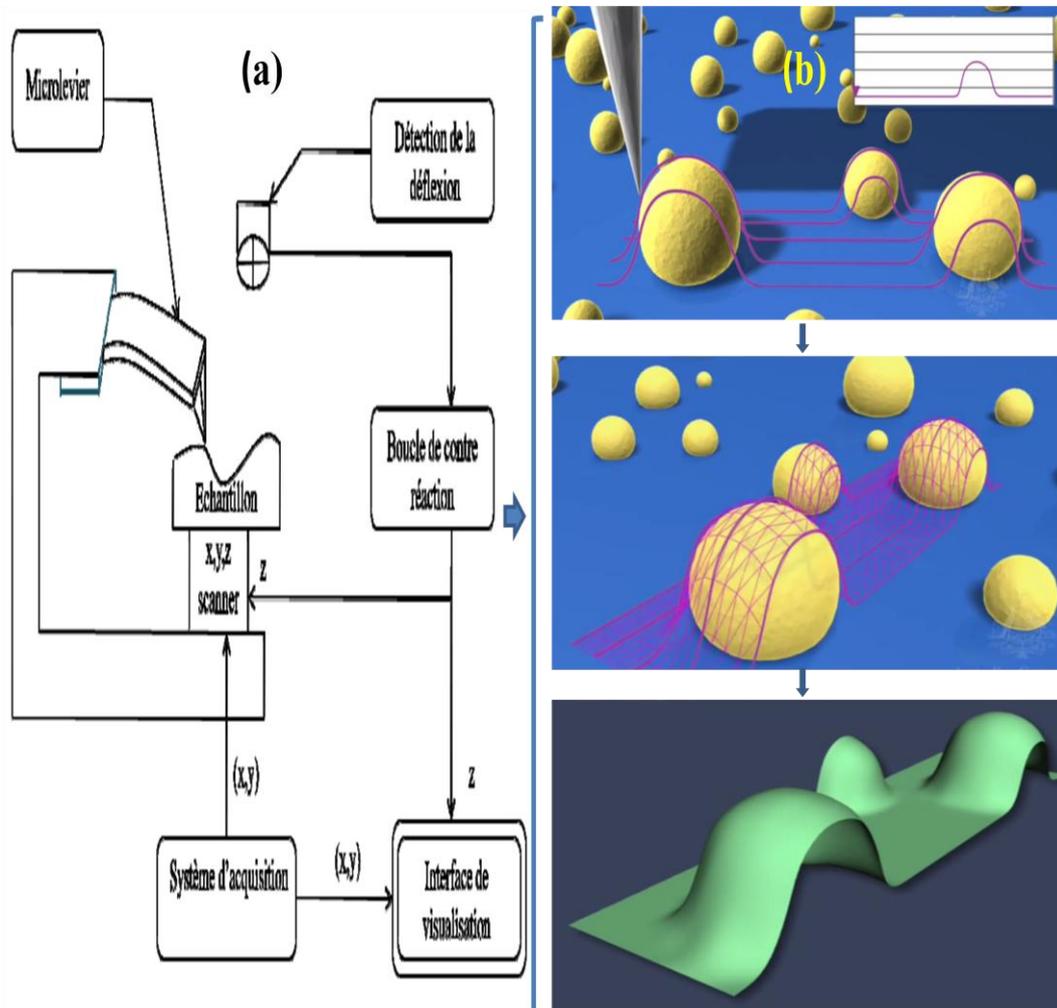


Figure III.5 (a) Schéma de principe de fonctionnement de AFM, (b) détail de construction de l'image topographique de la surface du matériau.

Des images AFM en 2D et 3D des films minces de MgPc déposées sur substrat de verre et de Si avec différents techniques (Spin-Coating et évaporation thermique sous-vide) sont illustrés par la figure III.6. La rugosité de surface RMS des différents films minces est calculée à partir des images AFM en utilisant le logiciel "NanoScope Analysis 1.5".

L'aspect granulaire est très visible sur l'image des échantillons : MgP / Verre et MgPc / Si, produits par évaporation thermique (figure III.6 (a) et (b)). Nous constatons que de tels échantillons présentent une surface homogène dont les grains sont assemblés pour former des lignes dans le cas (b) et dispersés dans le cas (a). De plus les photos en 3D montrent que l'aspect micro/nano est présent et que les grains sous forme de pics ayant une croissance suivant l'axe Z perpendiculaire au plan XY. Ces pics de sommet arrondi deviennent plus fins dans le cas de l'échantillon MgPc / Si fabriqué par Spin-Coating (figure III.6 (c)).

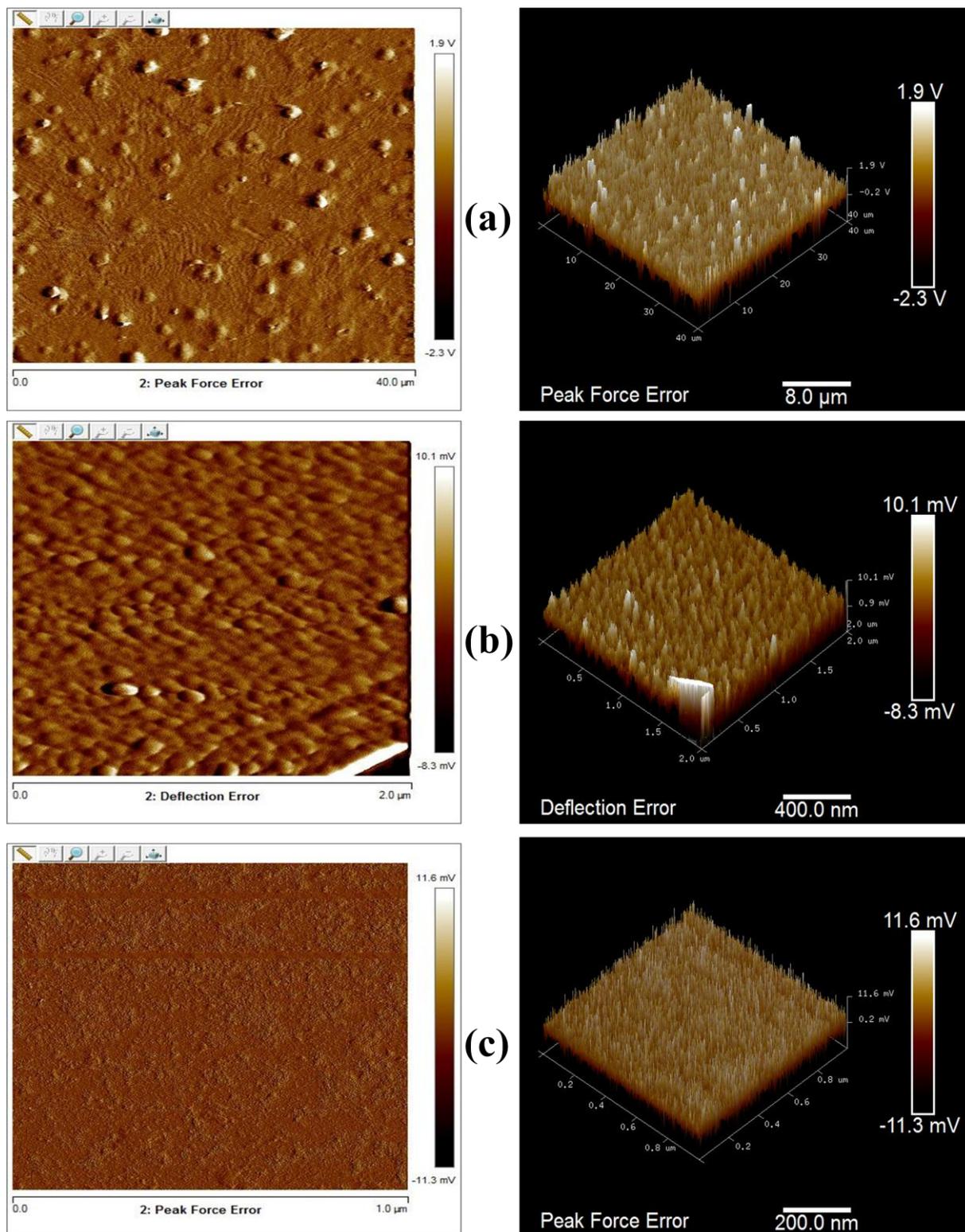


Figure III.6 Images AFM en 2D et 3D des films minces : (a) MgPc / Verre par évaporation thermique, (b) MgPc / Si par évaporation thermique et (c) MgPc / Si par Spin-Coating.

Le paramètre RMS en anglais (Root Mean Square) est exprimé par [90];

$$RMS = \sqrt{\frac{1}{N} \sum (Z_m - Z_i)^2} \quad \text{(III.5)}$$

Où :

N: le nombre de déviations

Z_i: la hauteur référence

Z_m: la hauteur de pic considéré.

Le paramètre listé dans le tableau III.6, permet de déterminer la rugosité RMS de la surface de film analysée par microscope AFM. La texture du film présente une rugosité ou une planéité plus moins lisse. Les valeurs obtenues sont regroupées dans le tableau III.6 et comparées avec des travaux de la littérature [87-88-89-91-93].

Matériau	Technique de dépôt	Taille des grains (nm)	Rugosité de surface RMS (nm)	Référence
MgPc / Verre	Evaporation thermique	22.76	10.5	Notre travail
MgPc* / Si	Evaporation thermique	9.96	0.71	Notre travail
MgPc**/ Si	Spin-coating	13.62	1.59	Notre travail
MgPc / ITO	MAPLE	-	36	[87]
ZnPc / ITO	MAPLE	-	35	[88]
NiPc / ITO	Evaporation thermique	49.9	9.51	[88]
BrInPc / verre de polyborosilicate	Evaporation thermique	40-60	4.9	[89]
AlPc-Cl / ITO	Evaporation thermique	-	2.2	[91]
AlPc-Cl / Verre	Evaporation thermique	-	1.6	[93]

MgPc* / Si: déposé par la technique d'évaporation thermique.

MgPc** / Si: déposé par la technique Spin-Coating.

MAPLE: Matrix Assisted Pulsed laser Evaporation.

Tableau III.6 Valeurs de la rugosité de surface et taille des grains des films minces à base de MPC avec différents techniques de dépôt.

Dans le but d'explorer la surface des films organiques et explorer des micro/nano structures nous avons analysé la surface de tels films par le microscope AFM. D'après le tableau III.6, il apparaît clairement que l'état de surface de nos films minces (MgPc / verre, MgPc* / Si et MgPc**/ Si) est influencé par la technique de dépôt et le substrat utilisé. La morphologie des films (MgPc* / Si, MgPc**/ Si et MgPc / verre) est nanostructurée avec des nanoparticules granulaires de tailles de 9.96, 13.62 et 22.76 nm et une rugosité de surface RMS de 0.71, 1.59 et 10.5 nm respectivement. Les valeurs des paramètres morphologiques (taille de grain et rugosité de surface RMS) sont très petites par rapport aux valeurs reportées dans la littérature (tableau III.6). Par conséquent, la rugosité très fine indiquant que la surface des films minces est homogène. Cette qualité morphologique de nos films minces améliore la génération des porteurs de charges dans les diodes Schottky que nous souhaitons utiliser dans l'application photovoltaïque [88].

2.2. Caractérisation par microscope électronique à balayage (MEB)

Le principe de fonctionnement de MEB ou en anglais Scanning Electron Microscopy (SEM) est basé sur l'envoi d'un faisceau d'électrons très fin qui balaye la surface d'un échantillon point par point. L'interaction du faisceau d'électrons avec l'échantillon ciblé va créer les différentes émissions de particules qui sont les électrons secondaires, les électrons rétrodiffusés, les électrons transmis et les émissions de rayons X. Ces différentes d'émissions sont analysées à l'aide d'un détecteur approprié. Tous ces phénomènes d'émission rentrent dans la formation d'une image morphologique de l'échantillon étudié. La figure III.7 donne un schéma descriptif de la structure du MEB.

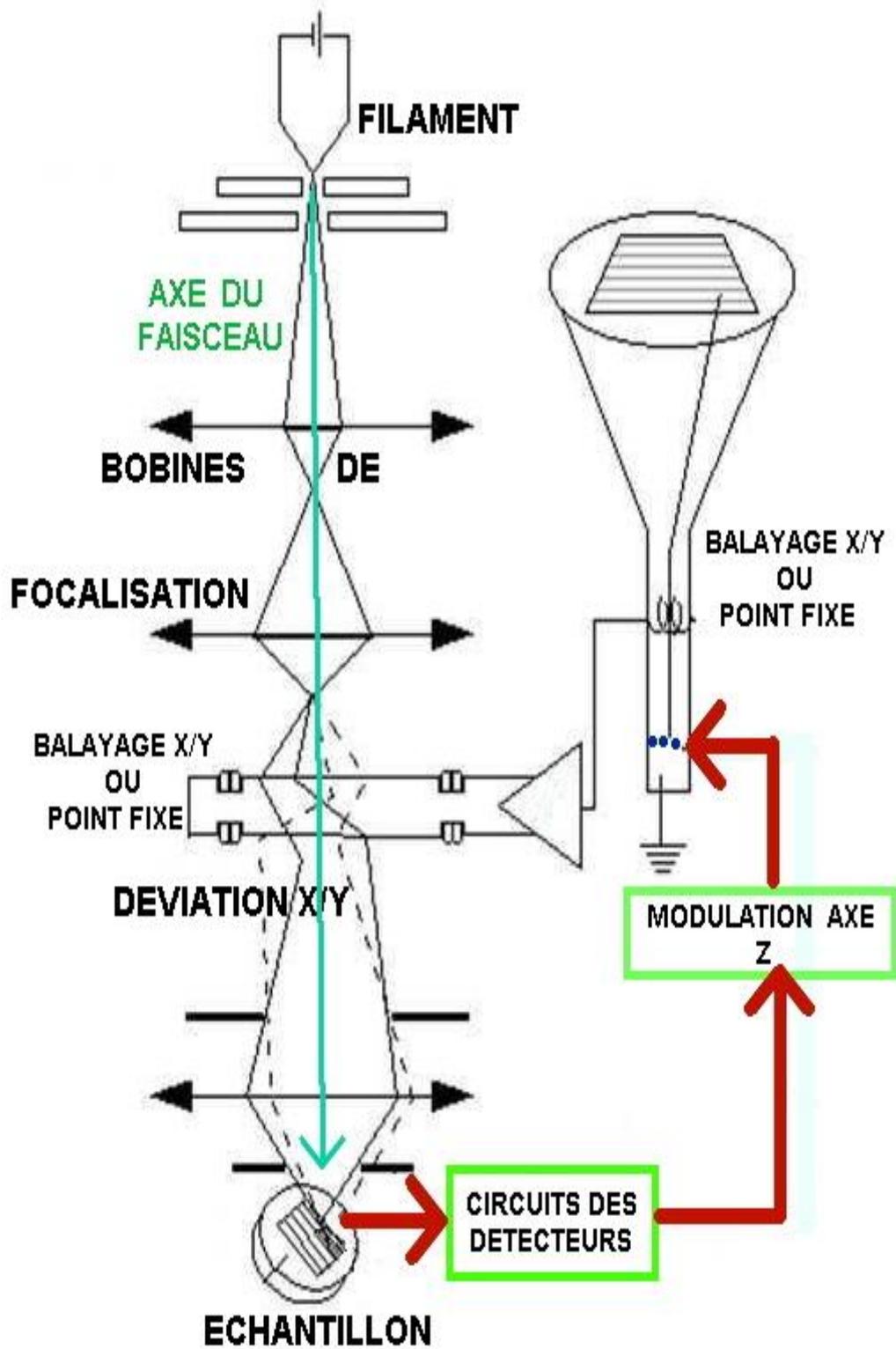


Figure III.7 Schéma descriptif de la structure du MEB.

Pour analyser la morphologie des films minces élaborés à base de MgPc déposés sur le substrat du verre, une caractérisation par MEB (*Hitachi S-5500*) a été effectuée. Des images de la surface du film mince de MgPc obtenues par MEB sont illustrées par la figure III.8.

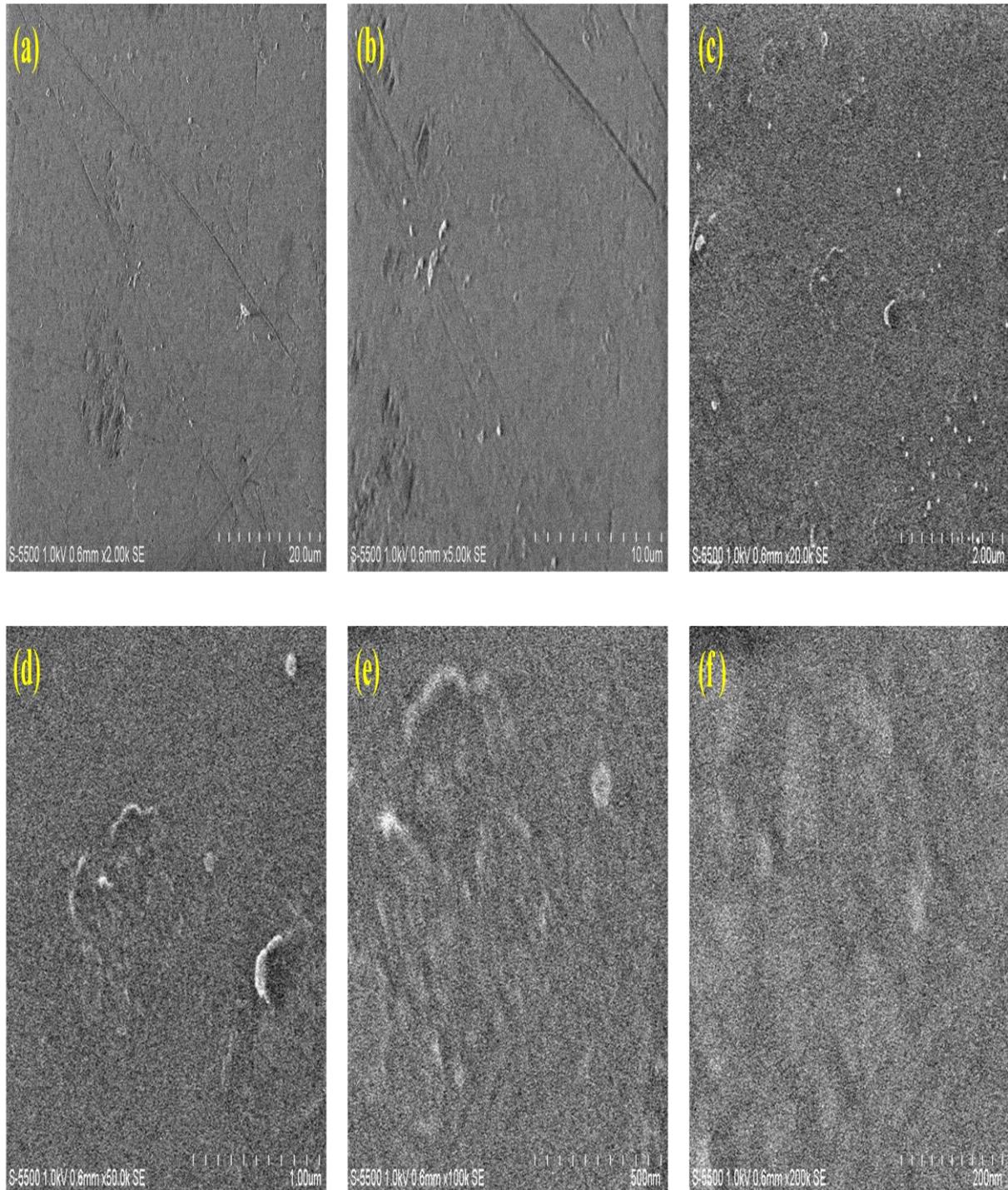


Figure III.8 Images MEB de film mince de MgPc / Verre avec différents tailles : (a) 20 μm, (b) 10 μm, (c) 2 μm, (d) 1 μm, (e) 500 nm, (f) 200 nm.

La figure III.8 (a-e) présente la morphologie de la surface du film mince MgPc / Verre qui paraît relativement homogène et lisse avec l'existence de petites particules blanches dispersées arbitrairement. D'autre part dans la figure III.8 (a), (b) nous observons quelques fissures à grande distance réparties aléatoirement sur la surface du film MgPc. Ces fissures peuvent être liées au décollement des particules de la couche mince déposée, ou peuvent être des défauts linéaires connus par dislocations ou macles.

3. Caractérisation optique par la spectroscopie UV-VIS-IR

La spectroscopie UV-VIS-IR est une méthode non destructive qui repose sur la transition d'un état fondamental vers un état excité d'un électron d'un atome ou d'une molécule par excitation par une onde électromagnétique. Le principe du spectrophotomètre consiste en une source constituée de deux lampes qui permettent un continuum d'émission sur toute la gamme de longueur d'onde UV-VIS-IR. Un monochromateur permet de sélectionner des longueurs d'ondes et donc de faire un balayage de la gamme en déplaçant ce monochromateur. Le faisceau de photons de longueur d'onde sélectionnée traverse un miroir qui synchronise le mouvement du monochromateur puis le faisceau traverse l'échantillon et la référence, et enfin un amplificateur permet de comparer l'intensité en sortie par rapport à l'intensité d'émission (figure III.9).

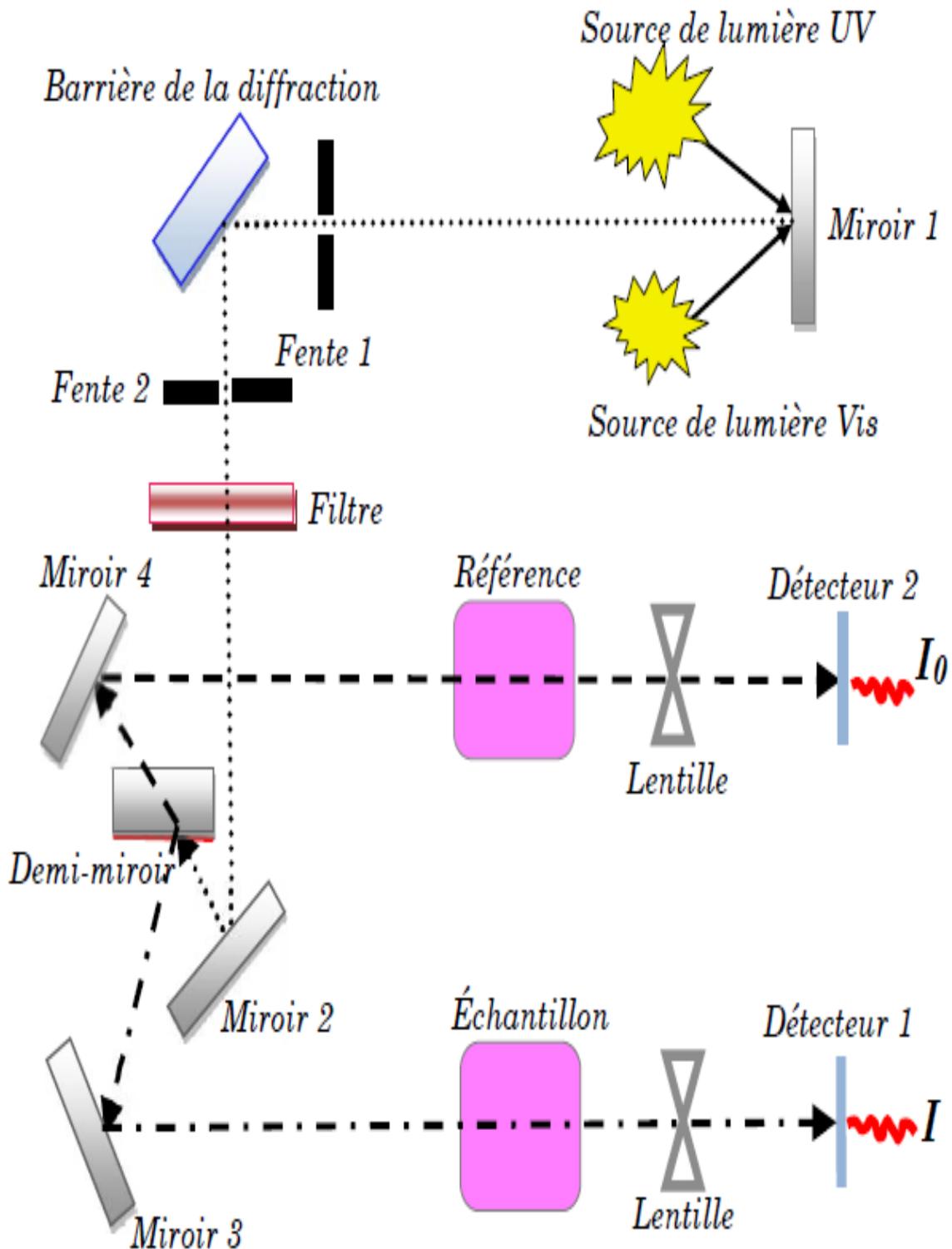


Figure III.9 Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible.

A partir des spectres UV-VIS-IR obtenus, il est possible de déterminer la valeur de la largeur de la bande interdite (le gap) et les indices optiques [75-93-94-95-96]. Les courbes de transmission et d'absorption des couches minces étudiées sont déterminées à l'aide d'un

spectrophotomètre enregistreur à double faisceau de type SHIMADZU UV-3100 PC, dont le principe de fonctionnement est représenté par le schéma de la figure III.9 piloté par ordinateur, il peut effectuer un balayage entre 200 nm et 2500 nm.

Détermination de gap optique (band interdite)

La valeur du gap optique est déterminée par la relation entre le coefficient d'absorption α à l'énergie des photons $h\nu$ [74-76-77-78-97] :

$$\alpha h\nu = (h\nu - E_g)^{1/2} \quad \text{(III.6)}$$

Où α est le coefficient d'absorption, h la constant de Planck, ν la fréquence de photon et E_g son énergie de gap. MPc sont connus comme étant des semiconducteurs de type P ayant une bande interdite indirecte. La courbe de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de $h\nu$ (figure III.10), représente une partie linéaire, dont l'intersection avec l'axe des énergies donne le gap optique E_g .

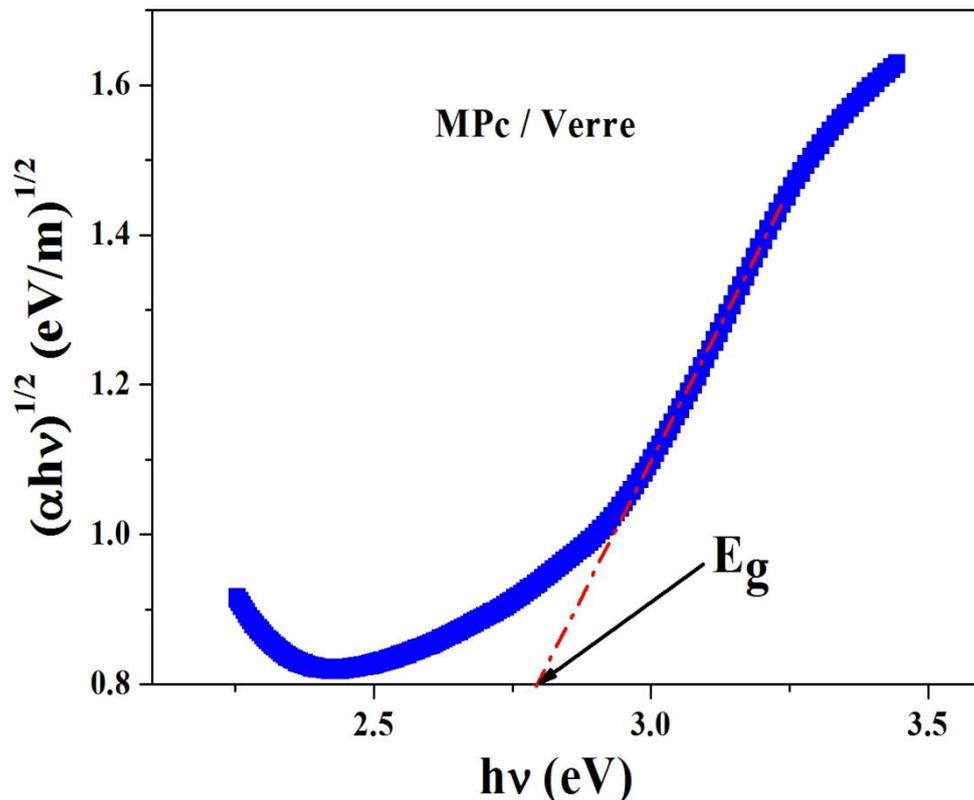


Figure III.10 Détermination du gap d'énergie par la méthode d'extrapolation pour les couches minces de MPc / Verre.

Pour nos films minces MgPc, ZnPc et AlPc-Cl déposés sur les substrats de verre, les mesures de la distribution spectrale de la Transmittance (T) et de la Réflectance (R) ont été effectuées dans l'intervalle de longueur d'onde (200 à 2500 nm). D'autre part le spectre de l'Absorbance (A) est calculé pour ces films minces (MgPc / Verre, ZnPc / Verre et AlPc-Cl / Verre) à partir de la relation:

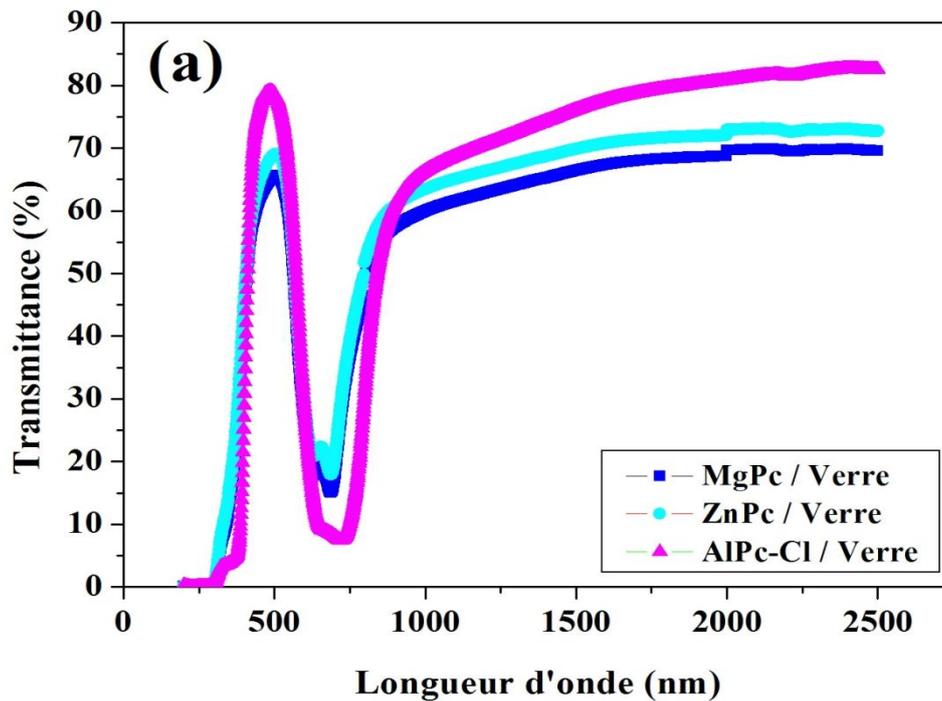
$$T + R + A = 100\% \quad (\text{III.7})$$

Donc :

$$A = 100\% - (T + R) \quad (\text{III.8})$$

Où T est la Transmittance, R la Réflectance et A l'Absorbance.

Les figures III.11 ((a), (b) et (c)) montrent les distributions spectrales de la Transmittance, Réflectance et l'Absorbance en fonction de la longueur d'onde respectivement pour les films minces de MgPc, ZnPc et AlPc-Cl.



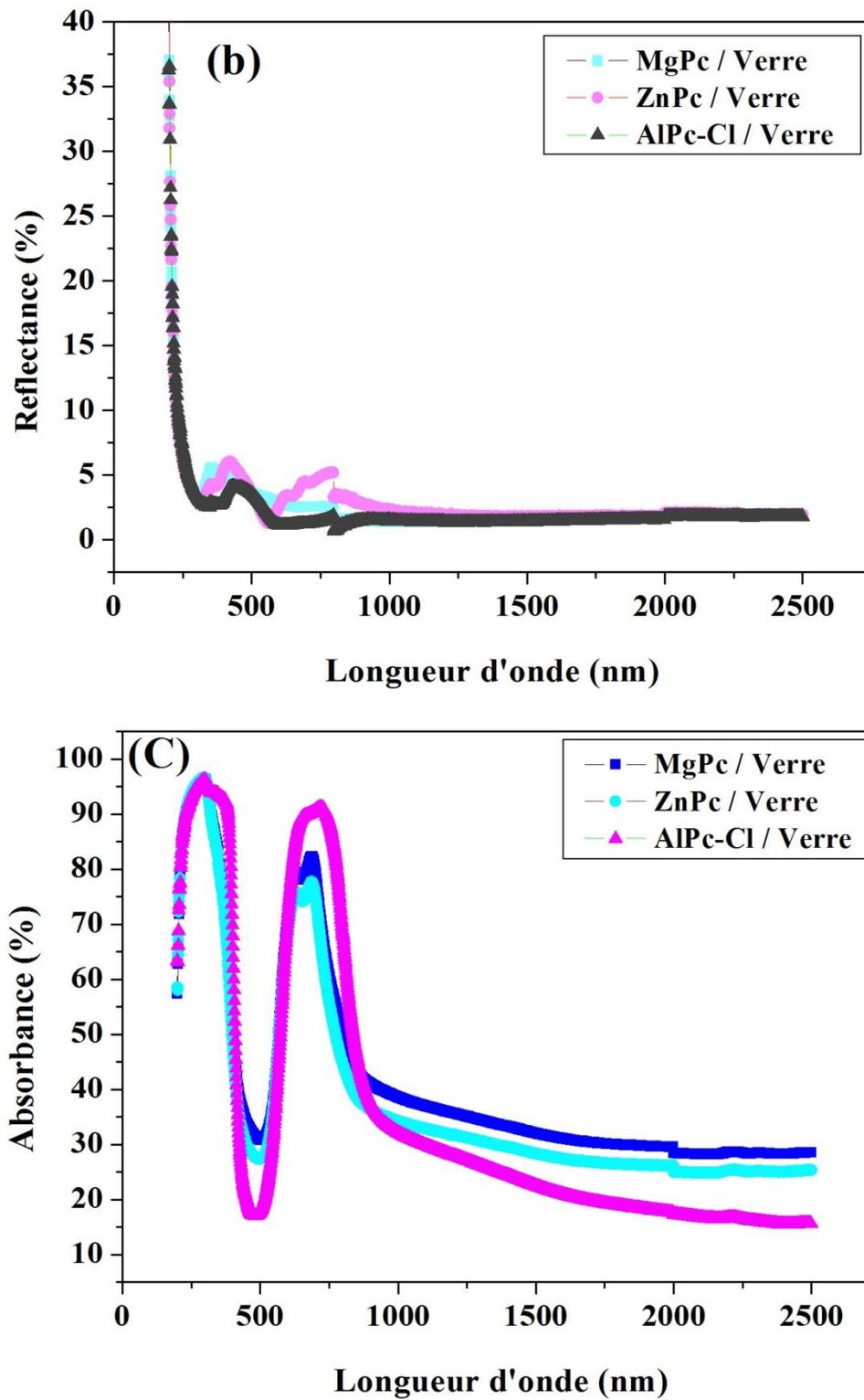


Figure III.11 Distribution spectrale de la Transmittance (a), Réflectance (b) et l'Absorbance (c) pour les films minces : MgPc / Verre, ZnPc / Verre et AlPc-Cl / Verre.

A partir des courbes de la figure III.11 les valeurs de T, R et A des différentes régions spectrales (ultra-violettes, visibles et infrarouges) ont été extraites. Ces valeurs sont consignées dans le tableau III.7.

Film mince	T (%)			R (%)			A (%)		
	UV	VIS	IR	UV	VIS	IR	UV	VIS	IR
MgPc	0.12	61.67	55.07	6.74	4.08	1.55	93.12	34.23	43.37
ZnPc	0.06	64.39	58.19	6.26	5.32	3.22	93.66	30.28	38.58
AlPc-Cl	0.06	75.79	52.64	6.80	4.04	1.26	93.12	20.16	46.08

Tableau III.7 Les valeurs de T, R et A des différentes régions du spectre pour les films minces de MgPc, ZnPc et AlPc-Cl.

Selon le tableau III.7 nous avons constaté que :

Pour la Transmittance

Les films minces AlPc-Cl, ZnPc et AlPc-Cl ont montré des valeurs importantes de T, avec deux pics entre 60 et 80% dans le domaine visible et infrarouge du spectre. Ce résultat est similaire à ceux des travaux de M.M. El-Nahass [79-98-99], par contre dans domaine ultraviolet, la Transmittance est très faible (environ 0.4%).

Pour la Réflectance

Dans le domaine des ultra-violets, les films minces de ZnPc, AlPc-l et MgPc exhibent un pic de R entre 31 % et 37 %, puis diminuent fortement dans le domaine visible et infrarouge où R atteint approximativement 3% ; cela peut être lié à la variation de la Transmittance qui est inversement proportionnelle à la Réflectance (Figure III.12).

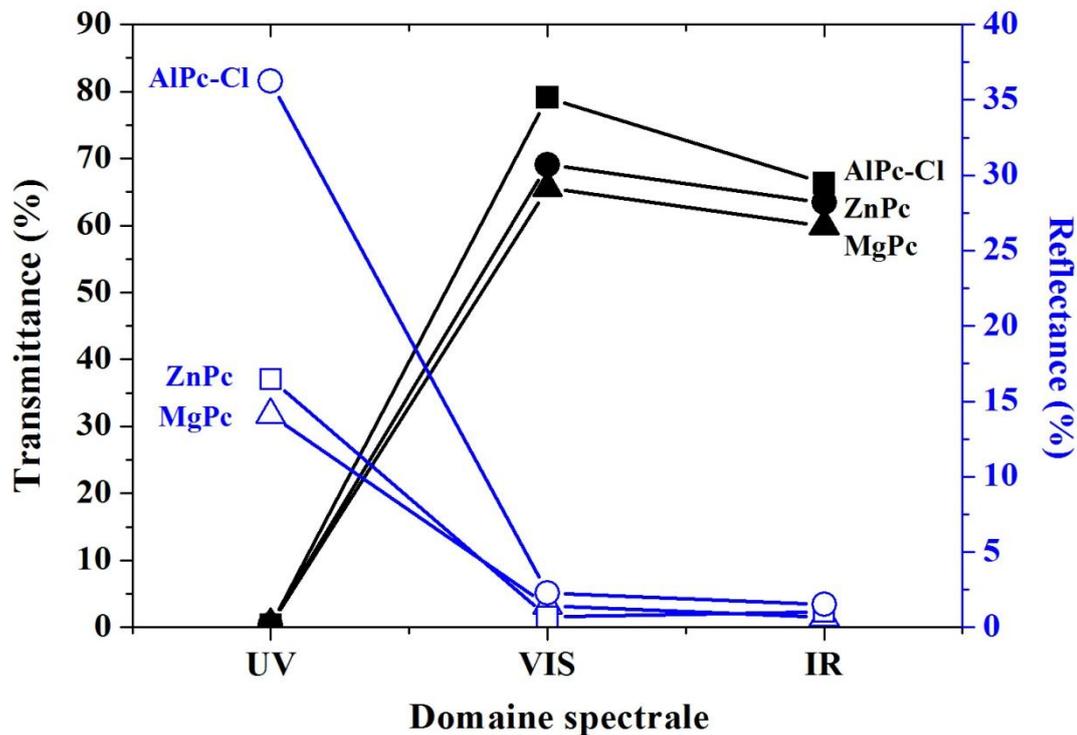


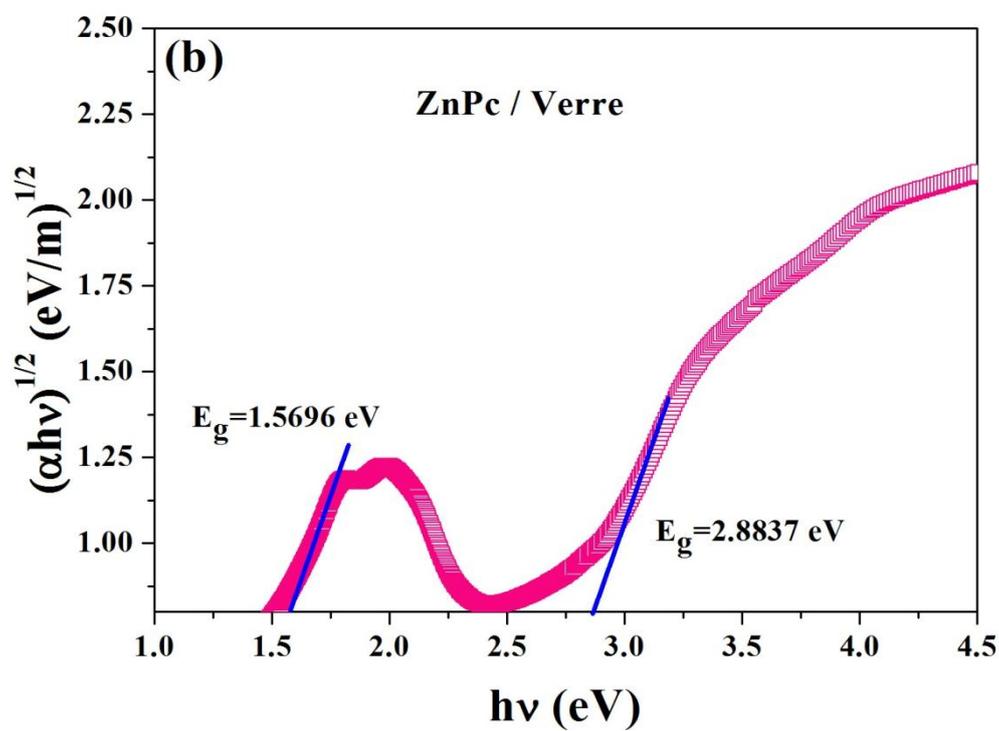
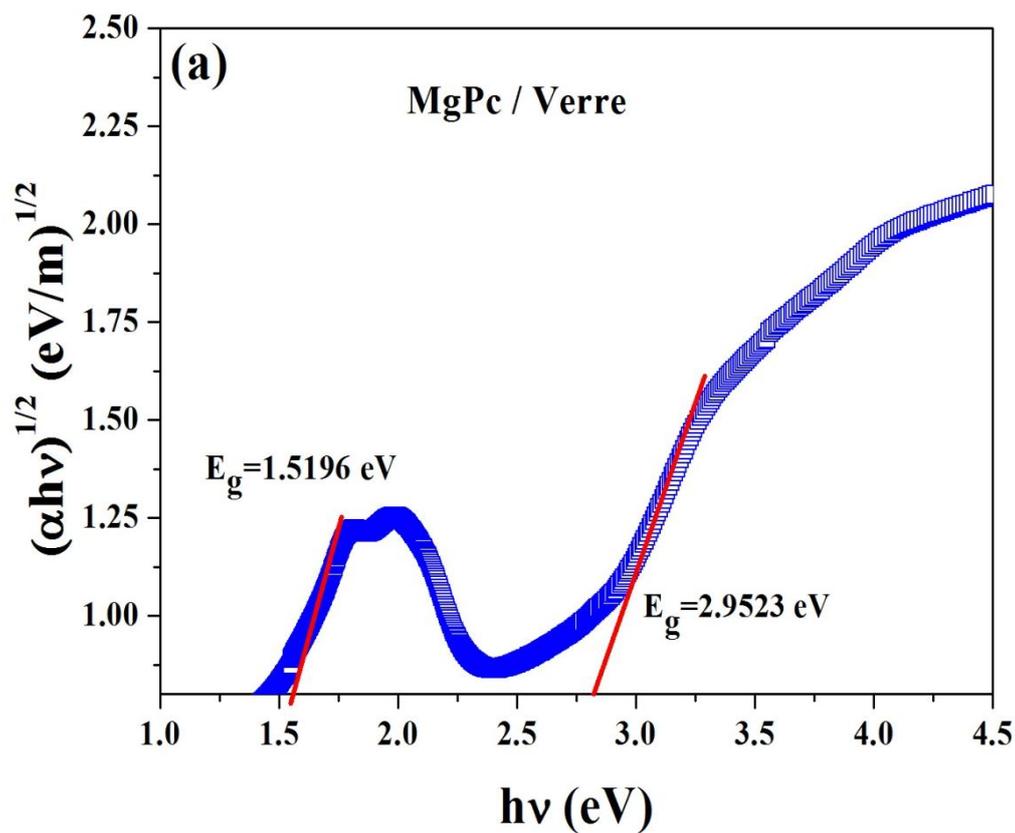
Figure III.12 Variation de la Transmittance et de la Réflectance des films minces (AlPc-Cl, ZnPc et MgPc) dans les différents domaines spectraux.

Pour l'Absorbance

Dans la gamme des UV, l'Absorbance de tels films atteint la valeur maximale de 96.5%, puis diminue légèrement dans le domaine visible pour atteindre une valeur minimale de 39 %. Ces résultats concordent avec les travaux de G. Williams et A. Zawadzka [100-101].

Le gap optique des films mince à base de MPC

Les spectres d'absorption des films minces à base de metalphthalocyanine (MgPc, ZnPc et AlPc-Cl) ont montré deux régions différentes d'absorption. La distinction de ces deux régions d'absorption indique l'existence de deux énergies de gap; la première est le gap fondamental qui apparaît dans les régions d'énergie supérieures à 2.7 eV et la deuxième qui apparaît dans la région inférieure à 2.3 eV est appelée début d'énergie de gap (Onset energy gap) [102-103]. La figure III.13 nous a permis de déterminer les valeurs des énergies de gap de la transition indirecte des films minces (MgPc, ZnPc et AlPc-Cl).



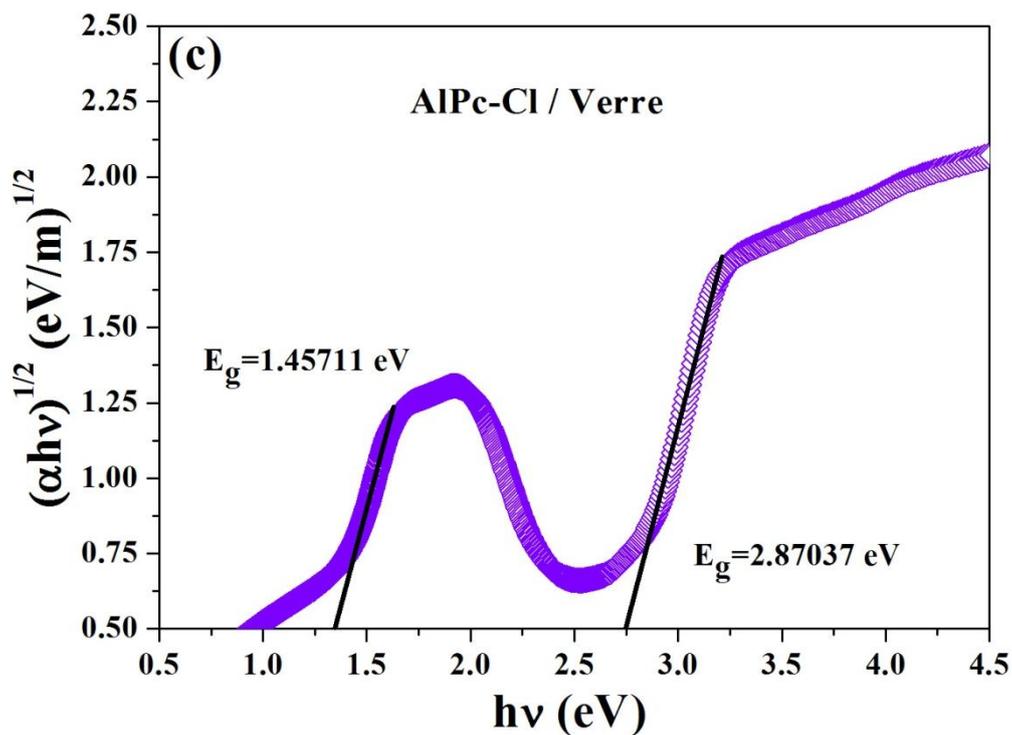


Figure III.13 Variation de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de l'énergie d'irradiation ($h\nu$) des films minces : (a) MgPc / Verre, (b) ZnPc / Verre et (c) AlPc-Cl / Verre.

Les valeurs des énergies de gap obtenues à partir des courbes de la figure III.13 sont regroupées dans le tableau III.8 :

Film mince	Début d'énergie de gap (eV)	Energie de gap fondamental (eV)	Références
	$E_g < 2.3 \text{ eV}$	$E_g > 2.7 \text{ eV}$	
MgPc / Verre	1.51	2.95	Notre travail
MgPc / Quartz	1.34	2.74	[83]
ZnPc / Verre	1.56	2.88	Notre travail
ZnPc / Quartz	1.50	2.94	[84]
AlPc-Cl / Verre	1.45	2.87	Notre travail
AlPc-Cl / Quartz	1.42	2.87	[85]

Tableau III.8 Comparaison des énergies de gap pour différents films minces à base de MPC (MgPc, ZnPc et AlPc-Cl).

En comparant nos résultats (tableau III.8) avec les travaux de M.M. El Nahass une légère différence causée par le matériau du substrat utilisé (Verre et Quartz) est observée.

L'indice de réfraction (n) des films synthétisés est donné par [104] :

$$n = 4.08 - 0.62 \times E_g \quad (\text{III.9})$$

Film mince	E_g	n
MgPc	2.95	2.25
ZnPc	2.88	2.29
AlPc-Cl	2.87	2.30

Tableau III.9 L'indice de réfraction des films minces et les énergies de gap.

Conclusion

Notre objectif dans cette partie est d'étudier les films minces élaborés avec les techniques de caractérisation par DRX, spectroscopie Raman, AFM, MEB et UV-VIS-IR. L'analyse de DRX a montré que la phase de nos films minces (ZnPc, AlPc-Cl et MgPc) est bien formée avec des orientations préférentielles $(\bar{2}13)$, (242) et (123) . De plus une structure à base de réseau monoclinique est mise en évidence. La taille des grains est comprise dans une échelle nanométrique ce qui confirme l'aspect nanogranulaire. Ce dernier est encore prouvé par l'observation au microscope. La spectroscopie Raman des échantillons (ZnPc, AlPc-Cl et MgPc) présente des modes vibrationnels. La caractérisation par AFM montre que la morphologie de la surface des films (MgPc* / Si et MgPc**/ Si et MgPc / verre) est nanostructurée avec des nanoparticules granulaires de taille de 9.96, 13.62 et 22.76 nm et une rugosité de surface RMS de 0.71, 1.59 et 10.5 nm respectivement. D'autre part la caractérisation par MEB montre que la morphologie de la surface du film mince MgPc / Verre est relativement homogène et lisse avec l'existence de petites particules blanches dispersées arbitrairement. L'étude des propriétés optiques dans le spectre électromagnétique par UV-VIS-IR s'étalant de 200 nm à 2500 nm a montré que nos films sont transparents avec une valeur de l'ordre de 60 à 80 % dans le domaine VIS et IR. Ensuite La détermination du gap optique est en bon accord avec les résultats de la littérature. Notons que les propriétés des

métaux Phthalocyanine leur permettent d'être utilisés dans les applications microélectroniques. En conclusion, les résultats de caractérisation de nos films minces ont présenté des informations importantes sur la structure, la morphologie et les propriétés optiques. De tels détails permettront de bien entamer la prochaine étape (chapitre 4). Ces dispositifs sont conçus dans le but d'être utilisés dans le domaine de l'énergie solaire et la conversion photovoltaïque.

CHAPITRE 4

Les caractérisations microélectroniques des diodes Schottky fabriquées à base de MPc

Introduction

Le dispositif de base est un empilement de trois matériaux, le contact métallique avant, le MPc, substrat (n-Si, p-Si, n-GaAs et p-InP) et le contact métallique arrière (figure IV.1).

Les mesures électriques de courant et de la capacité en fonction de la tension en polarisation directe et inverse, entre (-1V et +1V) et (-2V et +5V), sont effectuées sur nos structures élaborées à base de MPc.

Dans ce chapitre, les différents paramètres qui décrivent le comportement de nos diodes Schottky élaborées auparavant sont étudiés. L'examen des variations de ces paramètres (hauteur de barrière, facteur d'idéalité, résistance série, densité d'états d'interfaces, concentration des porteurs, potentiel de diffusion, courant de court circuit, la tension de circuit ouvert et le rapport de photosensibilité) nous permet de connaître le comportement idéal.

Après que les mesures expérimentales dans différentes conditions (obscurité et éclaircissement) soient réalisées, l'exploitation des résultats est abordée. Sachant que l'extraction et la détermination des paramètres électriques et photovoltaïques des nos diodes Schottky à base de MPc sont calculées par des méthodes développées par plusieurs chercheurs dans le domaine de la microélectronique telles que les méthodes de H-Norde, Cheung-Cheung et de la capacité-tension (C-V). Finalement, nous arrivons au stade de l'analyse, la comparaison et l'interprétation de nos paramètres calculés. Nous étudions alors l'effet du matériel du substrat (n-GaAs, p-InP, p-Si et n-Si) et l'effet des films organiques (MgPc, ZnPc, AlPc-Cl et AlPc-H) sur le comportement et les propriétés de différentes structures obtenues à base de MPc.

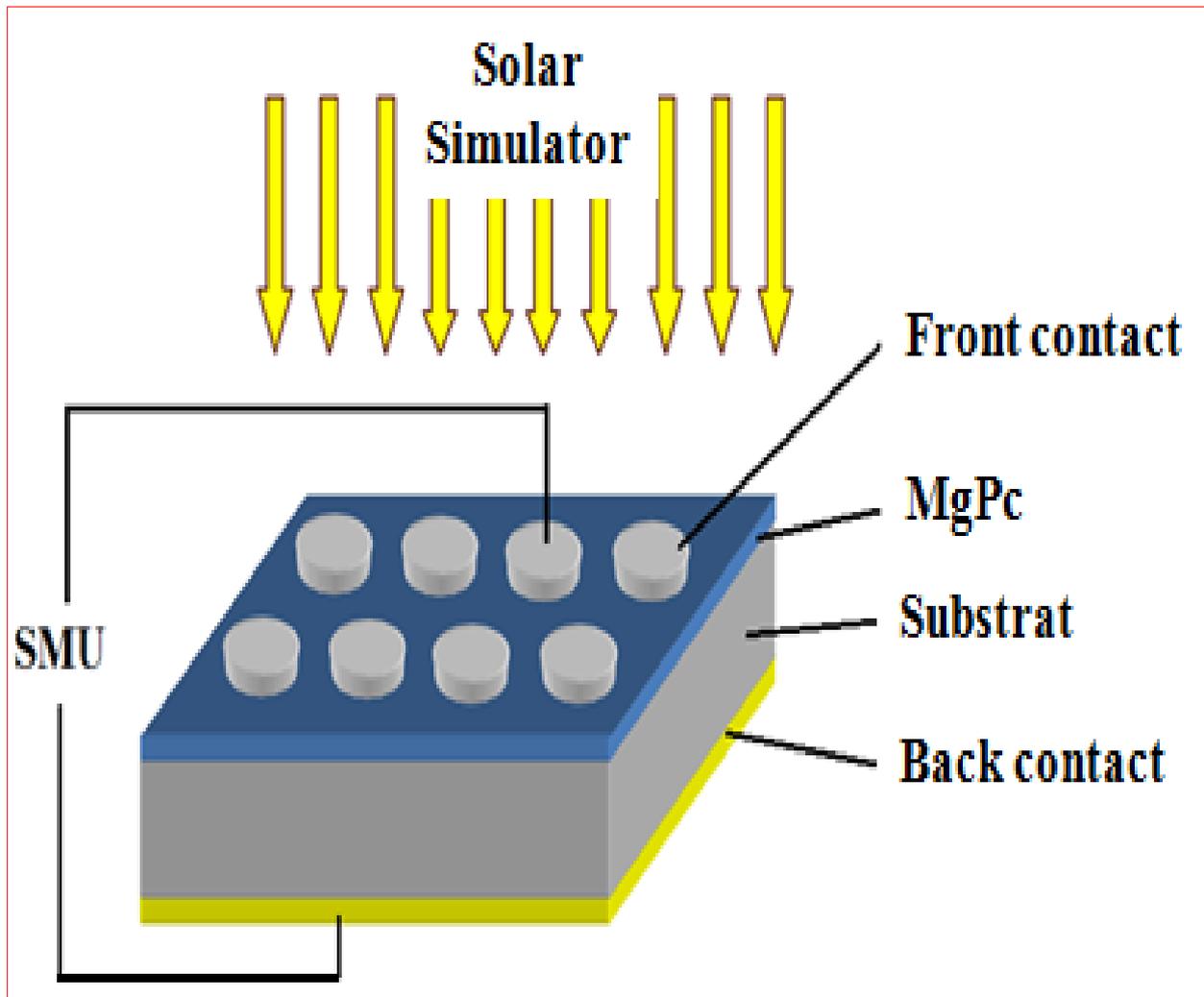
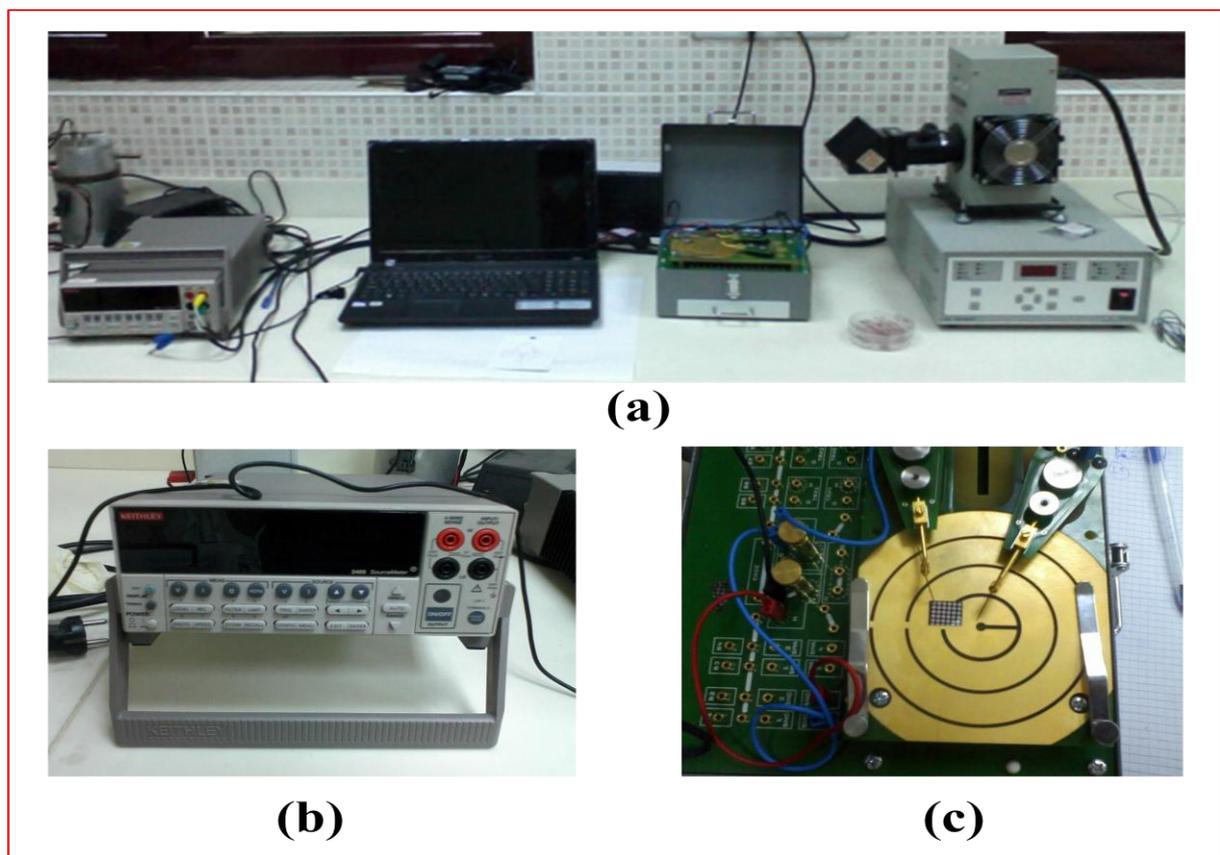


Figure IV.1 Une vue générale de la structure Métal/ MPC/ Semiconducteur/Métal [116].

1. Mesures expérimentales électriques

1.1. Description du système de mesure courant-tension (I-V)

Après la fabrication de nos diodes Schottky à base de MPC, il est essentiel de mesurer leurs caractéristiques électriques. Pour cela un équipement connu sous le nom de banc de mesure Keithley schématisé dans la figure IV.2 est utilisé. Un balayage de tension entre -3 V et +3 V, appliqué à l'aide d'une source courant-tension KEITHLEY 2400 piloté par un ordinateur nous permet d'obtenir les données de mesures (I-V) pour l'extraction des paramètres électriques. Les mesures (I-V) des dispositifs microélectroniques (diodes Schottky), sont réalisées à température ambiante dans l'obscurité et sous éclairage.



- (a) : Le banc de mesure (I-V) en obscurité et sous éclairage.
- (b) : La source courant-tension KEITHLEY 2400.
- (c) : La boîte de porte de diode Schottky.

Figure IV.2 Le banc de mesure de la caractéristique (I-V) des diodes Schottky dans l'obscurité.

Un simulateur solaire AM 1.5 G utilisant une lampe halogène (figure IV.3) avec une puissance lumineuse réglable pour savoir la réponse de caractéristique (I-V) de nos diodes Schottky fabriquées sous éclairage est utilisé. Les mesures (I-V) sont réalisées au sein de laboratoire « Environmental Measurement and Analysis Laboratory » dans « Renewable Energy Sources Application and Research Center (DUBTAM) » de l'université DICLE à Diyarbakir Turquie.

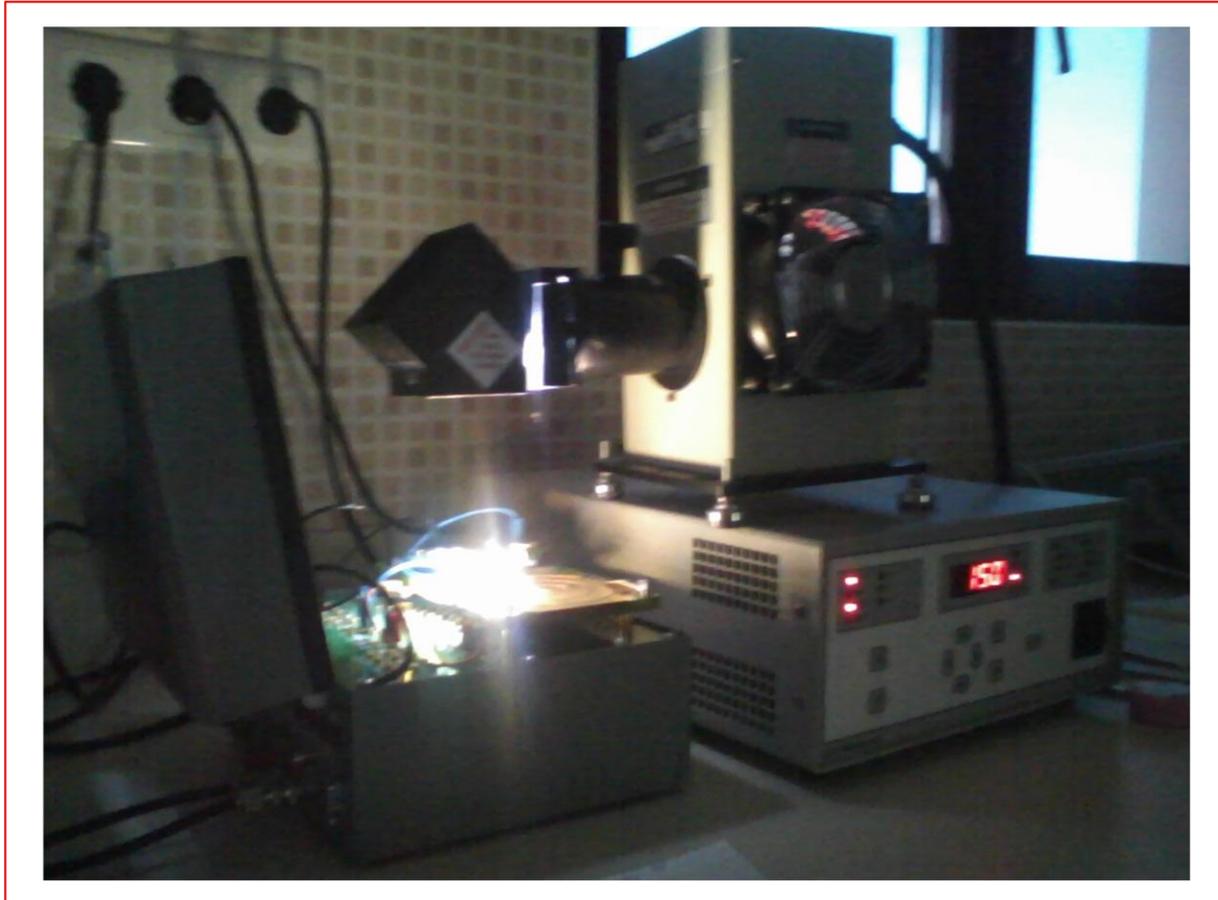


Figure IV.3 Système de mesure de la caractéristique (I-V) des diodes Schottky sous éclairage.

1.2. Description du système de mesures Capacité-tension (C-V)

L'analyseur d'impédance "HP 4192 A LF impedance analyzer" sert à mesurer les caractéristiques capacité-tension (C-V) et conductance-tension (G/ω -V) de nos dispositifs organiques. Lors de la mesure, la tension varie de -2 V à +5 V à fréquence constante, puis, nous faisons varier la fréquence de 1 KHz jusqu'à 300 KHz. L'ensemble de du système de mesure (C-V) est piloté par un ordinateur où les mesures effectuées sont gérées par un logiciel

spécifique. Les résultats sont affichés directement sur l'écran (figure IV.4). De telles mesures (C-V) ont été achevées au sein de laboratoire "Photonic Application and Research Centre" à l'université de Gazi en Turquie; sous la direction de Monsieur le directeur Prof. Dr. Süleyman Özçelik avec la collaboration de Dr. Tarık Asar et Dr. Yasemin Şafak Asar.

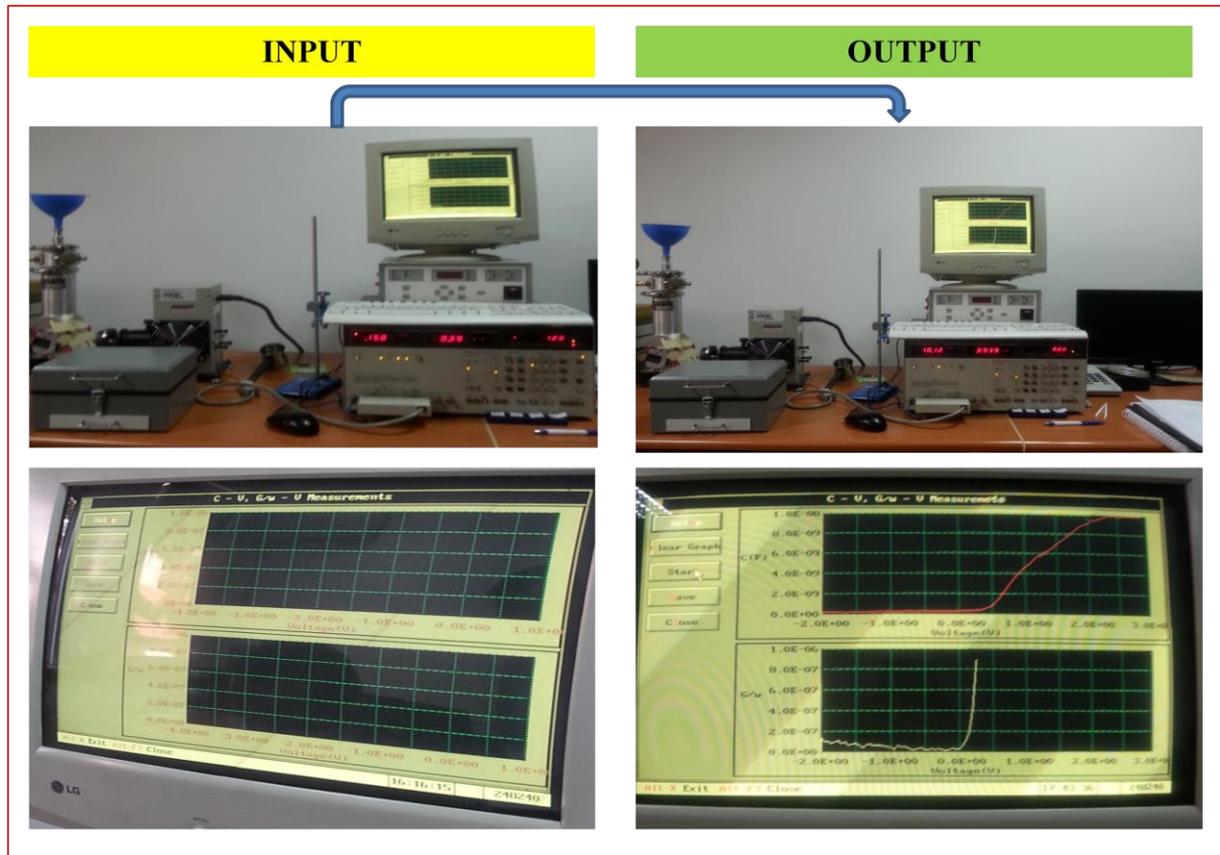


Figure IV.4 Le banc de mesure de la caractéristique Capacité-tension (C-V) et conductance-tension ($G/\omega-V$) dans l'obscurité.

2. Méthodes d'extraction des paramètres électriques et photovoltaïques des diodes Schottky

Une fois les mesures des caractéristiques I-V et C-V des diodes Schottky fabriquées à base de MPC effectuées, nous passons à l'extraction des différents paramètres microélectroniques.

Tels que le facteur d'idéalité (n), la résistance série (R_s), la hauteur de barrière (Φ_b), la densité des états d'interface (N_{ss}). Les paramètres photovoltaïques, courant de court circuit (I_{CS}), tension de circuit ouvert (V_{oc}), photocourant (I_{ph}), facteur de forme (FF)etc. sont déterminés.

2.1. Méthode de l'émission thermoïonique

En exploitant les variations de la courbe de la caractéristique expérimentale (I-V) de la diode Schottky (figure IV.5), le calcul des valeurs de n et R_s nécessite l'utilisation de la théorie d'émission thermoïonique, donnée par l'équation [52]:

$$I = I_0 \exp\left[\frac{q(V - IR_s)}{nkT}\right] \quad (\text{IV.1})$$

Où I et V sont le courant et la tension mesurés aux bornes de la diode Schottky, I_0 est le courant de saturation donné par [52];

Le paramètre n est calculé avec la condition $V > 3kT/q$ [105]

$$I_0 = AA^*T^2 \exp\left(-\frac{q\Phi_b}{kT}\right) \quad (\text{IV.2})$$

Où

A : surface de la diode.

A^* : valeur théorique de la constante de Richardson du substrat: 110 [106], 32 [107], 8.16 [108] et 60 A/cm² K² [109] pour n-Si, p-Si, n-GaAs et p-InP respectivement.

T : température ambiante.

q : charge électrique.

Φ_b : hauteur de barrière (barrière de Schottky).

K : constante de Boltzmann.

L'équation de la caractéristique I-V de la diode basée sur la théorie de l'émission thermoïonique montre que le tracé du courant I en fonction de la tension V est une droite.

La valeur de I_0 est extraite à partir cette droite puis injectée dans l'équation (IV.3) [52] pour calculer la hauteur de barrière Φ_b :

$$\Phi_b = \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{AA^*T^2}{I_0}\right) \quad (\text{IV.3})$$

Pour déterminer le facteur d'idéalité n ; le logarithme de courant en fonction de la tension (ln I-V) est tracé (variation semi-logarithmique). La pente de la partie linéaire est donc calculée dans la région de la polarisation directe de la courbe ln I-V par le biais de l'équation suivante [52];

$$n = \frac{q}{kT} \frac{dV}{d(\ln I)} \tag{IV.4}$$

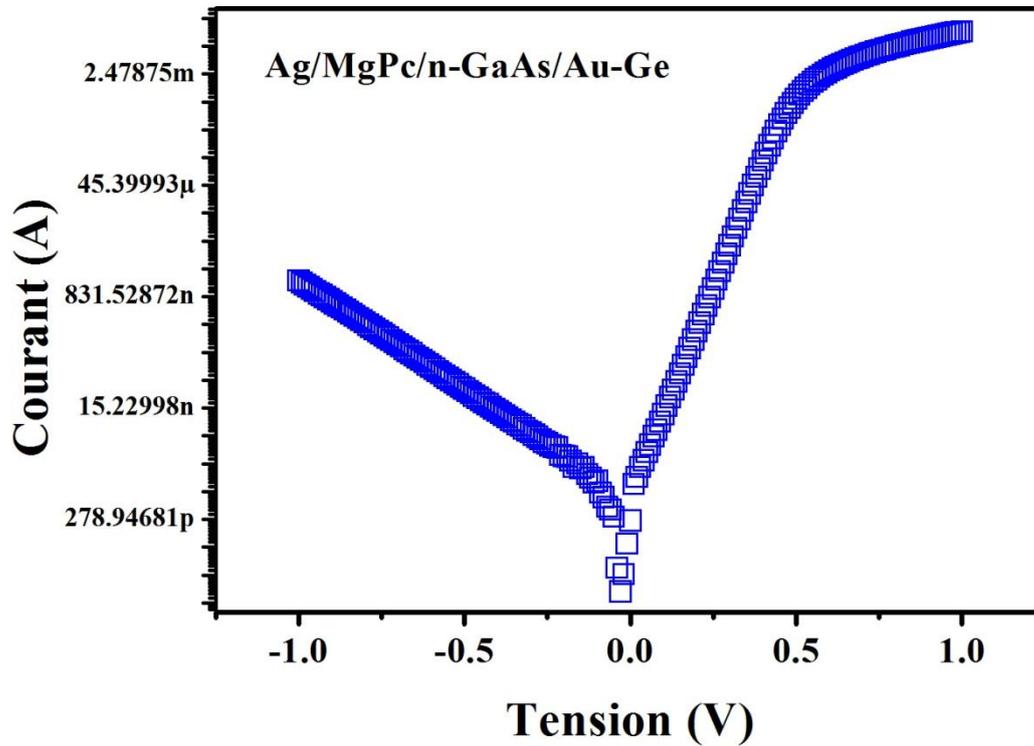


Figure IV.5 La caractéristique (I-V) de la diode Schottky à base de MPc (Ag/MgPc/n-GaAs/Au-Ge) [52].

2.2. Méthode de Cheung et Cheung

Les auteurs S.K.Cheung et N.W.Cheung [110] ont proposé une méthode pour la détermination de R_s et Φ_b par l'utilisation des équations suivantes:

$$\frac{dV}{d(\ln I)} = IR_s + n \left(\frac{kT}{q} \right) \tag{IV.5}$$

Où

R_s est la résistance série

$kT/q = 25$ meV à température ambiante ($T=300$ K)

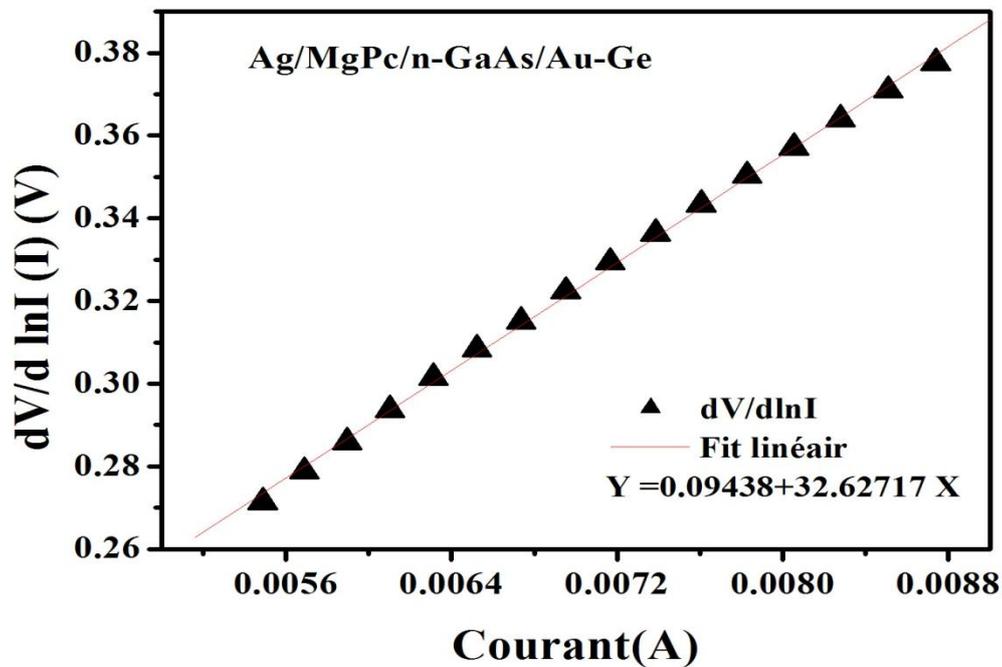
$dV/d(\ln I)$ est la dérivée première de la tension appliquée par rapport au logarithme de courant

$$H(I) = V - \left(\frac{nkT}{q} \right) \ln \left(\frac{I}{AA^*T^2} \right) \tag{IV.6}$$

Et $H(I)$ est donné comme fonction linéaire de courant comme suit:

$$H(I) = IR_s + n\phi_b \tag{IV.7}$$

La fonction introduite par cette méthode est la fonction $H(I)$. A partir des mesures expérimentales de la caractéristique (I-V) à température ambiante en obscurité, nous prenons les valeurs de la région de la polarisation directe pour tracer $dV/d(\ln I)$ en fonction de I (figure IV.6), en utilisant l'équation (IV.5), ce qui nous donne une ligne droite. Nous calculons la pente y de cette droite pour déterminer R_s et n respectivement. Ensuite les équations (IV.6) et (IV.7) sont utilisées pour tracer $H(I)$ en fonction I (figure IV.6). Une droite est alors obtenue donnant ainsi les paramètres de R_s et Φ_b par une deuxième méthode.



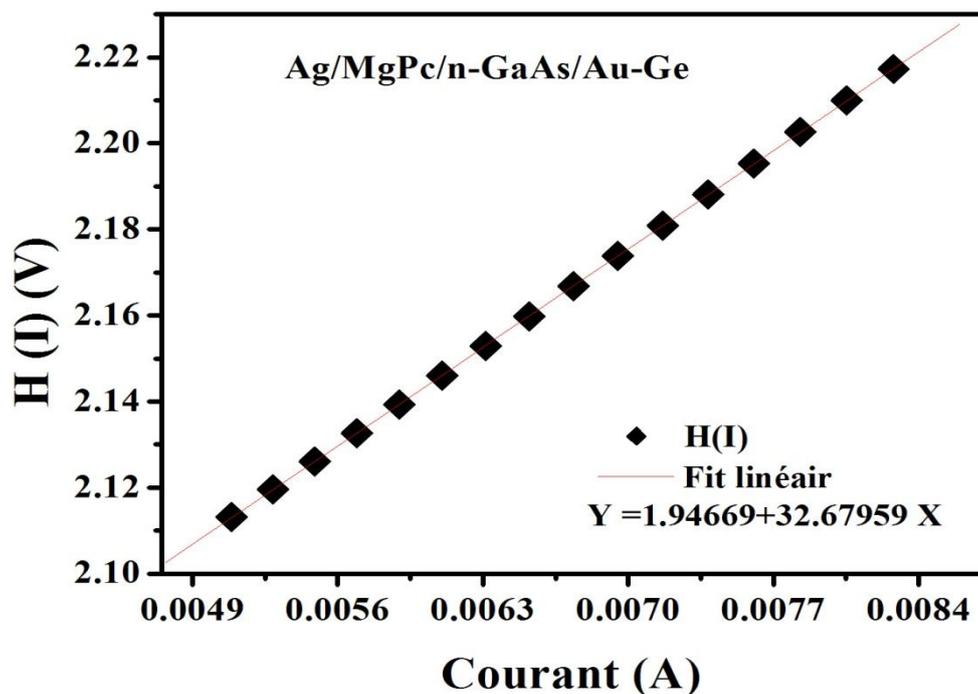


Figure IV.6 La variation de la fonction $dV/d\ln I$ et H en fonction de courant obtenue de la région de la polarisation directe de la caractéristique (I - V) de la diode Schottky Ag/MgPc/n-GaAs/Au-Ge à température ambiante [52].

2.3. Méthode de H. Norde

En 1979, H. Norde proposa une méthode pour la détermination de R_s et Φ_b [111] qui consiste en l'ajustement de la caractéristique courant-tension pour les diodes à grande R_s [112]. H. Norde a suggéré des équations pour la détermination des paramètres électriques dont l'expression est;

$$F(V) = \frac{V}{\gamma} - \frac{kT}{q} \left(\frac{I(V)}{AA^*T^2} \right) \quad (\text{IV.8})$$

Où γ est un nombre entier supérieur à n de la diode, I et V sont obtenus à partir de la caractéristiques I - V en polarisation directe. La hauteur de la barrière de diode Schottky est donnée par [52]:

$$\Phi_b = F(V_0) + \frac{V_0}{\gamma} - \frac{kT}{q} \quad (\text{IV.9})$$

Où $F(V_0)$ est la valeur minimale du courant extraite du tracé de $F(V)$ en fonction de V (figure IV.7) et V_0 est la valeur de la tension minimale correspondante. R_s peut être aussi calculée par la méthode de Norde via l'équation [52];

$$R_s = \frac{kT(\gamma - n)}{qI_{\min}} \quad (\text{IV.10})$$

Où I_{\min} est la valeur minimale du courant correspondante à V_0 .

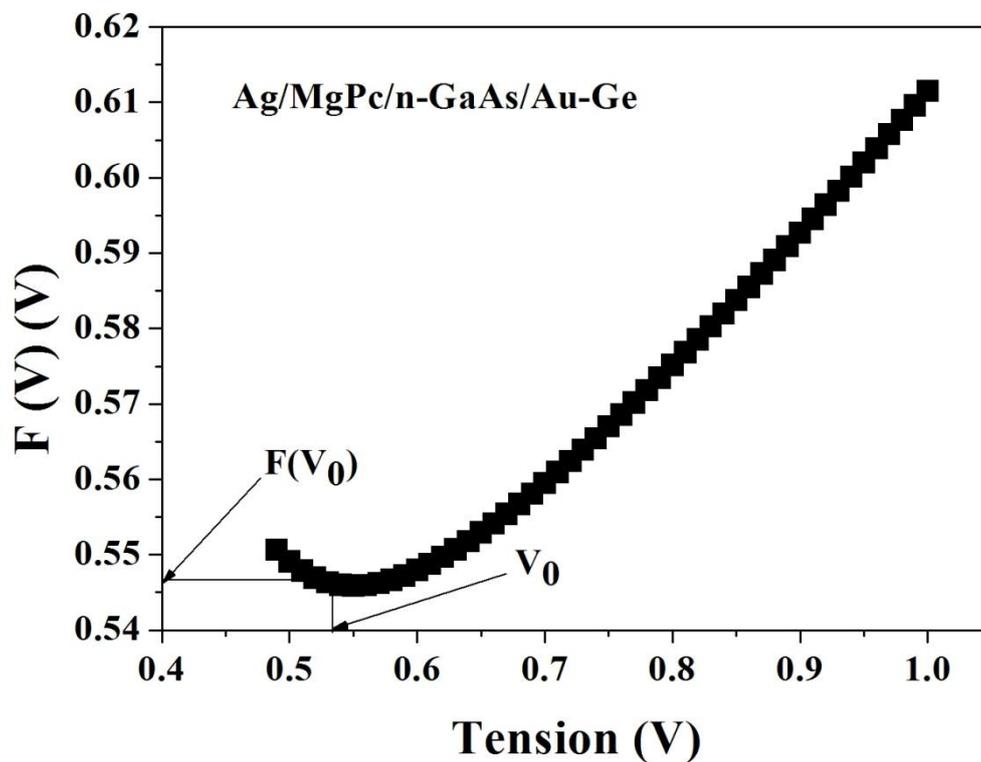


Figure IV.7 La fonction de Norde en fonction de la tension obtenue de la région de la polarisation directe de la caractéristique (I–V) de la diode Schottky Ag/MgPc/n-GaAs/Au-Ge à température ambiante [52].

2.4. Méthode de Capacité-tension

A partir des données obtenues de la caractéristique capacité-tension de nos diodes Schottky fabriquées, la hauteur de barrière est déduite en utilisant l'équation [51-60-113]:

$$C^{-2}(V) = \frac{2(V_{bi} - V)}{qA^2 \epsilon_s N_B} \quad (\text{IV.11})$$

Où

C : capacité de la zone de déplétion de la diode Schottky

V : tension appliquée

V_{bi} : potentiel interne "potential in built"

A : surface de la diode

ϵ_S : constante diélectrique du semiconducteur

N_B : concentration des donneurs N_d ou concentration des accepteurs N_a .

La figure suivante IV.8 décrit la valeur de potentiel de diffusion déduite par extrapolation de la courbe $1/C^2$ en fonction de la tension V [114]

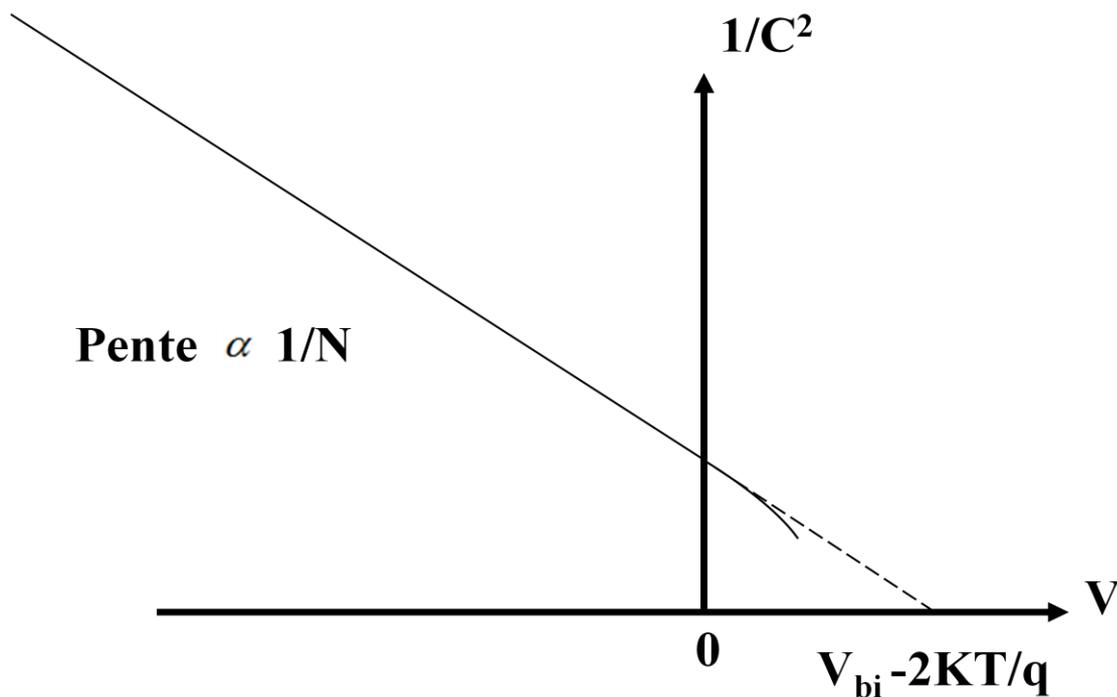


Figure IV.8 La courbe de la grandeur $1/C^2$ en fonction de la tension. Par extrapolation, l'intersection du prolongement de la courbe avec l'axe des tensions donne la tension interne V_{bi} et la pente est inversement proportionnelle à la densité de dopage N.

Le graphe C^{-2} en fonction de V est tracé à l'aide de l'équation (IV.12). Cette allure donne une droite linéaire que nous ajustons par un fitting linéaire ($Y=AX+B$) en utilisant un calcul computationnel, la pente de cette droite est ainsi déterminée. De plus, la concentration de dopage N_B et l'extrapolation à $C^{-2} = 0$, la valeur de V_{bi} est facilement extraites avec une erreur

faible. Par conséquent, la valeur de la hauteur de barrière est déduite par l'équation suivante [51-60-113]

$$\phi_b = \frac{V_{bi}}{n} + \frac{KT}{q} \ln\left(\frac{N_{c,v}}{N_B}\right) \quad (\text{IV.12})$$

Le calcul de la résistance série par la mesure de la capacité de nos diodes Schottky se fait par l'équation [115] :

$$R_s = \frac{G}{G^2 + \omega^2 C^2} \quad (\text{IV.13})$$

Où R_s est la résistance série, G et C sont la conductance et la capacité obtenues à partir des mesures (C-V) et (G / ω -V) respectivement, ω est la fréquence angulaire ($\omega=2\pi / f$: fréquence).

Les mesures capacité-tension et conductance-tension pour plusieurs fréquences permettent d'évaluer la densité d'états d'interface N_{ss} en utilisant la formule suivante [115] :

$$N_{ss} = \frac{2}{qA} \left[\frac{G_{\max}/\omega}{(G_{\max}/\omega C_{ox})^2 + (1 - C_m/C_{ox})^2} \right] \quad (\text{IV.14})$$

Où

N_{ss} : densité d'états d'interface

G_{\max} : conductance normalisée maximale.

C_m : capacité mesurée correspondante à la conductance maximale.

A : surface de la diode.

C_{ox} : capacité de la couche isolante déterminée

2.5. Mécanisme de conduction

La détermination des paramètres électriques tels que n , R_s , Φ_b et N_{ss} des diodes Schottky avec différentes méthodes est basée généralement sur la théorie de l'émission thermoionique mais certaines valeurs obtenues divergent du cas de la diode idéale. Afin de bien comprendre le phénomène de transport des porteurs de charge à travers la diode, une étude de mécanisme de conduction dominant dans différentes structures fabriquées à base de matériaux organiques MPc est nécessaire. Pour ce faire, nous traçons le graphe de $\log I$ en fonction $\log V$ de la région de polarisation directe de la caractéristique I-V des contacts MPC/ semiconducteur. En

conséquence, le tracé logI-logV présente la loi de courant en fonction de la tension V de la forme [116]:

$$I \propto V^{m+1} \tag{IV.15}$$

Avec différents exposant (m+1), où (m+1) qui varie avec le niveau d'injection est également lié à la répartition des centres de piégeage [116].

La courbe logI-logV est composée approximativement de droites linéaires d'équations $\log I = a \log V + b$ obtenues par fitting. Les constantes formées par la pente de la droite et l'ordonnée à l'origine permettent de déterminer les exposants (m+1) correspondants à chaque droite, voire à chaque mécanisme. La figure IV.9 montre ces régions distinctes relatives à chaque exposant (m+1) de l'équation 16 ci-dessus.

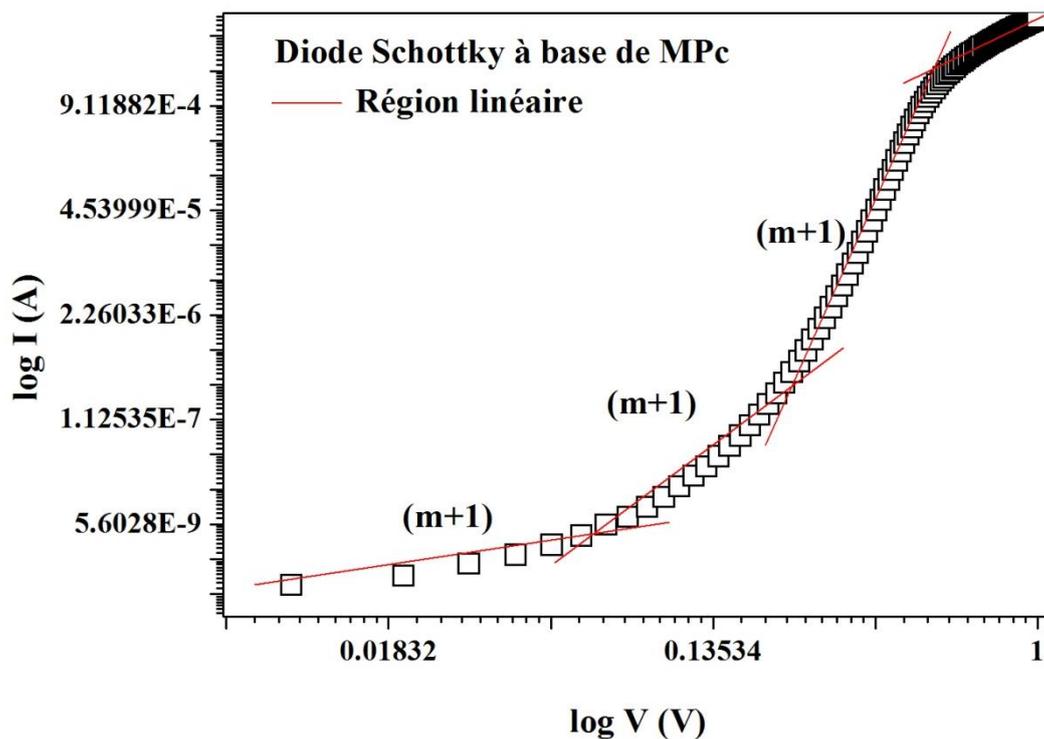


Figure IV.9 Le tracé de log I en fonction de log V de la diode Schottky MPC qui présente les différentes régions linéaires correspondants aux différents mécanismes de conduction qui dépendent de la valeur de la pente (m+1).

3. Calcul des paramètres photovoltaïques

Afin d'extraire et calculer les paramètres qui caractérisent le comportement photovoltaïque de nos dispositifs organiques, les mesures de la caractéristique (I-V) sous différentes puissances d'éclairage ont été effectuées. Ces paramètres à calculer sont le courant de court circuit (I_{sc}), la tension de circuit ouvert (V_{oc}), le photocourant (I_{ph}), la photosensibilité, la tension maximale (V_{max}), le courant maximal (I_{max}), la puissance maximale (P_{max}), le facteur de forme (FF) et le rendement (η) de la diode MPC éclairée par une lumière visible de longueur d'onde fixée et de puissance variables, sont systématiquement déterminés grâce aux variations du courant en fonction de la tension (caractéristique I-V).

3.1. Courant de court circuit (I_{sc})

Le courant de court-circuit (I_{sc}) dans les diodes Schottky fabriquées est celui qui traverse la jonction illuminée quand la tension égale à zéro ($I = I_{sc}$ quand $V = 0$).

3.2. Tension de circuit ouvert (V_{oc})

La tension de circuit ouvert est la tension aux bornes de la diode Schottky éclairée où le courant est égal à zéro ($V = V_{oc}$ quand $I = 0$) [117].

3.3. Photocourant (I_{ph})

C'est le courant généré par la diode Schottky quand il reçoit un flux lumineux, ce photocourant est dû à la production paire électrons-trous générée par l'absorption de la lumière [118].

3.4. Photosensibilité

C'est une propriété du matériau qui réagit à la lumière, la valeur de photosensibilité pour la diode Schottky est définie comme étant le rapport du photocourant sur le courant d'obscurité ($I_{ph} / I_{obscurité}$) dû à la photogénération des porteurs de charges [119].

3.5. Puissance maximale (P_{max})

La puissance maximale (P_{max}) fournie par une diode Schottky éclairée est le produit de tension maximale (V_{max}) par le courant maximal (I_{max}). Ces derniers sont automatiquement extraits à partir de la courbe (I-V) de la diode. La puissance maximale est ainsi déduite par la relation suivante [120-121]:

$$P_{\max} = I_{\max} \times V_{\max} \quad (\text{IV.16})$$

Où $0 < V_{\max} < V_{OC}$ et $0 < I_{\max} < I_{SC}$

3.6. Facteur de forme (FF)

A partir des paramètres photovoltaïques définis ci-dessus, nous pouvons aisément définir le facteur de forme. Il représente la mesure de la qualité de l'allure de la caractéristique (I-V) de la diode Schottky définie par la relation suivante [122];

$$FF = \frac{P_{\max}}{V_{OC} \times I_{SC}} = \frac{I_{\max} \times V_{\max}}{V_{OC} \times I_{SC}} \quad (\text{IV.17})$$

Ce paramètre est lié au nombre de porteurs de charges collectés aux électrodes au point de fonctionnement correspondant au maximum de la puissance, il dépend donc fortement de la mobilité des porteurs et de la qualité des interfaces [123].

3.7. Rendement (η)

Le rendement de conversion énergétique des dispositifs organiques éclairés est exprimé par [123]:

$$\eta = \frac{V_{OC} \times I_{SC} \times FF}{P_{inc}} \quad (\text{IV.18})$$

Où P_{inc} est la puissance d'éclairement par unité de surface (mW/cm^2).

4. Détermination des paramètres électriques des diodes Schottky à base MPc en utilisant les mesures (I-V)

4.1. L'effet du substrat sur le comportement de la diode Schottky

➤ MgPc

La figure IV.10 représente différentes structures à base de MgPc fabriquées sur quatre substrats. En utilisant les graphes de la méthode de Cheung (figure IV.11) et la méthode Norde (figure IV.12) n , R_s , Φ_b et le facteur de redressement RR, sont calculés. Notons que la même méthodologie est suivie dans les autres structures, diodes Schottky.

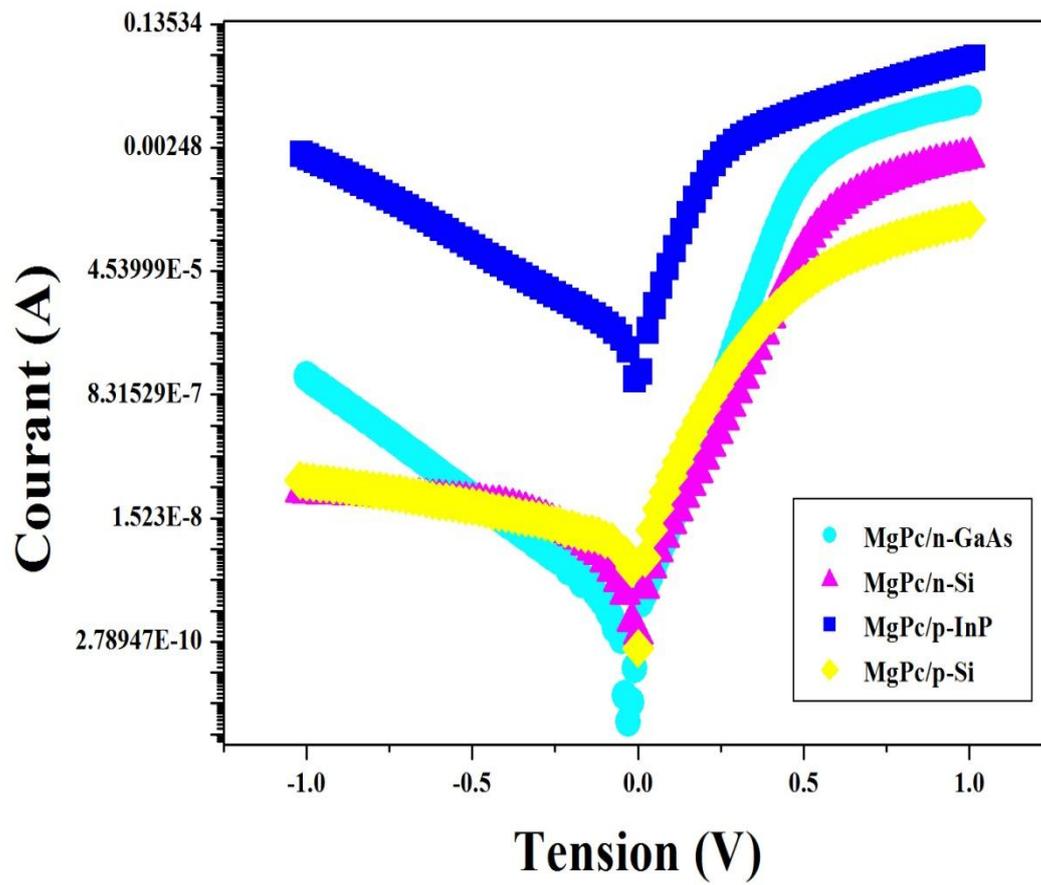
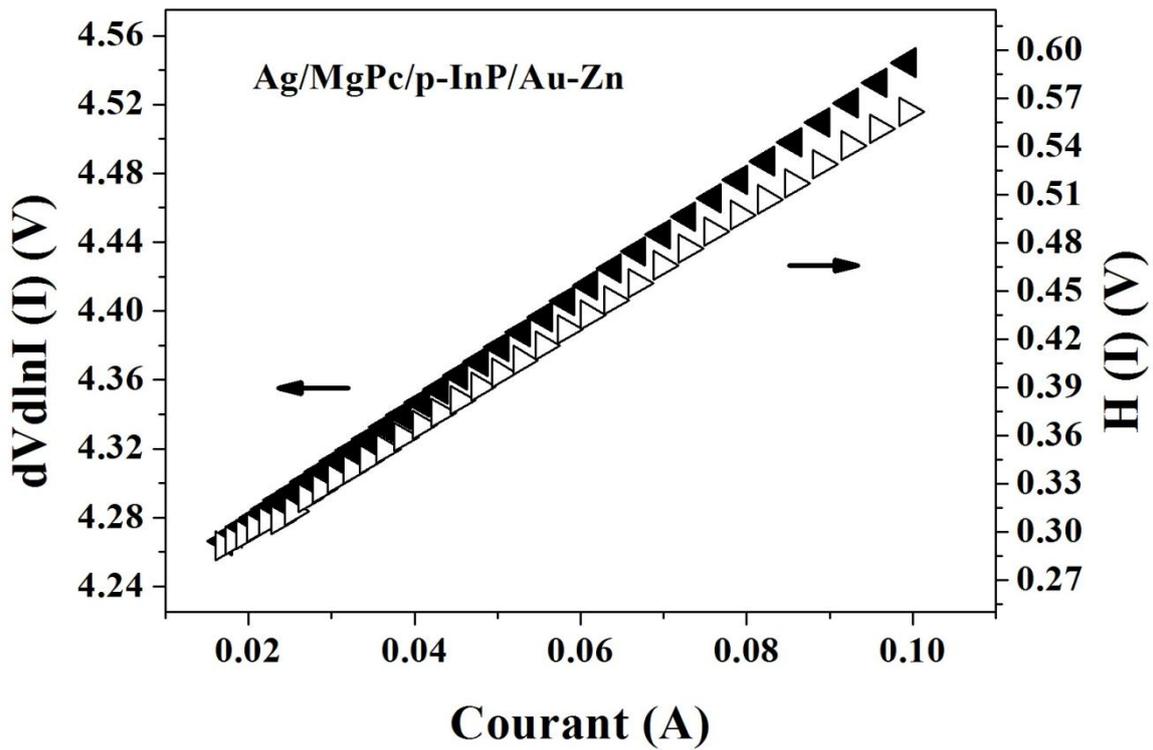
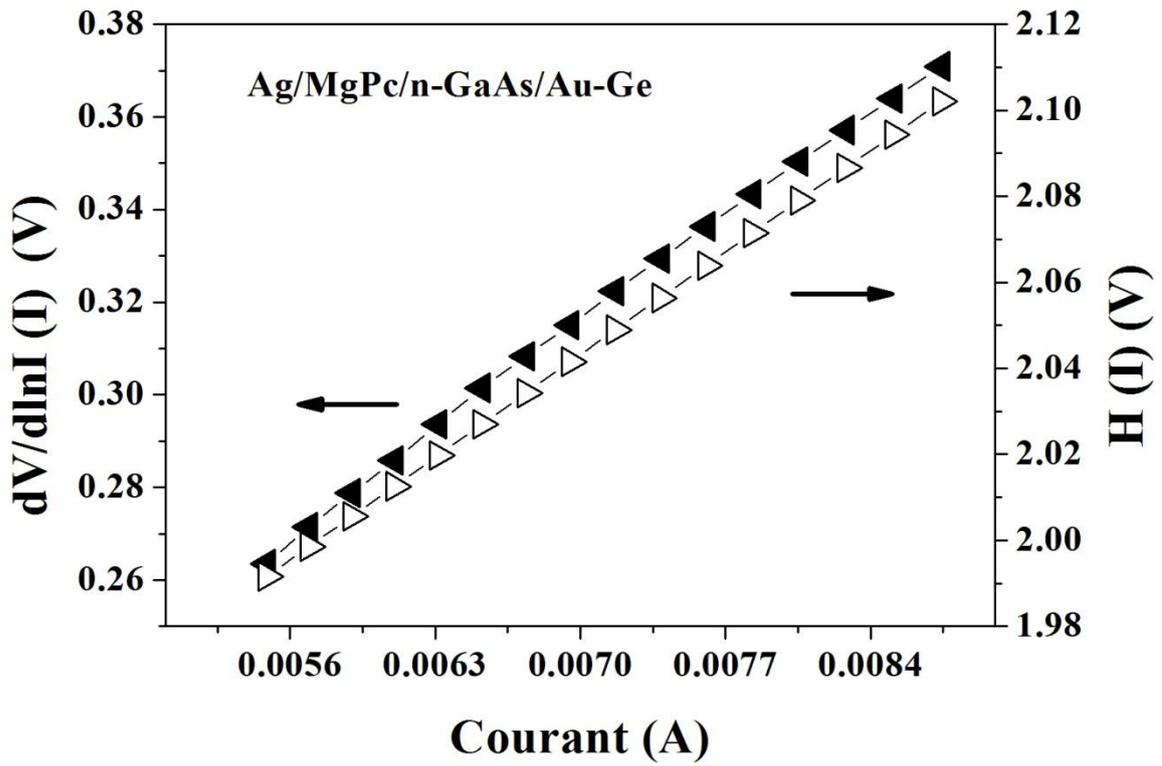


Figure IV.10 La courbe de courant en fonction de la tension des diodes Schottky à base de MgPc en échelle semilog en obscurité [116].



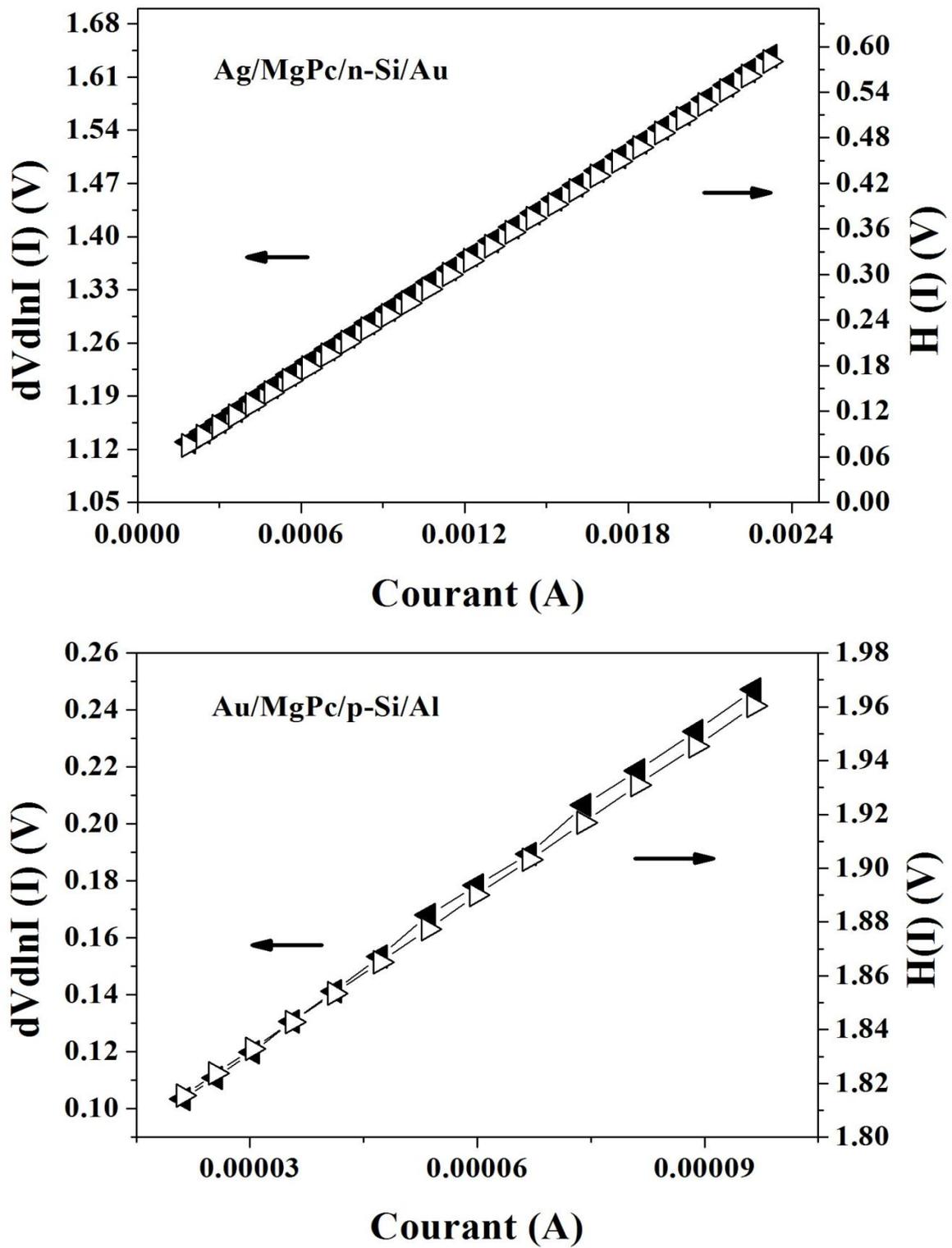


Figure IV.11 Variation de la fonction $dV/d\ln I$ et H en fonction de courant en polarisation directe des diodes Schottky à base de MgPc déposées sur différents substrats à température ambiante en obscurité [116].

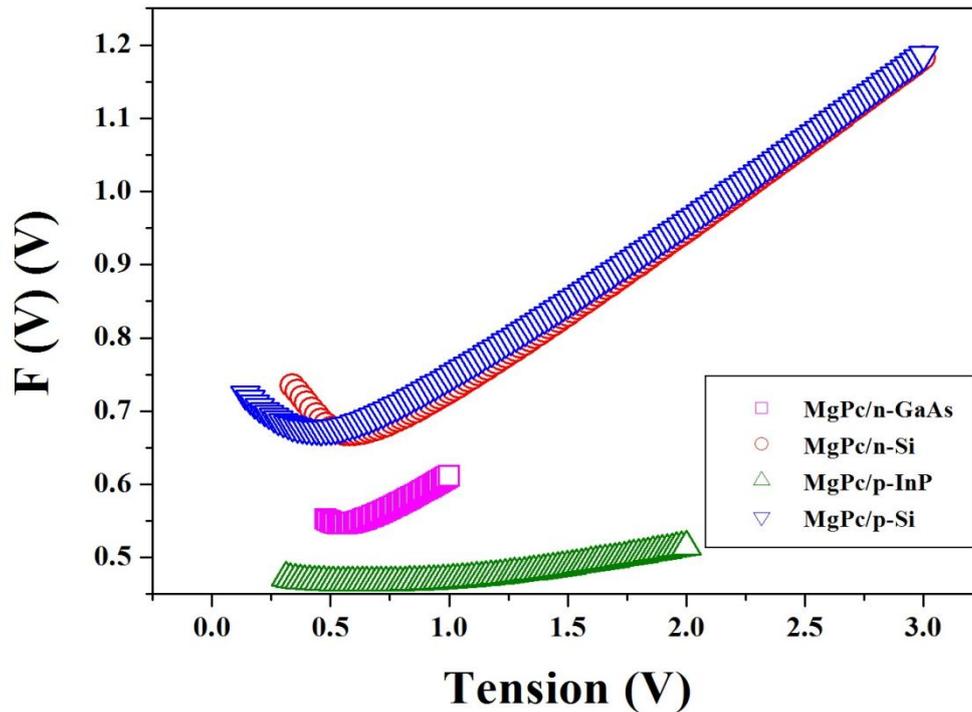


Figure IV.12 La fonction de Norde en fonction V en polarisation directe des diodes Schottky à base de MgPc déposés sur différents substrats à température ambiante, en obscurité [116].

Structure de la diode Schottky	dV/dlnI (V)		Méthode Cheung		Méthode Norde		Facteur de redressement
	n	R_s (Ω)	R_s (Ω)	Φ_b (eV)	R_s (Ω)	Φ_b (eV)	RR
Ag/MgPc/n-GaAs/Au-Ge	3.29	32.89	34.01	0.54	28.66	0.54	7.71×10^3
Ag/MgPc/p-InP/Au-Zn	8.87	3.36	3.36	0.47	3.73	0.49	10.80
Ag/MgPc/n-Si/Au	1.10	237.77	237.77	0.98	252.46	0.78	1.72×10^5
Au/MgPc/p-Si/Al	2.42	1920.29	1922.29	0.73	1936.19	0.76	9.37×10^3

Tableau IV.1 Effet du substrat sur les paramètres électriques calculés par différentes méthodes des diodes Schottky à base de MgPc.

Pour mettre en évidence l'influence des substrats sur le comportement des diodes Schottky; la diode à base de MgPc est déposée sur quatre types de substrats, n-GaAs, p-InP, n-Si et p-Si.

Selon les valeurs du tableau IV.1 nous constatons que la structure Ag/MgPc/n-Si/Au déposée sur le substrat n-Si montre un excellent comportement très proche du comportement idéal de la diode Schottky avec un n égal à 1.1. De plus, RR est très élevé de l'ordre de 1.72×10^5 et

une hauteur de barrière estimée à 0.98 eV. Tandis que Ag/MgPc/p-InP/Au-Zn qui montre un comportement non idéal avec n très grand de 8.87 et RR très petit de 10 comme il est indiqué dans le tableau IV.1.

Notons que les structures Au/MgPc/p-Si/Al et Ag/MgPc/n-GaAs/Au-Ge montrent un facteur n de 2.42 et 3.29 avec un redressement important de 9.4×10^3 et 7.7×10^3 respectivement.

Il en résulte que les valeurs de Φ_b des quatre structures sont inversement proportionnelles aux valeurs de n (figure IV.13). Il apparaît clairement dans le tableau IV.1 que les valeurs de R_s dépendent fortement de la nature du substrat utilisé. La diode basée sur Ag/MgPc/p-InP/Au-Zn montre une très petite valeur de R_s de 3.36 Ω , alors que la structure Au/MgPc/p-Si/Al présente une grande résistance de 1920 Ω . En se basant sur ces résultats, nous pouvons conclure que les trois structures réalisées sur les substrats de n-Si, p-Si et n-GaAs ont montré leur fiabilité pour être utilisées comme diodes Schottky organiques. En outre, le profil de la structure réalisée sur le substrat de p-InP est fortement dévié du comportement idéal de la diode Schottky ce qui écarte le substrat de p-InP en tant que bon candidat pour la réalisation des diodes Schottky organiques.

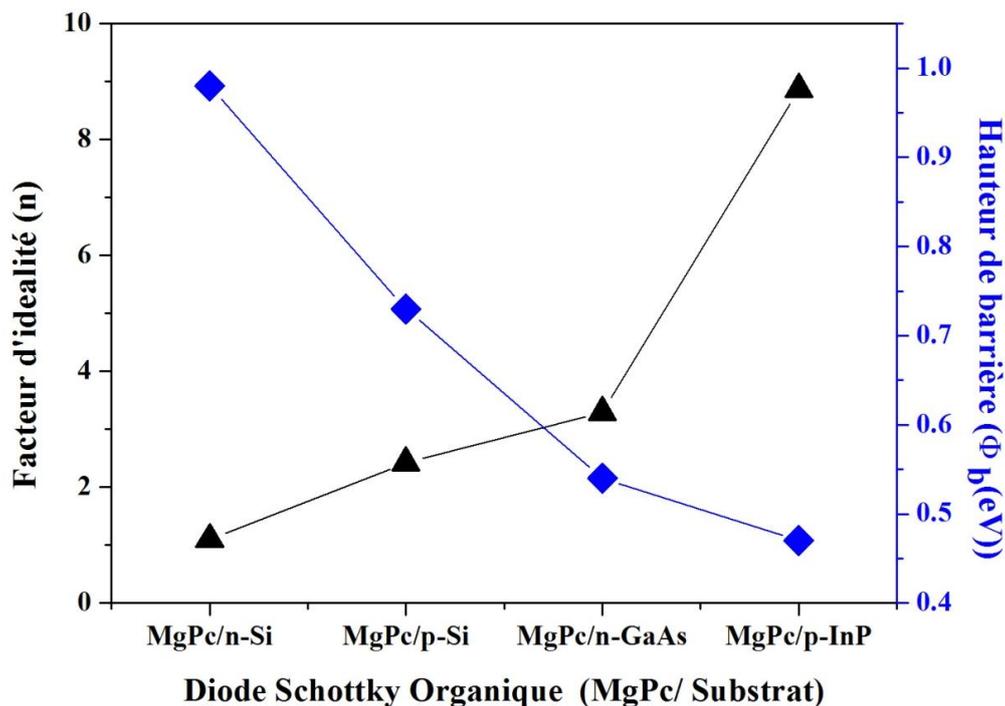


Figure IV.13 Variation des valeurs de Φ_b et n en fonction de différents substrats dans les diodes Schottky organiques.

➤ ZnPc

Structure de la diode Schottky	dV/dlnI (V)		Méthode Cheung		Méthode Norde		Facteur de redressement RR
	<i>n</i>	<i>R_s</i> (Ω)	<i>R_s</i> (Ω)	Φ_b (eV)	<i>R_s</i> (Ω)	Φ_b (eV)	
Ag/ZnPc/n-Si/Au	3.86	64.11	64.67	0.78	65.34	0.77	4.45×10 ⁵
Au/ZnPc/p-Si/Al	4.87	7920.46	7930.78	0.69	8367.78	0.69	2.08×10 ²

Tableau IV.2 Effet du substrat sur les paramètres électriques calculés par différentes méthodes, des diodes Schottky à base de ZnPc.

Il en résulte que le facteur d'idéalité *n* (3.86) de la structure Ag/ZnPc/n-Si/Au a diminué par rapport à celui de Au/ZnPc/p-Si/Al (4.87); par contre la valeur de Φ_b de Ag/ZnPc/n-Si/Au de l'ordre de 0.78 eV, est ainsi supérieure à 0.69 eV (Au/ ZnPc/p-Si/Al). Les paramètres obtenus s'approchent approximativement de ceux de la littérature. Les valeurs de 5 KΩ et de 0.86 eV ont été trouvées par Ocak et al pour ZnPc/p-Si [124]. Par ailleurs, la diode Ag/ZnPc/n-Si/Au a donné une résistance série de 64.67 Ω, très inférieure à la valeur trouvée pour Ag/ZnPc/n-Si/Au (7930.78 Ω), ce qui est probablement le résultat d'un facteur de redressement très grand, estimé à 4.45×10⁵ comparé à la valeur de 2.08×10² trouvé par la diode Au/ZnPc/p-Si/Al. Par conséquent, le substrat n-Si est plus fiable que le substrat de p-Si pour la fabrication d'une diode Schottky organique.

➤ AlPc-Cl

Structure de la diode Schottky	dV/dlnI (V)		Méthode Cheung		Méthode Norde		Facteur de redressement RR
	<i>n</i>	<i>R_s</i> (Ω)	<i>R_s</i> (Ω)	Φ_b (eV)	<i>R_s</i> (Ω)	Φ_b (eV)	
Ag/AlPc-Cl/n-GaAs/Au-Ge	5.53	1.89	1.89	0.61	6.23	0.60	0.5
Ag/AlPc-Cl/p-InP/Au-Zn	10.2	77.76	78.41	0.71	76.75	0.83	0.03
Ag/AlPc-Cl/n-Si/Au	6.92	29.20	29.48	0.59	28.24	0.62	1.48×10 ⁵
Au/AlPc-Cl/p-Si/Al	2.35	9699.76	10087.89	0.74	9305	0.73	2.17×10 ⁴

Tableau IV.3 Effet du substrat sur les paramètres électriques calculés par différentes méthodes des diodes Schottky à base AlPc-Cl.

La comparaison des résultats du tableau IV.3 montre que la structure Au/AlPc-Cl/p-Si/Al exhibe n de 2.35 proche du comportement idéal de la diode Schottky avec Φ_b de 0.74 eV et RR important de 2.17×10^4 ; la structure Ag/AlPc-Cl/n-Si/Au a présenté un très grand redressement de 1.48×10^5 malgré n élevé de l'ordre de 6.92 et Φ_b de 0.59 eV. Ceci montre aisément que la diode est largement déviée du comportement idéal de la diode Schottky. Les deux structures Ag/AlPc-Cl/n-GaAs/Au-Ge et Ag/AlPc-Cl/p-InP/Au-Zn présentent des allures très déviées de celle d'une diode idéale avec n de 5.53 et 10.2 et de faibles résistances séries évaluées respectivement à 1.89 et 77.76 Ω . Ce détail fort important confirme le très faible redressement de ces deux structures (0.5 pour Ag/AlPc-Cl/n-GaAs/Au-Ge et 0.03 pour Ag/AlPc-Cl/p-InP/Au-Zn). Nous constatons que pour le cas de matériau AlPc-Cl déposé sur (n-Si, p-Si, n-GaAs et p-InP) que le substrat influe fortement sur le comportement de la diode Schottky organique. Les diodes Schottky organiques déposés sur les substrats (n-Si et p-Si) montrent une fiabilité avec RR très important et un comportement plus proche du comportement idéal de diode Schottky pour la structure Au/AlPc-Cl/p-Si/Al. Par contre les diodes (Ag/AlPc-Cl/n-GaAs/Au-Ge et Ag/AlPc-Cl/p-InP/Au-Zn) exhibent un très faible RR et un très grand n , ce qui nous conduit à dire que les substrats de n-GaAs et p-InP ne sont pas fiables pour la réalisation des diodes Schottky dans le cas du composé organique AlPc-Cl.

➤ **AlPc-H**

Structure de la diode Schottky	dV/dlnI (V)		Méthode Cheung		Méthode Norde		Facteur de redressement
	n	R_s (Ω)	R_s (Ω)	Φ_b (eV)	R_s (Ω)	Φ_b (eV)	RR
Ag/AlPc-H/n-Si/Au	5.56	199.43	199.80	0.68	196.81	0.72	8.05×10^4
Au/AlPc-H/p-Si/Al	7.35	3808.76	3839.16	0.14	3657.57	0.75	2.73×10^4

Tableau IV.4 Effet du substrat sur les paramètres électriques calculés par différentes méthodes des diodes Schottky à base AlPc-H.

Les valeurs calculées des paramètres électriques dans le (tableau IV.4), des diodes Schottky organiques fabriquées à base de AlPc-H sur les substrats de (n-Si et p-Si) révèlent un comportement éloigné du comportement idéal de diode Schottky, ceci est dû aux grandes valeurs trouvées de n qui sont 5.56 et 7.35 pour Ag/AlPc-H/n-Si/Au et Au/AlPc-H/p-Si/Al respectivement. La structure Ag/AlPc-H/n-Si/Au est plus adéquate que la structure Au/AlPc-H/p-Si/Al grâce aux paramètres électriques qui lui offrent R_s de 200 Ω , un redressement très

important de 8×10^4 et Φ_b de 0.68 eV beaucoup plus grand que celui de la structure Au/AlPc-H/p-Si/Al. Il est donc préférable d'utiliser le substrat n-Si dans la réalisation d'une diode Schottky organique grâce à ses performances potentielles confirmées par notre étude.

4.2. Effet du film mince organique sur le comportement de la diode Schottky

➤ **n-GaAs**

Structure de la diode Schottky	dV/dlnI (V)		Méthode Cheung		Méthode Norde	
	<i>n</i>	R_s (Ω)	R_s (Ω)	Φ_b (eV)	R_s (Ω)	Φ_b (eV)
Ag/MgPc/n-GaAs/Au-Ge	3.29	32.89	34.01	0.54	28.66	0.54
Ag/AlPc-Cl/n-GaAs/Au-Ge	5.53	1.89	1.89	0.61	6.23	0.60

Tableau IV.5 Effet du film mince organique sur les paramètres électriques calculés par différentes méthodes des diodes Schottky Ag/MgPc/n-GaAs/Au-Ge et Ag/AlPc-Cl/n-GaAs/Au-Ge.

Les paramètres calculés par les méthodes de Cheung et de Norde, sont reportés dans le tableau IV.5. Nous pouvons remarquer que les valeurs obtenues de *n* et Φ_b de la diode Schottky Ag/MgPc/n-GaAs/Au-Ge sont petites par rapport à celles obtenues par la structure Ag/AlPc-Cl/n-GaAs/Au-Ge. La diode Ag/MgPc/n-GaAs/Au-Ge, présente une hauteur de barrière plus petite que celle trouvée pour Ag/AlPc-Cl/n-GaAs/Au-Ge en la comparant à celle obtenue par MgPc/n-GaAs comme il est reporté auparavant [125]. La diode Ag/AlPc-Cl/n-GaAs/Au-Ge montre une résistance très faible comparativement à celle de Ag/MgPc/n-GaAs/Au-Ge, ce qui signifie la bonne conductivité du matériau AlPc-Cl.

➤ **p-InP**

Structure de la diode Schottky	dV/dlnI (V)		Méthode Cheung		Méthode Norde	
	<i>n</i>	R_s (Ω)	R_s (Ω)	Φ_b (eV)	R_s (Ω)	Φ_b (eV)
Ag/AlPc-Cl/p-InP/Au-Zn	10.2	77.76	78.41	0.71	76.75	0.83
Ag/MgPc/p-InP/Au-Zn	8.87	3.36	3.36	0.47	3.73	0.49

Tableau IV.6 Effet du film mince organique sur les paramètres électriques calculés par différentes méthodes des diodes Schottky Ag/AlPc-Cl/p-InP/Au-Zn et Ag/MgPc/p-InP/Au-Zn.

Les valeurs présentées dans ce tableau IV.6 apparaissent plus importantes que celles obtenues dans le cas de la structure Ag/AlPc-Cl/p-InP/Au-Zn. Nous remarquons que pour la même

structure avec un autre composé organique qui est le MgPc, les valeurs des paramètres microélectroniques sont plus petites comme n , R_s , Φ_b . Ce résultat nous incite à confirmer que le MgPc est plus adéquat pour la fabrication de dispositifs organiques. Les grandes valeurs du facteur d'idéalité exhibées par les deux structures du tableau IV.6, peuvent être expliquées par un comportement non-idéal des diodes. Ce phénomène peut être causé par la présence d'une couche d'oxyde natif sur des électrodes et une hauteur de barrière non-homogène [126]. Nous pouvons ainsi conclure que l'utilisation du film organique MgPc à une influence importante sur la diminution de Φ_b et R_s , contrairement au cas du composé organique AlPc-Cl.

Le tableau IV.7 présente une liste de paramètres électriques de différents matériaux organiques (MgPc, ZnPc, AlPc-Cl et AlPc-H), déposés sur le substrat n-Si.

➤ **n-Si**

Structure de la diode Schottky	dV/dlnI (V)		Méthode Cheung		Méthode Norde	
	n	R_s (Ω)	R_s (Ω)	Φ (eV)	R_s (Ω)	Φ_b (eV)
Ag/MgPc/n-Si/Au	1.10	237.77	237.77	0.98	252.46	0.78
Ag/ZnPc/n-Si/Au	3.86	64.11	64.67	0.78	65.34	0.77
Ag/AlPc-Cl/n-Si/Au	6.92	29.20	29.48	0.59	28.24	0.62
Ag/AlPc-H/n-Si/Au	5.56	199.43	199.80	0.68	196.81	0.72

Tableau IV.7 Effet du film mince organique sur les paramètres électriques calculés par différentes méthodes des diodes Schottky Ag/MgPc/n-Si/Au, Ag/ZnPc/n-Si/Au, Ag/AlPc-Cl/n-Si/Au et Ag/AlPc-H/n-Si/Au.

Fabriquées sur le même substrat n-Si, les valeurs de dispositifs de n augmentent lorsque nous passons de MgPc au AlPc-Cl, par contre R_s augmente simultanément par les deux méthodes de calcul, et les valeurs de la hauteur de barrière des structures citées précédemment diminuent avec l'augmentation de facteur d'idéalité (Figure IV.14). Encore une fois, le composé organique à base de MgPc présente des caractéristiques idéales pour l'obtention d'une diode Schottky organique.

Le dispositif organique présente une hauteur de barrière faible donnant n important et réciproquement. Il est observé que les différences dans les paramètres n et Φ_b peuvent être causées par une barrière spatialement inhomogène et une fluctuation du potentiel dans l'interface organique MPC/n-Si [125-127-128].

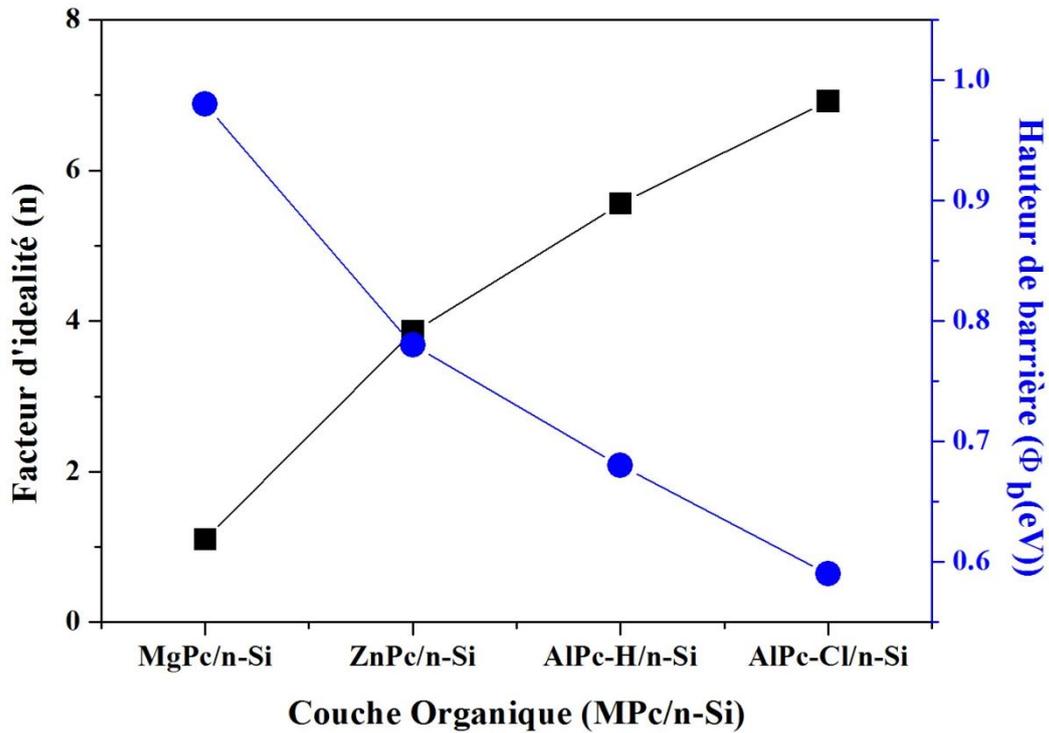


Figure IV.14 Variation des valeurs de Φ_b et n en fonction de différents films organiques dans les diodes Schottky organiques.

Le tableau IV.8 résume les paramètres électriques de différentes structures de diodes Schottky déposées sur le substrat de p-Si.

➤ p-Si

Structure de la diode Schottky	dV/dlnI (V)		Méthode Cheung		Méthode Norde	
	n	$R_s (\Omega)$	$R_s (\Omega)$	$\Phi_b (eV)$	$R_s (\Omega)$	$\Phi_b (eV)$
Au/MgPc/p-Si/Al	2.42	1920.29	1922.29	0.73	1936.19	0.76
Au/ZnPc/p-Si/Al	4.87	7920.46	7930.78	0.69	8367.78	0.69
Au/AlPc-Cl/p-Si/Al	2.35	9699.76	10087.89	0.74	9305	0.73
Au/AlPc-H/p-Si/Al	7.35	3808.76	3839.16	0.14	3657.57	0.75

Tableau IV.8 Effet du film mince organique sur les paramètres électriques calculés par différents méthodes des diodes Schottky Au/MgPc/p-Si/Al, Ag/ZnPc/p-Si/Al, Au/AlPc-Cl/p-Si/Al et Au/AlPc-H/p-Si/Al.

Nous observons que les valeurs obtenues des résistances séries de nos diodes Schottky sont très élevées (tableau IV.8) ce qui peut être expliqué par l'écart des valeurs de facteur d'idéalité du cas idéal de la diode. Ce comportement résistif peut être attribué à la diminution du taux de croissance exponentielle de courant due à l'injection de charge d'espace dans les films minces organiques (MgPc, ZnPc, AlPc-Cl et AlPc-H) dans la région des tensions fortes de la polarisation directe [132].

Les écarts dans les valeurs Φ_b obtenus par les deux méthodes (Cheung et Norde) peuvent être attribués à l'extraction de différentes régions de polarisation directe de la caractéristique I-V [52-116-129-130]. De plus, les fonctions de la méthode de Cheung sont appliquées seulement pour la région non linéaire de la polarisation directe de la caractéristique I-V; par contre les fonctions de Norde sont appliquées pour toute la région de polarisation directe de la caractéristique I-V de la diode [52-116-131].

4.3. Détermination du mécanisme de conduction

4.3.1. L'impact du film mince organique sur la diode Schottky

➤ n-GaAs

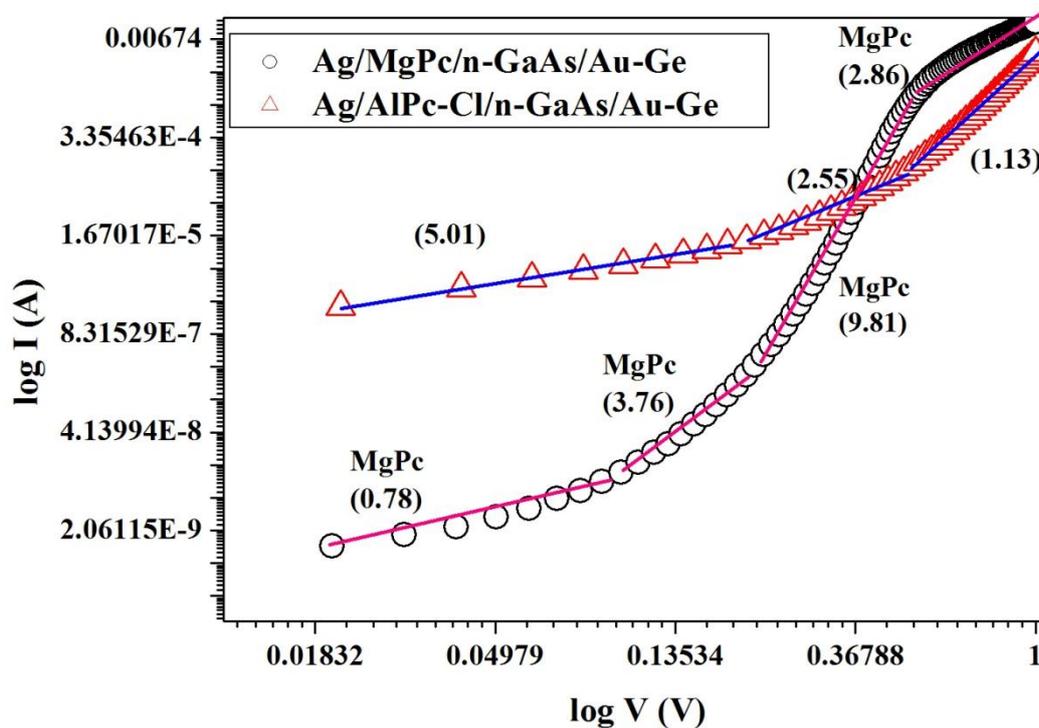


Figure IV.15 Le tracé de log I en fonction de log V de deux structures de diode: Ag/MgPc/n-GaAs/Au-Ge et Ag/AlPc-Cl/n-GaAs/Au-Ge Schottky diodes.

Le tracé logI-logV nous permet de connaître le type de mécanisme dominant de charge, dans nos structures organiques. A chaque partie linéaire distincte correspond un exposant $(m+1)$ selon la loi de courant en puissance $I \propto V^{m+1}$ [116]. Comme il est nettement observé dans la figure IV.15, quatre régions distinctes peuvent être définies pour le dispositif Ag/MgPc/n-GaAs/Au-Ge et trois régions seulement pour Ag/AlPc-Cl/n-GaAs/Au-Ge.

Dans l'intervalle des faibles tensions, la région 1 ($0.018 < \log V < 0.018$) dont laquelle la variation du courant présente une pente de 0.78 pour la diode Ag/MgPc/n-GaAs/Au-Ge, ce qui correspond à un mécanisme de conduction ohmique. Dans ce cas, le courant augmente légèrement avec la tension à cause de la faible injection de la densité des porteurs effectifs, causée par la densité des porteurs thermiques intrinsèques [116-133], cette petite pente est liée à la distribution des centres de piégeage [116-134]. Tandis que pour la diode Ag/AlPc-Cl/n-GaAs/Au-Ge, une pente de 5.01 est obtenue dans l'intervalle ($0.018 < \log V < 0.09$) ce qui est très similaire au mécanisme SCLC (courant limité par la charge d'espace), avec une distribution exponentielle de pièges dans la largeur de bande interdite de notre matériau organique (AlPc-Cl), c'est-à-dire que ce modèle implique que les courants TCLC (courant limité par charge piégée) est dominant la structure AlPc-Cl à haute injection [132]. La région 2 des tensions moyennes ($0.1 < \log V < 0.2$) a montré une pente de 3.76 pour la diode Ag/MgPc/n-GaAs/Au-Ge. Par conséquent le courant suit le mécanisme SCLC car les tensions deviennent plus importantes par rapport au régime précédent (région 1) et la densité de charge libre injectée est beaucoup plus grande que celle des porteurs de charge libre thermiquement générés [116-132]; pour la diode Ag/AlPc-Cl/n-GaAs/Au-Ge où les tensions se bornent ($0.2 < \log V < 0.48$), une pente de 2.55 est obtenue, ce qui indique que le mécanisme dominant est SCLC avec un piégeage discret [135]. La région 3 de la diode Ag/MgPc/n-GaAs/Au-Ge se situe dans l'intervalle des grandes tensions ($0.22 < \log V < 0.51$), ce qui démontre une augmentation de type exponentiel du courant et enregistre une pente de 9.81. Dans ce cas, la limite de remplissage des pièges limités (Trap filling limit TFL) est le mécanisme dominant où les pièges profonds sont remplis par les électrons injectés et ce jusqu'à ce que tous les sites de piégeage existants soient entièrement occupés. Ce dernier cas est similaire à celui de la distribution exponentielle des pièges de SCLC [148-149]. Dans les tensions fortes de la région 3 ($0.50 < \log V < 1.0$), la diode Ag/AlPc-Cl/n-GaAs/Au-Ge présente une pente de 1.13, cette diminution de la pente est due au taux d'augmentation du courant avec une diminution dans la tension appliquée. Ce fait explique que le mécanisme dominant est TF (Trap filling) car la plupart des pièges sont remplis et la contribution des porteurs libre au champ électrique devient observable [136-146]. La diode Ag/MgPc/n-GaAs/Au-Ge exhibe une pente de 2.84

dans la région 4 des fortes tensions ($0.50 < \log V < 1.0$), la valeur de la pente diminue fortement par rapport à la pente de la région 3 (9.81), car la diode est passée à un état des pièges remplis et la conduction du courant peut être décrite par la loi des pièges libres Mott-Gurney [116-138-139]. Il en résulte que ces états de surface, qui piègent les électrons, sont la cause d'augmentation de la résistance série comme il est clairement indiqué dans le tableau IV.5.

➤ **p-InP**

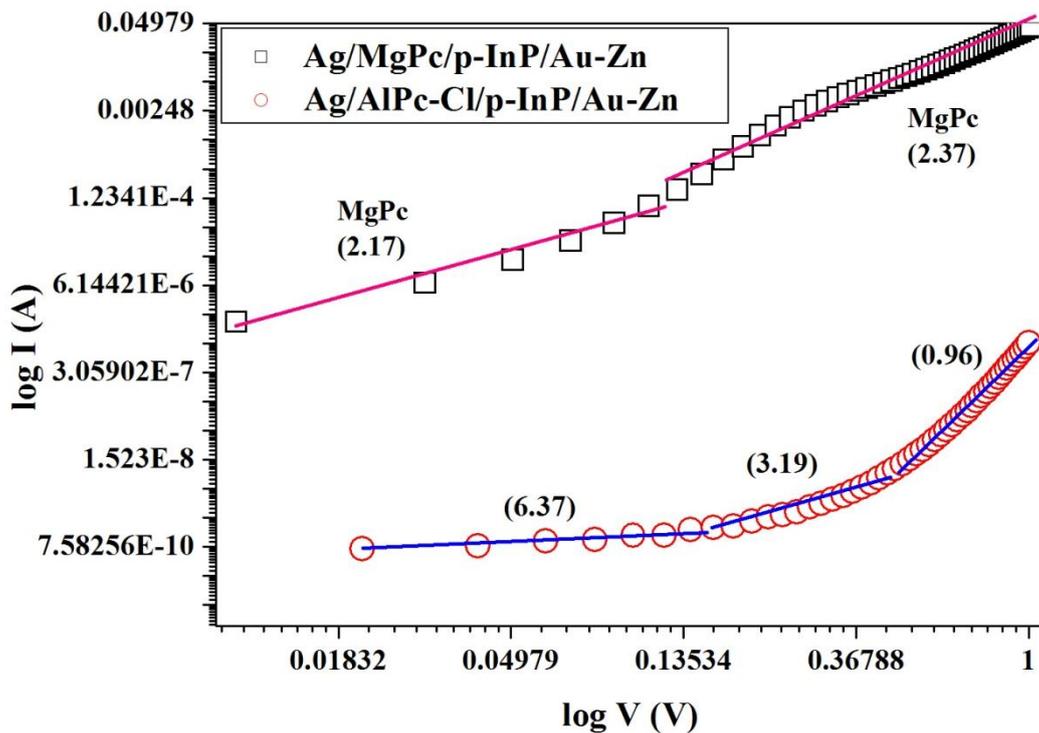


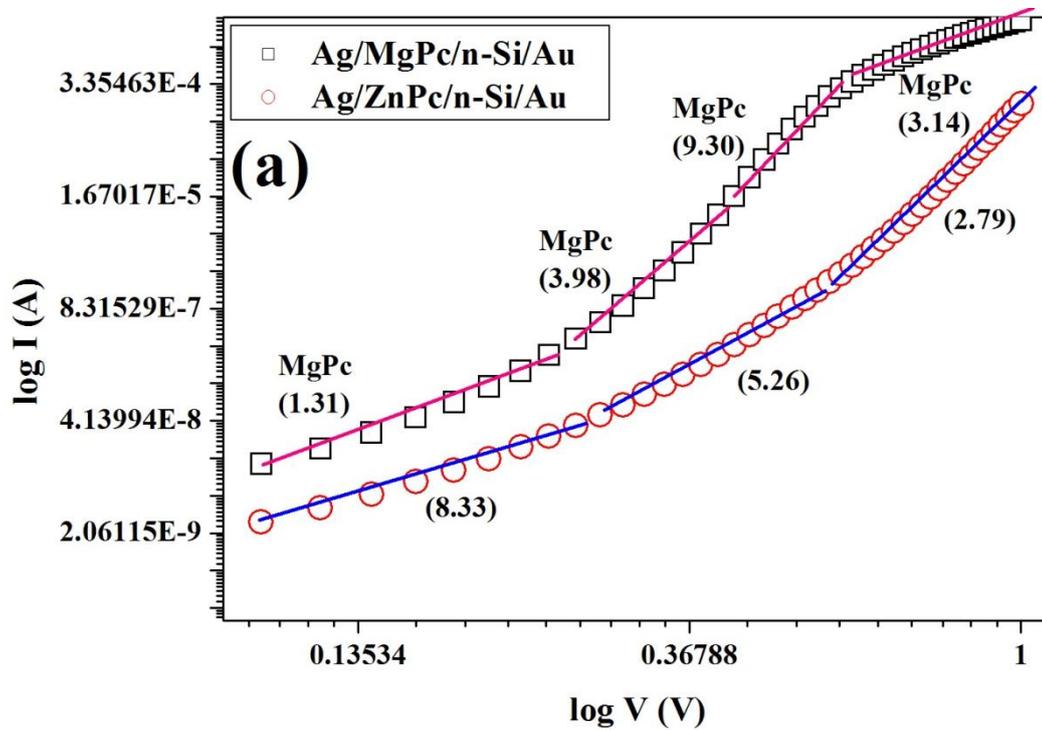
Figure IV.16 Le tracé de log I en fonction de log V de deux structures de diode: Ag/AlPc-Cl/p-InP/Au-Zn et Ag/MgPc/p-InP/Au-Zn Schottky diodes.

D'après la courbe de la figure IV.16, la diode Ag/AlPc-Cl/p-InP/Au-Zn présente une pente de 6.37 dans la région 1 des faibles tensions ($0.02 < \log V < 0.14$) ce qui montre que le transport de charge dans cette région est commandé par le régime de courant limité par charge piégée (TCLC) dans la bande interdite de la structure AlPc-Cl, c'est-à-dire que la densité de courant TCLC est contrôlé par la distribution exponentielle des pièges dans la bande interdite du film de AlPc-Cl [136-140].

Il en résulte que cette valeur est réduite de 3, dans le même intervalle de tension appliquée, pour le cas de la diode Ag/MgPc/p-InP/Au-Zn présentant une pente de 2.17, ce qui indique

que le SCLC est le mécanisme dominant résultant du bon contact entre le métal Ag et le film MgPc qui conduit à de bonnes propriétés d'injection [116]. Dans la région 2 des tensions moyennes ($0.16 < \log V < 0.44$) la diode Ag/AlPc-Cl/p-InP/Au-Zn exhibe une pente de 3.19 qui correspond au mécanisme SCLC contrôlé par un seul niveau de pièges. Dans l'intervalle de fortes tensions ($0.13 < \log V < 1.01$) de la région 2, la pente de la diode Ag/MgPc/p-InP/Au-Zn varie légèrement et donne une valeur de 2.37. Cette dernière montre que le courant est toujours dominé par le mécanisme SCLC, ceci est probablement dû à une large distribution des niveaux de pièges profonds. Finalement, dans la région 3 des fortes tensions ($0.13 < \log V < 1.01$) le dispositif organique AlPc-Cl/p-InP montre une pente de 0.96 ce qui indique que le courant est dominé par un régime de conduction ohmique [141].

➤ **n-Si**



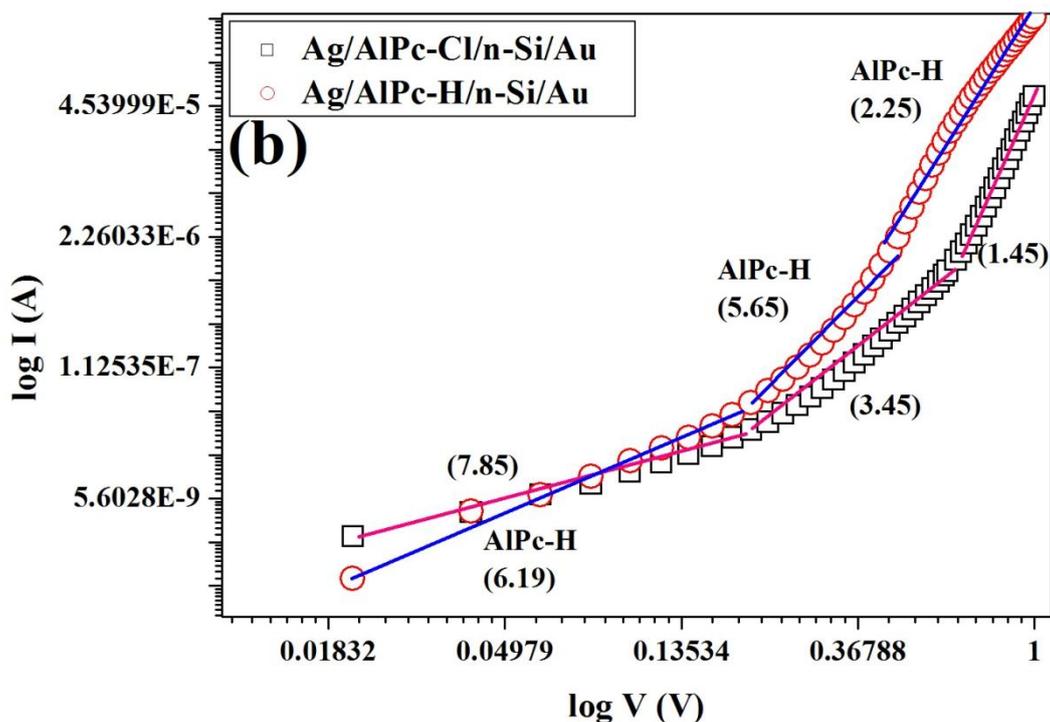


Figure IV.17 Le tracé de $\log I$ en fonction de $\log V$ de deux structures de diode: (a) Ag/MgPc/n-Si/Au et Ag/ZnPc/n-Si/Au; (b) Ag/AlPc-Cl/n-Si/Au et Ag/AlPc-H/n-Si/Au Schottky diodes.

Détaillons les régimes de transport formés dans la diode Ag/MgPc/n-Si/Au dans les différentes gammes de tension appliquée. Ce dispositif microélectronique présente une pente de 1.31 dans de la région 1 ($0.10 < \log V < 0.24$) (Figure IV.17 (a)) qui indique que le transport de charge est dominé par le mécanisme de conduction ohmique [116]. Contrairement au cas précédent, les dispositifs fabriqués suivants Ag/ZnPc/n-Si/Au, Ag/AlPc-Cl/n-Si/Au et Ag/AlPc-H/n-Si/Au ont des valeurs de pente qui sont nettement amplifiées dans un facteur de 5 par rapport au cas antécédent (8.33, 7.85 et 6.19). Pour les faibles tensions ($0.10 < \log V < 0.26$), ($0.02 < \log V < 0.18$) et ($0.02 < \log V < 0.18$) respectivement; ces valeurs de pentes confirment que la diode est dominée par le mécanisme TCLC dans la bande interdite des matériaux organiques (ZnPc, AlPc-Cl et AlPc-H), c'est-à-dire que la densité de courant TCLC est contrôlée par la répartition des pièges de forme exponentielle dans la bande interdite de ces matériaux [136-140]. Dans la région 2 des tensions moyennes, les diodes Ag/MgPc/n-Si/Au, Ag/ZnPc/n-Si/Au, Ag/AlPc-Cl/n-Si/Au et Ag/AlPc-H/n-Si/Au ont une pente de 3.98, 5.26, 3.45 et 5.65 dans les intervalles de tension ($0.10 < \log V < 0.26$), ($0.28 < \log V < 0.62$), ($0.02 < \log V < 0.18$) et ($0.10 < \log V < 0.26$). Notons que pour de telles valeurs de pente, le

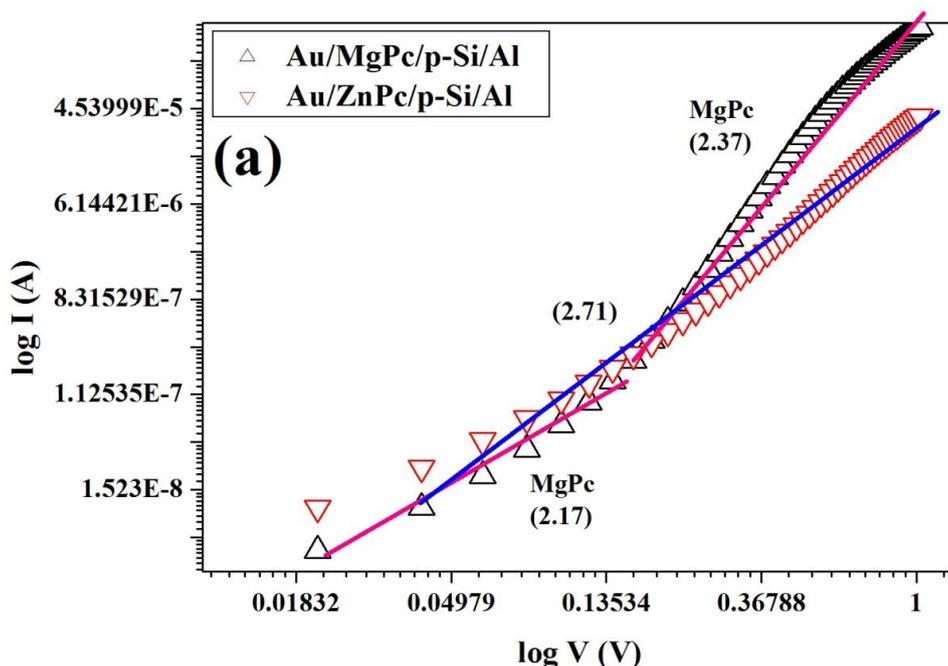
régime dominant dans la diode est le SCLC qui est contrôlé par une distribution exponentielle de pièges [125] et le changement des valeurs de pente pour chaque structure est peut être du à la nature du film organique utilisé et à son épaisseur.

Dans l'intervalle des fortes tensions ($0.42 < \log V < 0.60$) de la région 3, la diode à base de MgPc sur n-Si présente une grande pente de 9, ce qui confirme que le mécanisme connu par TFL est le plus dominant. En outre, les diodes Ag/ZnPc/n-Si/Au et Ag/AlPc-H/n-Si/Au exhibent les valeurs de pentes de 2.79 (Figure IV.17 (a)) et 2.25 (Figure IV.17 (b)) respectivement dans les régions 3 des fortes tensions ($0.64 < \log V < 1.00$) et ($0.46 < \log V < 1.00$). Une diminution de la pente dans les deux diodes (Ag/ZnPc/n-Si/Au et Ag/AlPc-H/n-Si/Au) signifie que le mécanisme dominant SCLC est contrôlé par un seul niveau de piège [142].

Remarquons cependant que la diode à base de AlPc-Cl sur n-Si, montre une pente de 1.45 dans la région 3 des fortes tensions, ce qui signifie que la plupart des pièges sont remplis (TFL) et la contribution des porteurs de charge libres dans le champ électrique devient appréciable [136-137].

Le mécanisme de dispositif Ag/MgPc/n-Si/Au, montre une quatrième région dans les fortes tensions ($0.58 < \log V < 1.00$), d'une pente de 3.14, ce indique que le TFL est le mécanisme dominant [116]. Nous concluons que le film organique sur la diode Schottky a un effet important dans les mécanismes qui contrôlent le courant.

➤ **p-Si**



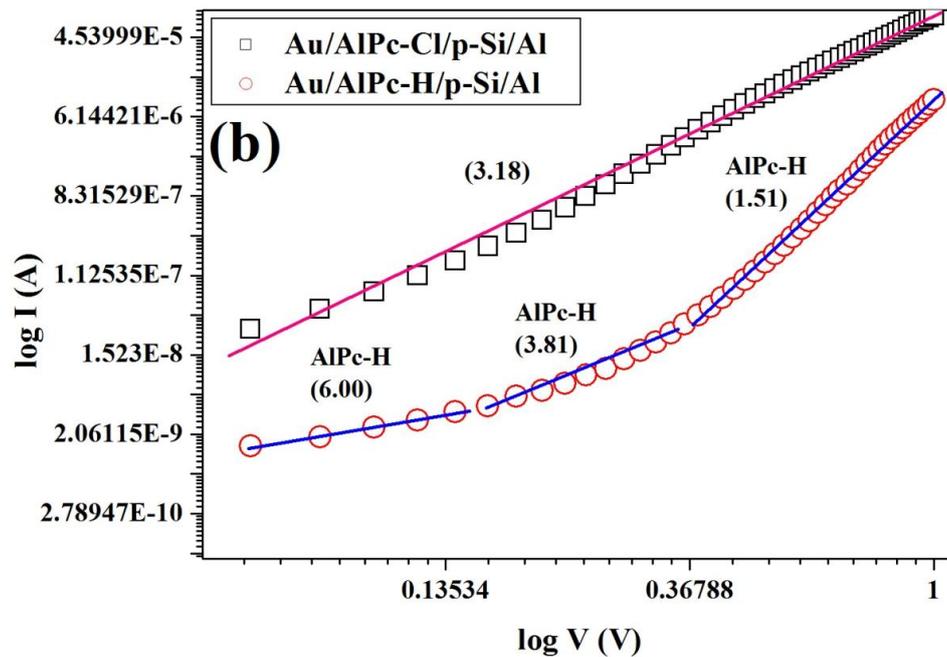


Figure IV.18 Le tracé de $\log I$ en fonction de $\log V$ de deux structures de diode: (a) Au/MgPc/p-Si/Al et Au/ZnPc/p-Si/Al; (b) Au/AlPc-Cl/p-Si/Al et Au/AlPc-H/p-Si/Al Schottky diodes.

L'allure des figures IV.18 (a) et (b), des dispositifs Au/ZnPc/p-Si/Al et Au/AlPc-Cl/p-Si/Al, révèle la présence d'une seule région linéaire, 2 régions pour la diode Au/MgPc/p-Si/Al et 3 régions pour Au/AlPc-H/p-Si/Al sont respectivement enregistrées. Ce résultat confirme que les mécanismes sont différents dans ces dispositifs qui sont fabriqués par des MPc différents sur le même substrat p-Si.

Pour la diode Au/MgPc/p-Si/Al:

- Région 1 des faibles tensions ($0.02 < V < 0.14$) : $m+1=2.17$, le courant est dominé par le mécanisme SCLC [52].
- Région 2 des fortes tensions ($0.16 < V < 1.0$) : $m+1=2.37$, le courant reste toujours dominé par le mécanisme SCLC malgré une légère augmentation dans la pente [52].

Pour la diode Au/ZnPc/p-Si/Al et Au/AlPc-Cl/p-Si/Al:

- Région 1 ($0.02 < V < 1.0$) : $m+1= 2.71, 3.18$ pour Au/ZnPc/p-Si/Al et Au/AlPc-Cl/p-Si/Al respectivement, le courant est dominé par le mécanisme SCLC.

Pour la diode Au/AlPc-H/p-Si/Al:

- Région 1 des basses tensions ($0.06 < V < 0.14$) : $m+1= 6.00$, le courant est dominé par le mécanisme TCLC.

- Région 2 des tensions moyennes ($0.16 < V < 0.34$) : $m+1 = 3.81$, le courant est dominé par le mécanisme SCLC.
- Région 3 des fortes tensions ($0.38 < V < 1.0$) : $m+1 = 1.51$, le courant est dominé par le mécanisme TFL [136].

Pour récapituler, les différents matériaux organiques (MgPc, ZnPc, AlPc-Cl et AlPc-H) utilisés pour la fabrication des diodes Schottky ont montré que le mécanisme de conduction du courant est fortement dépendent du matériau organique.

4.3.2. L'effet du substrat sur le comportement de la diode Schottky

- ZnPc

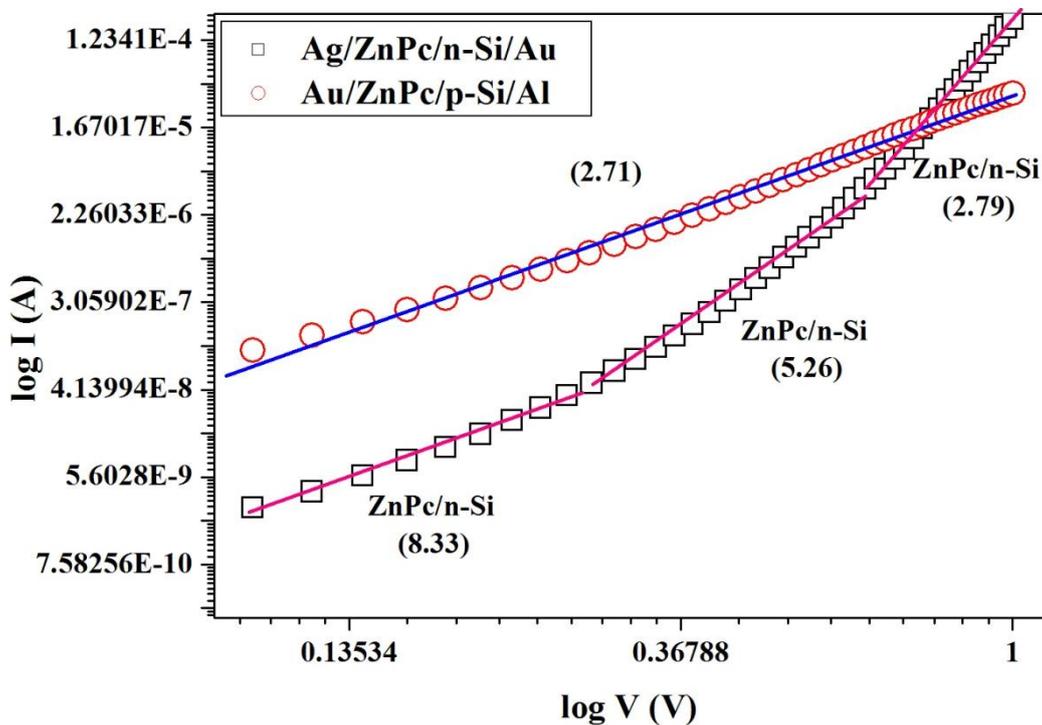
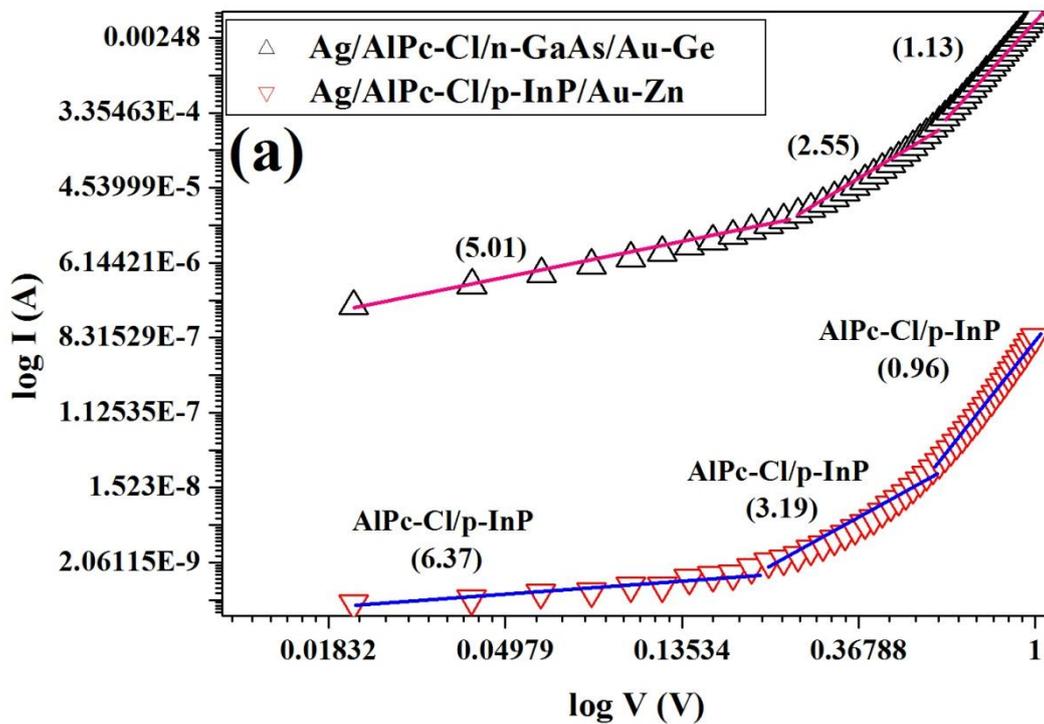


Figure IV.19 Le tracé de $\log I$ en fonction de $\log V$ de deux structures de diode: Ag/ZnPc/n-Si/Au et Au/ZnPc/p-Si/Al Schottky diodes.

D'après la figure IV.19, nous pouvons distinguer trois régions dans la diode Ag/ZnPc/n-Si/Au, par contre une seule région est visible dans la diode Au/ZnPc/p-Si/Al. Dans la région 1 des faibles tensions ($0.10 < \log V < 0.26$) le courant de la diode Ag/ZnPc/n-Si/Au est géré par le mécanisme TFLC avec une pente de 8.33. Puis dans la région 2 des tensions intermédiaires ($0.28 < \log V < 0.62$) le courant suit le mécanisme SCLC avec une pente de 5.26. En dernier le courant arrive dans intervalle des fortes tensions ($0.64 < \log V < 1.00$) de la région 3 où la

la pente descend à la valeur 2.79 qui correspond à un mécanisme de conduction SCLC contrôlé par un seul niveau de piège [142]. Par contre, la diode Au/ZnPc/p-Si/Al montre seulement une région dans tout l'intervalle de tension ($0.1 < \log V < 1.00$) avec une pente de 2.71 confirmant que SCLC est le mécanisme dominant. Cette différence dans les régions distinctes dans les deux diodes peut être due aux substrats utilisés (n-Si et p-Si) dans la fabrication de ces structures organiques. Par conséquent, les différents substrats nous donnent plusieurs valeurs de hauteur de barrière (0.74 eV pour Au/ZnPc/p-Si/Al et 0.54 eV pour Ag/ZnPc/n-Si/Au), ce qui influe sur l'échange des porteurs de charges au niveau de l'interface (métal/semiconducteurs).

➤ **AlPc-Cl**



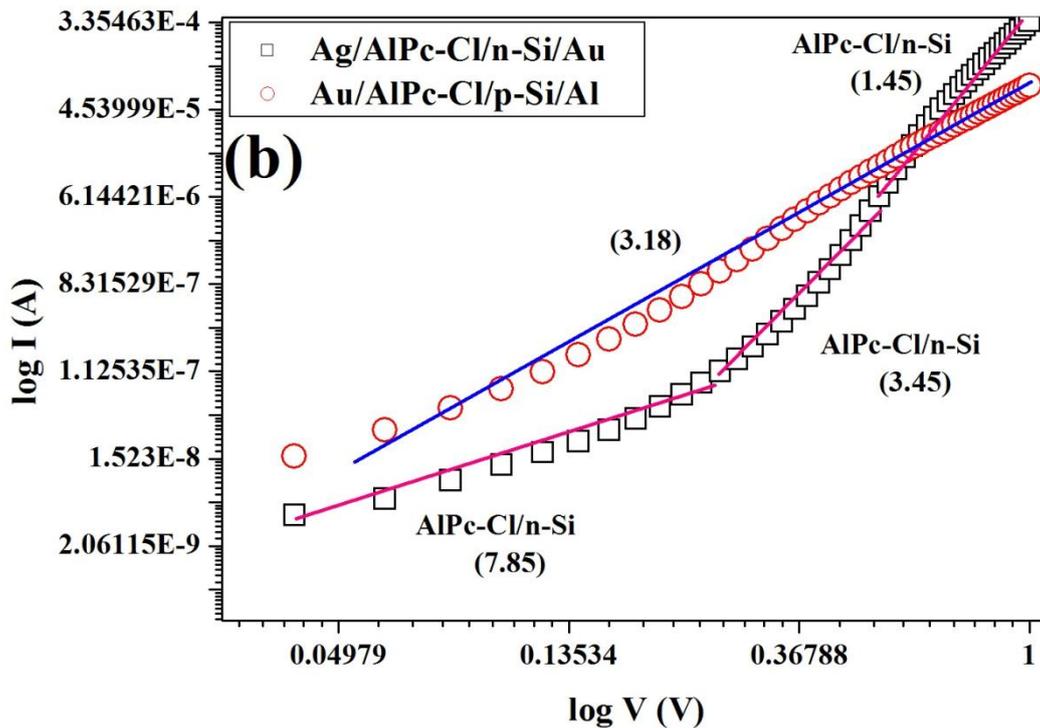


Figure IV.20 Le tracé de $\log I$ en fonction de $\log V$ de deux structures de diode: (a) Ag/AlPc-Cl/n-GaAs/Au-Ge et Ag/AlPc-Cl/p-InP/Au-Zn; (b) Ag/AlPc-Cl/n-Si/Au et Au/AlPc-Cl/p-Si/Al Schottky diodes.

Trois régions qui découlent de l'allure $\log I$ - $\log V$ pour les deux diodes Ag/AlPc-Cl/n-GaAs/Au-Ge et Ag/AlPc-Cl/p-InP/Au-Zn et Ag/AlPc-Cl/n-Si/Au sont respectivement mises en évidence dans la figure IV.20 (a), (b). Il en résulte qu'une seule région est observée pour le cas de la diode Au/AlPc-Cl/p-Si/Al (Figure IV.20 (b)). Ces régions sont discutées comme suit:

Région 1 des faibles tensions

- Ag/AlPc-Cl/n-GaAs/Au-Ge : $(0.02 < V < 0.24)$: $m+1 = 5.01$
- Ag/AlPc-Cl/p-InP/Au-Zn : $(0.02 < V < 0.20)$: $m+1 = 6.37$
- Ag/AlPc-Cl/n-Si/Au : $(0.04 < V < 0.24)$: $m+1 = 6.19$

Pour ces valeurs de pentes, le dispositif est par conséquent dominé par le mécanisme TCLC dans la bande de AlPc-Cl c'est-à-dire que la densité de courant TCLC est contrôlée par la distribution exponentielle des pièges dans la bande interdite de ce composé organique [135-140].

Région 2 des tensions intermédiaires

- Ag/AlPc-Cl/n-GaAs/Au-Ge : $(0.26 < V < 0.56)$: $m+1 = 2.55$
- Ag/AlPc-Cl/p-InP/Au-Zn : $(0.22 < V < 0.54)$: $m+1 = 3.19$
- Ag/AlPc-Cl/n-Si/Au : $(0.25 < V < 0.50)$: $m+1 = 3.45$

Il est à noter que ces valeurs de pentes indiquent que le courant est gouverné par le mécanisme SCLC.

Région 3 des fortes tensions

- Ag/AlPc-Cl/n-GaAs/Au-Ge : $(0.60 < V < 1.00)$: $m+1 = 1.13$
- Ag/AlPc-Cl/n-Si/Au : $(0.52 < V < 1.00)$: $m+1 = 1.45$

Par contre ici, la valeur de la pente est supérieure à la valeur d'unité ($m+1 > 1$) ce qui montre que le courant est dominé par le mécanisme TFL [136].

- Ag/AlPc-Cl/p-InP/Au-Zn : $(0.56 < V < 1.00)$: $m+1 = 0.96$

La valeur de pente est proche de l'unité ($m+1 \sim 1$), le mécanisme dominant est alors de type ohmique [143].

La diode Au/AlPc-Cl/p-Si/Al exhibe une pente de 3.18 dans tout l'intervalle de tension ($0.04 < V < 1.00$), montrant ainsi que le SCLC est le régime dominant.

En conclusion, les diodes Schottky déposées sur des substrats de n-GaAs, p-InP et n-Si suivent presque les mêmes mécanismes de conduction de courant dans les multiples régions de tensions (faibles, moyennes et fortes); à l'exception de la diode Ag/AlPc-Cl/p-InP/Au-Zn qui suit un mécanisme de conduction ohmique. Par ailleurs dans la diode Au/AlPc-Cl/p-Si/Al, le mécanisme de conduction de courant est unique pour tout l'intervalle de tension, ceci est causé probablement par le type de substrat utilisé (p-Si).

➤ AlPc-H

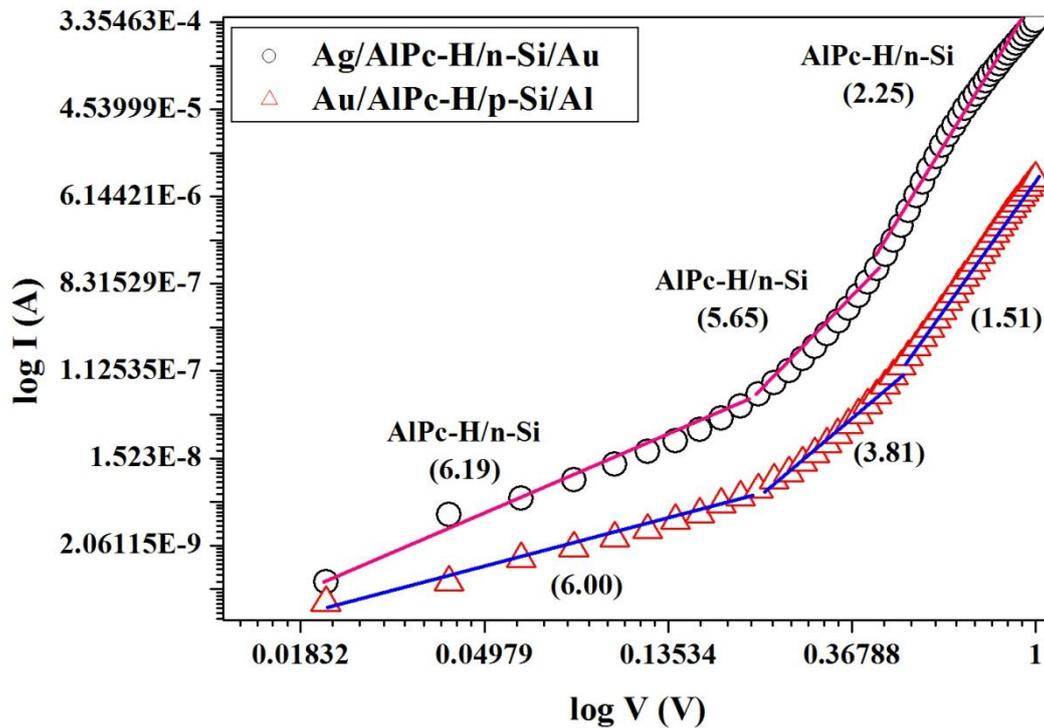


Figure IV.21 Le tracé de $\log I$ en fonction de $\log V$ de deux structures de diode: Ag/AlPc-H/n-Si/Au et Au/AlPc-H/p-Si/Al Schottky diodes.

Les deux diodes Schottky (Ag/AlPc-H/n-Si/Au et Au/AlPc-H/p-Si/Al) de la figure IV.21 ont montré 3 régions distinctes:

Région 1 des faibles tensions

- Ag/AlPc-H/n-Si/Au : $(0.02 < V < 0.20)$: $m+1 = 6.19$
- Au/AlPc-H/p-Si/Al : $(0.02 < V < 0.20)$: $m+1 = 6.00$

Ces valeurs de pente indiquent que le courant est dominé par le mécanisme TCLC.

Région 2 des tensions intermédiaires

- Ag/AlPc-H/n-Si/Au : $(0.22 < V < 0.42)$: $m+1 = 5.65$
- Au/AlPc-H/p-Si/Al : $(0.24 < V < 0.46)$: $m+1 = 3.81$

Dans ce cas où $m+1 > 2$, le courant est gouverné par le mécanisme SCLC.

Région 3 des fortes tensions

- Ag/AlPc-H/n-Si/Au : $(0.44 < V < 1.00)$: $m+1 = 2.25$

La valeur de la pente $m+1 > 2$ montre que le courant est dominé par le mécanisme SCLC.

- Au/AlPc-H/p-Si/Al: $(0.48 < V < 1.00)$: $m+1 = 1.51$

La valeur de la pente ($1 < m+1 < 2$), indique que le courant est gouverné par le régime TFL [136].

Les diodes Schottky fabriquées à base de matériau organique (AlPc-H) avec plusieurs types de substrats (n-Si et p-Si) ont montré un comportement de courant approximativement similaire; sauf dans la région 3 de la diode Au/AlPc-H/p-Si/Al où le courant est dominé par le mécanisme TFL de l'effet de remplissages des sites de piégeage.

4.4. Détermination des paramètres photovoltaïques des diodes Schottky

➤ **Ag/MgPc/n-GaAs/Au-Ge**

Éclairement (mW/cm ²)	I _{sc} (μA)	V _{oc} (V)	I _{ph} (μA)	Photosensibilité
40	6.16	0.31	1.64	5.31
60	9.71	0.33	1.11	8.50
80	15.42	0.34	16.31	12.01
100	20.67	0.35	22.51	16.21

Tableau IV.9 Paramètres de la caractéristique (I-V) de la diode Ag/MgPc/n-GaAs/Au-Ge sous éclaircment (40-100 mW/cm²).

Les paramètres photovoltaïques I_{sc}, V_{oc}, I_{ph} et la photosensibilité de la diode Ag/MgPc/n-GaAs/Au-Ge augmentent avec l'accroissement de la puissance l'éclaircment (figure IV.22) comme il est affiché dans le tableau IV.9 d'une part et la diode Ag/MgPc/n-GaAs/Au-Ge est donc sensible à l'éclaircment d'autre part. L'exposition de la diode Ag/MgPc/n-GaAs/Au-Ge aux différentes puissances d'éclaircment va créer un photocourant. Ce grandeur est le résultat des photons incidents absorbés par la diode qui vont générer des excitons, qui pourraient être divisés en électrons et des trous s'ils étaient proches de l'interface de MgPc/n-GaAs. Il est évident que les photoélectrons se déplacent à travers le film de MgPc pour atteindre le contact métallique Ag, de même les phototrous vont migrer vers le contact de Au-Ge simultanément [144].

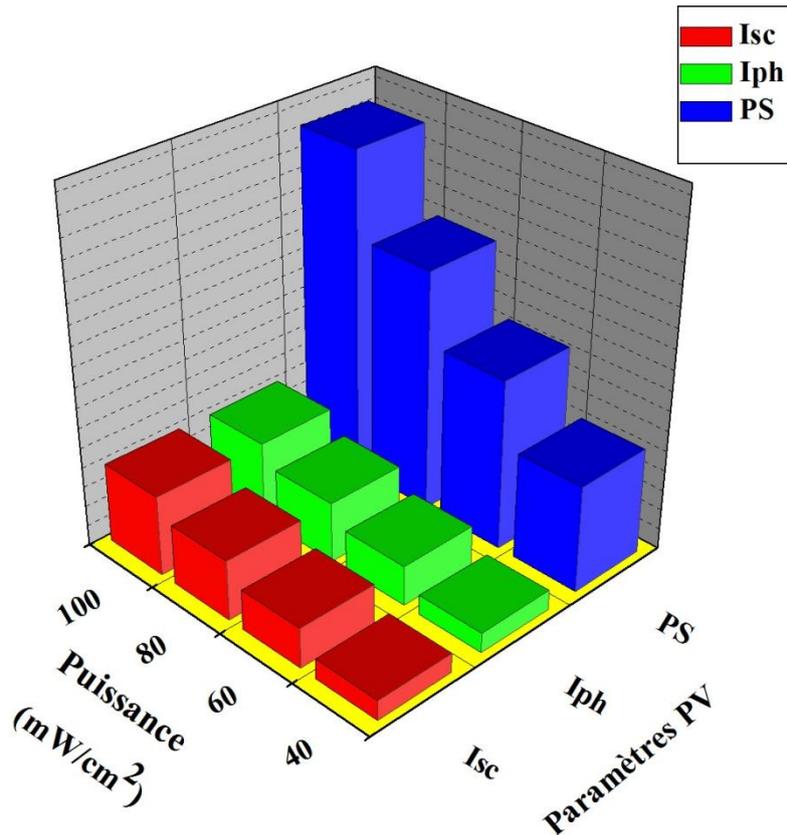


Figure IV.22 Variation des paramètres photovoltaïques I_{sc}, I_{ph} et PS (Photosensibilité) en fonction de la puissance d'éclairement.

Éclairement (mW/cm ²)	I _{max} (×10 ⁻⁶ A)	V _{max} (V)	P _{max} (μW)	FF	Rendement η (%)
40	5.18	0.23	1.19	0.62	0.018
60	9.13	0.24	2.19	0.68	0.024
80	12.73	0.27	3.44	0.65	0.027
100	17.92	0.27	4.84	0.66	0.031

Tableau IV.10 Paramètres photovoltaïques de la diode de la diode Ag/MgPc/n-GaAs/Au-Ge sous éclairement (40-100 mW/cm²).

Les valeurs des paramètres I_{max}, V_{max}, P_{max}, FF et η affichés dans le tableau IV.10 varient avec la variation de la puissance de l'éclairement (40- 100 mW/cm²). I_{max} et P_{max} augmentent avec l'accroissement de la puissance de l'éclairement jusqu'à atteindre le maximum de 100 mW/cm². Par conséquent l'augmentation de I_{max} et P_{max} va contribuer dans l'accroissement du rendement (η) de notre dispositif organique Ag/MgPc/n-GaAs/Au-Ge. D'autre part, l'éclairement influe aussi sur FF de la diode Ag/MgPc/n-GaAs/Au-Ge où il atteint sa valeur

maximale pour 60 mW/cm². Notons cependant que la puissance d'éclairement influe légèrement sur le paramètre FF. Ceci conduit à exprimer qu'il y a d'autres paramètres qui participent à l'augmentation ou à la diminution du paramètre FF comme R_s du film organique (MgPc) et la génération de paire (électrons-trous) [145]. En se basant sur le résultat obtenu, nous pouvons confirmer que la diode Ag/MgPc/n-GaAs/Au-Ge a montré un bon comportement photovoltaïque. Par conséquent, les diodes Schottky organiques Ag/MgPc/n-GaAs/Au-Ge peuvent être élues comme candidat approprié pour les applications photovoltaïques. Cette recherche de la performance de la branche électronique organique "organic electronic" va guider les chercheurs dans l'axe des dispositifs microélectroniques à bien choisir les substrats, les contacts métalliques et les composés MPc pour réaliser des diodes Schottky possédant un facteur de forme et un rendement optimaux.

➤ **Ag/MgPc/p-InP/Au-Zn**

Éclairement (mW/cm ²)	I _{sc} (μA)	V _{oc} (V)	I _{ph} (A)	Photosensibilité
100	85.00	0.09	0.05	30.47

Tableau IV.11 Les paramètres de la caractéristique (I-V) de la diode Ag/MgPc/n-GaAs/Au-Ge sous un éclairement de 100 mW/cm².

Éclairement (mW/cm ²)	I _{max} (μA)	V _{max} (V)	P _{max} (μW)	FF	Rendement η (%)
100	66.22	0.05	3.33	0.43	0.66

Tableau IV.12 Les paramètres photovoltaïques de la diode de la diode Ag/MgPc/n-GaAs/Au-Ge sous un éclairement de 100 mW/cm².

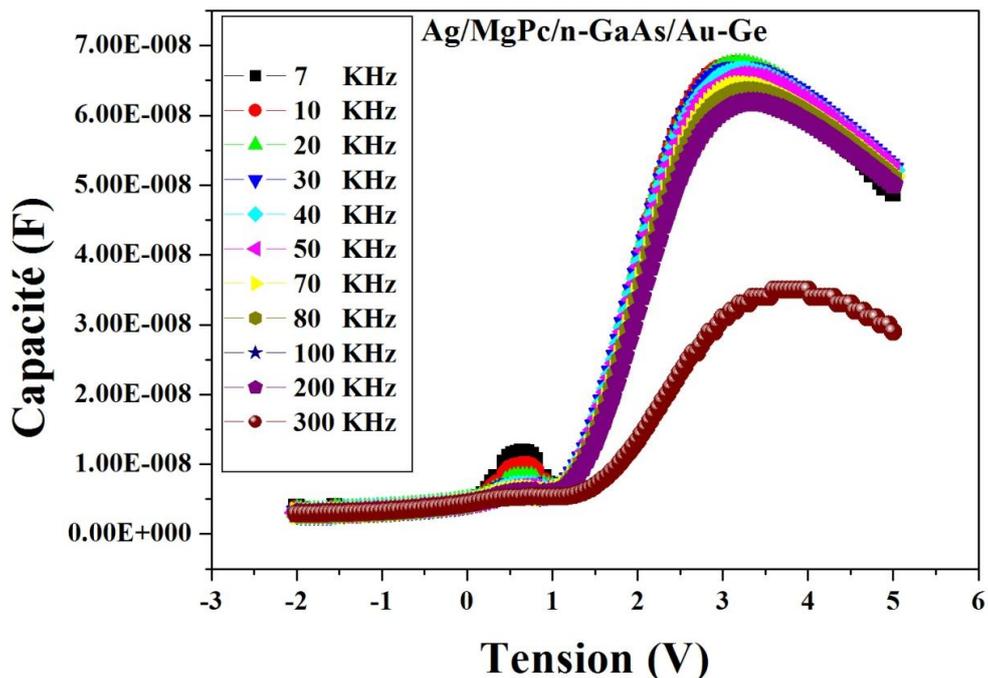
En vertu des valeurs des paramètres photovoltaïques obtenus et listés dans le tableau IV.11 et IV.12; Ag/MgPc/p-InP/Au-Zn a montré un comportement photovoltaïque avec une photosensibilité de 30.47 (tableau IV.11), FF de 0.43 et η de 0.66. Ensuite pour mieux tester la fiabilité de nos diodes nous avons fait la comparaison des deux diodes MgPc réalisées sur les substrats (p-InP et n-GaAs) et illuminées à 100 mW/cm². En fait, celle-ci prouve que les valeurs de I_{sc}, I_{ph}, photosensibilité, I_{max}, P_{max} et η de la diode Ag/MgPc/p-InP/Au-Zn sont supérieures à celles de la diode Ag/MgPc/n-GaAs/Au-Ge d'une part. Les valeurs de V_{oc}, V_{max} et FF de la diode Ag/MgPc/n-GaAs/Au-Ge sont supérieures à celles de la diode Ag/MgPc/p-InP/Au-Zn d'autre part. Nous concluons que la diode Ag/MgPc/p-InP/Au-Zn a montré une

caractéristique photovoltaïque beaucoup plus performante que celle de la diode Ag/MgPc/n-GaAs/Au-Ge avec une photosensibilité de 30.47 et un rendement plus grand de 0.66. Notons cependant que ces paramètres sont obtenus grâce à la petite valeur de R_s et la hauteur de barrière du dispositif microélectronique organique qui facilite le passage du courant du métal vers le semiconducteur organique [116-146]. Par conséquent, la diode Ag/MgPc/p-InP/Au-Zn pourrait être un dispositif adéquat pour les applications photovoltaïques organiques.

5. Les caractéristiques capacité-tension(C-V) des diodes Schottky à base de MPc

Dans cette étude, les mesures capacité-tension (C-V) à température ambiante et sous obscurité nous permettent de calculer et d’extraire les paramètres, N_d , V_d , Φ_b (tableaux 13,15) et aussi C_{max} , G_{max} , C_{ox} et N_{SS} (tableaux IV.14 et IV.16). Vu que les structures fabriquées à base de MgPc ont présenté de meilleurs paramètres microélectroniques, nous avons sélectionné ces derniers pour une étude capacité-tension. Ces calculs sont effectués pour la diode MgPc sur deux substrats différents n-GaAs et p-Si.

Les figures III.23 (a) et (b) représentent la caractéristique (C-V) mesurée des deux diodes Ag/MgPc/n-GaAs/Au-Ge et Au/MgPc/p-Si/Al respectivement dans l’intervalle des fréquences ($7 < f < 300$ KHz). Il est observé que dans la région de polarisation inverse la variation de la fréquence n’influe pas sur la capacité; mais en polarisation directe elle diminue avec l’augmentation de la fréquence. Ce détail pourrait être expliqué par la présence d’un grand nombre de charges piégées qui ne suivent pas la variation de la tension appliquée [147].



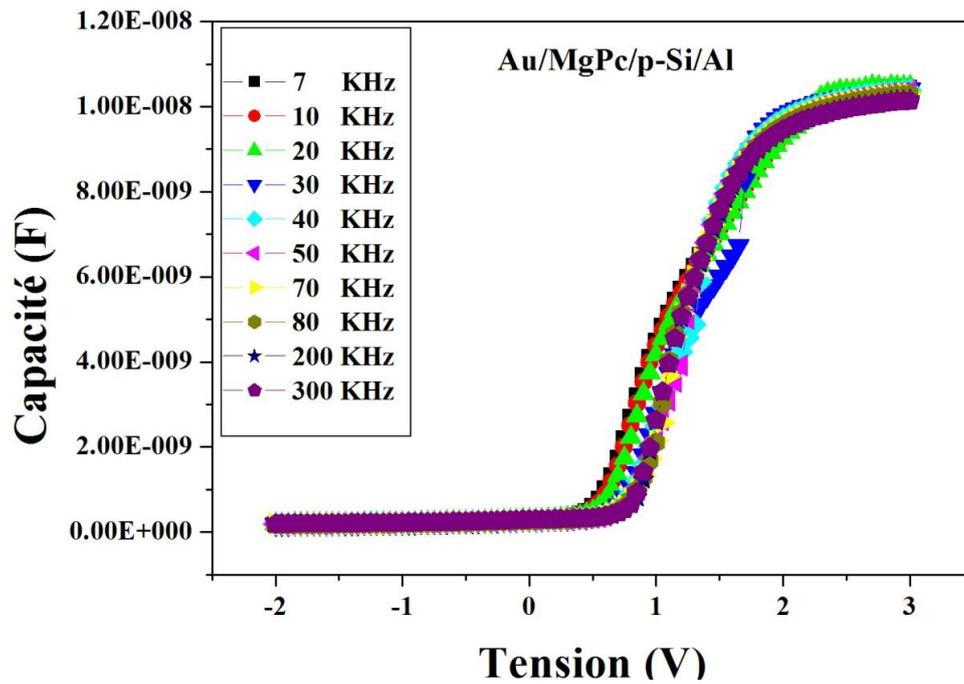


Figure IV.23 La caractéristique (C-V) mesurée à plusieurs fréquences réalisée sur deux diodes Schottky : (haut) Ag/MgPc/n-GaAs/Au-Ge et (bas) Au/MgPc/p-Si/Al.

La détermination des paramètres qui caractérisent la diode telle que la concentration des donneurs et des accepteurs (N_a , N_d), le potentiel V_{bi} et la hauteur de barrière Φ_b sont regroupés dans les tableaux (IV.13 et IV.15). La courbe $1/C^2$ en fonction de la tension est représentée graphiquement dans la Figure IV.24.

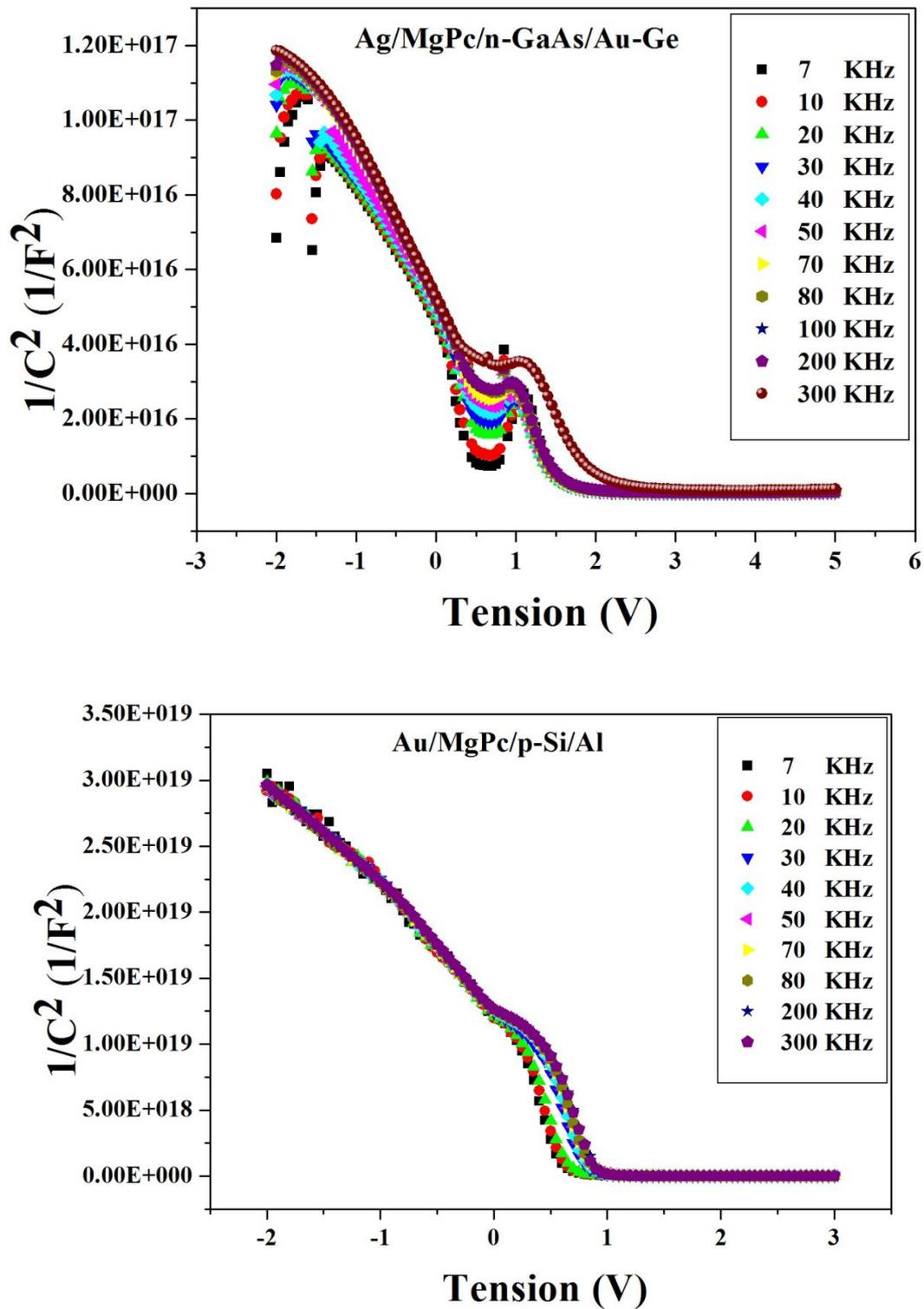


Figure IV.24 Graphe de mesure (C^{-2} -V) avec plusieurs valeurs de fréquences des diodes Schottky (a) Ag/MgPc/n-GaAs/Au-Ge et (b) Au/MgPc/n-Si/Al.

➤ Ag/MgPc/n-GaAs/Au-Ge

Ag/MgPc/n-GaAs/Au-Ge			
Fréquence	Concentration des donneurs	Potentiel de diffusion	Hauteur de barrière
f (KHz)	N_d ($\times 10^{17} \text{cm}^{-3}$)	V_{bi} (V)	Φ_b (eV)
7	9.65	1.35	0.38
10	9.68	1.38	0.39
20	9.77	1.42	0.41
30	9.70	1.44	0.41
40	9.45	1.41	0.42
50	9.06	1.37	0.41
70	8.27	1.28	0.38
80	8.10	1.26	0.36
100	7.97	1.25	0.37
200	8.06	1.26	0.38
300	8.04	1.29	0.39

Tableau IV.13 Les paramètres déterminés à partir de la caractéristique (C-V) de la diode Ag/MgPc/n-GaAs/Au-Ge dans l'intervalle des fréquences (7-300 KHz).

Les paramètres de la diode Ag/MgPc/n-GaAs/Au-Ge dans le tableau IV.13 varient dans les trois intervalles de fréquence comme suit:

Une augmentation de

- La concentration des donneurs N_d dans l'intervalle (7 KHz < f < 20 KHz).
- Le potentiel V_{bi} dans l'intervalle (7 KHz < f < 30 KHz).
- La hauteur de barrière Φ_b dans l'intervalle (7 KHz < f < 40 KHz).

Une diminution de

- La concentration des donneurs N_d dans l'intervalle (30 KHz < f < 100 KHz).
- Le potentiel V_{bi} dans l'intervalle (40 KHz < f < 100 KHz).
- La hauteur de barrière Φ_b dans l'intervalle (50 KHz < f < 80 KHz).

Une augmentation de

- La concentration des donneurs N_d dans l'intervalle (200 KHz < f < 300 KHz).
- Le potentiel V_{bi} dans l'intervalle (200 KHz < f < 300 KHz).
- La hauteur de barrière Φ_b dans l'intervalle (100 KHz < f < 300 KHz).

L'augmentation et la diminution de N_d et Φ_b (tableau IV.13) avec l'accroissement de la fréquence dans la diode Ag/MgPc/n-GaAs/Au-Ge est due à la distribution de densité particulière des états d'interface et de la couche interfaciale [148-149-150-151]. D'autre part,

V_{bi} varie de la même façon que N_d et Φ_b , ce qui signifie que la variation de V_{bi} dépend des variations de N_d et Φ_b car le mouvement des porteurs de charges dans la zone d'espace de charge dans la diode Schottky est due au processus de diffusion [152].

Ag/MgPc/n-GaAs/Au-Ge				
Fréquence	Capacité maximale	Conductance maximale	Capacité d'oxyde	Densité d'état d'interfaces
f (KHz)	C_{max} (nF)	G_{max} ($\times 10^{-4}F$)	C_{ox} ($\times 10^{-8}F$)	N_{ss} ($\times 10^{13} eV^{-1} cm^{-2}$)
7	66.9	0.0024	11.2	9.46
10	67.3	0.0017	7.81	18.6
20	67.1	8.50	6.77	47.4
30	66.7	5.68	6.68	102
40	66.2	4.29	6.62	178
50	65.6	3.46	6.56	271
70	64.2	2.53	6.42	497
80	63.4	2.24	6.34	626
100	61.8	1.85	6.18	901
200	61.8	1.16	6.18	2850
300	35.0	1.02	3.50	1550

Tableau IV.14 Les paramètres déterminés à partir de la caractéristique (C-V) et (G/ ω -V) de la diode Ag/MgPc/n-GaAs/Au-Ge dans l'intervalle des fréquences (7-300 KHz).

Les paramètres capacité maximale (C_{max}), conductance maximale (G_{max}) et capacité d'oxyde (C_{ox}) présentés dans le tableau IV.14 se réduisent avec l'augmentation de la fréquence (7-300 KHz); par contre N_{ss} augmente exponentiellement avec l'augmentation de la fréquence (7-200 KHz). N_{ss} commencent à diminuer à partir de 200 KHz, où ils atteignent une valeur de $1550 \times 10^{13} eV^{-1} cm^{-2}$ à 300 KHz (figure IV.25). Lorsque des états d'interface localisés existent à l'interface M/S, le comportement de la diode est différent du cas idéal en raison de la présence de N_{ss} et de leur durée de vie. Étant donné que N_{ss} peuvent suivre facilement le signal en courant alternatif à basse fréquence et produire une capacité en excès, qui dépend du temps de relaxation des états de surface et la fréquence du signal alternatif. En outre, dans les hautes fréquences les charge dans les états d'interfaces, N_{ss} ne peuvent pas suivre un signal alternatif [153]. Nous pouvons dire alors que la densité d'états d'interface peut diminuer lorsque la capacité-tension (C-V) et la conductance-tension (G/ ω -V) sont étudiées dans l'intervalle des fréquences les plus élevées ($f \geq 1$ MHz), étant donné que les charges localisées au niveau des états d'interface ne peuvent pas suivre un signal alternatif dans cette gamme de fréquence [154-155-156].

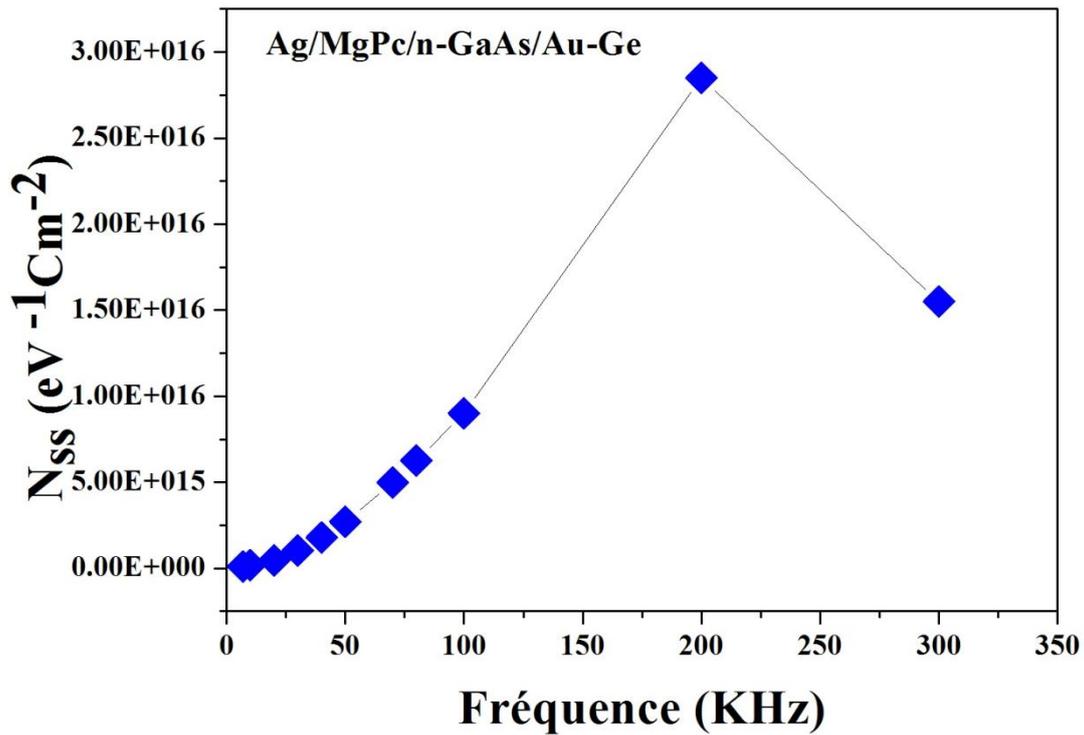


Figure IV.25 Graphe de la dépendance des états d'interface à la variation de la fréquence pour la diode Ag/MgPc/n-GaAs/Au-Ge.

Par ailleurs, l'étude de la résistance série (R_s) est très importante; car elle influe sur les paramètres électriques qui peuvent causer la déviation de la diode Schottky au comportement idéal. La figure IV.26 qui présente l'influence de la fréquence sur R_s permet de remarquer que l'amplitude de pic augmente avec la diminution de la fréquence et la position de pic se déplace vers la région de polarisation inverse, ceci est dû à la réorganisation et à la restructuration sous l'effet de la tension appliquée à diverses fréquences [157-158]. Par conséquent cette dépendance de la résistance R_s de la tension et de la fréquence est attribuée à la distribution de la densité particulière des états d'interface et de la couche isolante d'interface.

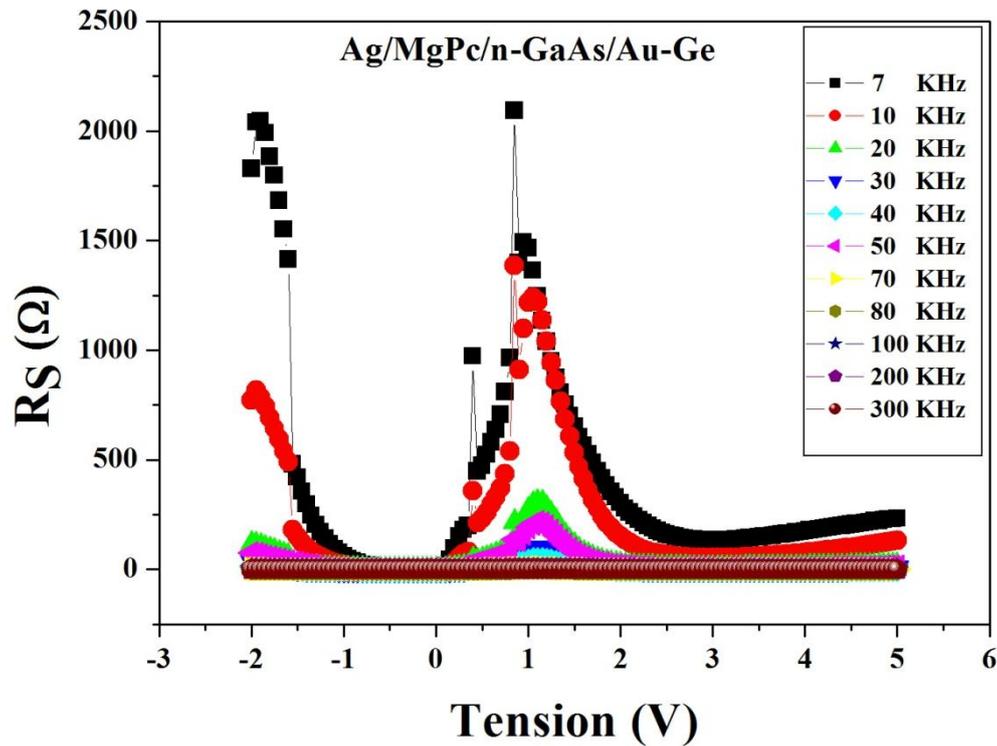


Figure IV.26 La variation de la résistance série en fonction de la tension pour diverses valeurs de fréquences pour la diode Ag/MgPc/n-GaAs/Au-Ge.

➤ **Au/MgPc/p-Si/Al**

Les paramètres N_d , Φ_b et V_{bi} de la diode Au/MgPc/p-Si/Al dans le tableau IV.15 changent et se stabilisent aux valeurs (V_{bi} et Φ_b) lorsque la fréquence augmente. La hauteur de barrière Φ_b s'élève avec l'augmentation de la fréquence ce qui correspond aux interfaces non uniformes et inhomogénéités latérales des barrières Schottky diodes [159-160-161-162]. De plus, l'utilisation de p-Si comme substrat dans la structure de notre diode Schottky Au/MgPc/p-Si/Al contribue dans la modification de Φ_b et donne des valeurs plus grandes comparées à celles trouvées pour la structure fabriqué sur n-GaAs.

Au/MgPc/p-Si/Al			
Fréquence	Concentration des accepteurs	Potentiel de diffusion	Hauteur de barrière
f (KHz)	N_a ($\times 10^{15} \text{cm}^{-3}$)	V_{bi} (V)	Φ_b (eV)
7	4.16	1.45	0.81
10	4.20	1.46	0.60
20	4.46	1.56	0.64
30	4.33	1.55	0.64
40	4.34	1.54	0.63
50	4.39	1.57	0.64
70	4.38	1.57	0.64
80	4.39	1.58	0.65
200	4.41	1.59	0.65
300	4.38	1.59	0.65

Tableau IV.15 Les paramètres déterminés à partir de la caractéristique (C-V) de la diode Au/MgPc/p-Si/Al dans l'intervalle des fréquences (7-300 KHz).

Les paramètres C_{max} , G_{max} , C_{ox} et N_{ss} , listés dans le tableau 15 ont montré une dépendance de la fréquence (7-300 KHz). Les valeurs de C_{max} , G_{max} , C_{ox} diminuent avec l'augmentation de la fréquence (à partir de 20 KHz pour C_{max} et C_{ox}). Tandis que N_{ss} varie exponentiellement avec l'augmentation de la fréquence (figure IV.27). Cependant, dans une limite suffisamment élevée des fréquences ($f \geq 500$ kHz), N_{ss} peuvent difficilement suivre le signal alternatif et la contribution de l'état d'interface à la capacité totale peut être négligée. Un tel comportement de la capacité et la conductance dans la région de polarisation directe est attribuée à la distribution particulière de N_{ss} , le film organique et l'effet de R_s [148-149-162].

Au/MgPc/p-Si/Al				
Fréquence	Capacité Maximale	Conductance Maximale	Capacité d'oxyde	Densité d'état d'interface
F (KHz)	C_{max} ($\times 10^{-8}$ F)	G_{max} ($\times 10^{-6}$ F)	C_{ox} ($\times 10^{-8}$ F)	N_{ss} ($\times 10^{14}$ eV $^{-1}$ cm $^{-2}$)
7	1.044	16.38	1.045	2.03
10	1.045	11.64	1.045	4.09
20	1.048	8.045	1.048	11.9
30	1.041	5.612	1.041	25.2
40	1.038	4.309	1.038	43.6
50	1.035	3.628	1.035	64.4
70	1.030	2.871	1.030	112
80	1.029	2.657	1.029	139
200	1.017	2.196	1.017	410
300	1.013	2.551	1.013	526

Tableau IV.16 Les paramètres déterminés à partir de la caractéristique (C-V) et (G/ ω -V) de la diode Au/MgPc/p-Si/Al dans l'intervalle des fréquences (7-300 KHz).

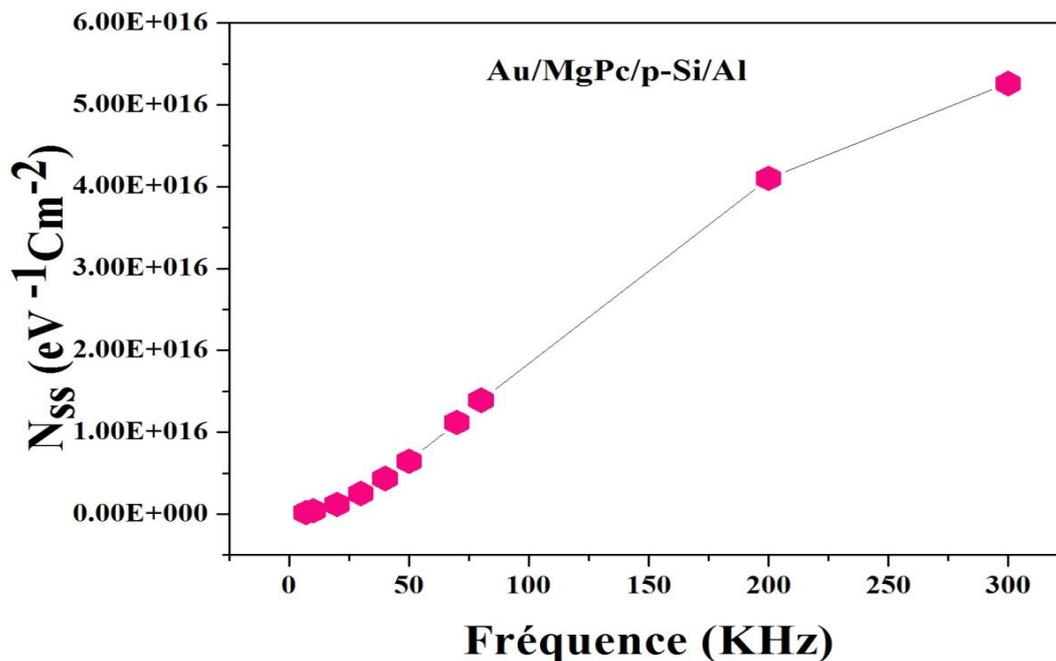


Figure IV.27 Evolution des états d'interface avec la variation de la fréquence pour la diode Au/MgPc/p-Si/Al.

La figure IV.28 représente les courbes de résistance série (R_s) de la diode Au/MgPc/p-Si/Al en fonction de tension dans un intervalle de fréquence ($7 < f < 300$ KHz) à une température ambiante.

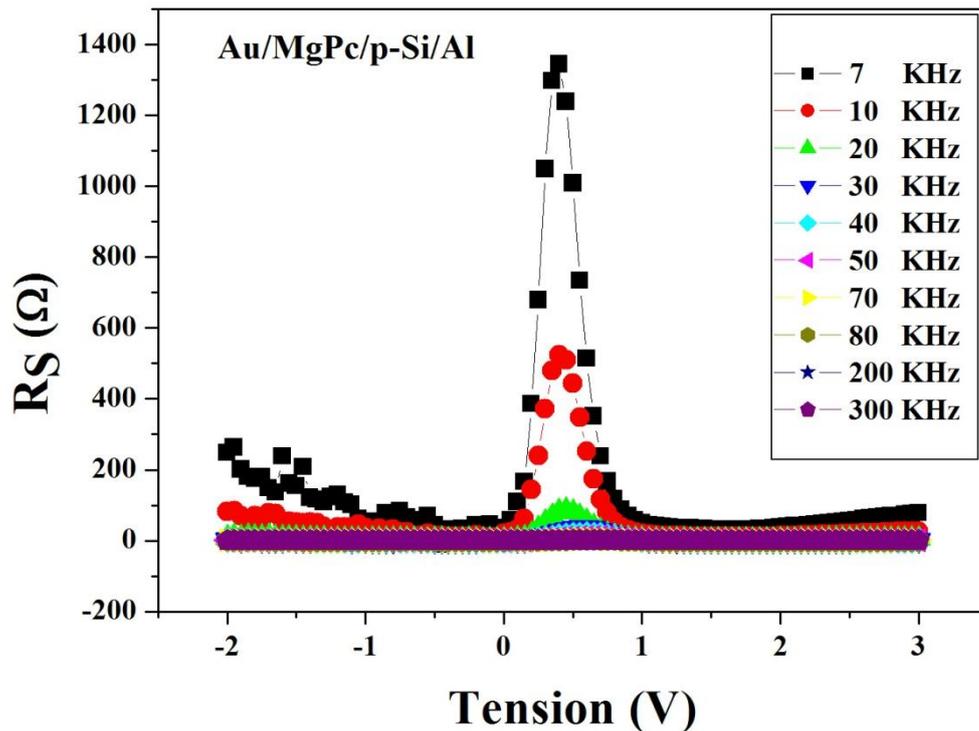


Figure IV.28 Variation de la résistance série en fonction de la tension pour diverses valeurs de fréquences pour la diode Au/MgPc/p-Si/Al.

D'après la Figure IV.28, nous observons que la position du pic de R_s se déplace faiblement vers la région de tensions de polarisation directe et le pic disparaît avec l'augmentation de la fréquence. Ce comportement de R_s est attribué aux changements des états d'interface avec le changement de la fréquence [163].

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié le comportement des diodes Schottky à base de métaux Phthalocyanine (MPc) en utilisant les données de deux techniques de mesures à température ambiante:

1. les mesures (I-V) en obscurité et sous-éclairage
2. les mesures (C-V) en obscurité

La comparaison des paramètres électriques et photovoltaïques des différentes diodes Schottky par l'étude de l'effet de substrat (n-GaAs, p-InP, n-Si et p-Si) et le film organiques (MgPc, ZnPc, AlPc-Cl et AlPc-H) nous amènes à sélectionner les meilleurs résultats de notre travail comme suit:

Les caractéristiques (I-V) :

En obscurité, nos dispositifs ont montré que:

- La diode Ag/MgPc/n-Si/Au a exhibé un facteur d'idéalité (n) de 1.1 très proche du comportement idéal de la diode Schottky où n est égal à 1.
- La diode Ag/ZnPc/n-Si/Au a montré un facteur de redressement (RR) de 4.45×10^5 .

Sous-éclairage, nos dispositifs ont montré:

- La diode Ag/MgPc/p-InP/Au-Zn présente un meilleur comportement photovoltaïque avec une photosensibilité de 30.47 et un rendement (η) de 0.66 %.

Pour la caractéristique (C-V) :

- Dans la diode Ag/MgPc/n-GaAs/Au-Ge, les états d'interface (N_{ss}) ont commencé à diminuer à partir de 300 KHz (intervalle des basses fréquences) ce qui est excellent pour une diode Schottky organique où N_{ss} commencent à diminuer dans l'intervalle de grande fréquence ($f \geq 1\text{MHz}$) [137-138-139].

Les métaux Phthalocyanine (MgPc, ZnPc, AlPc-Cl et AlPc-H) ont montré leur fiabilité pour l'application dans le domaine de la microélectronique et aussi dans le domaine solaire et photovoltaïque.

***CONCLUSION
GENERALE***

Notre recherche est purement expérimentale et porte sur les diodes organiques à base de MPc pour des applications microélectroniques et solaires-photovoltaïques. Cette thématique de la branche électronique organique est une première initiative dans nos laboratoires nationaux. Une variété de nanomatériaux organiques de MPc y compris les diodes de Schottky ont été synthétisés avec succès.

L'originalité de ce travail de thèse réside dans l'utilisation de différents matériaux organiques (metalPhthalocyanine), tels que MgPc, ZnPc, AlPc-H et AlPc-Cl déposés sur différents substrats de verre, n-GaAs, p-InP, n-Si et p-Si pour élaborer des films minces et fabriquer des diodes Schottky, afin d'étudier leurs propriétés physiques et microélectroniques. Les résultats obtenus sont en bon accord avec ceux reportés dans la littérature.

Le protocole choisi, le spin-coating et l'évaporation thermique sous-vide, pour la conception des films et les diodes de Schottky MPc est un équipement simple et non encombrant par contre l'appareillage de caractérisation Keithley 2400 et analyseur d'impédance HP 4192 A LF sont coûteux.

Les techniques de synthèse et de caractérisations les plus appropriés pour l'élaboration des films minces organiques ont été exposées.

L'effet du substrat et du métal de la molécule organique sur les propriétés physiques et électroniques est finement étudié.

La phase des films synthétisés MPc/verre est obtenue grâce à l'analyse des rayons X. les films sont polycristallins et présentent une croissance suivant la direction privilégiée (123). Les modes de vibration des films sont montrés par la spectroscopie RAMAN.

Une morphologie constituée de nanograins dont la taille moyenne est d'environ 10 nm et une rugosité RMS de 5 nm sont observées par le microscope AFM. Par ailleurs, la caractérisation par MEB montre que morphologie de la surface du film mince MgPc/Verre est relativement homogène et lisse.

Une transparence de 65% est confirmée dans la gamme VIS-IR. Ces molécules MPc sont des semiconducteurs de type P ayant une bande interdite indirecte de l'ordre 2.95 eV. Les résultats de caractérisation obtenus sont en excellent accord avec ceux de la littérature

De plus, nous avons mis en place une méthodologie précise concernant la réalisation de dispositifs microélectroniques (diodes Schottky) à base de MPc.

Les matériaux organiques suivants MgPc, ZnPc, AlPc-Cl et AlPc-H ont été sélectionnés pour fabriquer des diodes de Schottky sur de multiples substrats n- GaAs, p-InP, n-Si, p-Si.

Les paramètres microélectroniques comme n , R_s , Φ_b , RR sont extraits des courbes I-V en utilisant les approximations de Cheung-Cheung et Norde. A température ambiante et sous obscurité, la caractérisation de courant-tension des diodes Schottky Ag/MgPc/n-Si/Au a confirmé leur comportement idéal. Le facteur d'idéalité est proche de 1. Une résistance série de 240Ω , une hauteur barrière de $0.98V$ et un facteur de redressement de 10^5 sont enregistrées. Ces paramètres confirment que cette structure MgPc/n-Si est la plus adéquate pour la réalisation de cellules solaires.

Les mécanismes de conduction sont décrits par l'allure $\log I$ - $\log V$ et plusieurs régions distinctes sont définies. Le mécanisme SCLC "courant limité par la zone d'espace de charge" est le plus dominant.

Les propriétés photovoltaïques de la diode MgPc/n-GaAs illuminée sous plusieurs puissances donnent les paramètres $V_{oc} = 0.35 V$, $I_{sc} = 20.7 \mu A$, $FF = 0.66$ et un rendement de 0.031% ($100mW/cm^2$).

Une analyse d'impédance des diodes organiques a permis de déterminer les caractéristiques capacité-tension (C-V) à température ambiante et en obscurité. Ces dernières ont donné les paramètres Φ_b , R_s , N_d , N_a , V_{bi} , C_{max} , G_{max} , C_{ox} et N_{ss} .

Les résultats les plus pertinents de notre étude est comme suit:

Les mesures (I-V)

En obscurité

- La diode Ag/MgPc/n-Si/Au exhibe un facteur d'idéalité (n) de 1.1 très proche du comportement idéal de la diode Schottky.
- La diode Ag/ZnPc/n-Si/Au montre un facteur de redressement (RR) de 4.45×10^5 très grand comparativement aux autres diodes fabriquées.

Sous-éclairage

- La diode Ag/MgPc/p-InP/Au-Zn présente un meilleur comportement photovoltaïque avec une photosensibilité de 30.47 et un rendement (η) de 0.66 %.

Les mesures (C-V)

- Dans la diode Ag/MgPc/n-GaAs/Au-Ge, les états d'interface (N_{ss}) ont commencé à diminuer à 300 KHz (intervalle des basses fréquences), ce qui est excellent pour une diode Schottky organique où N_{ss} commence à diminuer dans l'intervalle de grande fréquence ($f \geq 1MHz$) [137-138-139].

L'utilisation de MgPc dans la fabrication des diodes Schottky a montré un excellent comportement pour les différentes structures, Ag/MgPc/n-Si/Au, Ag/MgPc/p-InP/Au-Zn et Ag/MgPc/n-GaAs/Au-Ge. En conclusion, nous confirmons que le MgPc est le meilleur

choix pour l'application dans le domaine de la microélectronique et le solaire-photovoltaïque. Il est souhaitable d'améliorer ultérieurement les performances de ces diodes Schottky organiques, notamment en ce qui concerne le métal et la géométrie des contacts, les conditions de dépôt et même la technique de synthèse.

Comme perspectives, cette recherche peut aboutir aux applications dans le solaires photovoltaïques et micro-optoélectroniques. Ces dispositifs organiques ont servi comme diodes de Schottky et peuvent remplir dans l'avenir la tâche de photodiodes, sensors. L'étude de MgPc/n-Si ou MgPc/p-Si sous différentes conditions de températures et d'éclairement pourrait compléter notre étude. Un calcul computationnel permettrait à d'aboutir à des résultats avec une haute précision et un temps court.

BIBLIOGRAPHIE

Références bibliographiques

- [1] W. Brutting, « Organic semiconductors », Encyclopedia of Physics, Wiley-VCH, 1866-1876 (2005).
- [2] J. L. Brédas, J. P. Calbert, D.A. Da Silva Filho, and J. Cornil, Proceedings of the National Academy of Sciences, 5804-5809, 99(9) (2002).
- [3] R. Neuman, « Organic Chemistry », University of California, Riverside, Copyright by Robert C. Neuman, Jr. (1992-2013)
- [4] G. L. Miessler, P. J. Fischer, D. A. Tarr, « Inorganic Chemistry », Pearson 5 edition (2013).
- [5] A. J. Heeger, Reviews of Modern Physics, 73. 3: 681, (2001).
- [6] S. E. Shaheen, D. S. Ginley, G. E. Jabbour, MRS bulletin, 30(01):10-9 (2005).
- [7] E. E. Neuteboom, S. Meskers, P. A. van Hal, J. van Duren, E. W. Meijer, R. A. J. Janssen, H. Dupin, G. Pourtois, J. Comil, R. Lazzaroni, J. L. Brédas, D. Beljonne, J. Am. Chem. Soc, 125(28), 8625-8638, (2003).
- [8] S. Erten, F. Meghdadi, S. Gunes, R. Koeppe, N. S. Sariciftci, S. Icli, Eur. Phys. J. Appl. Phys, 36, 225, (2007).
- [9] P. D. Jarowski, Y. Wu, W. B. Schweizer, F. Diederich, Org. Lett, 10 (15), 3347, (2008).
- [10] V. Hrobarikova, P. Hrobarik, P. Gajdo, I. Fitis, M. Fakis, P. Persephonis, P. Zahradn, J. Org. Chem, 75 (9), 3053, (2010).
- [11] H. Kinjo, H. Lim, T. Sato, Y. Noguchi, Y. Nakayama, H. Ishii, Applied Physics Express 9, 021601 (2016).
- [12] H.E. Katz, A. J. Lovinger, J. Johnson, C. Kloc, T. Seigrist, W. Li, A. Dobadalapur, Nature, 404, 478, (2000).
- [13] R. J. D. Tilley, « Colour and the Optical Properties of Materials », first edition, John Wiley & Sons, (2011).
- [14] N. Li, B. E. Lassiter, R. R. Lunt, G. Wei, S. R. Forrest, Appl. Phys. Lett. 94, 023307, (2009).
- [15] B. P. Rand, J. Xue, F. Yang, S. R. Forrest, Appl. Phys. Lett. 87, 233508, (2005).
- [16] A. Kahn, N. Koch, and W. Gao, J. Polym. Sci, Part B: Polym. Phys. 41, 2529 (2003).
- [17] R. Taguchi, T. Cobayashi, J. Muta, J. Mater. Sci. Lett. 13 1320, (1994).
- [18] X. Ding, H. Xu, L. Zhang, D. Jiang, A. Lu, Molecular Crystals and Liquid Crystals, 337: 481-484, (1999).
- [19] B. Brozek-Pluska, A. Jarota, K. Kurczewski, H. Abramczyk, Journal of Molecular Structure 924–926, 338–346 (2009).

- [20] M. Durmus, T. Nyokong, *Tetrahedron*, 63, 1385–1394, (2007).
- [21] M. C. J. M. Vissenberg, *Physical Review B*, 57: 20, (1998).
- [22] V. Coropceanu, J. Cornil, D. A. da Silva Filho, Y. Olivier, R. Silbey, J. L. Brédas, *Chem. Rev.*, 107: 926-952, (2007).
- [23] P. G. Le Comber, W. E. Spear, *Physical Review Letters*, 25(8): 509, (1970).
- [24] G. Horowitz, R. Hajlaoui, P. Delannoy, *Journal de Physique III* 5(4): 355-371, (1995).
- [25] M. A. Boles, D. Ling, T. Hyeon, D.V. Talapin, *Nature Materials*, 15(2), 141-153, (2016).
- [26] H. Bassler, A. Kohler, *Unimolecular and Supramolecular Electronics I*. Springer Berlin Heidelberg, 1-65, (2011).
- [27] L. Milani, F. Torricelli, Z. M. Kovacs-vajna¹, L. Colalongo, *Proceedings of the International Conference on Organic Electronics*, (2011).
- [28] D. Emin, T. Holstein, *Physical Review Letters*, 36:6, (1976).
- [29] T. Holstein, *Annals of Physics*, 281: 1–2, 706–724, (2000).
- [30] K. C. Kao, « Dielectric phenomena in solids ». Academic press (2004).
- [31] N. Karl, *Synthetic Metals* 133–134, 649–657, (2003).
- [32] M. M. El-Nahass, A. A. Atta, H.E.A. El-Sayed, E. F. M. El-Zaidia, *Appl. Surf. Sci.* 254, 2458, (2008).
- [33] F. Yakuphanoglu, M. Kandaz, B. F. Senkal, *Thin Solid Films* 516, 8793–8796, (2008).
- [34] F. Collignon, «Cahier technologique sol-gel» Livre. Centre de recherche technologiques en chimie, (2008).
- [35] J. Hirunlabh, S. Suthateeranet, K. Kirtikara and Ralph D. Pynn, *Thammasat Int. J. Sc. Tech*, Vol. 3, No. 2, (1998).
- [36] M. Okuya, K. Nakade, S. Kaneko, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 70 425–435, (2002).
- [37] G. K. Wehner, *Phys. Rev.*, p 690, (1971).
- [38] M. A. Baldo, V. G. Kozlov, P. E. Burrows, S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.* 71 (21), 24, (1997).
- [39] Z. Bao, A. J. Lovinger, A. Dodabalapur, *Advanced Materials*, Vol. 9, pp. 42-44, (1997).
- [40] M. Ofuji, K. Ishikawa, H. Takezoe, *Applied Physics Letters*, Vol. 86, (2005).
- [41] R. Zeis, T. Siegrist, C. Kloc, *Applied Physics Letters*, Vol. 86, (2005).
- [42] W. Hu, Y. Liu, S. Liu, D. Zhu, *Thin Solid Films*, Vol. 324: 285-291, (1998).
- [43] A. Generosi, B. Paci, V. R. Albertini, P. Perfetti, A. M. Paoletti, G. Pennesi, G. Rossi, R. Caminiti, *Applied Physics Letters*, 86:114106-114109, (2005).

- [44] I. Muzikante, V. Parra, R. Dobulans, E. Fonavs, J. Latvels, M. Bouvet, *Sensors*, 7: 2984-2996, (2007).
- [45] D. Dini, M. Hanack, K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard, *The Porphyrin Handbook*, Academic Press, (2003).
- [46] D. Hohnholz, S. Steinbrecher, M. Hanack, *Journal of Molecular Structure*, 521: 231-237, (2000).
- [47] Y. Y. Yuan, S. Han, D. Grozea, Z. H. Lu, *Applied Physics Letters*, 88: 093503-093506, (2006).
- [48] A. Zafirov, S. Rakovski, J. Bakardjieva-Eneva, L. Prahov, L. Assenova, F. Marrandino. *PCT Int Appl. WO 2002080158 A1*, (2002).
- [49] Y. Usami, T. Kakuta, T. Ishida. *Eur Pat Appl . EP 1434207 A2* Fuji Photo Film Company Ltd. Japan, (2004).
- [50] J. Jiang, *Functional Phthalocyanine Molecular Materials*, Heidelberg : Springer. Vol. 135, (2010).
- [51] H. Mathieu, H. Fanet, « *Physique des semiconducteurs et des composants électroniques* », 6^e édition Dunod, (2009).
- [52] I. Missoum, M. Benhaliliba, A. Chaker, Y. S. Ocak, C. E. Benouis, *Synthetic Metals* 207, 42–45, (2015).
- [53] D.K. Schroder, « *Semiconductor Material and Device Characterization* », Third Edition, Arizona State University, (2006).
- [54] H. W. Jürgen, H. H. Güttler, *Journal of applied physics*, 69. 3:1522-1533, (1991).
- [55] M. Lyakas, R. Zaharia, M. Eizenberg, *Journal of applied physics* 78. 9: 5481-5489, (1995).
- [56] S. S. Li, « *Semiconductor Physical Electronics*, University of Florida, Springer Second Edition, (2006).
- [57] S. Bala, *International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering*, Vol: 2, Issue 12, December (2012).
- [58] M. H. White, J. R. Cricchi, *IEEE Trans. Elec. Dev.*, vol (19), pp.1280-1288, (1972).
- [59] J. L. Autran, F. Seigneur, C. Plassu, B. Balland, *J. Appl. Phys.*, Vol (74), pp.3932-3935, (1993).
- [60] M. Kanoun, R. Benabderrahmane, C. Duluard, C. Baraduc, N. Bruyant, H. Achard, A. Bsiesy, *Appl. Phys. Lett*, Vol (90), pp.192508-1-192508-3, (2007).
- [61] M. Canlıca, M. Coşkun, A. Altındal, T. Nyokong, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, Vol. 16: 855–860, (2012).

- [62] E. Ozerden, M. Yildiz, Y. S. Ocak, A. Tombak, T. Kilicoglu, *Materials Science in Semiconductor Processing* 28: 72-76, (2014).
- [63] Z. Deng, Z. Lü, Y. Chen, Y. Yin, Y. Zou, J. Xiao, Y. Wanga, *Solid-State Electronics*, Vol. 89: 22–25, (2013).
- [64] D. Young Kim, F. So, Y. Gao, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, Vol. 93:1688–1691, (2009).
- [65] S. Y. Al-Raqa, A. S. Solieman, A. A. Joraid, S. N. Alamri, Z. Moussa, A. Aljuhani, *Polyhedron*, Vol. 27: 1256–1261, (2008).
- [66] L. Baschir, S. Antohe, A. Radu, R. Constantineanu, S. Iftimie, I. D. Simandan, M. Popescu, *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, Vol. 8: 1645 – 1651, (2013).
- [67] M. M. El-Nahass, K. F. Abd-El-Rahman, A. A. Al-Ghamdi, A. M. Asiri, *Physica B* 344, 398–406, (2004).
- [68] M. M. El-Nahass, A. A. Atta, H. E. A. El-Sayed, E. F. M. El-Zaidia, *Applied Surface Science* 254, 2458–2465, (2008).
- [69] L. T. Zhuravlev, «The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model, *Colloids and Surfaces*», A: Physicochemical and Engineering Aspects, Vol. 173: 1–38, (2000).
- [70] R. Kohali, K.L. Mittal, «Developments in Surface Contamination and Cleaning: Detection, Characterization, and Analysis of Contaminants», William Andrew, (2011).
- [71] P. G. Oppenheimer, « Electrohydrodynamic Patterning of Functional Materials », Springer Science & Business Media, (2013).
- [72] M. Benhaliliba, C. E. Benouis, M. S. Aida, Y. S. Ocak, F. Yakuphanoglu, *Int. J. Nanoparticles*, Vol. 6, Nos. 2/3, 2013.
- [73] H-H. Kauch, N. Heymans, C. J. Plummer, P. Decroly, « matériaux polymères : propriétés mécaniques et physiques, principes de mise en œuvre », Press Polytechniques et Universitaires Romandes, (2001).
- [74] H. Mokhtari, M. Benhaliliba, M. S. Aida, N. Attaf, Y. S. Ocak, *EPJ Web of Conferences* 44,03006 (2013)DOI: 10.1051/EPJConf/20134403006 Owned by the authors, published by EDP Sciences, (2013).
- [75] M. Benhaliliba, C. E. Benouis, F. Yakuphanoglu, A. Tiburcio-Silver, C. Aydin, S. Hamzaoui, Z. Mouffak, *Journal of Alloys and Compounds*, 527, 40– 47, (2012).
- [76] M. Benhaliliba, C. E. Benouis, A. Tiburcio-Silver, F. Yakuphanoglu, A. Avila-Garcia, A. Tavira , R. R. Trujillo, Z. Mouffak, , *Journal of Luminescence* 132, 2653–2658, (2012).
- [77] C. Aydin, M. Benhaliliba, Ahmed. A. Al-Ghamdi, Zarah H. Gafer, Farid El-Tantawy, F. Yakuphanoglu, *J Electroceram*. DOI 10.1007/s10832-013-9829-5, Springer, (2013).

- [78] M. Benhaliliba, C. E. Benouis, A. Tiburcio-Silver, Y. S. Ocak, EPJ Web of Conferences 44, 03003(2013) DOI: 10. 1051/EPJConf/20134403003 Owned by the authors, published by EDP Sciences, (2013).
- [79] M. M. El-Nahass, A. A. Atta, H. E. A. El-Sayed, E. F. M. El-Zaidia, Applied Surface Science 254, 2458–2465, (2008).
- [80] M. M. El-Nahass, H. M. Zeyada, M. S. Aziz, N. A. El-Ghamaz, Optical Materials 27, 491–4, (2004).
- [81] A. Tombak, M. Benhaliliba, Y. S. Ocak, T. Kiliçoglu, Results in Physics 5 314–321, (2015).
- [82] M. M. El-Nahass, H. S. Soliman, B. A. Khalifa, I. M. Soliman, Materials Science in Semiconductor Processing 38, 177–183, (2015).
- [83] A. A. Demidenko, A. A. Dunaev, S. N. Kolesnikova, I. A. Mironov, Vysokochist, 103-109, (1991).
- [84] N. Touka, H. Benelmadjat, B. Boudine, O. Halimi, M. Sebais, Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences 13, 52–56, (2013).
- [85] M. Szybowicz, W. Bała, K. Fabisiak, K. Paprocki, M. Drozdowski, J Mater Sci 46:6589–6595, (2011).
- [86] M. Szybowicz, J. Makowiecki, J Mater Sci 47:1522–1530, (2012).
- [87] M. Socol, et al, Flexible heterostructures based on metal phthalocyanines thin films obtained by MAPLE, Appl. Surf. Sci (2015), <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.10.166>.
- [88] M. Neghabi, M. Zadsar, S. M. B. Ghorashi, Materials Science in Semiconductor Processing 17, 13–20, (2014).
- [89] M. E. Azim-Araghi, R. Sahebi, Physica B 433165–169, (2014).
- [90] M. Benhaliliba, A. Tiburcio-Silver, A. Avila-Garcia, Journal Of Nano-And Electronic Physics, Vol. 7 No 4, 04012 (7pp), (2015).
- [91] Y. Q. Zheng, J. Zhang, F. Yang, T. Komino, B. Wei, J. Zhang, Z. Wang, W. Pu, C. Yang, C. Adachi, Nanotechnology 26 405202 (10pp), (2015).
- [92] K. Kato, Y. Saito, Y. Ohdaira, K. Shinbo, F. Kaneko, Thin Solid Films 499 174 – 178, (2006).
- [93] M. Benhaliliba, C. E. Benouis, M. S. Aida, A. Sanchez Juarez, F. Yakuphanoglu, A. Tiburcio Silver, Journal of Alloys and Compounds 506 548–553, (2010).
- [94] C. E. Benouis, M. Benhaliliba, A. Sanchez Juarez, M. S. Aida, F. Chami F. Yakuphanoglu, Journal of Alloys and Compounds 490 62–67, (2010).

- [95] M. Benhaliliba, C. E. Benouis, M. S. Aida, F. Yakuphanoglu, A. Sanchez Juarez, *J Sol-Gel Sci Technol* 55:335–342, (2010).
- [96] C. E. Benouis, M. Benhaliliba, F. Yakuphanoglu, A. Tiburcio Silver, M. S. Aida, A. Sanchez Juarez, *Synthetic Metals*, 161 1509– 1516, (2011).
- [97] M. Benhaliliba, C. E. Benouis, M. S. Aida, Y. S Ocak and F. Yakuphanoglu, *Int. J. Nanoparticles*, Inderscience publishers Vol. 6, N^{os}. 2/3, 239-251, (2013).
- [98] M. M. El-Nahass, H. M. Zeyada, M. S. Aziz, N. A. El-Ghamaz, *Optical Materials* 27 491–498, (2004).
- [99] M. M. El-Nahass, H. S. Soliman, B. A. Khalifa, I. M. Soliman, *Materials Science in Semiconductor Processing* 38 177–183, (2015).
- [100] G. Williams, S. Sutti, R. Klenkler, H. Aziz, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 124 217–22, (2014).
- [101] A. Zawadzka, P. Płociennik, I. Czarnecka, J. Sztupecka, Z. Łukasiak, *Optical Materials* 34 1686–1691, (2012).
- [102] M. M. EL-Nahass, K. F. Abd-el-Rahman , A. A. M. Farag and A. A. A. Darwish, *International Journal of Modern Physics B*, Vol. 18, No. 3 421-434, (2004).
- [103] M. M. El-Nahass, Z. El-Gohary, H. S. Soliman, *Optics & Laser Technology* 35, 523 – 531, (2003).
- [104] N. M. Ravindra, V. K. Srivastava, *Infrared Phys.* 19, 603, (1979).
- [105] M. Benhaliliba, Y.S. Ocak, C.E. Benouis, *Journal Of Nano-And Electronic Physics*, Vol. 6 No 4, 04009 (3pp) (2014).
- [106] K. Akkılıç, Y. S. Ocak, T. Kılıçoğlu, S. İlhan, H. Temel, *Curr. Appl. Phys.* 10, 337, (2010).
- [107] A.A.M. Farag, H.S. Soliman, A.A. Atta, *Synth. Met.* 161, 2759, (2012).
- [108] H. Dogan, N. Yıldırım, A. Türüt, *Microelectron. Eng.* 85, 655, (2008).
- [109] M. E. Aydın, F. Yakuphanoglu, *Microelectron. Reliab.* 52, 1350, (2012).
- [110] S. K. Cheung, N. W. Cheung, *Appl. Phys. Lett.* 49, 85, (1986).
- [111] H. Norde, *J. Appl. Phys.* 50, 5052, (1979).
- [112] S. Sonmezoglu, S. Senkul, R. Tas, G. Cankaya, M. Can, *Solid State Sci.* 12, 706–711, (2010).
- [113] K. K. Ng, S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, third ed, John Wiley & Sons, New Jersey, (2007).
- [114] M. Benhaliliba, Y.S. Ocak, H. Mokhtari, T. Kılıçoğlu, *Journal Of Nano- And Electronic Physics*, Vol. 7 No 2, 02001(4pp) (2015).

- [115] S. Zeyrek, E. Acaroglu, S. Altındal , S. Birdogan , M. M. Bülbül, *Current Applied Physics* 13, 1225-1230, (2013).
- [116] I. Missoum, Y. S. Ocak, M. Benhaliliba, C. E. Benouis, A. Chaker, *Synthetic Metals* 214, 76–81, (2016).
- [117] M. Benhaliliba, Y. S. Ocak, H. Mokhtari, C.E. Benouis, *Dielectric Materials for Photovoltaic Systems (NAWDMPV), North African Workshop on* (pp. 1-4), IEEE, (2014).
- [118] A. A. M. Farag, Sawsan M. S. Haggag, Mohamed E. Mahmoud, *Spectrochimica Acta Part A* 93, 116– 124, (2012).
- [119] A. A. M. Farag, H. S. Soliman, A. A. Atta, *Synthetic Metals* 161, 2759– 2764 (2012).
- [120] H. Hoppe, N. S. Sariciftci, *J. Mater. Res.* 19, 1924, (2004).
- [121] A. Luque, S. Hegedus, *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*, John Wiley & Sons, (ISBN: 9780470976128), (2011).
- [122] H. M. Zeyada, M. M. El-Nahass, E. M. El-Menyawy, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 92, 1586–1592, (2008).
- [123] B. Qi, J. Wang, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15, 8972, (2013).
- [124] A. A. M. Farag, I. S. Yahia, *Synthetic Metals* 161, 32–39, (2011).
- [125] Zubair Ahmad, Muhammad H. Sayyad, *Physica E* 41, 631–634, (2009).
- [126] S. H. Werner, H. H. Guttler, *J. Appl. Phys.* 69, 1522, (1991).
- [127] R. T. Tung, *Phys. Rev. B* 45, 13509, (1992).
- [128] Ş. Karataş, S. Altındal, M. Cakar, *Physica B* 357, 386, (2005).
- [129] Ş. Karataş, *Microelectron. Eng.* 87, 1935–1940, (2010).
- [130] Ş. Karataş, F. Yakuphanoglu, *Mater. Chem. Phys.* 138, 72–77, (2013).
- [131] O. Gullu, S. Aydogan, A. Turut, *Microelectronic Engineering* 85, 1647–1651, (2008).
- [132] Ş. Aydogan, Ü. Incekara, A.R. Deniz, A. Türüt, *Microelectron. Eng.* 87, 2525, (2010).
- [133] T. Ben Jomaa, L. Beji, A. Ltaief, A. Bouazizi, *Mater. Sci. Eng. C* 26, 530, (2006).
- [134] M. E. Aydın, F. Yakuphanoglu, *Microelectronic Engineering* 85, 1836–1841, (2008).
- [135] F. Yakuphanoglu, *Sensors and Actuators A* 141, 383–389, (2008).
- [136] S. C. Jain, A. K. Kapoor, W. Geens, J. Poortmans, R. Mertens, M. Willander, *J. Appl. Phys.* 92, 3579, (2002).
- [137] Z. Liu, T. P. Chen, Y. Liu, M. Yang, J. I. Wong, Z. H. Cen, S. Zhang, *ECS Solid State Lett.* 1, Q4–Q7, (2012).
- [138] A. Lampert, P. Mark, *Current Injection in Solids*, Academic Press, New York, (1970).
- [139] M. E. Aydın, A. Turut, *Microelectronic Engineering* 84, 2875–2882, (2007).
- [140] S. Nešpúrek, O. Zmeškal, J. Sworakowski, *Thin Solid Films* 516, 8949–8962, (2008).

- [141] M. Tahir, M. H. Sayyad, F. Wahab, D. N. Khan, F. Aziz, *Physica B* 415, 77–81, (2013).
- [142] F. Yakuphanoglu, S. Okur, *Microelectronic Engineering* 87, 30–34, (2010).
- [143] A. A. M. Farag, A. M. Mansour, A. H. Ammar, M. Abdel Rafea, *Synthetic Metals* 161, 2135–2143, (2011).
- [144] M. M. El-Nahass, A. A. M. Farag, N.M. Khosifan, E.F.M. El-Zaidia, *Synthetic Metals* 209, 74–81, (2015).
- [145] Y. F. Hu, J. Zhou, P.H. Yeh, Z. Li, T.Y. Wei, Z. L. Wang, *Adv. Mater.* 22, 3327, (2010).
- [146] R. K. Gupta, F. Yakuphanoglu, *Microelectronic Engineering* 105, 13–17, (2013).
- [147] S. Zeyrek, E. Acaroglu, S, Altındal, S. Birdogan , M. M. Bülbül, *Current Applied Physics* 13, 1225-1230, (2013).
- [148] S. Demirezen, Z. Sönmez, U. Aydemir, S. Altındal, *Curr. Appl. Phys.* 12, 266-272, (2012).
- [149] K. E. Bohlin, *J. Appl. Phys.* 60 (3), 1223-1225, (1986).
- [150] F. Parlaktürk, S. Altındal, A. Tataroglu, M. Parlak, A. Agasiev, *Microelectron. Eng.* 85, 81-88, (2008).
- [151] K. C. Kao, *Dielectric phenomena in solids*, Elsevier Academic Press, (2004).
- [152] M. Soylu, F. Yakuphanoglu, I. S. Yahia, *Microelectronics Reliability* 52, 1355–1361, (2012).
- [153] N. Tugluoglu, F. Çalışkan, Ö. F. Yüksel, *Synthetic Metals* 199, 270–275, (2015).
- [154] N. Tugluoglu, Ö.F. Yüksel, S. Karadeniz, H. Şafak, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 16, 786, (2013).
- [155] N. Tugluoglu, *Nucl. Instrum. Methods B* 254, 118, (2007).
- [156] S. Zeyrek, E. Acaroglu, S,Altındal, S. Birdogan , M. M. Bülbül, *Current Applied Physics* 13, 1225-1230, (2013).
- [157] M. M. Bülbül, S. Zeyrek, *Microelectron. Eng.* 83, 2522-2526, (2006).
- [158] F. Yakuphanoglu, *Journal of Alloys and Compounds* 507 184–189, (2010).
- [159] E. Gur, S. Tuzemen, B. Kılıc, C. Cos, Kun, *J. Phys: Condens. Matter* 19, 196-206, (2007).
- [160] R. F. Schmitsdorf, T. U. Kampen, W. Monch, *J. Vac. Sci. Technol. B* 15 (4), 1221, (1997).
- [161] W. P. Leroy, K. Opsomer, S. Forment, R. L. Van Meirhaeghe, *Solid State Electron.* 49, 878, (2005).
- [162] R. Sahingöz, H. Kanbur, M. Voigt, C. Soykan, *Synth. Met.* 158, 727-731, (2008).

- [163] A. Tataroglu, H. Tuncer, Ahmed A. Al-Ghamdi, A. Dere, B. Arif, S. Yol, N. Ozdemir, Farid El-Tantawy, F. Yakuphanoglu, *Synthetic Metals* 206, 15–23, (2015).

***PRODUCTION
SCIENTIFIQUE***

EFFECT OF ILLUMINATION ON THE BEHAVIOR OF AL/MgPc/N-GaAs/AL ORGANIC SCHOTTKY DIODE FOR PHOTOVOLTAIC APPLICATIONS

I. Missoum^a, M. Benhaliliba^b, A. Chaker^b, Y. S. Ocak^c, C.E. Benouis^b

^a Energy Physics Laboratory, Department of Physics, Faculty of Exact Sciences, Constantine 1 University Ain El bey Road, Constantine, 25000, Algeria.

^b Material Technology Dept. Physics Faculty, USTO-MB University, BP1505 Oran, Algeria.

^c Dicle University, Education Faculty, Science Department, 21280 Diyarbakir, Turkey.

Corresponding Author E-mail: missoum.pv.syst@gmail.com

ABSTRACT

In this research, the device based on magnesium phthalocyanine (MgPc) was fabricated and its electronic parameters are extracted. The Al/MgPc/n-GaAs/Al organic Schottky diode was spin coated onto n type GaAs substrate. The Ag and Al front and back contacts are respectively fabricated by thermal evaporation process in vacuum at pressure of 10^{-6} Torr. Here, we investigate the electronic parameters obtained from the current-voltage (I-V) characteristics achieved at room temperature under dark and light conditions within the -1V, +1V bias voltage range. The obtained values, such as ideality factor (n), barrier height (Φ_b) series resistance (R_s), are approximately similar which approve the consistency of Cheung's and Norde methods. The MgPc Schottky diode exhibits high short current circuit (I_{sc}) of 0.35 A, open circuit voltage (V_{oc}) of 2.33×10^{-5} V and photosensitivity of 16.20 under 150 mW source light. Here we show that the MgPc Schottky diode present a photovoltaic behavior through the analysis of the electrical parameters as results the MgPc organic Schottky diode is suitable candidate for photovoltaic applications.

Keywords: MgPc; Organic Schottky diode; Spin-coating; Electrical parameters; Photosensitivity; Photovoltaic behavior.

References

- [01] M. Benhaliliba, Y.S. Ocak, C.E. Benouis, Journal of Nano- and Electronic Physics Vol. 6 No 4, 04009(3pp) (2014).
- [02] M. Benhaliliba, Y.S. Ocak, H. Mokhtari, C.E. Benouis, "Synthesis and Properties of Au/PVP/p Si/Al Heterojunction Diode", 978-1-4799-6503-8/14/\$31.00 ©2014 IEEE, 2014.
- [03] A.A.M. Farag, W.A. Farooq, F. Yakuphanoglu, Microelectron. Eng. **88**, 2894 (2011).
- [04] Shi Yunfen, Zhou Yang, Xu Ying, Energ. Procedia **17**, 1550 (2012).
- [05] Ö. Tüzün Özmen, E. Yağhoğlu, Mater. Sci. Semiconductor Proc. **26**, 448 (2014).

Effect of organic layer on the electronic parameters of Al/MPc/n-Si/Al Schottky diodes **I. Missoum^{1*}, M. Benhaliliba², A. Chaker¹, Y. S. Ocak³ and C.E. Benouis²**

1. Energy Physics Laboratory, Department of Physics, Faculty of Exact Sciences, Université des Frères Mentouri, Aïn El bey Road, Constantine, 25000, Algeria.

2. Material Technology Dept. Physics Faculty, USTO-MB University, BP1505 Oran, Algeria.

3. Dicle University, Education Faculty, Science Department, 21280 Diyarbakir, Turkey

* missoum.pv.syst@gmail.com

Abstract

In this research, the metal phthalocyanine (M-Pc where M=Al, Zn) diodes are spin coated onto n- type silicon substrate. The Al/M-Pc contacts are fabricated by thermal evaporation process in vacuum at pressure of 10^{-6} Torr. Here, we investigate the electronic parameters obtained from the current-voltage (I-V) characteristics achieved at room temperature under dark conditions within the -1V, +1V bias voltage range. The obtained values, such as ideality factor (n), barrier height (ϕ_b) series resistance (R_S), are approximately similar which approve the consistency of Cheung's and Norde methods. The (here you should mention what is AlPc-cl: you can say AlPc chloride) AlPc-cl/ n-Si contacts exhibit high rectification ratio (RR) in order of 1.48×10^7 in contrast ZnPc/n-Si contacts show a ideality factor of 3.86 closer to ideal Schottky diode behavior compared to 6.92 of AlPc-cl/ n-Si.

Keywords: Metal Phthalocyanine; Schottky diode; Spin-coating; Electrical parameters; Current-voltage measurement.

Introduction:

Recently, the organic semiconductors materials are investigated by many scientists due to their different applications. For example metal-phthalocyanine semiconductors are used as Schottky diodes for optoelectronics [1], solar cells, liquid crystals, photovoltaic cell, gas sensors and optical data storage [2]. For the fabrication of organic Schottky diodes with such appropriate characteristics. Metal-phthalocyanine (M-Pc) where M= Zn,Cu, Al, Mg and Ni has been used as layers in the device fabrication [3-6]. Organic Schottky diodes are fabricated by using several processes which are mostly spin-coating and thermal evaporation. In this study the ZnPc and AlPc-cl materials are deposited by spin-coating technique on n-Si substrates as well as the Al electrodes are formed by thermal evaporation technique in vacuum. The current-voltage (I-V) characteristics of the fabricated ZnPc and AlPc-chloride Schottky diodes are measured and the electrical parameters such as ideality factor (n), barrier height (ϕ_b), series resistance (R_S) and rectification ratio (RR) are extracted and calculated for the purpose of understanding the behavior of M-Pc Schottky diodes with different organic layers.

Experimental details

The Al/AlPc-cl/n-Si/Al, Al/ZnPc/n-Si/Al devices are fabricated by spin coating system at 2000 rpm for 1 min and dried at 115 °C for 3 min; the process was repeated 2 times to get suitable films. The Al contacts back and front are formed by thermal evaporation process in vacuum at pressure of 10^{-6} T. The metallic (Au) contacts have a diameter of 1.5 mm. The current-voltage measurement of Al/M-Pc/n-Si/Al Schottky diodes was performed from -3 to +3 V bias voltages by using Keithely 2400 sourcemeter under dark conditions.

Results and discussion:

The extraction of Schottky diode electrical parameters is necessary to explore the behavior of organic Schottky diode for that reason we plot I-V characteristics measurement. Figure 1 show the I-V semilog plot of Al/M-Pc/n-Si/Al organic diodes varies within (- 3, + 3 v) under dark conditions.

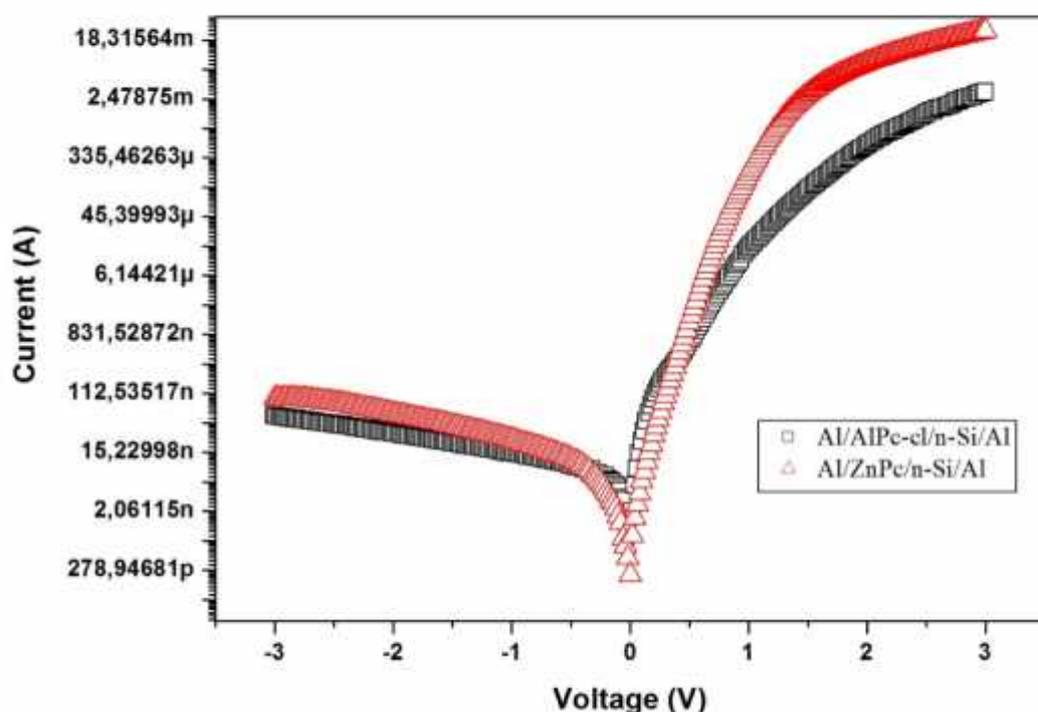


Fig. 1 The current-voltage characteristics plotting (semilog scale) of Al/M-Pc/n-Si/Al Schottky diodes, where MPC=AlPc-Cl, ZnPc in dark conditions.

Here, the I-V characteristics were investigated by means of the thermionic emission (TE) theory given as follow [7]:

$$I = I_0 \exp\left[\frac{q(V - IR_s)}{nkT}\right] \quad (1)$$

The parameters I , V and I_0 are the current, voltage and saturation current of Schottky diode respectively; the saturation current is given by [8]:

$$I_0 = AA^*T^2 \exp\left(-\frac{q}{kT} W_b\right) \quad (2)$$

A is the effective diode area, A^* is Richardson constant which equal $110 \text{ A/k}^2\text{cm}^2$ [9] for the n-Si, T is absolute temperature in Kelvin, q is the electron charge, n is ideality factor and W_b represents the barrier height that can calculate by using the following equation :

$$W_b = \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{AA^*T^2}{I_0}\right) \quad (3)$$

The I - V calculation of Schottky diode based on the TE theory shows that the plot of current versus voltage gives linear curve and the value of I_0 can extract it from the y-axis intercept of this curve and injected in equation 3 to calculate W_b . The n represent the ideality factor which is greater than the unity and shown the deviation of the I - V characteristics of the Schottky diode from the ideal to non-ideal behavior which can calculate by using the following equation [9]:

$$n = \frac{q}{kT} \frac{dV}{d(\ln I)} \quad (4)$$

The constant K , T , q are Boltzmann constant, absolute temperature (300 K) and the electron charge respectively. The parameter n is equal 1 in the ideal case. To explore the deviation from the ideal case we used the equation 4 to determine the ideality factor of our Al/M-Pc/n-Si/Al fabricated Schottky diode from the slope of the linear part of the bias forward of $\ln I$ - V . The ideality factor n is very important parameter that decides the amount of contribution of tunneling on the recombination process and the change of performance of the device [10]. In order to calculate the series resistance, barrier height and ideality factor, we are used the functions of the method developed by Cheung and Cheung [11]:

$$\frac{dV}{d(\ln I)} = IR_s + n \left(\frac{kT}{q} \right) \quad (5)$$

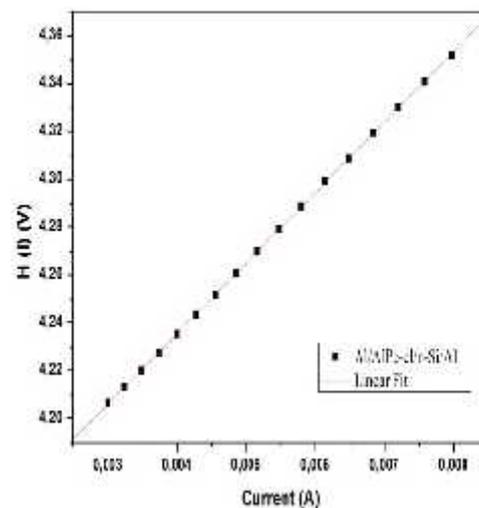
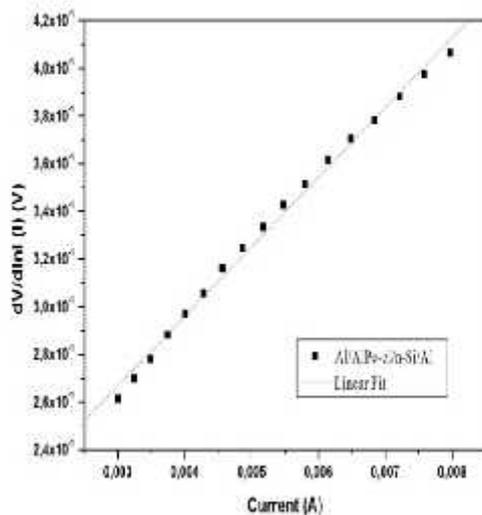
$$H(I) = V - \left(\frac{nkT}{q} \right) \ln \left(\frac{I}{AA^*T^2} \right) \quad (6)$$

and H(I) is given as follows:

$$H(I) = IR_s + nW_b \quad (????)$$

The equation 5 of $dV/d\ln I$ vs current is represented in figure 3. By using a linear fit of these curves we can calculate from $(nkT/q) + IR_s$ the values of series resistance and ideality factor. The R_s takes the values of 29.20 and 64.67 and the n of 6.92 and 3.86 respectively for AlPc-cl and ZnPc organic Schottky diodes.

From the equation 6 of $H(I)$ vs current which is represented in 4a and b we calculate the barrier height and series resistance by using linear fit as $IR_s + nW_b$. The W_b takes the values of 0.59 and 0.78 eV and the R_s of 28.24 and 65.34 respectively for AlPc-cl and ZnPc organic Schottky diodes.



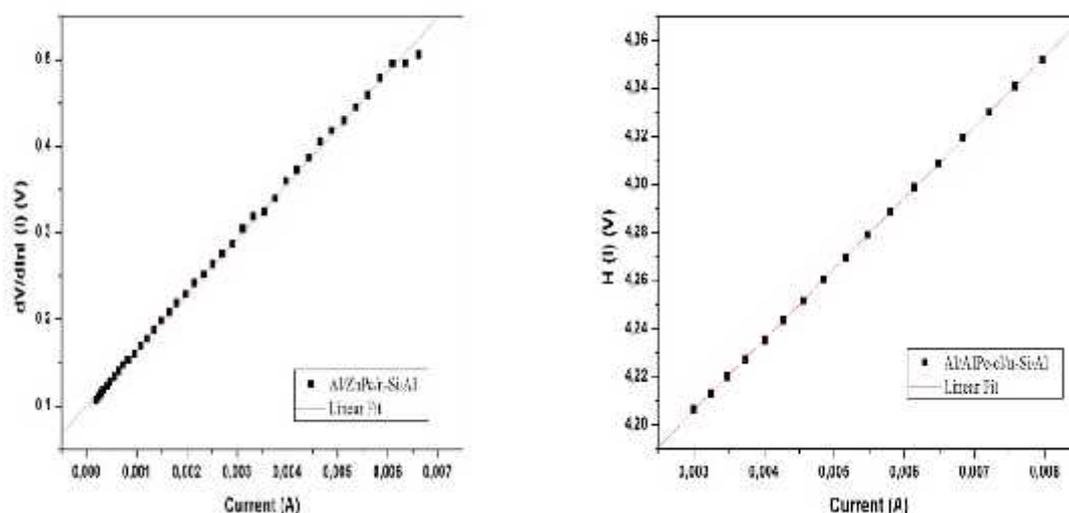


Fig. 2 The plotting of $dV/d\ln I$ and $H(I)$ as function of current of Al/M-Pc/n-Si/Al Schottky diodes, where M-Pc=AlPc-Cu, ZnPc in dark conditions.

In order to compare and to emphasize the accuracy of the calculated values by Cheung method, we used the functions developed by Norde as follows [12];

$$F(V) = \frac{V}{x} - \frac{kT}{q} \left(\frac{I(V)}{AA^*T^2} \right) \quad (8)$$

Where x is the first integer number greater than ideality factor of Al/M-Pc/n-Si/Al; I and V are taken from the I - V characteristics in forward bias region. The barrier height of Schottky diode is defined as:

$$\phi_b = F(V_0) + \frac{V_0}{x} - \frac{kT}{q} \quad (9)$$

Where $F(V_0)$ is the minimum value taken from the plot of $F(V)$ vs V curve as depicted in figure 4 and V_0 is the corresponding value of voltage.

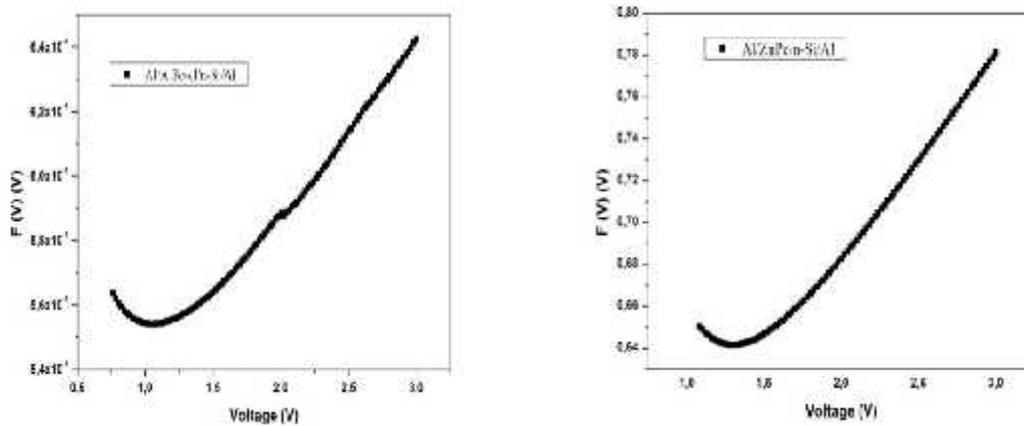


Fig. 2 $F(V)$ vs. Voltage and $H(I)$ vs. current of Al/M-Pc/n- Si/Al Schottky diodes, where M-Pc=AlPc-Cl, ZnPc under dark conditions.

Besides, from the Norde method we calculated R_s using the following equation:

$$R_s = \frac{kT(x - n)}{qI_{min}} \tag{10}$$

In this case, the I_{min} value is the minimum value of current corresponding to the value of V_0 . The calculated values of R_s and W_b from Norde method were determined. The R_s takes the values of 28.24 and 65.34 and the W_b of 0.64 and 0.77 eV respectively for AlPc-cl and ZnPc organic Schottky diodes. Indeed, from the table 1 the values of series resistance and barrier height calculated from Cheung method compared with Norde methods are approximately similar to each other which prove the accuracy.

A rectifying behavior is then observed and rectifying ratio (RR) is calculated from ratio of current calculated at 3 V to that at -3 V, $R = I(3\text{ V}) / I(-3)$ [3], as mentioned in table 1.

Table1: The electrical parameters of M-Pc organic diodes in dark conditions calculated with different methods.

Schottky diode structure	dV/dlnI		Cheung's method		Norde method		Rectification Ratio
	n	R_s ()	R_s ()	W_b (eV)	R_s ()	W_b (eV)	RR
Al/AlPc-cl/n-Si/Al	6.92	29.20	29.48	0.59	28.24	0.62	1.48×10^7
Al/ZnPc/n-Si/Al	3.86	64.11	64.67	0.78	65.34	0.77	4.45×10^5

From the table 1, our fabricated Al/AlPc-cl/n-Si/Al organic diode showed an excellent RR of 1.48×10^7 compared to Al/ZnPc/n-Si/Al which is 4.45×10^5 .

Conclusion:

The Al/AlPc-cl/n-Si/Al and Al/ZnPc/n-Si/Al organic diodes were fabricated by spin-coating and thermal evaporation techniques. The I-V characteristics were measured and used in the calculation of the electrical parameters by Cheung and Norde methods. The Al/ZnPc/n-Si/Al is closer to the ideal Schottky diode behavior with n of 3.86. In contrast the Al/AlPc-cl/n-Si/Al revealed high RR value of 1.48×10^7 which is proved that this structure is suitable candidate to be used as a good rectifier.

Acknowledgment

This work is a part of CNEPRU project N° D01920120039 supported by Oran University of Sciences and Technology www.univ-usto.dz and www.mesrs.dz. The first authors are grateful for the assistance of The Head of DUBTAM-Renewable Energy Research Laboratory <http://www.dicle.edu.tr/dubtam> and the virtual library of SNDL <https://www.sndl.cerist.dz>.

References

- [1] Honeybonme C L and Ewen R J, J. Phys. Chem. Solids, 44-831, (1983).
- [2] E.Orti, J.chem.Phys, 92-1228, (1990).
- [3] M. Benhaliliba, Y.S. Ocak and C.E. Benouis, J.Nano and Elect Phys, 6-4, 04009, 3pp, (2014).
- [4] E. Ozerden, et al., Materials Science in Semiconductor Processing, <http://dx.doi.org/10.1016/j.mssp.2014.06.006i>, (2014).
- [5] Sawanta S. Malia, Hyungjin Kim, Jin Hyeok Kim, Pramod S. Patila, Chang Kook Hong, *Ceramics In*, 40,643, (2014).
- [6] Mutabar Shah, M.H. Sayyad, Kh.S. Karimov, M. Maroof Tahir, *Physica B*, 405, 1188, (2010).
- [7] Rhoderick, E. H. and R. Williams, Metal-semiconductor contacts, (1988).
- [8] Sze, S. and K. Ng Kwok, Physics of semiconductor devices 3rd Edition, Wiley Online Library, (2007).
- [9] Akkılıç, K., Y. Ocak, et al, Current Applied Physics, 337-341, (2010).
- [10] Dalapati, P., et al, Cryogenics, 65, 10-15. (2015).
- [11] Cheung, S. and N. Cheung, Applied Physics Letters, 49(2), 85-87. (1986).
- [12] Norde, H, Journal of applied physics, 50(7), 5052-5053, (1979).



A novel device behavior of Ag/MgPc/n-GaAs/Au-Ge organic based Schottky diode



I. Missoum^a, M. Benhaliliba^{b,*}, A. Chaker^a, Y.S. Ocak^c, C.E. Benouis^b

^aEnergy Physics Laboratory, Physics Department, Constantine1 University, Route d'Ain El Bey, 25000 Constantine, Algeria

^bMaterial Technology Department Physics Faculty, USTO-MB University, BP1505 Oran, Algeria

^cDicle University, Education Faculty, Science Department, 21280 Diyarbakir, Turkey

ARTICLE INFO

Article history:

Received 21 March 2015

Received in revised form 25 May 2015

Accepted 27 May 2015

Available online 12 June 2015

Keywords:

Magnesium phthalocyanine

Schottky diode

Spin-coating

Thermal evaporation

n-GaAs substrate

Current–voltage measurement

ABSTRACT

The fabricated Ag/MgPc/n-GaAs/Au-Ge Schottky diode is investigated by using the electrical parameters obtained from the current–voltage (I – V) characteristics measurement at room temperature under dark and light conditions. The Cheung and Norde methods with the I – V characteristics are used to calculate and extract the Schottky diode parameters under dark and light (100 mW/cm^2) comprising ideality factor n , barrier height (Φ_b), series resistance (R_s) short circuit current density (J_{sc}) and open circuit voltage (V_{oc}) are respectively found to be 3.64, 0.53 eV, 32.67 Ω , 1.129 mA/cm^2 and 0.35 V. It is seen that the value of R_s and J_{sc} are low compared to the literature work which is ascribed to the configuration of Schottky diode structure such as substrate, front and back contacts. Here, we review the contribution to the understanding of magnesium phthalocyanine (MgPc) based Schottky diode for the organic microelectronics applications.

©2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

In the recent years researchers are looking at how to use materials instead of inorganic materials which are toxic and will wear out soon compared to organic materials; metal phthalocyanine (MPC's) are promising material because they have successfully applied in many applications [1] such as optical, electronic devices and electrochromic [2].

Metal phthalocyanines as small molecule organic semiconductor have been interested electrical and optical properties [3,4]. It has found that MPC exhibited high thermal and chemical stability [4,5]. Organic semiconductor can be used as active components in electronic devices and these materials have potential advantages due to easily processable in low cost and large area device characterization [2]. In particular, magnesium phthalocyanine (MgPc) is regarded as a promising material, it shows a relatively high photoconductivity compared to other phthalocyanine compounds [6]. In addition, MgPc has a large value of photo-absorption coefficient of $2 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ [6].

Recently, the researchers are interested to investigate in the fabrication techniques of Schottky diode using MPC organic materials. Schottky diodes are the bases of large diodes and

number of compound semiconductor electronic devices, such as microwave diodes, field-effect transistors and solar cells [7,8]. The advantages of these diodes over p–n junction diodes are their fast response, low threshold voltage and simple fabrication technology [9,10]. Up to our knowledge, few of papers reported magnesium phthalocyanine Schottky devices.

The main idea of this investigation is to study the electrical and photoelectrical behavior of Ag/MgPc/n-GaAs/Au-Ge Schottky diode. For this aim Ag/MgPc/n-GaAs/Au-Ge is fabricated by spin coating of MgPc on n-GaAs and evaporating Ag on organic film. Electrical properties of the device are analyzed using its current–voltage (I – V) data in dark and under a solar simulator with AM1.5 filter.

2. Experimental details

In order to fabricate the Ag/MgPc/n-GaAs/Au-Ge Schottky diode we use the following process; n-type GaAs (inorganic semiconductor) substrate with (100) crystal orientation and donor impurities $N_D = 2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ is rinsed in $5\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ solution for 60 s to eliminate surface damage layer and organic contamination and then in $\text{H}_2\text{O} + \text{HCl}$ solution. The substrate n-GaAs is then rinsed in dionized water and dried by nitrogen (N_2). An Au–Ge(88:12) pellet (with $1/8''$ diameter \times $1/8''$ length) bought from Kurt Lesker is evaporated on n-GaAs at 3×10^{-6} Torr and annealed at 450°C in N_2 atmosphere for 3 min to make good ohmic

* Corresponding author. Tel.: +213 772211491.

E-mail address: mhenhaliliba@gmail.com (M. Benhaliliba).

contact [11,12]. After formation of ohmic contact, 0.02 g of MgPc supplied by Sigma–Aldrich is dissolved in 25 ml of chloroform and obtained about 1.5 mM MgPc solution. The solution is then stirred for 60 min. The MgPc solution is poured on the n-GaAs substrate and the film is produced by spin-coating process using a spin coating system (spincoat G3P-8) at 2000 rpm for 1 min and dried at 115 °C for 3 min. To obtain a suitable film, spinning processes performed twice. The Ag metal is evaporated on n-GaAs substrate as front contact through a shadow mask. For evaporation process, two pieces of Ag pellets (with 1/8" diameter × 1/8" length) bought from Kurt Lesker company are used. All evaporation are carried out using the NVB3-300 NANOVAK[®] vacuum thermal evaporation system. The distance between the tungsten boat and n-GaAs substrate is about 10 cm for all evaporation processes. The diameters of Ag contacts are about 1.5 mm. The cross sectional of Ag/MgPc/n-GaAs/Au-Ge Schottky diode obtained after fabrication process is depicted in Fig. 1.

The current–voltage (*I*–*V*) measurement of Ag/MgPc/n-GaAs/Au-Ge Schottky diode is performed from –1.0 to +1.0 V bias voltage using Keithely 2400 sourcemeter in dark and under a solar simulator with AM1.5 filter for various illuminations (40–100 mW/cm²).

3. Results and discussion

3.1. Extraction of Schottky diode parameters under dark conditions

The behavior of Schottky diode depend strongly on the current–voltage (*I*–*V*) characteristics, for that reason we are studied the Ag/MgPc/n-GaAs/Au-Ge Schottky diode through the semi-logarithmic *I*–*V* plot in dark condition as shown in Fig. 2.

The experimental *I*–*V* characteristic is analyzed by using the thermionic emission (TE) theory given by [7];

$$I = I_0 \exp \left[\frac{q(V - IR_s)}{nkT} \right] \quad (1)$$

I and *V* are the measured current and voltage of Schottky diode and *I*₀ is the saturation current and given by [13];

$$I_0 = AA^* T^2 \exp \left(-\frac{q\Phi_b}{kT} \right) \quad (2)$$

A is the effective diode area, *A*^{*} is Richardson constant which equal 8.27 A/K²cm² for the n-type GaAs, *T* is temperature in Kelvin, *q* is the electron charge, *n* is ideality factor, Φ_b is the zero-bias Schottky barrier height. The Φ_b is given by the following equation;

$$\Phi_b = \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{AA^* T^2}{I_0} \right) \quad (3)$$

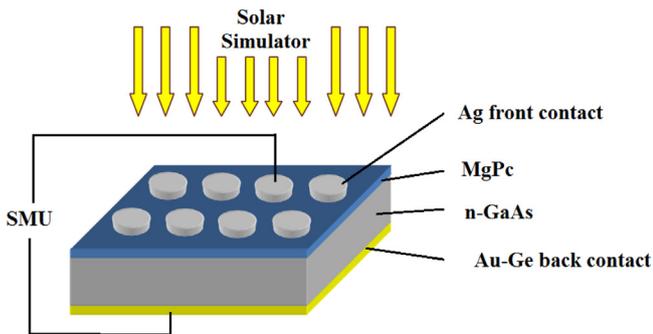


Fig. 1. The cross sectional of Ag/MgPc/n-GaAs/Au-Ge Schottky diode.

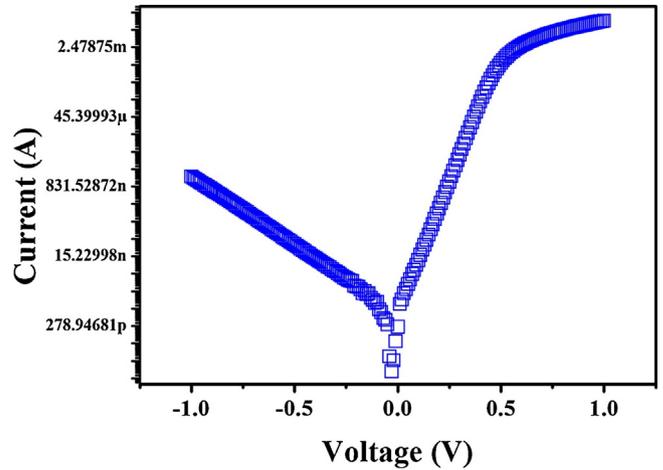


Fig. 2. Current–voltage (*I*–*V*) characteristics of Ag/MgPc/n-GaAs/Au-Ge Schottky diode in dark at room temperature.

The equation of *I*–*V* for Schottky diode based on the TE theory shows that the plot of current vs voltage is linear, we can extract the value of *I*₀ from the y-axis intercept and we are introduced this value in the Eq. (3) to calculate Φ_b. The *n* represent the ideality factor which is greater than the unity and shown the deviation between the experimental *I*–*V* characteristics of the Schottky diode and ideal TE theory where *n* = 1, and we can calculated by using the following equation [14];

$$n = \frac{q}{kT} \frac{dV}{d(\ln I)} \quad (4)$$

where *k* is Boltzmann constant, *T* is the absolute temperature (300 K) and *q* is the electron charge. The parameter *n* is equal to unity in the ideal diode case but for our as-fabricated device it is greater than 1 due to interface density and series resistance. Using the Eq. (4), we determine the ideality factor of Ag/MgPc/n-GaAs/Au-Ge Schottky diode from the slope of the linear part of the bias forward *I*–*V*. The ideality factor *n* is very important parameter that decide the amount of contribution of tunneling on the recombination process and the change of performance of the device [15], besides high values of ideality factor can be attributed to the presence of the interfacial layer, a wide distribution of the low-Schottky barrier height (SBH) patches (or barrier inhomogeneities), series resistance and therefore, to the bias voltage dependence of SBH [7]. In order to study the effect of series resistance, ideality factor and barrier height, we use the functions which are developed by Cheung and Cheung [16] defined as;

$$\frac{dV}{d(\ln I)} = IR_s + n \left(\frac{kT}{q} \right) \quad (5)$$

$$H(I) = V - \left(\frac{nkT}{q} \right) \ln \left(\frac{I}{AA^* T^2} \right) \quad (6)$$

and *H*(*I*) is given as follows;

$$H(I) = IR_s + n\Phi_b \quad (7)$$

The Fig. 3(a and b) present *dV/dln I* vs *I* and *H*(*I*) vs *I* plots of Ag/MgPc/n-GaAs/Au-Ge Schottky diode under dark at room temperature. From Eq. (5) the straight line in Fig. 3a gives us the value of *nkT/q* and *R*_s from the y-axis and the slope of the *dV/dln I*, respectively. Moreover, Fig. 3b presents the plots of the *dV/dln I* vs *I* and *H*(*I*) vs *I* gives a straight line obtained from Eq. (7), this

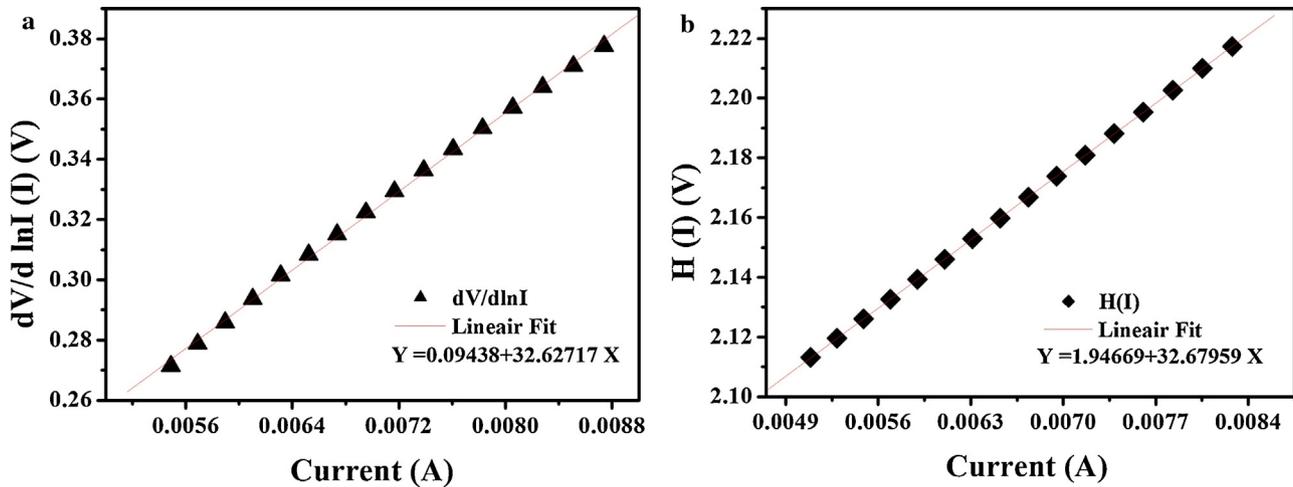


Fig. 3. (a) $dV/d \ln I$ – I plot Ag/MgPc/n-GaAs/Au-Ge Schottky diode in dark at room temperature, solid red line displays the linear fit and its equation as seen in inset of figure. (b) $H(I)$ – I plot Ag/MgPc/n-GaAs/Au-Ge Schottky diode in dark at room temperature, solid red line displays the linear fit and its equation is written inset of figure.

straight line of Fig. 3b gives us second determination of R_S and $n\Phi_b$ from the slope and y-axis of the $H(I)$ vs I respectively, by using the values of Eq. (5) in Eqs. (6) and (7).

The calculated values of R_S and n from Eq. (5) of $dV/d \ln I$ vs I plot in Fig. 3a above are found to be 32.62Ω and 3.64 respectively. The extracted values of R_S and Φ_b from the $H(I)$ vs I curve in Fig. 3b above are found as 32.67Ω , 0.53 eV respectively. The consistency of Cheung's method appears clearly from the good agreement of R_S (32.62 and 32.67Ω) of $dV/d \ln I$ vs I , $H(I)$ vs I plots respectively.

Furthermore the second method proposed by Norde for the determination of R_S and Φ_b values; the modified function of this method is defined as [17],

$$F(V) = \frac{V}{\gamma} - \frac{kT}{q} \left(\frac{I(V)}{AA^*T^2} \right) \quad (8)$$

where γ is the first integer number greater than n of Ag/MgPc/n-GaAs/Au-Ge, I and V are obtained from the forward bias of I – V characteristics. The barrier height of Schottky diode is given by;

$$\Phi_b = F(V_0) + \frac{V_0}{\gamma} - \frac{kT}{q} \quad (9)$$

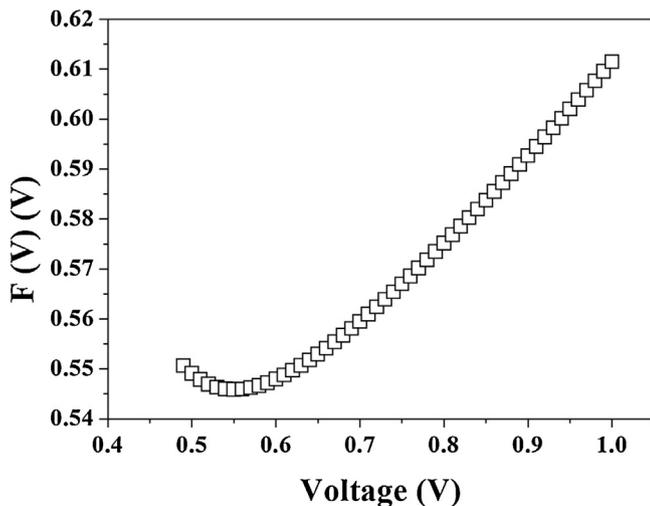


Fig. 4. The Norde function vs bias voltage of Ag/MgPc/n-GaAs/Au-Ge Schottky diode in dark at room temperature.

where $F(V_0)$ is the minimum value taken from the plot of $F(V)$ vs V as shown in Fig. 4 and V_0 is the corresponding voltage.

Moreover, from the Norde method we calculated R_S using the following equation [18];

$$R_S = \frac{kT(\gamma - n)}{qI_{\min}} \quad (10)$$

where I_{\min} is the minimum value of current corresponding to the value of V_0 . The calculated values of R_S and Φ_b from $F(V)$ vs V are found to be 5.01Ω and 0.65 eV, respectively. So, the values of series resistance and barrier height calculated from Cheung and Norde methods are different of each other. The series resistance obtained from Cheung method is higher than the obtained from the Norde method, while the barrier height obtained from Norde method is higher than the one of Cheung method. These differences in the barrier height values obtained from both methods for the device may be attributed to the extraction from different regions of the forward-bias current–voltage [19,20]. For more explanation; Cheung's functions are only applied for the non-linear region of the forward bias I – V curve and Norde functions are applied for the whole forward region of I – V curve of the diode [21].

The comparison between the calculated values of the electrical parameters such as ideality factor, barrier height of Ag/MgPc/n-GaAs/Au-Ge fabricated Schottky diode and the previous works are listed in Table 1. The presented result in Table 1 indicates that the obtained value of ideality factor which is 3.64 is greater than the values reported for Ag/MgPc/p-Si [22] and Ag/PMI/n-GaAs [23], as a result the discrepancy of the ideality factor from the unity is large which proves the high ideality factor suggests that the transport properties of the device could not be well defined by thermionic emission only; higher ideality factor could be due to presence of secondary mechanism at the interface [24] such as the recombination generation, image force effect and tunneling [7].

From Table 1 we observed that the barrier height exhibited by Ag/MgPc/n-GaAs/Au-Ge Schottky diode has a lower value compared to Al/MgPc/Au [25], Ag/MgPc/p-Si [22] and Ag/PMI/n-GaAs [23]. The lowering of Schottky diode barrier height is also due to a small contact as this parameter; the area of the diode is the major design parameter since most of the other parameters such as work function of the metal and the semiconductor are determined by the fabrication process and interface proprieties [26].

From Table 1 the series resistance value of our fabricated Ag/MgPc/n-GaAs/Au-Ge Schottky diode is very low compared with Ag/MgPc/p-Si [22]. The Ag/MgPc/n-GaAs/Au-Ge Schottky diode

Table 1

Electrical parameters of Ag/MgPc/n-GaAs/Au-Ge compound compared with different organic Schottky diode under dark.

Schottky diode structure	<i>n</i>	Φ_b (eV)	R_s (Ω)	Reference
Ag/MgPc/n-GaAs/Au-Ge	3.64	0.53	32.67	Present study
Ag/MgPc/p-Si	2.2	0.98	2.58×10^5	[20]
Au/p-MgPc/n-Si/In	–	–	2×10^3	[6]
Al/MgPc/Au	–	1.09	–	[23]
Ag/PMI/n-GaAs	1.72	0.834	3.861×10^3	[21]

Table 2

Photoelectrical parameters of Ag/MgPc/n-GaAs/Au-Ge diode compared with different organic Schottky diode under light.

Structure	Condition	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	Reference
Ag/MgPc/n-GaAs/Au-Ge	100 mW/cm ²	1.129	0.35	Present study
Au/p-MgPc/n-Si/Al	50 mW/cm ²	3.76	0.35	[6]
Ag/p-CuPc/n-GaAs/Ag	Laser beam illumination ($\lambda = 650$ nm)	0.076	0.20	[25]

exhibited very low series resistance due to the contributions of back contact Au–Ge, higher electron mobility of n-GaAs substrate, good conductivity of MgPc and also cleaning procedure can minimize the series resistance [27].

3.2. Determination of photoelectrical properties of the device

The values of short circuit current density (J_{sc}) and open circuit voltage (V_{oc}) of our Schottky diode compound under light compared with other Schottky diode structures that have some similar characteristics such as substrate n-GaAs, organic layer MgPc are gathered in Table 2.

It appears clearly from Table 2 that the value of J_{sc} of our Ag/MgPc/n-GaAs/Au-Ge Schottky diode is the average compared with Au/p-MgPc/n-Si/In [6] and Ag/p-CuPc/n-GaAs/Ag [28]; as regard the obtained value of V_{oc} is the same compared with Au/p-MgPc/n-Si/In [6] and close to Ag/p-CuPc/n-GaAs/Ag structure [28]. The Ag/MgPc/n-GaAs/Au-Ge Schottky diode exhibited low J_{sc} due to low absorption of the expose surface [29] caused by the presence of interface states between front contact, MgPc layer and n-GaAs substrate respectively [30,31].

4. Conclusion

The behavior of the Ag/MgPc/n-GaAs/Au-Ge fabricated Schottky diode is studied by means of using calculated and extracted values of the electrical and photoelectrical parameters in dark and under light from the I – V measurements at room temperature. The relevant results in this study is the low R_s of 32.67 Ω resulting from the use of back contact Au–Ge, the higher electron mobility of n-GaAs substrate, and the good conductivity of MgPc; On the other hand the low J_{sc} of 1.129 mA/cm² is due to the low absorption of the expose surface of Ag/MgPc/n-GaAs/Au-Ge compound which is caused by the weak connection of the Ag front contact and n-GaAs substrate with MgPc layer. The presented study gives us more understanding of the magnesium phthalocyanine Schottky diode for the use in such organic microelectronics applications.

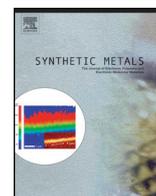
Acknowledgements

This work is a part of CNEPRU project N^{er} D01920120039 supported by Oran University of Sciences and Technology and MESRS www.mesrs.dz. It is also included in the PNR projects under contract number 8/U311/R77 and 8/U311/R81,

supported by “agence thématique de recherche en science et technologie” (ATRST), <http://www.atrst.dz>, and national administration of scientific research (NASR) <http://www.dgrsdz.dz>. The first authors are grateful for the assistance of virtual library of SNDL <https://www.sndl.cerist.dz>. We would like to thank the assistance of DUBTAM center head, Dicle University–Diyarbakir Turkey.

References

- [1] M.M. El-Nahass, A.A. Atta, H.E.A. El-Sayed, E.F.M. El-Zaidia, *Appl. Surf. Sci.* 254 (2008) 2458.
- [2] F. Yakuphanoglu, M. Kandaz, B.F. Senkal, *Thin Solid Films* 516 (2008) 8793–8796.
- [3] F.H. Moser, A.L. Thomas, *Phthalocyanine Compounds*, Reinhold Publishing, New York, 1963.
- [4] K.Y. Law, *Chem. Rev.* 93 (1993) 449–486.
- [5] R. Taguchi, T. Kobayashi, J. Muta, *J. Mater. Sci. Lett.* 13 (1994) 1320.
- [6] S. Riad, *Thin Solid Films* 370 (2000) 253–257.
- [7] E.H. Rhoderick, R.H. Williams, *Metal-Semiconductor Contacts*, second ed., Clarendon, Oxford, 1988.
- [8] R.L. Van Meirhaeghe, W.H. Laflere, F. Cardon, *J. Appl. Phys.* 76 (1994) 403–406.
- [9] B. Cho, T.W. Kim, S. Song, Y. Ji, M. Jo, H. Hwang, G.Y. Jung, T. Lee, *Adv. Mater.* 22 (2010) 1228–1232.
- [10] S. Aydogan, M. Saglam, A. Turut, *Polymer* 46 (2005) 10982–10988.
- [11] T. Kilicoglu, A. Tombak, Y.S. Ocak, M. Aydemir, *Microelectron. Eng.* 129 (2014) 91–95.
- [12] S. Asubay, M.F. Genisel, Y.S. Ocak, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 28 (2014) 94–97.
- [13] K.K. Ng, S.M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, third ed., John Wiley & Sons, New Jersey, 2007.
- [14] Ö. Güllü, S. Asubay, S. Aydogan, A. Türüt, *Physica E* 42 (2010) 1411.
- [15] P. Dalapati, N.B. Manik, A.N. Basu, *Cryogenics* 65 (2015) 10–15.
- [16] S.K. Cheung, N.W. Cheung, *Appl. Phys. Lett.* 49 (1986) 85.
- [17] H. Norde, *J. Appl. Phys.* 50 (1979) 5052.
- [18] S. Aydogan, K. Cinar, H. Asil, C. Coskun, A. Turut, *J. Alloys Compd.* 476 (2009) 913–918.
- [19] S. Karatas, S. Altındal, M. Cakar, *Physica B* 357 (2005) 386.
- [20] Ş. Karataş, *Microelectron. Eng.* 87 (2010) 1935–1940.
- [21] S. Karatas, F. Yakuphanoglu, *Mater. Chem. Phys.* 138 (2013) 72–77.
- [22] M. Canlica, M. Coşkun, A. Altındal, T. Nyokong, *J. Porphyrins Phthalocyanines* 16 (2012) 855–860.
- [23] N. Şimşir, H. Şafak, Ö.F. Yüksel, M. Kuş, *Curr. Appl. Phys.* 12 (2012) 1510.
- [24] Ş. Aydoğan, Ü. Incekara, A.R. Deniz, A. Türüt, *Microelectron. Eng.* 87 (2010) 2525.
- [25] K.R. Rajesh, C.S. Menon, *Semicond. Sci. Technol.* 20 (2005) 464.
- [26] A.M. Hashim, F. Mustafa, S.F.A. Rahman, A.R.A. Rahman, *Sensors* 11 (2011) 8127–8142.
- [27] N. Kwietniewski, M. Sochacki, J. Szmidi, M. Guziejewicz, E. Kaminska, A. Piotrowska, *Appl. Surf. Sci.* 254 (2008) 8106–8110.
- [28] S. Kh. Karimov, M.M. Ahmed, S.A. Moiz, M.I. Fedorov, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 87 (2005) 61.
- [29] C. Ulbrich, D.C. Jordan, S.R. Kurtz, A. Gerber, U. Rau, *Sol. Energy* 113 (2015) 88–100.
- [30] X. Peng, X. Guo, B. Zhang, X. Li, X. Zhao, X. Dong, *Infrared Phys. Technol.* 52 (2009) 152–157.
- [31] S. Rajaputra, S. Vallurupalli, V.P. Singh, *J. Mater. Sci.* 18 (2007) 1147.



Microelectronic properties of organic Schottky diodes based on MgPc for solar cell applications



I. Missoum^a, Y.S. Ocak^b, M. Benhaliliba^{c,*}, C.E. Benouis^c, A. Chaker^a

^a Energy Physics Laboratory, Department of Physics, Faculty of Exact Sciences, University of Brothers Mentouri Constantine, Ain El bey Road, Constantine 25000, Algeria

^b Material Technology Dept. Physics Faculty, USTO-MB University, BP1505 Oran, Algeria

^c Dicle University, Education Faculty, Science Department, 21280 Diyarbakir, Turkey

ARTICLE INFO

Article history:

Received 23 June 2015

Received in revised form 6 November 2015

Accepted 6 January 2016

Available online xxx

Keywords:

Magnesium phthalocyanine

Schottky diode

Spin-coating

Effect of conductivity type of substrate

Thermal evaporation

Current-voltage measurement

ABSTRACT

The magnesium phthalocyanine (MgPc) based Schottky diodes are fabricated using four inorganic semiconductors (*n*-GaAs, *n*-Si, *p*-InP, *p*-Si) by the spin-coating process at 2000 rpm for 1 min. Their microelectronic and photoelectrical parameters are investigated from the current-voltage *I*-*V* characteristics measurements at room temperature in dark and under light. The *I*-*V* plots, Cheung and Norde methods are used to extract the MgPc based Schottky diodes parameters in dark, including ideality factor (*n*), barrier height (Φ_b), series resistance (R_s) and the obtained values are compared. The MgPc/*n*-Si showed excellent *n* of 1.1 which is very closer to ideal Schottky diode behavior, high Φ_b of 0.98 eV and low series resistance of 237.77 Ω in contrast MgPc/*p*-Si showed non-ideal Schottky diode behavior with *n* of 2.42 and high series resistance of $1.92 \times 10^3 \Omega$. The MgPc/*p*-InP exhibited photovoltaic behavior with excellent J_{SC} of 3.11×10^3 mA/cm² and a photosensitivity of 30.46. The *I*-*V* forward bias in log scale have been investigated to survey the dominated conduction mechanism. This study reviews the crucial effect of (*p* and *n*) type conductivity substrates on the electrical parameters of organic MgPc Schottky diodes for the use in such organic photovoltaic applications.

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Nowadays, metal phthalocyanine (MPC's) organic materials take large interest in the development of microelectronic technology; particularly for their efficient use in various optoelectronic and electrochromic device [1,2]. Due to their electrical and optical properties, the small size molecule organic MPC semiconductors are subject of interest [3,4]. It is reported that MPC demonstrated a high thermal and chemical stability [4,5]. For their appropriate characteristics the organic semiconductor used as active components in electronic devices mainly for their easy process in low cost and large area device characterization [2]. Specifically, magnesium phthalocyanine (MgPc) is good candidate because it shows a high photoconductivity and large value of photo-absorption coefficient of 2×10^5 cm⁻¹ [6].

In the last decades, many works focused on the investigation and development of fabrication methods and the characterization of Schottky diode devices by using MPC's organic materials.

Schottky diodes are the bases of large diodes and number of compound semiconductor electronic devices, such as microwave diodes, field-effect transistors and solar cells [7,8]. The fast response, low threshold voltage and simple fabrication technology are among of the best advantages of such diodes [9,10]. Up to our knowledge, rare works reported on the magnesium phthalocyanine Schottky device characteristics and no reports on the effect of material substrate and conductivity type of substrate on the electronic properties of organic MPC devices are prior mentioned.

In the current paper, we investigate the electrical and photoelectrical behavior of MgPc Schottky diodes deposited on different substrate materials (*n*-GaAs, *n*-Si, *p*-InP and *p*-Si). For this aim, MgPc diodes are fabricated by spin coating on *n*-GaAs, *n*-Si, *p*-InP, *p*-Si substrates separately with back side of Au-Ge, Au, Au-Zn and Al respectively. These back contacts such as Ag for MgPc/*n*-GaAs/Au-Ge, MgPc/*n*-Si/Au and MgPc/*p*-InP/Au-Zn and Au for MgPc/*p*-Si/Al are respectively evaporated on organic films as displayed on Fig. 1. The electrical properties of the device are analyzed using its current-voltage (*I*-*V*) data in dark and light using a solar simulator with AM1.5 filter. Furthermore, the effect of material and conductivity type of substrate is evidenced, emphasized and discussed.

* Corresponding author.

E-mail address: mhenhaliliba@gmail.com (M. Benhaliliba).

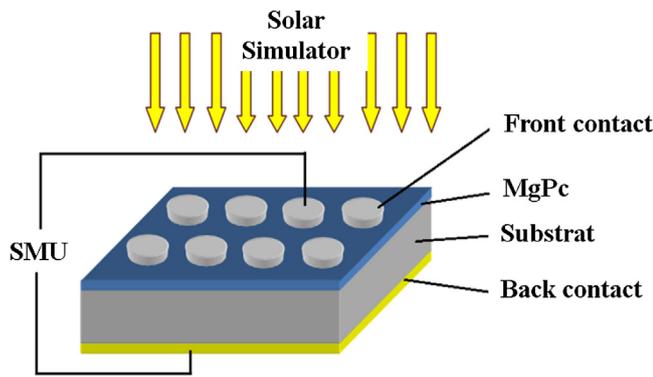


Fig. 1. The cross sectional of MgPc Schottky diode.

2. Experimental details

In order to fabricate the MgPc Schottky diodes, we use the following process: four types of substrates are selected for comparative study, *p*-Si and *n*-Si substrate with (100) crystal orientation, 1–10 ohm.cm of resistivity and 380 μm , 280 μm of thickness respectively, *p*-InP substrate with (100) crystal orientation, 1.36×10^{-1} – 1.63×10^{-1} ohm.cm of resistivity and 350 μm of thickness and *n*-GaAs substrate with (111) crystal orientation, 1.7×10^{-3} – 2.37×10^{-3} ohm.cm of resistivity and 350 μm of thickness. Firstly, we rinse the substrates in $5\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ solution for 60 s to eliminate surface damage layer and organic contamination and then in $\text{H}_2\text{O} + \text{HCl}$ solution. The substrates are then rinsed in dionized water and finally dried by nitrogen (N_2). For each sample 0.02 g of MgPc supplied by Sigma–Aldrich are dissolved in 25 ml of chloroform; the blue solutions are poured on each substrate and the films are produced by spin-coating process utilizing a spin coating system (spin coat G3P-8) at 2000 rpm for 1 min and dried at 115°C for 3 min. In the aim to obtain a suitable film the process is repeated 2 times for each sample. The front and back contact Al/Au-Zn, Au/Al, Ag/Au-Ge and Ag/Au are respectively formed on MgPc/*n*-Si, MgPc/*p*-Si, MgPc/*n*-GaAs and MgPc/*p*-InP. The front contacts are made by evaporating the used metals in these samples as dots on MgPc thin film through shadow mask, after that the back contacts metals are formed on the entire surface of each sample. All evaporations are carried out using the NVB3-300 NANOVAK[®] vacuum thermal evaporation system at pressure of 3×10^{-6} Torr. The current-voltage I-V measurement MgPc Schottky diode is performed from -1.0 to $+1.0$ V bias voltages in dark and under light source of 100 mW by using Keithley 2400 sourcemeter.

3. Results and discussion

3.1. Extraction of schottky diode parameters under dark conditions

The study of the current-voltage I-V characteristics gives the significant information about Schottky diode behavior; here Fig. 2 shows the semi-logarithmic reverse and forward bias of the experimental I-V of the MgPc Schottky diodes in dark.

The experimental I-V characteristic is analyzed by using the thermionic emission (TE) theory given by [7]:

$$I = I_0 \exp\left[\frac{q(V - IR_s)}{nkT}\right] \quad (1)$$

I and V are the measured current and voltage of Schottky diode; I_0 is the saturation current given by [11]:

$$I_0 = AA^* T^2 \exp\left(-\frac{q\Phi_b}{kT}\right) \quad (2)$$

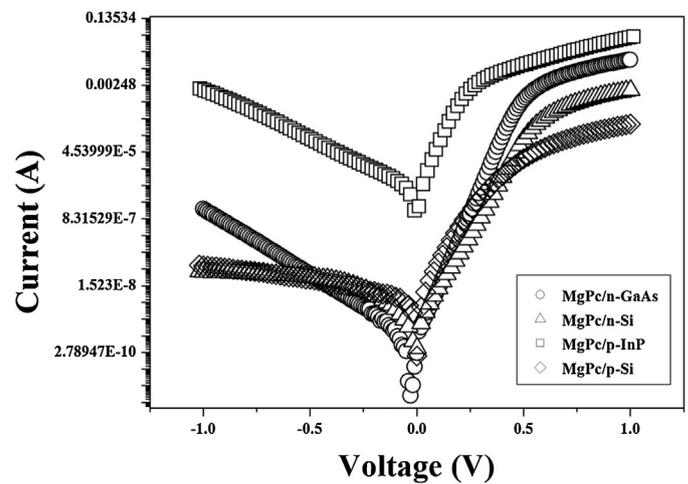


Fig. 2. Current-voltage (semilog scale) characteristic plots of MgPc/*n*-GaAs, MgPc/*n*-Si, MgPc/*p*-InP and MgPc/*p*-Si organic Schottky diode at room temperature.

A is the effective diode area, A^* is the Richardson constant which equal: 110 [12], 32 [13], 8.16 [14] and $60 \text{ A/cm}^2 \text{ K}^2$ [15] for *n*-Si, *p*-Si, *n*-GaAs and *p*-InP respectively, T is the temperature in Kelvin, q is the electron charge, n is ideality factor, Φ_b is the zero-bias Schottky barrier height which can calculate by using the following equation:

$$\Phi_b = \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{AA^* T^2}{I_0}\right) \quad (3)$$

The equation of I-V for Schottky diode based on the TE theory shows that the plot of current versus voltage is linear; from this plot we extract the value of I_0 from the y-axis intercept and we introduce it in the Eq. (3) to calculate Φ_b . The n represent the ideality factor which is greater than the unity and shown the deviation between the experimental I-V characteristics of the Schottky diode and the ideal TE theory where $n = 1$; this n can be calculated by using the following equation [16]:

$$n = \frac{q}{kT} \frac{dV}{d(\ln I)} \quad (4)$$

where k is Boltzmann constant, T is the absolute temperature (300 K) and q is the electron charge. The parameter n is equal to unity in the ideal diode case but for our devices it is greater than 1 due to interface density and series resistance. By using the Eq. (4), we determine the ideality factor of MgPc Schottky diodes from the slope of the linear part of the bias forward $\ln I$ -V. The ideality factor n is very important parameter that decide the amount of contribution of tunneling on the recombination process and the change of performance of the device [17], and also high values of n can be attributed to the presence of the interfacial this layer, a wide distribution of the low-Schottky barrier height (SBH) patches (or barrier inhomogeneities), series resistance and therefore, to the bias voltage dependence of SBH [7].

Table 1

The electrical parameters of MgPc organic diodes under dark calculated with different methods.

Schottky diode structure	dV/dlnI		Cheung's method		Norde method	
	n	R_s (Ω)	R_s (Ω)	Φ_b (eV)	R_s (Ω)	Φ_b (eV)
Ag/MgPc/ <i>n</i> -GaAs/Au-Ge	3.29	32.89	34.01	0.54	28.66	0.54
Ag/MgPc/ <i>p</i> -InP/Au-Zn	8.87	3.36	3.36	0.47	3.73	0.49
Ag/MgPc/ <i>n</i> -Si/Au	1.10	237.77	237.77	0.98	252.46	0.78
Au/MgPc/ <i>p</i> -Si/Al	2.42	1920.29	1922.29	0.73	1936.19	0.76

As listed in Table 1, Ag/MgPc/n-GaAs/Au-Ge, Ag/MgPc/p-InP/Au-Zn, Ag/MgPc/n-Si/Au and Au/MgPc/p-Si/Al Schottky diode exhibit an ideality factor of 3.29, 8.87, 1.10 and 2.42 respectively. In our previous work n was of 3.64 and 1.85 for Ag/MgPc/n-GaAs/Au-Ge and Al/MgPc/p-Si devices respectively [18,19]. Consequently, we conclude that substrate material has a strong effect on ideality factor. In order to study the effect of series resistance, ideality factor and barrier height, we use the functions which are developed by Cheung and Cheung [20] defined as:

$$\frac{dV}{d(\ln I)} = IR_S + n \left(\frac{kT}{q} \right) \quad (5)$$

$$H(I) = V - \left(\frac{nkT}{q} \right) \ln \left(\frac{I}{AA^*T^2} \right) \quad (6)$$

and $H(I)$ is given as follows:

$$H(I) = IR_S + n\phi_b \quad (7)$$

Figs. 3, 4, 5, 6 present $dV/d\ln I$ versus I and $H(I)$ versus I plots of Ag/MgPc/n-GaAs/Au-Ge, Ag/MgPc/p-InP/Au-Zn, Ag/MgPc/n-Si/Au, and Au/MgPc/p-Si/Al Schottky diodes respectively under dark at room temperature from Eq. (5). The straight line of the plot $dV/d\ln I$ versus I gives us the value of nkT/q and R_S from the y-axis and the slope of the $dV/d\ln I$, respectively. Moreover, the figure of the plot of the $dV/d\ln I$ vs I and $H(I)$ vs I gives a straight line obtained from Eq. (7), this straight line give us second determination of R_S and $n\phi_b$ from the slope and y-axis of the $H(I)$ vs I respectively, by using the values of Eqs. (5)–(7).

From the plots of $dV/d\ln I$ versus I and $H(I)$ versus I , we calculated the values of n , ϕ_b and R_S .

Furthermore the second method proposed by Norde for the determination of R_S and ϕ_b values; the modified function of this method is defined as [21],

$$F(V) = \frac{V}{\gamma} - \frac{kT}{q} \left(\frac{I(V)}{AA^*T^2} \right) \quad (8)$$

Where γ is the first integer number greater than n of MgPc Schottky diodes, I and V are obtained from the forward bias of I - V characteristics. The barrier height of Schottky diode is given by:

$$\Phi_b = F(V_0) + \frac{V_0}{\gamma} - \frac{kT}{q} \quad (9)$$

where $F(V_0)$ is the minimum value taken from the plot of $F(V)$ vs. V as shown in Fig. 4 and V_0 is the corresponding voltage.

Moreover, from the Norde method we calculated R_S using the following equation [22]:

$$R_S = \frac{kT(\gamma - n)}{qI_{\min}} \quad (10)$$

where I_{\min} is the minimum value of current corresponding to the value of V_0 . By Using the extracted values of $F(V_0)$, V_0 and I_{\min} from $F(V)$ vs. V , we calculated R_S and ϕ_b . Table 1 below presents the obtained values of the n , ϕ_b and R_S from both Cheung's and Norde methods.

From Table 1, the $dV/d\ln I$ vs. I plots give us the values of n and R_S of diodes. The parameter n takes the values of 3.29, 8.87, 1.10, 2.42, and R_S of 32.89, 3.36, 237.77 and 1920.29 Ω for MgPc/n-GaAs, MgPc/p-InP, MgPc/n-Si and MgPc/p-Si Schottky diodes respectively. From the $H(I)$ versus I curves, the extracted values of ϕ_b and R_S are determined as tabulated in Table 1. The barrier height ϕ_b takes the values of 0.54, 0.47, 0.98 and 0.73 eV and R_S of 34.01, 3.36, 237.77 and 1922.29 Ω for MgPc/n-GaAs, MgPc/p-InP, MgPc/n-Si and MgPc/p-Si structures respectively. The consistency of Cheung's method appear clearly from the good agreement of R_S values of

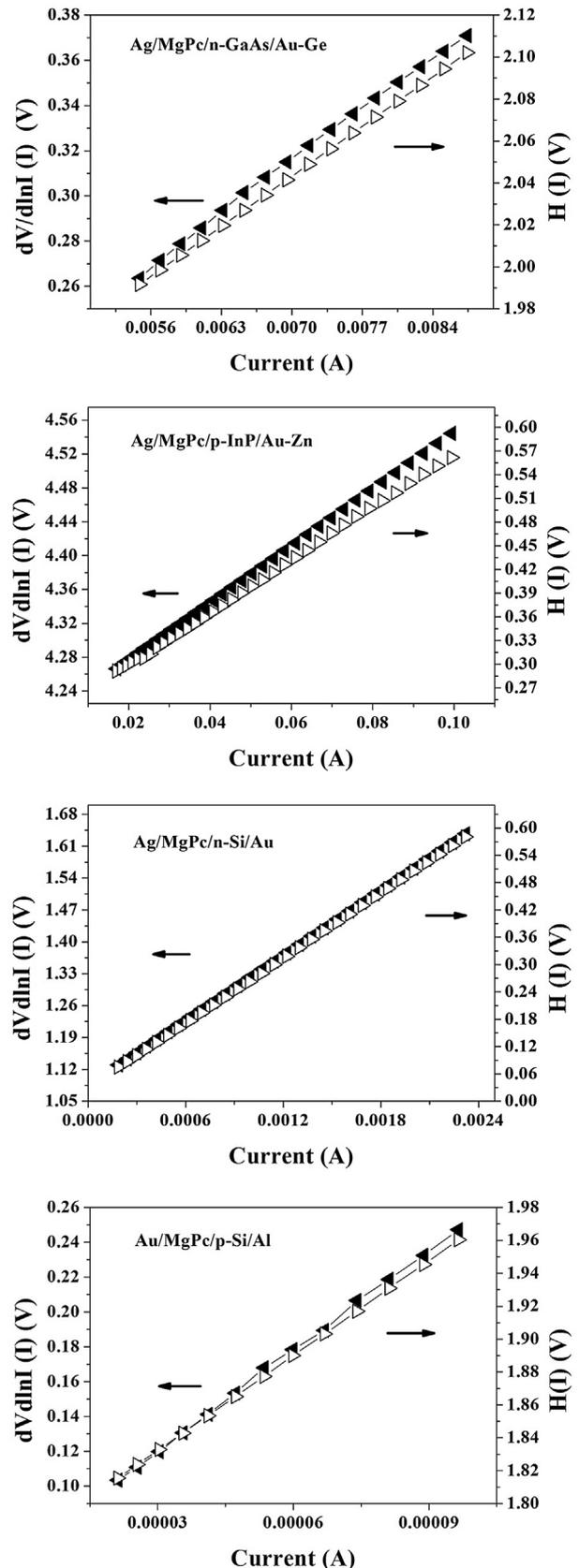


Fig. 3. The $dV/d\ln I$ variation (left) and H function (right) vs. current obtained by plotting the forward bias I - V characteristics of MgPc Schottky diodes, onto various material substrates, at room temperature.

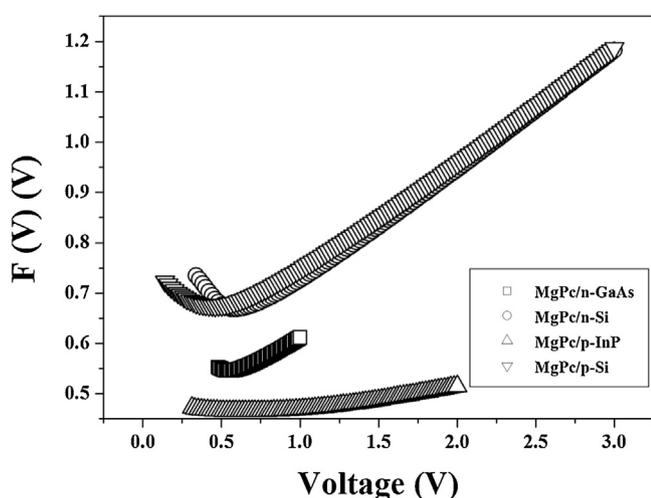


Fig. 4. Norde Function versus voltage obtained by plotting the forward bias I–V characteristics of MgPc Schottky diodes at room temperature for several substrate materials.

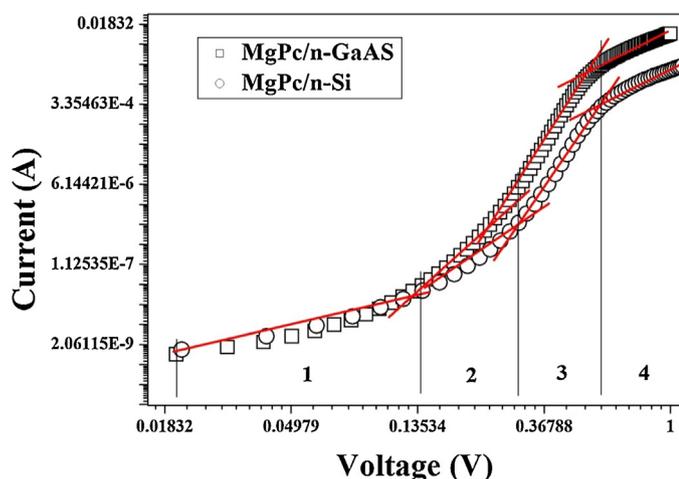


Fig. 5. $\ln I$ vs. $\ln V$ obtained by plotting the forward bias I–V characteristics of MgPc/n-type substrates Schottky diodes at room temperature. Red solid lines define the different linear portions of I–V curve and four regions are then indicated. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

$dV/d\ln I$ vs. I and $H(I)$ vs. I plots respectively of each sample of MgPc diode.

Norde function offers a second method to determine R_s and Φ_b values. By using this method R_s takes the values of 28.66, 3.73, 252.46 and 1936.19 Ω for MgPc/n-GaAs, MgPc/p-InP, MgPc/n-Si and MgPc/p-Si samples respectively. The obtained values of Φ_b are 0.54, 0.49, 0.78 and 0.76 eV as listed in Table 1. So, the values of series resistance and barrier height calculated from Cheung and Norde methods are different of each other. These changes, in the barrier height values found from two cited methods for the diode, are attributed to the extraction from distinct regions of the forward current-voltage [23,24]. In addition, this difference between the values found by Cheung and Norde calculation methods may be because that while Cheung's functions are only applied for the non-linear region of the forward bias I–V curve and Norde functions are applied for the whole forward region of I–V curve of the diode [25]. The presented results in Table 1 indicate that the obtained values of ideality factor of the deposited MgPc on *p*-type substrates (*p*-Si, *p*-InP) are greater than the deposited on *n*-type substrates (*n*-Si, *n*-GaAs) respectively. While the MgPc/n-Si

substrate is more closer to the ideal Schottky diode unity, in the other hand the large deviation of MgPc/*p*-Substrates Schottky diodes from the ideal behavior maybe it due to the high series resistance of 1920.29 Ω in MgPc/*p*-Si Schottky diode compared to 237.77 Ω of MgPc/*n*-Si; in the case of MgPc/*p*-InP the large deviation of ideality factor due to the *p*-type of InP substrate which is not suitable to make a good rectifier Schottky diode behavior because of the *p*-type nature of MPC materials [26,27]. Φ_b is the significant parameter in the determination of the behavior of Schottky diode, we can see from Table 1 that there is a strong relationship between barrier height and ideality factor; hence the barrier height increases with the decrease of ideality factor when Φ_b takes 0.47, 0.54, 0.73 and 0.98 eV when n takes 8.87, 3.29, 2.42 and 1.10 respectively for MgPc/*p*-InP, MgPc/*n*-GaAs, MgPc/*p*-Si and MgPc/*n*-Si Schottky diodes; the *n*-type Schottky barrier height (SBH), manifests itself as a potential energy barrier that leads to rectifying behavior between the metal and the *n*-type semiconductor, i.e., the flow of electrons from the semiconductor to the metal is easier than conduction in the opposite direction. If the semiconductor in contact with the metal is *p*-type doped, the energy difference between the Fermi level and the maximum valence band is now the energy barrier, i.e., the *p*-type SBH that controls the transport of holes across this metal semiconductor interface [28]. These results confirm that *p* and *n*-type of substrate have different influence on Φ_b values.

3.2. Determination of photoelectrical properties of the device

In this part, we compare the values of short circuit current density (J_{sc}) and open circuit voltage (V_{oc}) of our MgPc Schottky diodes under 100 mW/cm² of light source for two different substrates *n*-GaAs and *p*-InP to survey the response of the photoelectrical parameters. Short circuit current density and open circuit voltage are extracted from the I–V characteristics also the photosensitivity is then calculated and the both are gathered in Table 2.

The short circuit current density are of 1.23 and 3.11 $\times 10^3$ mA/cm², the V_{oc} values are found to be 0.33 and 0.09 V. It appears clearly from Table 2 that a photosensitivity of 30.46 of Ag/MgPc/*p*-InP/Au-Zn is better than that of Ag/MgPc/*n*-GaAs/Au-Ge device (14.96) in term of photoresponse and absorption which is attributed to the very high value of J_{sc} of Ag/MgPc/*p*-InP/Au compared to low J_{sc} generated in Ag/MgPc/*n*-GaAs/Au-Ge. In addition to the significant photosensitivity and high value of J_{sc} reached in Ag/MgPc/*p*-InP/Au-Zn is the result of low series resistance and low barrier height that control the flow of current from metal to semiconductor [29]. The MgPc deposited on *p*-InP is shows good photoelectrical parameters it's would be good candidate for organic photodiode applications.

3.3. Transport mechanism in MgPc diodes

In the previous section (3.1), we have obtained high values of ideality factor of MgPc/*n* and *p*-substrates diodes; probably that's caused by the existence of interfacial layers or surface states and also indicates that the transport mechanism is no longer dominated by thermionic emission [5]. To understand which mechanisms dominate the transport charge in MgPc diodes we plot the forward bias $\log I$ vs $\log V$ and that's shows a power law behavior of the current $I \propto V^{m+1}$ with different exponents ($m+1$) where ($m+1$) varies with the injection level and is also related to the distribution of trapping centers [30,31]; after that we distinct the linear regions and fit to calculate the ($m+1$) slopes. For MgPc deposited on *n*-type substrates (*n*-Si, *n*-GaAs) as shown in Fig. 5, our organic MgPc diodes pursue four regimes: ohmic, space-charge-limited current (SCLC), trap filling limit (TFL) and trap-free SCLC regimes [32–34].

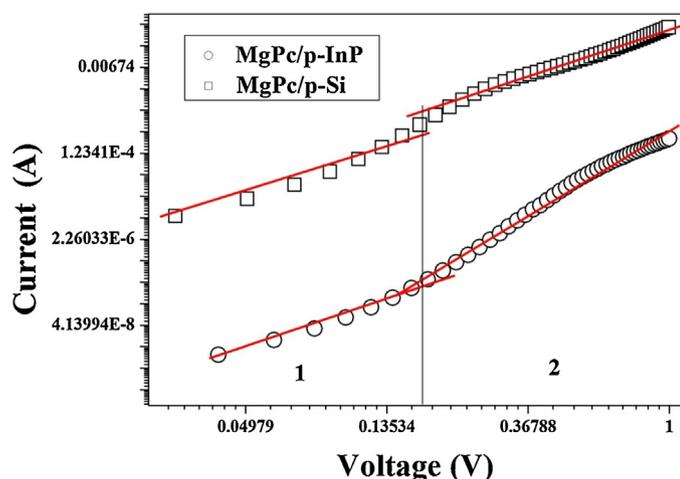


Fig. 6. $\ln I$ vs. $\ln V$ obtained by plotting the forward bias I – V characteristics of MgPc/ p -type substrates Schottky diodes at room temperature. Red solid lines define the different linear portions of I – V curve and two regions are then displayed. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

Table 2

The photoelectrical parameters of MgPc organic diodes under 100 mW light source.

Schottky diode structure	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	Photosensitivity (I_{light}/I_{dark})
Ag/MgPc/n-GaAs/Au-Ge	1.23	0.33	14.98
Ag/MgPc/p-InP/Au-Zn	3.11×10^3	0.09	30.46

In the low voltages range, the region 1 ($0.02 < \log V < 0.12$) gives a slope of 0.78 and 1.31 respectively for MgPc/n-GaAs and MgPc/n-Si an ohmic mechanism is governed where current increases softly with voltage because of the injected effective carrier density may be lower than the background thermal carrier density [35], and related to the distribution of trapping centers [36]. In intermediate voltages range, ($0.13 < \log V < 0.30$) which is the region 2, the dominant mechanism in the device is SCLC. Here, the calculated slopes are of 3.76 and 3.98 respectively for MgPc/n-GaAs and MgPc/n-Si devices. Besides, the voltages become more important than the previous regime (region 1) and the density of injected free charge is much larger than the thermal-generated free charge carrier density [37]. Which leads to increase the current. The region 3 of high voltages ($0.30 < \log V < 0.58$) demonstrates the exponential increase of current and gives slopes of 9.81 and 9.30 respectively for MgPc/n-GaAs and MgPc/n-Si. In this case the trap filling limit is the dominated mechanism where the deep traps are filled by the injected electrons as well as until all the existing trap sites are fully occupied; being analog to the exponential trap distribution case of SCLC, similar behavior was reported prior [38,39]. Obviously, in high voltages ($0.58 < \log V < 1.00$) gap the slopes of region 4 decrease sharply and take the values of 2.84 and 3.14 respectively for MgPc/n-GaAs and MgPc/n-Si and such MgPc diodes turn to a trap-filled state and current conduction can be described by the trap-free Mott-Gurney law [38–40]. Other side, the same analysis is carried out for MgPc/p-InP and MgPc/p-Si as displayed in Fig. 6; in the low voltages ($0.02 < \log V < 0.13$) the region 1 gives the slopes of 2.17 and 1.66 respectively for MgPc/p-InP and MgPc/p-Si. The slope of MgPc/p-InP is greater than 2 indicates that SCLC is the dominated mechanism resulting by the good connectivity between Ag contact and MgPc layer which leads to a good injecting properties by against the slope of MgPc/p-Si is greater than unity and lies between 1 and 2 which impose the

Schottky or Poole-Frenkel conduction mechanism [41]. In intermediate and high voltages ($0.14 < \log V < 1.00$) the slopes of region 2 tend to be 2.37 and 3.92 respectively for MgPc/p-InP and MgPc/p-Si, here we observe that the slope of MgPc/p-InP varied little and SCLC still the dominated mechanism and that's may be due to the large distribution of deep trapping levels; on the other hand, we note that the slope of MgPc/p-Si increased drastically, indicating the SCLC mechanism controlled by an exponential trap distribution [42]. As result we can say that there is a significant difference between the MgPc/n-Substrates and MgPc/p-Substrates Schottky diodes for the first one we distinct four conduction mechanisms whereas two conduction mechanisms are detected in the second one; this difference is maybe due to the high barrier height existing in MgPc/n-Substrates compared to the low barrier height in MgPc/p-Substrates.

4. Conclusion

The experimental I – V measurements are used to study the behavior of the fabricated MgPc Schottky diodes. The electrical and photoelectrical parameters are calculated and extracted in dark and under light from I – V measurement at room temperature. Here, we review the strong dependence of the type of substrates (n and p) on the electrical parameters of organic MgPc diodes. It is found that MgPc/n-Si diode showed excellent n of 1.1 very closer to ideal Schottky diode behavior and high Φ_b of 0.98 eV. On the other hand the MgPc/p-InP showed the photovoltaic behavior with photosensitivity of 30.46 and high J_{sc} of 3.11×10^3 mA/cm². Moreover the MgPc/n-substrates showed four conduction mechanisms in contrast in MgPc/p-substrates, we distinguish only two conduction mechanisms; the addition conduction mechanism in MgPc/n-substrates (Trap-filling limit followed by Trap-free SCLC) is the result of high Φ_b . This study could highlight the understanding of organic MgPc Schottky diodes on (p and n) types' substrates Schottky diode compound for the use in such organic photovoltaic applications.

Acknowledgements

This work is a part of CNEPRU project N^{er} B00L02UN310220130011 supported by Oran University of Sciences and Technology and MESRS www.msrs.dz. It is also included in the PNR projects under contract number 8/U311/R77 and 8/U311/R81, supported by "agencethématique de recherche en science et technologie" (ATRST) <http://www.atrst.dz>, and national administration of scientific research (NASR) <http://www.dgrsd.dz>. The authors are grateful for the assistance of virtual library of SNDL <https://www.sndl.cerist.dz>. Prof. Dr. Benhaliliba M. would like to acknowledge the efforts and the help of the Head of DUBTAM center Prof. Dr. Hamdi TEMEL, dean of pharmacology faculty Dicle University Turkey.

References

- [1] M.M. El-Nahass, A.A. Atta, H.E.A. El-Sayed, E.F.M. El-Zaidia, *Appl. Surf. Sci.* 254 (2008) 2548.
- [2] F. Yakuphanoglu, M. Kandaz, B.F. Senkal, *Thin Solid Films* 516 (2008) 8793.
- [3] F.H. Moser, A.L. Thomas, *Phthalocyanine Compounds*, Chapman&Hall, Reinhold New York, London, 1963.
- [4] K.Y. Law, *Chem. Rev.* 93 (1) (1993) 449.
- [5] R. Taguchi, T. Cobayashi, J. Muta, *J. Mater. Sci. Lett.* 13 (1994) 1320.
- [6] S. Riad, *Thin Solid Films* 370 (2000) 253.
- [7] E.H. Rhoderick, R.H. Williams, *Metal-Semiconductor Contacts*, second ed., Clarendon Press, Oxford, 1988.
- [8] R.L. Van Meirhaeghe, W.H. Lafle're, F. Cardon, *J. Appl. Phys.* 76 (1994) 403.
- [9] B. Cho, T.W. Kim, S. Song, Y. Ji, M. Jo, H. Hwang, G.Y. Jung, T. Lee, *Adv. Mater.* 22 (2010) 1228.
- [10] Ş. Aydoğan, M. Sağlam, A. Türüt, *Polymer* 46 (2005) 10982–10988.

- [11] K.K. Ng, S.M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, third ed., John Wiley & Sons, New Jersey, 2007.
- [12] K. Akkılıç, Y.S. Ocak, T. Kılıçoğlu, S. İlhan, H. Temel, *Curr. Appl. Phys.* 10 (2010) 337.
- [13] A.A.M. Farag, H.S. Soliman, A.A. Atta, *Synth. Met.* 161 (2012) 2759.
- [14] H. Doğan, N. Yıldırım, A. Türüt, *Microelectron. Eng.* 85 (2008) 655.
- [15] M.E. Aydın, F. Yakuphanoglu, *Microelectron. Reliab.* 52 (2012) 1350.
- [16] Ö. Güllü, S. Asubay, Ş. Aydoğan, A. Türüt, *Physica E* 42 (2010) 1411.
- [17] P. Dalapati, N.B. Manik, A.N. Basu, *Cryogenics* 65 (2015) 10–15.
- [18] I. Missoum, M. Benhaliliba, A. Chaker, Y.S. Ocak, C.E. Benouis, *Synthetic Metals* 207 (2015) 42–45.
- [19] M. Benhaliliba, Y.S. Ocak, C.E. Benouis, *J. Nano-Electron. Phys.* 6 (4) (2014) 04009 (3pp).
- [20] S.K. Cheung, N.W. Cheung, *Appl. Phys. Lett.* 49 (1986) 85.
- [21] H. Norde, *J. Appl. Phys.* 50 (1979) 5052.
- [22] Ş. Aydoğan, K. Çınar, H. Asıl, C. Coşkun, A. Türüt, *J. Alloys Compd.* 476 (2009) 913.
- [23] Ş. Karataş, Ş. Altındal, M. Çakar, *Physica B* 357 (2005) 386.
- [24] Ş. Karataş, *Microelectron. Eng.* 87 (2010) 1935–1940.
- [25] Ş. Karataş, F. Yakuphanoglu, *Mater. Chem. Phys.* 138 (2013) 72–77.
- [26] I.Yu. Denisyuk, N.V. Kamanina, *Opt. Spectrosc.* 96 (2004) 235–239.
- [27] A.V. Ziminov, S.M. Ramsh, E.I. Terukov, I.N. Trapeznikova, V.V. Shamanin, T.A. Yurre, *Semiconductors* 40 (2006) 1131–1136.
- [28] R.T. Tung, *Appl. Phys. Rev.* 1 (2014) 011304.
- [29] Y.F. Hu, J. Zhou, P.H. Yeh, Z. Li, T.Y. Wei, Z.L. Wang, *Adv. Mater.* 22 (2010) 3327.
- [30] Ö. Güllü, Ş. Aydoğan, A. Türüt, *Microelectron. Eng.* 85 (2008) 1647.
- [31] M. Soylu, B. Abay, *Physica E* 43 (2010) 534–538.
- [32] Ş. Aydoğan, Ö. Güllü, A. Türüt, *Phys. Scr.* 79 (2009) 035802.
- [33] M. Pope, C.E. Swenberg, *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers*, Oxford University Press, New York, 1999.
- [34] J. Lee, S.S. Kim, K. Kim, J.H. Kim, S. Im, *Appl. Phys. Lett.* 84 (2004) 1701.
- [35] Ş. Aydoğan, Ü. İncekara, A.R. Deniz, A. Türüt, *Microelectron. Eng.* 87 (2010) 2525.
- [36] T. Ben Jomaa, L. Beji, A. Ltaief, A. Bouazizi, *Mater. Sci. Eng. C* 26 (2006) 530.
- [37] Ö. Güllü, Ş. Aydoğan, A. Türüt, *Microelectron. Eng.* 85 (2008) 1647.
- [38] Z. Liu, T.P. Chen, Y. Liu, M. Yang, J.I. Wong, Z.H. Cen, S. Zhang, *ECS Solid State Lett.* 1 (2012) Q4–Q7.
- [39] Y. Kim, S. Ohmi, K. Tsutsui, H. Iwai, *Jpn. J. Appl. Phys.* 44 (2005) 4032.
- [40] *Current Injection in Solids*, in: M.A. Lampert, P. Mark (Eds.), Academic Press, New York, 1970.
- [41] B. Tatar, A.E. Bulgurcuoğlu, P. Gökdemir, P. Aydoğan, D. Yılmaz, O. Özdemir, K. Kutlu, *Int. J. Hydrogen Energy* 34 (2009) 5208.
- [42] Z. Çaldıran, A.R. Deniz, Ş. Aydoğan, A. Yeşildağ, D. Ekinci, *Superlattice Microstruct.* 56 (2013) 45.

إنجاز الأجهزة الميكروإلكترونية اعتمادا على الأفلام العضوية

ملخص

من خلال دراستنا قمنا بتصنيع وتشخيص رقائق مواد عضوية من نوع MPC حيث M مركز الجزيئة العضوية phthalocyanine هو معدن الألمنيوم، المنغنيزيوم و الزنك، وإنجاز صمامات ثنائية شوتكي باستعمال شتى طرق التصنيع. ينقسم هذا البحث الى أربعة أجزاء. اولها هو دراسة شاملة حول الماد العضوية و من بينها الصنف MPC. ثانياها هو تقديم المواد المستعملة و عرض طرق تحضير الرقائق و تصنيع الصمامات ثم اجهزة التشخيص. ثالثها هو دراسة الخصائص الفيزيائية و آخرها هو عرض القياسات الميكروإلكترونية. صنعت هذه الصمامات من أجل استعمالها في الخلايا الشمسية نظرا للامتيازات التي تحملها فهي غير سامة وليست ملوثة وتصنع بطرق غير مكلفة. خضعت الرقائق إلى مجموعة من طرق التشخيص كالتحليل بالأشعة السينية، مطيافية RAMAN، المجهر ذو القوة الذرية، المجهر الإلكتروني الماسح، ومطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية وتحت الحمراء. تخبرنا الدراسة بالتحليل الاشعة السينية أن البنية البلورية للمادة العضوية تم تثبيتها و تنمو باتجاه (123) بنسبة ل MgPc، و بينت المطيافية RAMAN للرقائق أن أنماط إهتزازية تشكلت. ثبت من خلال رؤية الميكروسكوب أن الرقائق المصنعة من نوع MPC التي تنمو على طبقات الزجاج لها بنية نانومترية و تبلغ شفافيتها 65%. و يبلغ مجال المنع لشبه الموصل 2.8 eV. بتقنية التغليف الدوراني أنجزنا رقائق MPC على طبقات نصف موصلة التالية n-GaAs, p-InP, p-Si, n-Si. ثم صنعت الأعمدة من المعادن الذهب و الفضة بتقنية التبخر الحراري. كما أنجزت الصمامات وخضعت إلى قياسات التيار الكهربائي وسعة المكثفة بدلالة التوتر المطبق في درجة الغرفة في الظلمة والإضاءة. هذا البحث كان مثيرا بدليل أن مقادير كثيرة استخرجت من القياسات الفيزيائية و الميكروإلكترونية. هذه المقادير تعطي لنا معلومات حول البنية البلورية و شفافية الرقائق ومقادير إلكترونية وفوتوضوئية. يفتح هذا البحث ذو الطابع التجريبي حول الصمامات العضوية و الخلايا الشمسية مجالات واسعة للبحث و المشاريع في ميدان الميكروإلكترونيك العضوية و الخلايا الشمسية و تطبيقاتها.

الكلمات المفتاحية: رقائق مواد عضوية MPC، صمامات شوتكي، طرق التشخيص، قياسات التيار الكهربائي، مقادير إلكترونية وفوتوضوئية، الميكروإلكترونيك العضوية، و الخلايا الشمسية.

Realization of microelectronic devices based on organic films

Abstract

This thesis focuses on the realization of microelectronic devices based on organic materials. In order to develop next generation devices those have applications in the topic of solar-photovoltaic energy. Organic semiconductors based MetalPhthalocyanine appear as an alternative to inorganic semiconductors and represent a promising technology for economic and environmental issues. Our research involves the fabrication and characterization of devices based MetalPhthalocyanine (MPc). We have set up an experimental protocol of microelectronic devices (Schottky diodes) based MPc achievement. In the first step, we make thin films based on MgPc, ZnPc, AlPc-Cl and AlPc-H on several substrates glass, n-GaAs, InP-p, n-Si and p-Si. The selected thin films deposited on glass substrate are then investigated by X-ray pattern, UV-VIS-IR, Raman diffusion, AFM-SEM observation means. In the second step, the selected layers deposited on n-GaAs, InP-p, n-Si and p-Si are the tools of the organic device fabrication. Our fabricated devices form the Schottky diodes and the microelectronic properties are then studied. The preparation of thin films and fabrication of Schottky diodes are achieved by the spin-coating and thermal evaporation under vacuum techniques. At room temperature, the achieved electrical measurements of MPC organic Schottky diodes are current-voltage in dark-light and capacitance-voltage under dark condition. Based on physical properties study of thin layers (MgPc, ZnPc and AlPc-Cl) deposited on glass, we confirm the formation of MPc phase and the nanogranular structure of such layers $G \sim 1$ nm. Besides the films are transparent semiconductors owing an indirect wide band gap of 2.8 eV and present vibrational modes. MPc layers have a smooth (RMS ~ 10 nm) surface morphology and nanograins grow along z-axis. As mentioned earlier, we have made 12 kinds of organic devices. The measurement of the (I-V) characteristic under light and dark, and the (C-V) and (G / ω -V) measurements allow extracting many microelectronic and photovoltaic parameters such as ideality factor, series resistance, barrier height, rectifying parameter, interface density, open circuit voltage, short circuit current, photosensitivity, fill factor, efficiency, donor and acceptor carrier densities and potential in built. The well known approximation methods of parameters calculation Cheung-Cheung and Norde are used. Conduction mechanisms of such organic structures are widely investigated in one hand and effect of substrate and organic layer on electronic properties is also largely studied in other hand. The Schottky diodes based on MgPc have shown excellent performance for different structures (Ag/MgPc/n-Si/Au, Ag/MgPc/p-InP/Au-Zn and Ag/MgPc/n-GaAs/Au-Ge). Consequently, the organic MgPc device is the best candidate for applications in microelectronics and the solar photovoltaic compared to ZnPc, AlPc-Cl and AlPc-H.

Key words: MetalPhthalocyanine, thin film, Schottky diode, MPc, microelectronic, solar-photovoltaic.

Résumé

Ce travail de thèse porte sur la réalisation de dispositifs microélectroniques à base de matériaux organiques, dans le but de développer des dispositifs de nouvelle génération qui trouvent leurs applications dans le thème de l'énergie solaire-photovoltaïque. Les semi-conducteurs organiques basés sur le métal-phthalocyanine apparaissent comme une alternative aux semi-conducteurs inorganiques et représentent une technologie prometteuse aux enjeux économiques et environnementaux. Notre recherche consiste en la fabrication et caractérisations des dispositifs à base de matériaux organiques particulièrement le MetalPhthalocyanine (MPc). Nous avons mis en place un protocole expérimental concernant la réalisation de dispositifs microélectroniques (diodes Schottky) à base de MPc. L'élaboration des films minces et la fabrication des diodes Schottky sont accomplies par deux techniques de dépôt le spin-coating et l'évaporation thermique sous-vide. Dans une première étape, nous avons choisi d'élaborer des films minces de MgPc, ZnPc, AlPc-Cl et AlPc-H sur différents substrats de verre n-GaAs, p-InP, n-Si, p-Si. Dans une seconde étape, les dispositifs électroniques à base de molécule organique MPc sont fabriqués. Les films conçus sur le substrat de verre ont fait l'objet de plusieurs analyses comme la diffraction DRX, la diffusion RAMAN, la spectrophotométrie UV-VIS-IR et la microscopie AFM et MEB. En se basant de ces caractérisations, plusieurs paramètres découlent comme la présence de la phase MPc, la structure de réseau monoclinique, une taille de grain moyenne de 1 nm, une texture nanostructurée et une transparence assez importante dans le visible et l'infrarouge et enfin une bande interdite indirecte assez large d'environ de 2.8 eV. Une rugosité des films de MPc de l'ordre de 10 nm confirme l'aspect nanogranulaire des films synthétisés. A température ambiante, les caractéristiques courant-tension (I-V), capacité-tension(C-V), conductance-tension ($G/\omega-V$) sont mesurées en obscurité et sous éclairnement. Plusieurs paramètres microélectroniques et photovoltaïques de ces dispositifs organiques sont extraits de ces caractéristiques en utilisant les méthodes d'approximations de Chung-Cheung et de Norde. Ces paramètres sont facteur d'idéalité, la résistance série, la hauteur de la barrière, le paramètre de redressement, la densité des états d'interface, la tension du circuit ouvert, le courant de court circuit, la photosensibilité, le facteur de forme, le rendement, la concentration des donneurs et accepteurs et le potentiel interne. Les diodes Schottky à base de MgPc ont montré un excellent comportement pour différentes structures (Ag/MgPc/n-Si/Au, Ag/MgPc/p-InP/Au-Zn et Ag/MgPc/n-GaAs/Au-Ge). Ainsi nous pouvons confirmer que le MgPc est un excellent matériau organique ayant des propriétés physiques et électroniques performantes pour son application dans le domaine de la microélectronique et le solaire-photovoltaïque comparé aux structures organiques à base de ZnPc, AlPc-Cl et AlPc-H.

Mots clés : MetalPhthalocyanine, film mince, diode Schottky, MgPc, microélectronique, solaire-photovoltaïque.