

**Direction des bibliothèques**

**AVIS**

Ce document a été numérisé par la Division de la gestion des documents et des archives de l'Université de Montréal.

L'auteur a autorisé l'Université de Montréal à reproduire et diffuser, en totalité ou en partie, par quelque moyen que ce soit et sur quelque support que ce soit, et exclusivement à des fins non lucratives d'enseignement et de recherche, des copies de ce mémoire ou de cette thèse.

L'auteur et les coauteurs le cas échéant conservent la propriété du droit d'auteur et des droits moraux qui protègent ce document. Ni la thèse ou le mémoire, ni des extraits substantiels de ce document, ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans l'autorisation de l'auteur.

Afin de se conformer à la Loi canadienne sur la protection des renseignements personnels, quelques formulaires secondaires, coordonnées ou signatures intégrées au texte ont pu être enlevés de ce document. Bien que cela ait pu affecter la pagination, il n'y a aucun contenu manquant.

**NOTICE**

This document was digitized by the Records Management & Archives Division of Université de Montréal.

The author of this thesis or dissertation has granted a nonexclusive license allowing Université de Montréal to reproduce and publish the document, in part or in whole, and in any format, solely for noncommercial educational and research purposes.

The author and co-authors if applicable retain copyright ownership and moral rights in this document. Neither the whole thesis or dissertation, nor substantial extracts from it, may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms, contact information or signatures may have been removed from the document. While this may affect the document page count, it does not represent any loss of content from the document.

Université de Montréal

**Étude du transport de charges dans les cristaux  
moléculaires à partir des bandes d'énergie**

par  
Benjamin Tardif

Département de physique  
Faculté des arts et des sciences

Mémoire présenté à la Faculté des études supérieures  
en vue de l'obtention du grade de Maître ès sciences (M.Sc.)  
en physique

Juillet, 2008

© Benjamin Tardif, 2008.



Université de Montréal  
Faculté des études supérieures

Ce mémoire intitulé :

**Étude du transport de charges dans les cristaux  
moléculaires à partir des bandes d'énergie**

présenté par :

Benjamin Tardif

a été évalué par un jury composé des personnes suivantes :

Richard Leonelli, président-rapporteur  
Michel Côté, directeur de recherche  
Richard Martel, membre du jury

**Mémoire accepté le : .....**

## RÉSUMÉ

Dans ce mémoire de maîtrise, nous étudions le transport de charges dans les deux cristaux moléculaires organiques de 5,11-dioctyle-6,12-diméthyleindolo[3,2-b]carbazole (DODMIC) et de rubrène, qui, lorsqu'inclus comme composante active d'un transistor à effet de champ, se comportent comme des semi-conducteurs organiques de type *p*. Pour chacun des deux cristaux, nous analysons d'abord la structure cristalline et le type d'empilement moléculaire après quoi nous présentons une structure de bandes *ab initio* obtenue par l'approche de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Nous développons également un modèle de liaisons fortes que nous utilisons comme base pour dériver la masse effective des porteurs afin d'étudier l'anisotropie qui survient dans le transport des charges. Dans le cas particulier du cristal de rubrène, nous combinons des valeurs expérimentales de la mobilité ainsi que le formalisme du libre parcours moyen pour tenter de confirmer le mécanisme de transport par bandes observé dans ce cristal.

**Mots clés :** cristaux moléculaires organiques, transport de charges, mobilité, modèle de liaisons fortes, masse effective

## ABSTRACT

In this master's thesis, we study the charge transport phenomenon in the 5,11-dioctyl-6,12-dimethylindolo[3,2-b]carbazole (DODMIC) and the rubrene organic molecular crystals, which behave as field-induced *p*-type semiconductors. For each of these two crystals, we first analyse the crystalline structure and the molecular packing type after what we present an *ab initio* band structure obtained from a density functional theory approach (DFT). We also develop a tight-binding model which we use as a basis to derive the carriers's effective mass in order to study the anisotropy which arises in the charge transport. In the particular case of the rubrene crystal, we combine some experimental mobility values with the mean free path formalism to try to confirm the band transport mechanism observed in this crystal.

**Keywords :** organic molecular crystals, charge transport, mobility, tight-binding model, effective mass



2.5.1	Élaboration du modèle général de liaisons fortes . . . . .	31
2.5.2	Élaboration du modèle de liaisons fortes du cristal moléculaire de DODMIC . . . . .	41
2.5.3	Vérification du modèle de liaisons fortes du cristal moléculaire de DODMIC . . . . .	46
2.6	Masses effectives . . . . .	51
2.6.1	Dérivées directionnelles et calcul des masses effectives . . . . .	51
2.6.2	Masses effectives dans le cristal de DODMIC . . . . .	53
<b>CHAPITRE 3 : ÉTUDE DU CRISTAL MOLÉCULAIRE DE RUBÈNE . . . . .</b>		<b>60</b>
3.1	Molécule . . . . .	63
3.2	Réseau réel . . . . .	64
3.3	Zone de Brillouin . . . . .	68
3.4	Structure de bandes . . . . .	69
3.5	Modèle de liaisons fortes . . . . .	72
3.6	Masses effectives et mobilités . . . . .	88
<b>CONCLUSION . . . . .</b>		<b>100</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE . . . . .</b>		<b>106</b>

## LISTE DES TABLEAUX

1	Description des cinq premières molécules oligoacènes et du rubrène.	3
1.1	Méthodes de croissance, structures cristallines et mobilités mesurées par effet de champ, à température ambiante, dans des transistors monocristallins fabriqués par Moon <i>et al.</i> <sup>[17]</sup> . . . . .	7
1.2	Mobilités, mesurées par effet de champ à température ambiante, de plusieurs transistors monocristallins de rubrène ayant des isolants de grille différents. Les matériaux diélectriques utilisés comme isolant de grille ainsi que leurs constantes diélectriques sont fournis pour chacun des transistors. . . . .	12
2.1	Description des vecteurs primitifs (composantes, normes et angles) formant le réseau cristallin du DODMIC. Il s'agit d'un réseau triclinique, défini par $ \vec{a}_1  \neq  \vec{a}_2  \neq  \vec{a}_3 $ et $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$ . La représentation en composantes des vecteurs primitifs correspond au cas particulier où le vecteur $\vec{a}_1$ est orienté selon l'axe $x$ . . . . .	19
2.2	Description des vecteurs réciproques (composantes, normes et angles) correspondant au réseau cristallin du DODMIC. Cette représentation est valide uniquement si le vecteur du réseau réel $\vec{a}_1$ est orienté selon l'axe $x$ . . . . .	22
2.3	Coordonnées réduites des points de haute symétrie dans la zone de Brillouin du cristal de DODMIC en fonction des vecteurs réciproques : $\alpha\vec{b}_1 + \beta\vec{b}_2 + \gamma\vec{b}_3$ . Deux paramètres sont nécessaires à la description : $\chi = 0.460$ ; $\xi = 0.316$ . . . . .	23
2.4	Valeurs des énergies électroniques (en eV) des bandes du LUCO et du HOCO du cristal de DODMIC à différents points de haute symétrie de la zone de Brillouin. . . . .	28

2.5	Positions et distances centre à centre, en Å, des 14 plus proches voisins de la molécule de référence dans le cristal de DODMIC, qu'on suppose centrée à $\vec{r} = \vec{0}$ . Le paramètre $\lambda$ associé au modèle de liaisons fortes est donné pour chaque plus proche voisin. . . . .	43
2.6	Valeurs des paramètres $\lambda$ , en eV, associés au modèle de liaisons fortes caractérisant les bandes du HOCO et du LUCO du cristal de DODMIC.	46
3.1	Description des vecteurs primitifs (composantes, normes et angles) formant le réseau cristallin du rubrène, pour lequel $ \vec{a}_1  =  \vec{a}_2  \neq  \vec{a}_3 $ et $\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$ . . . . .	65
3.2	Description des vecteurs réciproques (composantes, normes et angles) correspondant au réseau cristallin du rubrène. . . . .	68
3.3	Coordonnées réduites des points de haute symétrie dans la zone de Brillouin du cristal de rubrène en fonction des vecteurs réciproques : $\alpha\vec{b}_1 + \beta\vec{b}_2 + \gamma\vec{b}_3$ . Un paramètre est nécessaire à la description : $\xi = 0.268$ . . . . .	68
3.4	Distances centre à centre, en Å, des 22 plus proches voisins de la molécule de référence dans le cristal de rubrène, qu'on suppose centrée à $\vec{r} = \vec{0}$ . Pour chaque voisin, le type de la molécule, « 1 » ou « 2 », les coordonnées réduites $\alpha\vec{a}_1 + \beta\vec{a}_2 + \gamma\vec{a}_3$ du centre de la molécule ainsi que le paramètre $\lambda$ associé au modèle de liaisons fortes sont fournis. . . . .	73
3.5	Valeurs des paramètres $\lambda$ , en eV, associés au modèle de liaisons fortes caractérisant les paires de bandes du HOCO et du LUCO, chacune dégénérée deux fois, du cristal de rubrène. . . . .	81

- 3.6 Mobilités expérimentales  $\mu$ , distances intermoléculaires  $d$  ainsi que masses effectives  $m_{\text{eff}}$ , vitesses de dérive  $v_d$ , temps  $\tau$  et longueurs  $\ell$  de libre parcours moyen des trous sur la bande du HOCO, au point Y, selon les directions  $x$  et  $z$  du cristal de rubrène. Les valeurs marquées d'un astérisque (\*) représentent une limite supérieure aux valeurs attendues. . . . . 95

## LISTE DES FIGURES

1	Photographie d'un prototype de lentille cornéenne permettant de superposer des images de synthèse à la vision naturelle. (Cette figure provient de l'article [4].) . . . . .	2
1.1	Représentation de la structure cristalline de quatre composés synthétisés par Moon <i>et al.</i> <sup>[17]</sup> Le tétracène, le chlorotétracène ainsi que le bromotétracène adoptent une structure <i>herringbone</i> alors que le dichlorotétracène cristallise dans une configuration de type $\pi$ - <i>stack</i> . (Cette figure provient de l'article [12].) . . . . .	8
1.2	Mobilité $\mu$ , mesurée par effet de champ à température ambiante, dans des transistors monocristallins de rubrène en fonction de la constante diélectrique $\varepsilon$ de l'isolant de grille. On remarque qu'une augmentation de la constante diélectrique de l'isolant de grille entraîne une diminution de la mobilité. Dans l'encadré, les mêmes données sont représentées en utilisant des échelles logarithmiques. La pente de la droite de régression est égale à -1, ce qui suggère la relation de proportionnalité : $\mu \propto \varepsilon^{-1}$ . (Cette figure provient de l'article [21].) . . . . .	14
2.1	Représentation de la molécule 5,11-dioctyle-6,12-diméthyleindolo[3,2-b]carbazole. La molécule se compose de 2 atomes d'azote (bleu), de 36 atomes de carbone (gris) et de 48 atomes d'hydrogène (blanc). Les deux longues chaînes alkyles disposées de part et d'autre de la molécule lui procurent une bonne solubilité et contribuent à l'auto-assemblage de celle-ci lorsqu'elle est déposée en couches minces. . .	18

- 2.2 Représentation de la cellule primitive du cristal de DODMIC. En répétant périodiquement la cellule selon les vecteurs primitifs  $\vec{a}_1$  (rouge),  $\vec{a}_2$  (vert) et  $\vec{a}_3$  (bleu), on observe un empilement moléculaire de type  $\pi$ -stack dans la direction du vecteur  $\vec{a}_1$ . . . . . 20
- 2.3 Représentation de la zone de Brillouin du cristal de DODMIC. La position des points de haute symétrie ainsi que les directions utilisées pour calculer la structure de bandes (rouge) sont représentées. . . . 24
- 2.4 Structure de bandes du cristal de DODMIC obtenue par calculs *ab initio*. L'ensemble des bandes de valence (bleue) et de conduction (rouge) a été déplacé de manière à ramener l'énergie de Fermi à zéro. Des bandes d'énergie obtenues à partir d'un modèle de liaisons fortes (vert) sont superposées aux bandes du HOCO et du LUCO. Le cristal de DODMIC possède un gap indirect ( $\Gamma \rightarrow Y$ ) de 1.92 eV. 25
- 2.5 (gauche) Structure de bandes du cristal de DODMIC obtenue par calculs *ab initio* dans la direction  $\Gamma Z$ . (droite) Représentation d'un échantillon restreint du cristal de DODMIC illustrant les molécules ainsi que la fonction d'onde électronique correspondant à l'orbitale HOCO. Les chaînes octyles sont orientées selon l'axe  $z$ , parallèle au vecteur réciproque  $\vec{b}_3$ , parallèle à la direction  $\Gamma Z$  de la zone de Brillouin. 29
- 2.6 Représentation d'une portion du réseau réciproque du cristal de DODMIC selon une coupe dans le plan  $\vec{b}_1\vec{b}_2$ . Les vecteurs  $\vec{b}_1$  (rouge),  $\vec{b}_2$  (vert) et  $\vec{b}_3$  (non représenté), issus du centre de la zone de Brillouin (traits pleins) sont les trois vecteurs primitifs du réseau réciproque. La symétrie d'inversion et la périodicité du réseau impliquent :  $\varepsilon(A) = \varepsilon(A') = \varepsilon(B) = \varepsilon(B') = \varepsilon(C) = \varepsilon(C')$ . . . . . 49

- 2.7 Masses effectives des trous (rouge) et des électrons (bleu) exprimées en fraction de la masse de l'électron au repos,  $\frac{m_{\text{eff}}}{m_e}$ , selon plusieurs directions  $\vec{u} = \cos \theta \hat{x} + \sin \theta \hat{y}$ , en deux points différents de la zone de Brillouin du cristal de DODMIC : (gauche)  $\vec{k}_0 = \Gamma$  sur la bande du HOCO, (droite)  $\vec{k}_0 = Y$  sur la bande du LUCO. . . . . 56
- 2.8 Représentation d'un échantillon restreint du cristal de DODMIC illustrant les molécules ainsi que les fonctions d'onde électroniques en deux point différentes de la zone de Brillouin : (gauche) point X de la bande du HOCO, (droite) point Y de la bande du LUCO. Les flèches blanches sur chacune des deux images indiquent l'endroit où les fonctions d'onde se « connectent ». . . . . 57
- 3.1 Photographie de quelques cristaux macroscopiques de rubrène synthétisés par une technique spéciale de dépôt en phase vapeur. (Cette figure provient de l'article [39].) . . . . . 61
- 3.2 Vues en coupe des plans  $xz$  des cristaux moléculaires de pentacène (gauche) et de rubrène (droite). Un empilement moléculaire planaire est observé pour chacun des deux cristaux. Cependant, les molécules de pentacène sont orientées perpendiculairement au plan  $xz$  alors que celles de rubrène sont parallèles au plan. (Cette figure provient de l'article [44].) . . . . . 62
- 3.3 Représentation d'une molécule de rubrène ainsi que de son équivalent schématique. Chaque molécule est formée de 42 atomes de carbone (gris) et de 28 atomes d'hydrogène (blanc). . . . . 64

- 3.4 Représentation de la cellule primitive du cristal de rubrène. Pour simplifier, on peut représenter chacun des deux rubrènes par un rectangle indiquant la position et l'orientation de la partie centrale de la molécule. En répétant périodiquement la cellule selon les vecteurs primitifs  $\vec{a}_1$  (rouge),  $\vec{a}_2$  (vert) et  $\vec{a}_3$  (bleu), on obtient un empilement moléculaire formé de plusieurs plans  $xz$  parallèles. . . . . 65
- 3.5 Représentation schématique, selon quatre points de vue différents, d'un domaine cristallin de rubrène formé de 18 cellules adjacentes. On remarque que les molécules à l'intérieur du cristal forment des « tranches » séparées d'une distance d'environ 13 Å selon l'axe  $y$ . . . 67
- 3.6 Représentation de la zone de Brillouin du cristal de rubrène. La position des points de haute symétrie ainsi que les directions utilisées pour calculer la structure de bandes (rouge) sont représentées. . . . 69
- 3.7 Structure de bandes du cristal de rubrène obtenue par calculs *ab initio*. L'ensemble des bandes a été déplacé de manière à ramener l'énergie de Fermi à zéro. Un gap direct de 1.18 eV survient au point Y. . . . . 70
- 3.8 Représentation schématique d'un domaine cristallin de rubrène contenant neuf cellules adjacentes, vues selon le plan  $xz$ . La position des molécules « 1 » (bleu) et « 2 » (rouge) à l'intérieur de la cellule primitive (traits pleins) est représentée. Les moitiés gauche et droite de la figure supportent respectivement les développements (3.6) et (3.10) du texte principal. . . . . 78
- 3.9 Représentation des bandes d'énergie du HOCO (bleu) et du LUCO (rouge), chacune dégénérée deux fois, obtenues par calculs *ab initio* sur lesquelles sont superposées les bandes analogues obtenues à l'aide du modèle de liaisons fortes (vert) du cristal de rubrène. L'intervalle d'énergie situé entre 0 et 1 eV a été retranché de l'axe vertical afin de permettre une meilleure visualisation. . . . . 83

3.10	Représentation de la zone de Brillouin du cristal de rubrène ainsi que des plans $k_x = \pm \frac{1}{2}b_{1x}$ (vert) pour lesquels la condition $\alpha - \beta = \pm \frac{1}{2}$ est vérifiée. Le point P, de coordonnées réduites (0.25, -0.25, 0), est le point d'intersection entre le plan $k_x = \frac{1}{2}b_{1x}$ et le segment $\Gamma X$ . . . . .	85
3.11	Représentation des bandes d'énergie du HOCO, doublement dégénérées, du cristal de rubrène obtenues par calculs <i>ab initio</i> (noir) sur lesquelles sont superposées les bandes analogues $\varepsilon_+$ (rouge) et $\varepsilon_-$ (bleu) obtenues par le modèle de liaisons fortes. L'inversion de bandes en P ainsi que le minimum local en P' surviennent presque exactement à la même valeur de l'énergie. . . . .	86
3.12	Masses effectives des trous sur la bande du HOCO (rouge) et des électrons sur la bande du LUCO (bleu) exprimées en fraction de la masse de l'électron au repos, $\frac{m_{\text{eff}}}{m_e}$ , au point Y de la zone de Brillouin du cristal de rubrène, selon deux plans différents : (gauche) plan $k_y = 0$ , (droite) plan $k_z = 0$ . . . . .	89
3.13	(gauche) Mobilités $\mu$ des trous mesurées expérimentalement dans un OSCT formé d'un monocristal de rubrène, à température ambiante, selon plusieurs directions dans le plan d'empilement. (droite) Inverse de la masse effective des trous, $\left(\frac{m_{\text{eff}}}{m_e}\right)^{-1}$ , au point Y de la bande du HOCO, selon plusieurs directions dans le plan $k_y = 0$ . (La partie gauche de cette figure provient de l'article [22].) . . . . .	92
3.14	Relation de dispersion (gauche) et module de la vitesse des porteurs de charge (droite) sur la bande du HOCO. Les directions YU (rouge) et YT (vert) sont respectivement orientées selon les axes $x$ et $z$ du cristal de rubrène. . . . .	96
3.15	Représentation, à l'échelle, d'une portion d'un plan d'empilement moléculaire, des distances intermoléculaires $d$ et des longueurs de libre parcours moyen $\ell$ des porteurs de charge selon les directions $x$ et $z$ du cristal de rubrène. . . . .	97

- 3.16 Organisation schématique de quelques composés actuels (en traits pleins) ainsi que des mobilités correspondantes suggérant des voies possibles (en pointillés) à considérer dans le but de poursuivre les développements dans le domaine des cristaux moléculaires organiques et à obtenir des dispositifs potentiellement plus performants. . . . . 103

## LISTE DES NOTATIONS ET DES SYMBOLES

- OTFT** : *Organic Thin-Film Transistor*, transistor dont la partie active est une couche mince de matériau organique.
- OSCT** : *Organic Single-Crystal Transistor*, transistor dont la partie active est un monocristal organique.
- DFT** : *Density Functional Theory*, théorie de la fonctionnelle de la densité.
- LDA** : *Local Density Approximation*, fonctionnelle d'échange-corrélation.
- DODMIC** : 5,11-dioctyle-6,12-diméthyleindolo[3,2-b]carbazole.
- HOCO** : *Highest Occupied Cristal Orbital*, orbitale cristalline la plus énergétique située sur la bande de valence la plus haute en énergie.
- LUCO** : *Lowest Unoccupied Cristal Orbital*, orbitale cristalline la moins énergétique située sur la bande de conduction la plus basse en énergie.
- OLED** : *Organic Light-Emitting Diode*, diode électroluminescente organique.
- OFET** : *Organic Field-Effect Transistor*, transistor à effet de champ conçu à partir d'un semi-conducteur organique.
- LCAO** : *Linear Combination of Atomic Orbitals*, combinaison linéaire d'orbitales atomiques.
- INDO** : *Intermediate Neglect of Differential Overlap*, méthode de calcul semi-empirique utilisée pour résoudre l'équation d'Hartree-Fock qui néglige les intégrales de recouvrement entre les orbitales atomiques centrées sur deux atomes différents.
- 2PP** : *two-point-probe*, « à deux pointes ». Technique expérimentale utilisée pour mesurer la résistivité électrique à l'aide de deux pointes métalliques utilisées à la fois pour induire un courant électrique dans l'échantillon et pour effectuer les mesures du courant, du voltage et

de la résistance.

**4PP** : *four-point-probe*, « à quatre pointes ». Technique expérimentale utilisée pour mesurer la résistivité électrique, similaire à la technique 2PP, mais où le courant électrique dans l'échantillon est induit par les deux pointes externes et où les mesures du courant, du voltage et de la résistance sont assurées par les deux pointes internes.

## REMERCIEMENTS

J'aimerais tout d'abord commencer par remercier mon directeur Michel Côté, qui s'est toujours montré très présent et incroyablement disponible pour me guider et me conseiller tout au long de ma maîtrise. Je tiens de plus à le remercier tout spécialement pour m'avoir directement et tout naturellement repris sous son aile lors de la fin de ma rédaction après mes deux années d'interruption consacrées à l'enseignement collégial.

Je souhaite également remercier mes trois fidèles collègues et amis Paul Boulanger, Simon Pesant et Jasmin Robert avec qui j'ai eu le privilège de cheminer au cours de mes études universitaires, mais également en compagnie desquels j'ai eu l'occasion de fêter, boire de la bière, faire des « *boat races* », assister en premières loges à des « *quin mon Bobby!* », jouer des parties de « *LGS* », aller déguster des bons *Dagwoods*, jouer à *Simon.exe* et j'en passe. Merci à Benoît Boucher a.k.a. « *Shoulder* » qui s'est joint plus tard à notre bande pour jouer des parties enlevantes de *Dungeons & Dragons* et pour réaliser notre prestigieux film « *Half-Life* ». En remerciant également le légendaire « *Dirty Bobby* », dont nous tairons ici le nom, ainsi que le mystérieux « *déflagrateur* » du pavillon André-Aisenstadt, dont nous ignorons et ne voulons connaître l'identité, pour nous avoir fait rire jusqu'aux larmes.

Merci à Danny « *The Beast* » Perez, qui m'a aidé à apprendre rapidement le langage de programmation *Python* et qui m'a d'ailleurs sacré : Ben « *The Brute* ». Merci à Sébastien Hamel, qui m'a initié au traitement de texte  $\text{\LaTeX}$  et qui m'a initialement parlé du cristal moléculaire de rubrène.

Merci à mes parents, Yves et Anne-Marie, qui m'ont depuis toujours appuyé et encouragé dans mon cheminement académique. Merci à ma soeur Sabrina, mon frère Guillaume ainsi qu'à tous mes amis et amies qui ont su convenablement me distraire pendant mes dernières semaines de rédaction et rendre tout le processus plus agréable. Merci tout spécialement à ma coloc Marie-Élaine Trudeau pour nos soirées *X-files*, à ma très chère amie Céline « *Dark C* » Riverin pour nos innombrables soupers au St-Hubert ainsi qu'à mon ancien professeur et actuel collègue Marc Séguin et à tous nos « amis de Bohr » du Cégep Maisonneuve pour nos traditionnels « 4 à 6 » estivaux qui se prolongent jusqu'aux petites heures du matin.

## INTRODUCTION

Depuis quelques années, la technologie des semi-conducteurs organiques suscite de plus en plus d'intérêt au sein de la communauté scientifique<sup>[1]</sup>. En effet, plusieurs chercheurs dans le monde se consacrent à l'étude de ces matériaux dans le but de mieux comprendre leur fonctionnement et d'améliorer leurs performances.

Cet engouement pour les semi-conducteurs organiques provient, entre autres, du fait que ceux-ci peuvent être utilisés pour fabriquer des dispositifs électroniques, comme des diodes ou des transistors, remplissant les mêmes fonctions que leur homologues inorganiques, mais à des coûts de production moins élevés.

Outre cet aspect purement monétaire, les matériaux organiques possèdent plusieurs autres avantages et possibilités qu'on ne retrouve pas chez les matériaux inorganiques. Par exemple, les matériaux organiques peuvent être fabriqués en solution et être déposés sur des substrats de plastique. Le dépôt peut être fait de manière non conventionnelle, par exemple en utilisant une méthode similaire à celle de l'impression à jets d'encre.<sup>[2]</sup> Il est donc possible de fabriquer différents dispositifs électroniques comme des circuits ou des écrans à l'aide de cette méthode. Les faibles coûts de fabrication liés à ces procédés ouvrent la porte à des applications à grande échelle comme la conception d'écrans géants, ou encore la production massive de cellules photovoltaïques à prix abordable.

D'autre part, les matériaux organiques, principalement composés de carbone, sont plus légers que les matériaux inorganiques typiques utilisés dans les dispositifs électroniques comme le silicium et le germanium. Outre leur légèreté, les matériaux organiques s'avèrent plus malléables que les inorganiques. Cette propriété est mise à profit pour fabriquer des écrans flexibles<sup>[3]</sup>, ce qui s'avère impossible en utilisant des matériaux inorganiques. Par ailleurs, un dispositif flexible est moins exposé

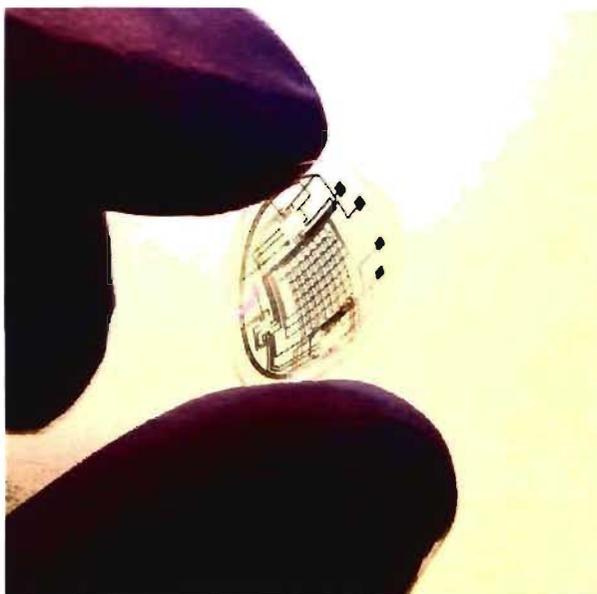


FIG. 1 – Photographie d'un prototype de lentille cornéenne permettant de superposer des images de synthèse à la vision naturelle. (Cette figure provient de l'article [4].)

au bris et est donc potentiellement plus durable. Grâce à leur légèreté et à leur flexibilité, on peut imaginer utiliser dans un avenir rapproché des dispositifs organiques là où les inorganiques poseraient problèmes, par exemple pour la conception de papier électronique ou pour l'incorporation de dispositifs électroniques dans les vêtements. Chemises chauffantes l'hiver, camisoles climatisées l'été, casquettes qui recueillent l'énergie solaire, chandails qui peuvent changer de couleur en un simple clic, pantalons piézo-électriques qui produisent de l'énergie lorsqu'on marche, les applications potentielles sont très variées. Une équipe de chercheurs de l'Université de Washington<sup>[4]</sup> travaille même actuellement sur un prototype de lentille cornéenne renfermant des circuits électroniques qui permettent de superposer des images de synthèse à la vision naturelle, voir FIG. 1.

Ces dernières années, plusieurs études ont été réalisées sur les semi-conducteurs organiques appartenant à la famille des oligoacènes, voir Tableau 1. C'est égale-

TAB. 1 – Description des cinq premières molécules oligoacènes et du rubrène.

nom de la molécule	formule chimique	nombre de cycles aromatiques
benzène	$C_6H_6$	1
naphtalène	$C_{10}H_8$	2
anthracène	$C_{14}H_{10}$	3
tétracène	$C_{18}H_{12}$	4
pentacène	$C_{22}H_{14}$	5
rubrène	$C_{42}H_{28}$	8

ment le cas du rubrène : une molécule ayant la même composition de base que le tétracène, avec les quatre atomes d'hydrogène centraux remplacés par des phényles. Grâce au perfectionnement continu des techniques de fabrication des transistors organiques, on assiste à une augmentation graduelle des performances atteintes par ces matériaux. Déjà, les performances du pentacène<sup>[5]</sup> et du rubrène<sup>[6]</sup> surpassent celles du silicium amorphe. En effet, les mobilités mesurées dans des transistors à effet de champ, à température ambiante, pour le pentacène et le rubrène sont respectivement de l'ordre de  $35 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ <sup>[7]</sup> et  $20 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ <sup>[8]</sup> alors que celles obtenues pour des couches minces de silicium amorphe hydrogéné ( $\alpha\text{-Si:H}$ ) sont d'environ  $1 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ <sup>[9]</sup>. L'emploi des matériaux organiques pour construire des dispositifs électroniques est donc très prometteur.

Bien que d'énormes progrès soient accomplis au niveau expérimental dans ce domaine, des développements théoriques sont aussi nécessaires. En effet, on comprend encore mal aujourd'hui pourquoi certains matériaux organiques présentent de bonnes performances, alors que d'autres matériaux pourtant très similaires sont bien moins efficaces. Des exemples de composés ayant des structures similaires, mais des caractéristiques de transport très différentes sont donnés à la section 1.1.

Il serait donc souhaitable d'arriver à comprendre exactement l'influence de la structure électronique et cristalline des matériaux sur les caractéristiques de transport des dispositifs. Une telle théorie permettrait de développer des algorithmes

permettant de simuler et de prédire de manière précise les caractéristiques de transport et donc les performances des dispositifs électroniques. Ce n'est qu'en possession d'un tel outil qu'il deviendrait possible de réaliser du *design* de matériaux<sup>[10]</sup> raffiné permettant de construire des dispositifs organiques optimisés et plus performants.

En poussant la recherche dans le domaine des semi-conducteurs organiques, les expérimentateurs ont réalisé que les transistors fabriqués sur une couche mince organique (OTFT) étaient extrêmement sensibles aux procédés de fabrication. En effet, il a été démontré que de nombreux facteurs, comme le traitement de surface, la température, la pureté du matériel, la structure du dispositif ainsi que les conditions de dépôt affectent dramatiquement les performances des dispositifs.<sup>[11]</sup> Ainsi, les expérimentateurs rencontraient parfois des problèmes de reproductibilité et d'inconsistance. Dans ces conditions, il pouvait être difficile de comparer judicieusement les résultats obtenus à ceux de la littérature.

Pour pallier à cette situation, les expérimentateurs se sont mis à concevoir des transistors fabriqués à l'aide d'un monocristal organique (OSCT). Le fait d'utiliser un cristal, donc ayant un seul domaine cristallin, plutôt qu'une couche mince possédant plusieurs domaines cristallins orientés aléatoirement permet d'atteindre un niveau d'ordre très supérieur. Un dispositif possédant cet état ordonné permet de sonder des propriétés intrinsèques telles que les symétries et l'anisotropie dans le transport de charges, ce qui était irréalisable avec l'étude des couches minces. Il s'avère également que les OSCTs, de par leur nature plus ordonnée et donc plus pure, présentent des performances supérieures à celles des OTFTs<sup>[5]</sup>, ce qui rend leur étude d'autant plus intéressante. Mentionnons de plus que les expériences réalisées sur les OSCTs sont nettement plus reproductibles<sup>[12]</sup>, ce qui facilite l'échange et la comparaison des résultats entre les différents groupes de recherche à travers le monde.

Bien que les cristaux soient plus ordonnés que les couches minces, ils contiennent eux aussi une certaine quantité plus ou moins importante de défauts et d'imperfections dépendamment de la technique de fabrication utilisée, voir section 1.1.2. La conception des OSCTs pose un nouveau défi expérimental : il est crucial de choisir un matériau diélectrique adéquat qui agira comme isolant de grille. Ce matériau devra être tel qu'il formera une interface quasi sans pièges avec le cristal organique, ce qui est primordial pour obtenir un canal de conduction performant. L'influence de l'isolant de grille sur la mobilité des OSCTs est discutée à la section 1.2.

Quoi qu'il en soit, les dispositifs monocristallins demeurent la solution idéale pour l'étude des propriétés intrinsèques du transport de charges dans les semi-conducteurs organiques.<sup>[13]</sup> Ceci est vrai pour les expérimentateurs, mais c'est également vrai pour les théoriciens qui comme moi effectuent des calculs *ab initio*. En effet, en utilisant des méthodes comme la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)<sup>[14-16]</sup>, on arrive à modéliser des structures périodiques assez facilement. Pour simuler un cristal, comme ceux utilisés pour concevoir des OSCTs, il suffit de déterminer l'emplacement de tous les atomes formant la cellule primitive du cristal. On remplit ensuite l'espace jusqu'à l'infini en répétant périodiquement cette cellule selon les axes définis par les vecteurs primitifs du réseau. On obtient ainsi l'équivalent d'un cristal parfait, sans aucun défaut ni impureté. Nous pouvons ensuite utiliser les propriétés électroniques calculées à partir de cette approche pour les comparer avec les résultats des expériences et tenter de développer des théories permettant de comprendre et d'expliquer physiquement la cause des phénomènes observés. C'est d'ailleurs ce que je ferai dans ce mémoire consacré à l'étude du transport de charges dans les cristaux moléculaires.

La comparaison des résultats entre les domaines expérimental et théorique est facilitée par le haut niveau d'ordre des composés étudiés : les cristaux. Il en serait tout autrement si le sujet d'étude était les couches minces. Ironiquement, bien

qu'expérimentalement plus simples à produire, les couches minces sont beaucoup plus difficiles à traiter numériquement. En effet, plus une structure est désordonnée, moins elle possède un caractère périodique et plus grande est la cellule primitive nécessaire pour arriver à la simuler par une approche *ab initio*. Il n'est pas impossible de simuler numériquement une couche mince en utilisant une approche basée sur la DFT, seulement cela requerrait énormément de ressources informatiques et nécessiterait un temps considérable pour effectuer toutes les étapes de calculs nécessaires à la modélisation.

# CHAPITRE 1

## REVUE DE LA LITTÉRATURE

### 1.1 Influence de la structure cristalline sur la performance des transistors

Nous avons mentionné dans l'introduction que la structure cristalline d'un matériau influence ses propriétés conductrices, ses caractéristiques de transport et donc les performances du dispositif électronique associé. Dans cette section, nous verrons quelques exemples de composés dérivés du tétracène : le chlorotétracène, le bromotétracène et le dichlorotétracène, qui ont tous des structures très similaires mais qui présentent cependant des caractéristiques de transport très différentes.

En 2004, Moon *et al.*<sup>[17]</sup> ont fabriqué des transistors monocristallins en utilisant ces différents matériaux et ont mesuré la mobilité par effet de champ de ceux-ci. Pour ces transistors, les électrodes étaient composées de graphite et l'isolant de grille était du parylène. La FIG. 1.1 illustre la structure des matériaux utilisés. La structure du cristal, la méthode de croissance utilisée ainsi que la mobilité mesurée par effet de champ pour chacun des transistors sont présentées au Tableau 1.1.

TAB. 1.1 – Méthodes de croissance, structures cristallines et mobilités mesurées par effet de champ, à température ambiante, dans des transistors monocristallins fabriqués par Moon *et al.*<sup>[17]</sup>

cristal	méthode de croissance	structure	mobilité (cm <sup>2</sup> /V.s)
chlorotétracène	solution	<i>herringbone</i>	$1.4 \times 10^{-4}$
bromotétracène	solution	<i>herringbone</i>	$2.4 \times 10^{-3}$
bromotétracène	vapeur	<i>herringbone</i>	0.3
dichlorotétracène	vapeur	$\pi$ -stack	1.6
tétracène	vapeur	<i>herringbone</i>	1.3

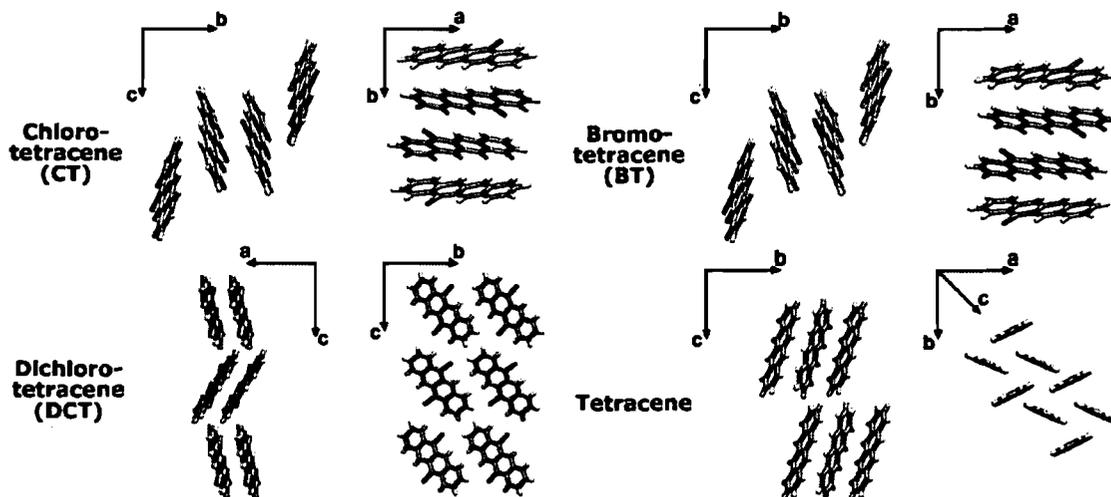


FIG. 1.1 – Représentation de la structure cristalline de quatre composés synthétisés par Moon *et al.*<sup>[17]</sup> Le tétracène, le chlorotétracène ainsi que le bromotétracène adoptent une structure *herringbone* alors que le dichlorotétracène cristallise dans une configuration de type  $\pi$ -*stack*. (Cette figure provient de l'article [12].)

### 1.1.1 Influence de la structure

L'influence de la structure cristalline sur les performances devient évidente lorsqu'on compare le bromotétracène et le dichlorotétracène, tous deux synthétisés en phase vapeur. Le bromotétracène correspond à un tétracène auquel un atome d'hydrogène a été substitué par un atome de brome, alors que pour le dichlorotétracène ce sont deux atomes d'hydrogène qui ont été substitués par des atomes de chlore. Bien que ces deux molécules soient presque identiques, les cristaux qu'elles composent adoptent deux structures différentes : le cristal de bromotétracène adopte une structure *herringbone* alors que celui de dichlorotétracène cristallise dans une configuration de type  $\pi$ -*stack*. Les mobilités mesurées par effet de champ, à température ambiante, pour les deux transistors sont respectivement :  $0.3 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  pour le bromotétracène et  $1.6 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  pour le dichlorotétracène. On voit donc qu'un changement dans la structure cristalline peut entraîner un changement dans la mo-

bilité pouvant atteindre environ un ordre de grandeur.

Ainsi, il semble que le type d'empilement moléculaire ait une certaine influence sur les propriétés électroniques des cristaux moléculaires. Bien que ce lien soit observé, nous comprenons encore mal les causes qui en sont responsables. Des calculs basés sur la mécanique quantique ont prédit qu'une grande mobilité pourrait être atteinte dans des OTFTs lorsque les molécules adjacentes ont de fortes interactions avec leurs voisins, de manière à maximiser le chevauchement des orbitales moléculaires  $\pi$ .<sup>[18]</sup> Sur une base théorique, on s'attend donc à ce qu'une structure avec un empilement de type  $\pi$ -*stack*, qui occasionne un plus grand chevauchement entre les orbitales  $\pi$ , produise un transport de charges plus efficace. C'est d'ailleurs ce que semblent indiquer les données du Tableau 1.1.

Cependant, parmi tous les OTFTs fabriqués à ce jour, ceux possédant les plus hautes mobilités ont généralement une structure *herringbone*, donc un chevauchement orbital inférieur aux structures  $\pi$ -*stack*.<sup>[5]</sup> C'est également le cas dans les OSCs, où le record d'environ  $35 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  est détenu par le pentacène, qui possède un empilement moléculaire de type *herringbone*. Cependant, d'autres composés dans lesquels le transport est assuré par des liaisons de type  $\pi$ -*stack* ne sont pas très loin derrière, comme par exemple le rubrène, avec ses quelques  $20 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ , qui sera d'ailleurs étudié en détails au chapitre 3.

Ainsi, il n'est pas formellement démontré expérimentalement qu'un empilement de type  $\pi$ -*stack* favorise le transport efficace des porteurs de charge comparative-ment à un empilement de type *herringbone*. Plusieurs éléments demeurent encore sans explications satisfaisantes. Il ne faut donc pas voir dans les données du Tableau 1.1 une indication certaine d'un rendement supérieur de la structure  $\pi$ -*stack* sur la structure *herringbone*. En ce qui concerne l'efficacité du transport, il faut seulement y voir le fait qu'une légère modification de la structure cristalline est

susceptible d'entraîner des changements appréciables dans la mobilité du composé.

Nous avons pu constater d'une part que la mobilité des transistors est extrêmement sensible aux modifications apportées à la structure des cristaux, qu'il s'agisse d'un changement d'empilement moléculaire ou d'une substitution d'atome. D'autre part, nous avons pris conscience du fait que nous ne comprenons pas encore parfaitement les relations existant entre la structure et le transport au sein des dispositifs. Il n'est donc pas impossible que des recherches supplémentaires menées dans le domaine nous amènent à comprendre d'une manière plus fondamentale les mécanismes et les interactions en jeu dans les matériaux organiques, ce qui pourrait vraisemblablement nous permettre de décupler les performances des transistors actuels, et ce d'un facteur considérable, pouvant raisonnablement représenter un ou même plusieurs ordres de grandeur.

### 1.1.2 Influence de la technique de fabrication

Nous avons mentionné l'influence de la structure cristalline sur l'efficacité du transport dans les transistors, mais il s'avère que la technique utilisée pour synthétiser les cristaux joue elle aussi un rôle capital. Les différents cristaux dont il est question dans cette section ont été fabriqués à l'aide d'une technique de croissance en solution ou en phase vapeur.<sup>[19]</sup>

En jetant un coup d'oeil au Tableau 1.1, on remarque que les cristaux synthétisés en solution conduisent à des valeurs moins élevées de la mobilité. Ceci est dû au fait que la performance d'un cristal est grandement influencée par sa pureté. Or, en faisant croître un cristal en solution, il arrive que des molécules de solvant viennent s'incorporer entre les molécules du cristal faiblement liées par des liens van der Waals augmentant ainsi la concentration d'impuretés et de défauts dans le cristal. Ces imperfections viennent ensuite gêner le mouvement des porteurs de

charge dans le canal de conduction à l'intérieur du transistor, ce qui a pour effet de dégrader les performances du dispositif. Dans les techniques de croissance de cristaux en phase vapeur, un flux de gaz inerte est utilisé lors de la synthèse pour prévenir l'incorporation d'impuretés à l'intérieur des cristaux.<sup>[20]</sup>

Pour avoir une idée quantitative de l'effet de la pureté des cristaux sur leurs performances, il suffit de comparer les mobilités mesurées pour le bromotétracène synthétisé en utilisant l'un ou l'autre des deux procédés discutés. Une mobilité de  $2.4 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  est obtenue pour le bromotétracène fabriqué en solution, alors que l'on mesure une mobilité de  $0.3 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  lorsqu'il est synthétisé à l'aide d'un processus en phase vapeur. On voit donc que les cristaux fabriqués en phase vapeur, plus purs que ceux fabriqués en solution, présentent une mobilité de plus de 100 fois supérieure. Ceci démontre qu'il est possible d'accroître de manière substantielle la performance des dispositifs en réduisant au maximum le nombre d'impuretés.

Il est à noter que bien que les valeurs des mobilités présentées dans le Tableau 1.1 soient reproductibles, elles ne représentent pas les limites supérieures des valeurs atteignables. En effet, les auteurs affirment qu'il serait possible d'optimiser davantage le processus de croissance des cristaux ainsi que les techniques de fabrication des transistors, ce qui donnerait naissance à des dispositifs encore plus performants et possédant des mobilités supérieures à celles présentées.

## **1.2 Influence du diélectrique utilisé comme isolant de grille sur la performance des transistors**

Nous avons mentionné dans l'introduction que les performances d'un OSCT ne dépendent pas uniquement du cristal utilisé pour fabriquer le transistor, mais également du matériau diélectrique employé comme isolant de grille. En effet, ce matériau diélectrique joue un rôle crucial dans le transport car c'est précisément

TAB. 1.2 – Mobilités, mesurées par effet de champ à température ambiante, de plusieurs transistors monocristallins de rubrène ayant des isolants de grille différents. Les matériaux diélectriques utilisés comme isolant de grille ainsi que leurs constantes diélectriques sont fournis pour chacun des transistors.

diélectrique	constante diélectrique $\epsilon$	mobilité $\mu$ ( $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ )
PDMS	1	18 <sup>[22]</sup>
Parylène N	2.65	12.5 <sup>[13]</sup>
Parylène C	3.15	8 <sup>[21]</sup>
SiO <sub>2</sub>	3.75	5 <sup>[21]</sup>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	2.5 <sup>[21]</sup>
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	25	1.25 <sup>[21]</sup>

à l'interface diélectrique-cristal que se crée le canal de conduction où voyagent les porteurs de charge.

Afin de comprendre l'influence du diélectrique sur les performances des OSCTs, Stassen *et al.*<sup>[21]</sup> ont réalisé une étude comparative sur plusieurs transistors monocristallins comportant tous un cristal de rubrène, mais des isolants de grille différents. Les matériaux diélectriques utilisés par Stassen *et al.* pour réaliser leurs transistors sont le Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, le Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, le SiO<sub>2</sub> et le Parylène C ayant des constantes diélectriques relatives respectives de 25, 10, 3.75 et 3.15. Les mobilités correspondantes, mesurées par effet de champ à température de la pièce, sont 1.25, 2.5, 5 et 8  $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  et sont indépendantes de la valeur du voltage appliqué sur la grille. Un résumé de ces mesures est donné au Tableau 1.2. L'expérience a été répétée sur plusieurs transistors distincts et a démontrée une bonne reproductibilité. Dans tous les cas, les dispositifs démontraient un comportement électrique stable et sans hystérésis.

L'analyse de ces résultats permet de constater que pour des OSCTs possédant le même type de cristal, la mobilité augmente lorsque la constante diélectrique de l'isolant de grille diminue. Cette tendance est confirmée par deux autres expériences effectuées sur des OSCTs à cristal de rubrène. Dans la première, réalisée par Sun-

dar *et al.*<sup>[13]</sup>, on a utilisé du Parylène N, pour lequel  $\varepsilon = 2.65$ , comme isolant de grille, ce qui a conduit à une mobilité d'environ  $12.5 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ . En comparant ce résultat à celui obtenu avec le Parylène C, on constate effectivement qu'une baisse de la constante diélectrique de l'isolant de grille a entraîné une hausse de la mobilité.

Une valeur supérieure de la mobilité,  $18 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ , a été mesurée par Sundar *et al.*<sup>[22]</sup>, qui ont développé une technique particulière selon laquelle le cristal organique est fixé à l'isolant de grille, soit un élastomère<sup>1</sup> en PDMS<sup>2</sup>, par simple adhérence occasionnée par la formation de liens van der Waals. Cette technique de lamination remarquable permet à une mince pellicule d'air de s'insérer entre le cristal et le diélectrique, ce qui permet au canal de conduction de se former à l'interface cristal-air. Dans ces conditions, on peut considérer que l'isolant de grille possède une constante diélectrique relative  $\varepsilon = 1$ , soit la constante diélectrique de l'air.

La tendance de la mobilité à être élevée plus la constante diélectrique de l'isolant de grille est basse n'est pas uniquement observée dans les OSCTs de rubrène. En effet, Stassen *et al.*<sup>[21]</sup> ont également observé que la mobilité mesurée dans leurs OSTCs de tétracène est toujours plus élevée lorsqu'ils utilisent du  $\text{SiO}_2$  ( $\varepsilon = 3.75$ ) plutôt que du  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  ( $\varepsilon = 25$ ) comme isolant de grille. Une décroissance systématique de la mobilité avec l'augmentation de la constante diélectrique de l'isolant de grille a de plus été rapportée par Veres *et al.*<sup>[23]</sup> pour des transistors fabriqués avec des polymères organiques. La dépendance de  $\mu$  sur  $\varepsilon$  semble donc s'appliquer à tous les types de transistors organiques, qu'ils soient conçus en utilisant des cristaux, des couches minces ou des polymères.

La FIG. 1.2 illustre la dépendance de la mobilité  $\mu$  en fonction de la constante

---

<sup>1</sup> élastomère : polymère naturel ou synthétique possédant des propriétés élastiques analogues à celles du caoutchouc.

<sup>2</sup> PDMS : polydiméthylesiloxane

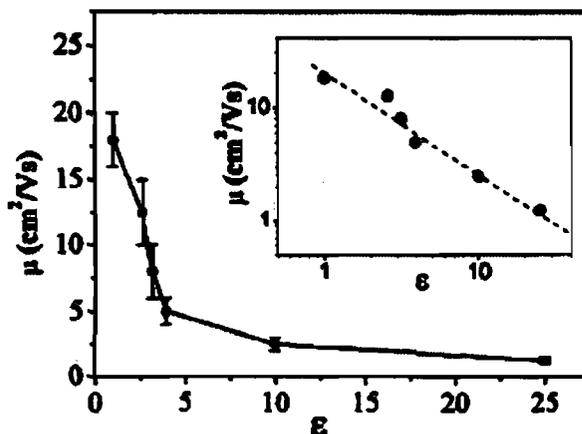


FIG. 1.2 – Mobilité  $\mu$ , mesurée par effet de champ à température ambiante, dans des transistors monocristallins de rubrène en fonction de la constante diélectrique  $\epsilon$  de l'isolant de grille. On remarque qu'une augmentation de la constante diélectrique de l'isolant de grille entraîne une diminution de la mobilité. Dans l'encadré, les mêmes données sont représentées en utilisant des échelles logarithmiques. La pente de la droite de régression est égale à -1, ce qui suggère la relation de proportionnalité :  $\mu \propto \epsilon^{-1}$ . (Cette figure provient de l'article [21].)

diélectrique  $\epsilon$  de l'isolant de grille, pour des OSCTs de rubrène. Les données utilisées pour tracer ce graphique sont les mêmes que celles présentées au Tableau 1.2. Les barres d'erreurs sur le graphique correspondent à une plage de mobilités obtenues en effectuant des mesures sur plusieurs transistors similaires. Dans l'encadré de cette figure, les données sont représentées de nouveau en utilisant des échelles logarithmiques. La pente de la droite de régression étant approximativement égale à -1, on peut écrire la relation de proportionnalité suivante :

$$\mu \propto \epsilon^{-1}. \quad (1.1)$$

Ceci démontre l'influence non négligeable de l'isolant de grille sur la mobilité dans les transistors. Cette découverte est très importante et très intéressante pour les applications puisqu'elle démontre qu'il est possible d'augmenter les performances des transistors organiques uniquement en minimisant la constante diélectrique de l'isolant de grille.

Les auteurs de ces études proposent l'explication suivante pour expliquer les observations : dans les OSCTs, à température ambiante, les porteurs de charge qui circulent dans le canal de conduction forment des états pratiquement localisés à cause des effets causés par les polarons. Il n'est donc plus exact de les décrire en terme d'états étendus, comme c'est le cas dans les semi-conducteurs inorganiques conventionnels. En se déplaçant à l'interface cristal-diélectrique, le porteur de charge, électron ou trou, polarise localement le diélectrique. Cette polarisation induite dans le diélectrique génère un potentiel électrostatique qui exerce une force d'attraction sur le porteur de charge, ce qui donne lieu à un phénomène d'auto piégeage qui tend à ralentir le mouvement du porteur de charge. L'ampleur de ce phénomène est proportionnelle à la constante diélectrique de l'isolant de grille : plus  $\epsilon$  est élevé, plus la polarisation locale induite sera importante, plus elle produira un potentiel élevé et plus la vitesse du porteur sera faible. La mobilité étant le rapport du module de la vitesse de dérive sur l'intensité du champ électrique appliqué,

$$\mu = \frac{v_d}{E}, \quad (1.2)$$

on comprend qualitativement pourquoi on obtient de meilleures mobilités en utilisant un isolant de grille possédant une faible constante diélectrique.

## CHAPITRE 2

### ÉTUDE DU CRISTAL MOLÉCULAIRE DE DODMIC

L'étude du cristal moléculaire de 5,11-dioctyle-6,12-diméthyleindolo[3,2-b]carbazole (DODMIC) a été en quelque sorte un terrain d'essai avant d'aborder l'étude d'un composé plus intéressant, mais ayant une structure plus complexe : le cristal moléculaire de rubrène, dont il sera question au chapitre 3. En utilisant une méthode de calcul basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), nous étions en mesure de calculer la structure de bandes de n'importe quel cristal. Cependant, afin d'étudier les mécanismes de transport dans les cristaux, nous devons être en mesure de calculer les vitesses ainsi que les masses effectives des porteurs de charge. L'évaluation de ces quantités le long d'une direction particulière fait intervenir des dérivées premières et secondes de la relation de dispersion,  $\varepsilon(\vec{k})$ , en fonction du vecteur d'onde  $\vec{k}$ , pouvant être évaluées de la manière suivante :

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial k} = \lim_{\Delta k \rightarrow 0} \frac{\varepsilon(k + \Delta k) - \varepsilon(k)}{\Delta k}, \quad (2.1)$$

$$\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial k^2} = \lim_{\Delta k \rightarrow 0} \frac{\varepsilon(k - \Delta k) - 2\varepsilon(k) + \varepsilon(k + \Delta k)}{(\Delta k)^2}. \quad (2.2)$$

Or, pour minimiser le temps de calcul, on limite généralement le nombre de points  $k$  utilisés pour tracer une structure de bandes à environ une dizaine de points par direction. Ainsi, l'intervalle  $\Delta k$  entre deux points  $k$  n'est pas suffisamment petit pour permettre d'évaluer correctement les dérivées en utilisant les équations (2.1) et (2.2). Pour pallier à cette situation, nous avons élaboré un modèle de liaisons fortes qui nous permettrait de reproduire fidèlement la structure de bandes obtenue par calculs *ab initio*. Nous serions donc en possession d'une équation me permettant de calculer de manière analytique la vitesse et la masse effective des porteurs de charge à n'importe quel endroit dans la zone de Brillouin. Le cristal de DODMIC qui, comme on le verra plus loin, a des bandes d'énergie bien séparées et sans couplage important entre elles près du niveau de Fermi s'avère être un candidat idéal pour l'élaboration et la validation du modèle de liaisons fortes. Nous avons

donc effectué une étude primaire du cristal de DODMIC dans le but de vérifier s'il était possible de reproduire avec une précision acceptable la structure de bandes calculée sur une base *ab initio* avec un modèle simple de liaisons fortes.

## 2.1 Molécule

La molécule de DODMIC est composée de 2 atomes d'azote, de 36 atomes de carbone et de 48 atomes d'hydrogène. Elle est représentée à la FIG. 2.1. Outre la partie centrale et planaire de la molécule, on remarque les deux longues chaînes alkyles<sup>1</sup>, plus précisément des octyles<sup>2</sup>, disposées de part et d'autre de la molécule.

Ces longues chaînes ont plusieurs effets bénéfiques sur la molécule la prédisposant à être utilisée pour synthétiser des couches minces employées dans des OTFTs. Premièrement, les octyles sont disposés stratégiquement de manière à faciliter l'auto-assemblage<sup>[24]</sup> des molécules lors de la synthèse, ce qui augmente le niveau d'ordre atteint dans la couche mince. Deuxièmement, ces longues chaînes font en sorte que la molécule de DODMIC est soluble dans plusieurs solvants organiques couramment utilisés, comme le chloroforme ( $\text{CHCl}_3$ ), le chlorobenzène ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ ), le toluène ( $\text{C}_7\text{H}_8$ ) ou le tétrahydrofurane ( $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ ), mieux connu sous le sigle THF. Le composé de DODMIC peut être facilement recristallisé à partir de l'acétone ( $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ) pour former de minces cristaux jaunes allongés. Il est donc facile à utiliser pour le dépôt en solution.

Contrairement à ce que l'on pourrait croire, les matériaux couramment utilisés pour construire des dispositifs organiques ne possèdent pas tous une telle solubilité. Par exemple, le pentacène, qui fait pourtant figure de référence dans le domaine des semi-conducteurs organiques, a une température de fusion très élevée et est vir-

---

<sup>1</sup> alkyle : radical monovalent de formule générale  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$

<sup>2</sup> octyle : alkyle comprenant 8 atomes de carbone et 17 atomes d'hydrogène,  $\text{C}_8\text{H}_{17}$

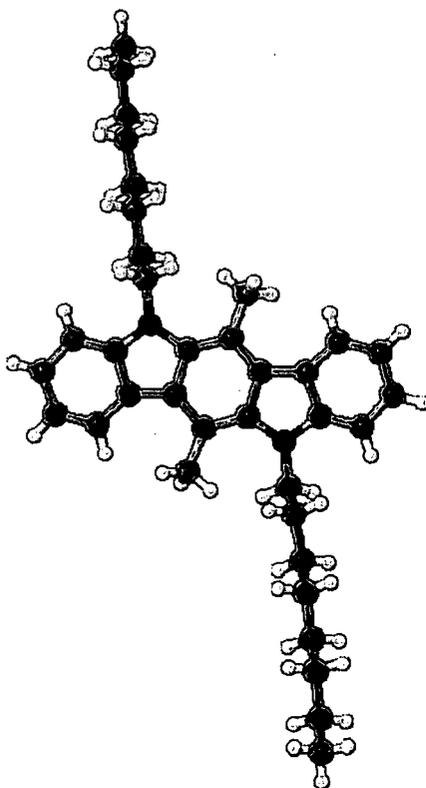


FIG. 2.1 – Représentation de la molécule 5,11-dioctyle-6,12-diméthyleindolo[3,2-b]carbazole. La molécule se compose de 2 atomes d'azote (bleu), de 36 atomes de carbone (gris) et de 48 atomes d'hydrogène (blanc). Les deux longues chaînes alkyles disposées de part et d'autre de la molécule lui procurent une bonne solubilité et contribuent à l'auto-assemblage de celle-ci lorsqu'elle est déposée en couches minces.

tuellement insoluble, même dans des solvants aromatiques chauffés.<sup>[25]</sup> À l'origine, c'est d'ailleurs ce qui a motivé l'étude du DODMIC : les scientifiques cherchaient à développer un oligomère similaire au pentacène, possédant le même type d'empilement coplanaire en échelle, mais plus soluble, donc plus facile à manipuler.

TAB. 2.1 – Description des vecteurs primitifs (composantes, normes et angles) formant le réseau cristallin du DODMIC. Il s’agit d’un réseau triclinique, défini par  $|\vec{a}_1| \neq |\vec{a}_2| \neq |\vec{a}_3|$  et  $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$ . La représentation en composantes des vecteurs primitifs correspond au cas particulier où le vecteur  $\vec{a}_1$  est orienté selon l’axe  $x$ .

vecteurs primitifs (Å)	normes (Å)	angles
$\vec{a}_1 = ( 5.33, 0.00, 0.00 )$	$ \vec{a}_1  = 5.33$	$\alpha = 96.841^\circ$
$\vec{a}_2 = ( -2.08, 9.33, 0.00 )$	$ \vec{a}_2  = 9.56$	$\beta = 92.152^\circ$
$\vec{a}_3 = ( -0.58, -2.00, 15.19 )$	$ \vec{a}_3  = 15.33$	$\gamma = 102.594^\circ$

## 2.2 Réseau Réel

Sous forme cristalline, le DODMIC adopte une structure triclinique. Le Tableau 2.1 résume la géométrie du réseau réel. Les composantes, les normes ainsi que les angles entre les vecteurs primitifs y sont donnés. Notons que les normes et les angles entre les vecteurs sont absolus, alors que l’orientation globale du réseau dans l’espace est arbitraire. Les composantes des vecteurs primitifs données dans le tableau correspondent au cas particulier où le vecteur  $\vec{a}_1$  est orienté selon l’axe  $x$ . La signification des angles est la suivante :  $\alpha$  est l’angle entre  $\vec{a}_2$  et  $\vec{a}_3$ ,  $\beta$  est l’angle entre  $\vec{a}_1$  et  $\vec{a}_3$  et  $\gamma$  est l’angle entre  $\vec{a}_1$  et  $\vec{a}_2$ . Le réseau triclinique est le moins symétrique des réseaux de Bravais : les vecteurs primitifs ont tous une norme distincte  $|\vec{a}_1| \neq |\vec{a}_2| \neq |\vec{a}_3|$  et possèdent tous une orientation quelconque, non perpendiculaire à l’un ou l’autre des autres vecteurs  $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$ .

La FIG. 2.2 illustre la cellule primitive du cristal de DODMIC. Les vecteurs  $\vec{a}_1$ ,  $\vec{a}_2$  et  $\vec{a}_3$  sont respectivement rouge, vert et bleu. Sur cette figure, plusieurs atomes initialement situés à l’intérieur de la cellule primitive ont été volontairement déplacés à l’extérieur de celle-ci suivant une certaine combinaison linéaire des vecteurs primitifs de manière à permettre la visualisation de la molécule. En répétant périodiquement cette cellule de manière à remplir tout l’espace, et en faisant abstraction des chaînes octyles qui ne jouent pratiquement aucun rôle dans le transport, on ob-

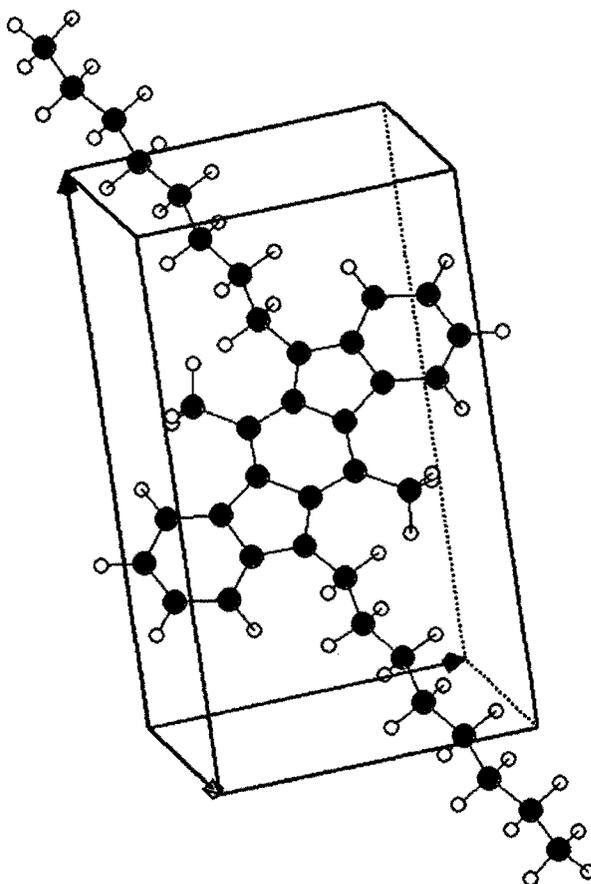


FIG. 2.2 – Représentation de la cellule primitive du cristal de DODMIC. En répétant périodiquement la cellule selon les vecteurs primitifs  $\vec{a}_1$  (rouge),  $\vec{a}_2$  (vert) et  $\vec{a}_3$  (bleu), on observe un empilement moléculaire de type  $\pi$ -stack dans la direction du vecteur  $\vec{a}_1$ .

tient un empilement coplanaire de molécules correspondant à empilement de type  $\pi$ -stack dans la direction  $\vec{a}_1$ <sup>[26]</sup>. La distance minimale entre deux plans adjacents est d'environ 3.45 Å.

Le système possède le groupe de symétrie  $P-1$ , exprimé en notation internationale. Ce groupe, très peu symétrique, ne possède que la symétrie d'inversion. Cependant, cette symétrie est tout de même suffisante pour permettre de simplifier grandement le modèle de liaisons fortes qui sera élaboré à la section 2.5. Outre

la symétrie d'inversion, le fait que la cellule primitive ne contienne qu'une seule molécule ( $Z = 1$ ) est un autre facteur facilitant l'élaboration du modèle de liaisons fortes dont il sera question plus tard.<sup>[26,27]</sup>

Nous avons effectué tous les calculs numériques en utilisant le logiciel *ABINIT*<sup>[28]</sup>, qui est basé sur un algorithme exploitant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)<sup>[14-16]</sup> et qui utilise une base d'ondes planes. Pour calculer l'énergie d'échange-corrélation, j'ai utilisé l'approximation de la densité locale (LDA)<sup>[29]</sup> paramétrée par l'algorithme de Teter-Pade.<sup>[30]</sup> Pour modéliser les atomes, nous avons utilisé des pseudopotentiels de type Trouiller-Martins.<sup>[31]</sup> À partir des paramètres de maille et des positions atomiques mesurés expérimentalement par diffraction de rayons X<sup>[26]</sup>, nous avons effectué une relaxation des positions atomiques en utilisant l'algorithme de minimisation de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno<sup>[32]</sup> avec une tolérance sur la différence des forces de  $1 \times 10^{-6}$  Ha/bohr. La relaxation a pris fin lorsque la composante maximale du tenseur de stress est devenue inférieure à  $1 \times 10^{-7}$  Ha/bohr<sup>3</sup>. Pour atteindre la convergence numérique sur la valeur de l'énergie totale, nous avons utilisé une énergie de coupure de 35 Ha. Cette énergie de coupure,  $E_{\text{cut}} = \frac{\hbar^2 k_{\text{max}}^2}{2m}$ , est définie comme l'énergie de l'onde plane possédant le vecteur d'onde maximal  $\vec{k}_{\text{max}}$  formant la base d'ondes planes utilisée dans l'approche DFT. L'échantillonnage de la zone de Brillouin a été réalisé à l'aide d'une grille de Monkhorst-Pack de dimensions  $4 \times 4 \times 4$  ayant subi une translation et comprenant 32 points  $k$  irréductibles. L'ensemble des paramètres utilisés pour le calcul est tel que l'énergie totale du système est convergée à une précision supérieure à 1 mHa par atome.

### 2.3 Zone de Brillouin

Avant d'obtenir la structure de bandes du composé, il faut d'abord étudier la géométrie de réseau réciproque, aussi appelé espace dual, espace de Fourier ou

TAB. 2.2 – Description des vecteurs réciproques (composantes, normes et angles) correspondant au réseau cristallin du DODMIC. Cette représentation est valide uniquement si le vecteur du réseau réel  $\vec{a}_1$  est orienté selon l'axe  $x$ .

vecteurs réciproques (1/Å)	normes (1/Å)	angles
$\vec{b}_1 = ( 1.180, 0.264, 0.079 )$	$ \vec{b}_1  = 1.211$	$\alpha' = 82.500^\circ$
$\vec{b}_2 = ( 0.000, 0.674, 0.089 )$	$ \vec{b}_2  = 0.679$	$\beta' = 86.241^\circ$
$\vec{b}_3 = ( 0.000, 0.000, 0.414 )$	$ \vec{b}_3  = 0.414$	$\gamma' = 77.040^\circ$

encore espace des impulsions selon les ouvrages, alors que l'espace réel est celui des positions. Les vecteurs réciproques sont reliés aux vecteurs réels de la manière suivante :

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3}, \quad \vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3}, \quad \vec{b}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3}, \quad (2.3)$$

on peut donc les calculer facilement une fois qu'on connaît les vecteurs réels. Les vecteurs réciproques correspondant au réseau cristallin du DODMIC sont donnés au Tableau 2.2. Une fois de plus, les normes ainsi que les angles entre les vecteurs sont absolus, mais la représentation en composantes dépend du choix de l'orientation globale du réseau réel dans l'espace.

En utilisant l'équation (2.3), on peut démontrer la relation suivante :

$$\vec{b}_i \cdot \vec{a}_j = 2\pi \delta_{ij}, \quad (2.4)$$

qu'on peut d'ailleurs vérifier aisément en utilisant les composantes des vecteurs réels et réciproques fournis dans les Tableaux 2.1 et 2.2. Cette relation sera utilisée plus tard pour simplifier l'écriture finale de l'équation du modèle de liaisons fortes.

Connaissant la description du réseau réciproque, il est possible de déterminer la géométrie de la zone de Brillouin, qui s'avère être la cellule de Wigner-Seitz du réseau réciproque. Elle correspond à l'espace inscrit à l'intérieur de tous les plans médiateurs situés entre l'origine et chacun des noeuds du réseau. La géométrie exacte en trois dimensions de la zone de Brillouin peut être plus ou moins difficile

TAB. 2.3 – Coordonnées réduites des points de haute symétrie dans la zone de Brillouin du cristal de DODMIC en fonction des vecteurs réciproques :  $\alpha\vec{b}_1 + \beta\vec{b}_2 + \gamma\vec{b}_3$ . Deux paramètres sont nécessaires à la description :  $\chi = 0.460$  ;  $\xi = 0.316$ .

point	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
$\Gamma$	0	0	0
A	$\chi$	$(\xi-1)$	0
P	0.5	-0.5	0
B	$(1-\chi)$	$-\xi$	0
X	0.5	0	0
C	$\chi$	$\xi$	0
Y	0	0.5	0
Z	0	0	0.5

à identifier avec certitude dépendamment de la complexité et des symétries du réseau réel. Il existe cependant un critère simple qu'on peut utiliser pour valider rapidement et efficacement la géométrie de la présumée zone de Brillouin. Soit

$$V = \vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3, \quad (2.5)$$

le volume du parallélépipède engendré par  $\vec{a}_1$ ,  $\vec{a}_2$  et  $\vec{a}_3$  et donc le volume de la cellule primitive de l'espace réel, on peut démontrer à l'aide de l'équation (2.3) que le volume de la cellule primitive de l'espace réciproque est

$$V' = \vec{b}_1 \cdot \vec{b}_2 \times \vec{b}_3 = \frac{(2\pi)^3}{V}. \quad (2.6)$$

Or, puisque la zone de Brillouin doit avoir le même volume que la cellule primitive du réseau réciproque, il suffit de calculer son volume et de vérifier qu'il correspond bien à  $(2\pi)^3/V$ .

La zone de Brillouin est représentée à la FIG. 2.3. Elle a la forme d'un prisme hexagonal asymétrique. La figure illustre également la position des points de haute symétrie ainsi que les directions selon lesquelles nous avons calculé la structure de bandes. Les coordonnées réduites des points de hautes symétrie en fonction des vecteurs réciproques,  $\alpha\vec{b}_1 + \beta\vec{b}_2 + \gamma\vec{b}_3$ , sont fournis au Tableau 2.3.

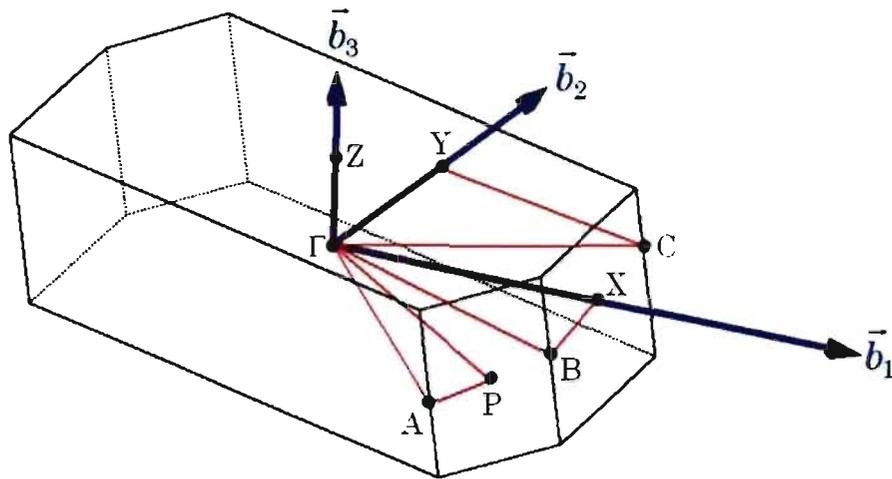


FIG. 2.3 – Représentation de la zone de Brillouin du cristal de DODMIC. La position des points de haute symétrie ainsi que les directions utilisées pour calculer la structure de bandes (rouge) sont représentées.

## 2.4 Structure de bandes

La structure de bandes correspondante est représentée à la FIG. 2.4. Sur cette figure, les bandes de valence sont représentées en bleu, alors que celles de conduction sont représentées en rouge. L'ensemble des bandes a été déplacé de manière à ramener l'énergie de Fermi à zéro. On nomme HOCO l'orbitale cristalline la plus énergétique située sur la bande de valence la plus haute en énergie ainsi que LUCO l'orbitale cristalline la moins énergétique située sur la bande de conduction la plus basse en énergie. Pour le reste de la discussion, je désignerai par « bande du HOCO » la dernière bande de valence et par « bande du LUCO » la première bande de conduction. Sur la structure de bandes, FIG. 2.4, on remarque qu'aux bandes du HOCO (bleue) et du LUCO (rouge) sont superposées des bandes similaires (vertes) obtenues grâce au modèle de liaisons fortes qui sera élaboré à la section 2.5. Notez que certaines bandes de valence sous celle du HOCO paraissent anormalement « pointues » en certains endroits du graphique. Cet aspect rudimen-

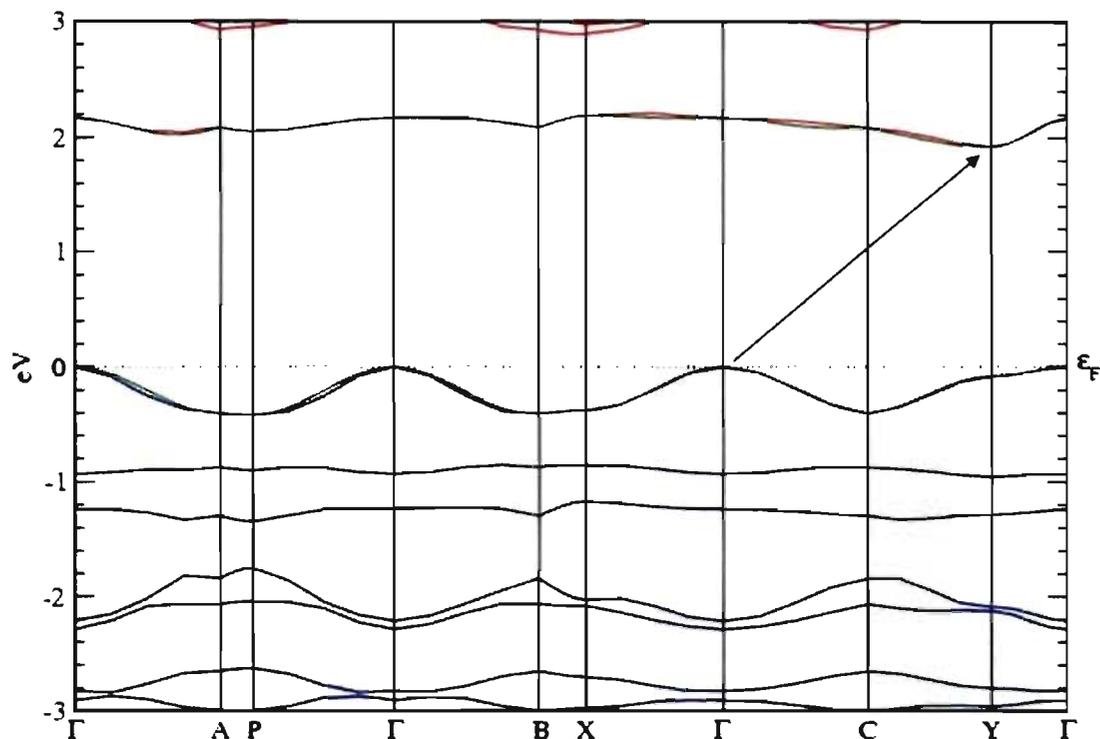


FIG. 2.4 – Structure de bandes du cristal de DODMIC obtenue par calculs *ab initio*. L'ensemble des bandes de valence (bleue) et de conduction (rouge) a été déplacé de manière à ramener l'énergie de Fermi à zéro. Des bandes d'énergie obtenues à partir d'un modèle de liaisons fortes (vert) sont superposées aux bandes du HOCO et du LUCO. Le cristal de DODMIC possède un gap indirect ( $\Gamma \rightarrow Y$ ) de 1.92 eV.

taire de la structure de bandes n'est pas dû à un manque de convergence dans les calculs, mais plutôt au fait que celle-ci a été tracée à l'aide de seulement cinq points  $k$  par direction dans le but de minimiser le temps de calcul. Seules les valeurs des énergies aux points de haute symétrie étant nécessaires à l'élaboration du modèle de liaisons fortes et au reste de la discussion, il n'était pas primordial d'obtenir une représentation précise des bandes d'énergie le long des multiples directions.

L'orbitale HOCO survient au point  $\Gamma$  et l'orbitale LUCO survient au point Y.

Selon ce calcul *ab initio*, le cristal de DODMIC possède donc une bande d'énergie interdite, ou gap, indirect d'une valeur de 1.92 eV. Expérimentalement, une valeur du gap de 2.65 eV a été obtenue à l'aide d'un spectre d'absorption optique.<sup>[27]</sup> Étant conscient du fait que les calculs basés sur la LDA sous-estiment le gap d'environ 30 %, nous pouvons affirmer que les deux résultats sont compatibles.

Le cristal de DODMIC possède un gap plus élevé que la plupart des semi-conducteurs organiques utilisés dans les OTFTs. On peut estimer, à l'aide de l'équation  $\varepsilon = h\nu = hc/\lambda$  qu'avec un gap de 2.65 eV, le DODMIC absorbe la radiation électromagnétique à des longueurs d'onde d'environ 465 nm, ce qui se situe dans le bleu, à l'extrémité supérieure en énergie du spectre visible. Les quelques semi-conducteurs organiques qui, comme le DODMIC, possèdent une valeur relativement élevée du gap ont tendance à absorber la radiation dans le proche ultraviolet et l'ultraviolet. N'absorbant que très peu ou pas du tout la lumière visible, ils ont donc la particularité d'être transparents. Cette spécificité nous permet ainsi de les utiliser pour fabriquer des dispositifs optoélectroniques qui requièrent obligatoirement la transparence à la lumière visible.<sup>[33]</sup> Il est donc possible d'utiliser ce type de matériau pour concevoir des photorécepteurs organiques<sup>[34]</sup> ainsi que des diodes électroluminescentes organiques (OLEDs).<sup>[35]</sup>

En plus de posséder un grand gap, le DODMIC possède une autre caractéristique intéressante : l'énergie absolue de ses états liés, incluant la bande du HOCO, est relativement basse.<sup>[27]</sup> Ces deux propriétés combinées font en sorte que le DODMIC est très stable. En effet, des analyses spectroscopiques et électrochimiques ont révélé que l'état neutre du DODMIC supporte bien la présence de l'oxygène et de la lumière, ce qui n'est pas le cas de tous les matériaux organiques.<sup>[26]</sup> Par exemple, le pentacène dont nous avons déjà discuté n'est que modérément stable en présence d'oxygène et est instable sous illumination. Ainsi, lorsqu'il est laissé à l'air libre, il subit un phénomène de photo-oxydation, ce qui dégrade rapidement

ses performances.

L'inspection visuelle de la structure de bandes nous permet de constater que la bande du HOCO possède une largeur totale, en énergie, plus grande que celle de la bande du LUCO. Pour calculer la valeur exacte de la largeur  $W$  d'une bande d'énergie, il faudrait en principe parcourir tous les points  $k$  possibles dans la zone de Brillouin et identifier, pour la bande voulue, les valeurs maximale et minimale de l'énergie pour ensuite effectuer la différence. Cependant, comme les extrémums énergétiques surviennent tous aux points de haute symétrie, il devient possible d'obtenir rapidement la largeur des bandes en ne comparant seulement que quelques valeurs stratégiques de l'énergie. Une liste des énergies électroniques correspondant à chacun des points de haute symétrie pour les bandes du HOCO et du LUCO est donnée au Tableau 2.4. On obtient ainsi les largeurs de bande suivantes :  $W_{\text{HOCO}} = 0.416$  eV et  $W_{\text{LUCO}} = 0.263$  eV. Or, puisque la vitesse des porteurs de charge à l'intérieur du matériau peut être calculée par l'équation<sup>[36]</sup> :

$$\vec{v}(\vec{k}) = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon}{\partial \vec{k}}, \quad (2.7)$$

et que qualitativement le facteur  $\partial \varepsilon / \partial \vec{k}$  augmente plus la largeur des bandes est grande, on peut conclure que les trous sur la bande du HOCO ont la possibilité de se déplacer plus rapidement que les électrons sur la bande du LUCO puisque  $W_{\text{HOCO}} > W_{\text{LUCO}}$ . Ainsi, lorsque nous utilisons le DODMIC à l'intérieur d'un transistor à effet de champ organique (OFET), nous avons tout intérêt à le soumettre à un champ électrique dopant orienté de manière à faire en sorte que ce soit les trous et non les électrons qui produisent le courant électrique. C'est d'ailleurs ce qui est réalisé expérimentalement. Par exemple, Wakim *et al.*<sup>[26]</sup> ont conçu un OFET de DODMIC et l'ont soumis à un champ électrique dopant généré en appliquant sur l'échantillon un voltage de grille négatif, et non positif. En étudiant le comportement du courant source-drain  $I_{\text{SD}}$  en fonction du voltage source-drain  $V_{\text{SD}}$ , ils ont observé que les courbes caractéristiques de  $I_{\text{SD}}$  en fonction de  $V_{\text{SD}}$  gagnent en amplitude plus le voltage de grille  $V_{\text{G}}$  devient négatif, ce qui est caractéristique des OFETs utilisant des semi-conducteurs organiques de type  $p$ , et non de type  $n$ .

TAB. 2.4 – Valeurs des énergies électroniques (en eV) des bandes du LUCO et du HOCO du cristal de DODMIC à différents points de haute symétrie de la zone de Brillouin.

	$\Gamma$	X	Y	P	A	B	C
LUCO	2.169	2.187	1.924	2.052	2.088	2.088	2.088
HOCO	0.000	-0.378	-0.080	-0.416	-0.403	-0.403	-0.403

La structure de bandes présentée à la FIG. 2.4 et discutée jusqu'à maintenant n'explore uniquement qu'une région planaire de la zone de Brillouin du cristal de DODMIC, soit le plan formé par les vecteurs réciproques  $\vec{b}_1$  et  $\vec{b}_2$ . La troisième dimension de la zone de Brillouin a été étudiée en traçant la structure de bandes dans la direction  $\Gamma Z$ , soit dans une direction parallèle au vecteur réciproque  $\vec{b}_3$ . Ce graphique, présenté à la FIG. 2.5, affiche des bandes énergétiques très aplaties. En effet, bien que certaines bandes de valence et de conduction possèdent une très faible dispersion ( $\leq 0.1$  eV), les bandes situées près du niveau de Fermi, en particulier les bandes du HOCO et du LUCO, sont presque complètement horizontales et on peut considérer à toutes fins pratiques qu'elles possèdent une dispersion nulle.

Pour tenter d'expliquer la cause de ce phénomène, il est intéressant de tracer en superposition quelques molécules adjacentes de DODMIC à l'intérieur du cristal ainsi que la fonction d'onde des états électroniques correspondant. La FIG. 2.5 illustre la fonction d'onde des électrons de l'orbitale HOCO. La figure équivalente pour l'orbitale LUCO est très similaire et n'a donc pas été représentée. On remarque que la fonction d'onde (lobes rouges et bleus) est entièrement localisée sur la partie centrale de la molécule sans jamais se chevaucher selon la direction  $z$ . Le produit de la fonction d'onde et de son conjugué complexe  $\psi\psi^*$  représentant la densité de probabilité de présence des électrons dans l'espace, on en déduit que ceux-ci sont confinés sur la partie planaire de la molécule et non sur les longues chaînes octyles. Ainsi, vu la distance relativement grande qui les séparent, les électrons n'inter-

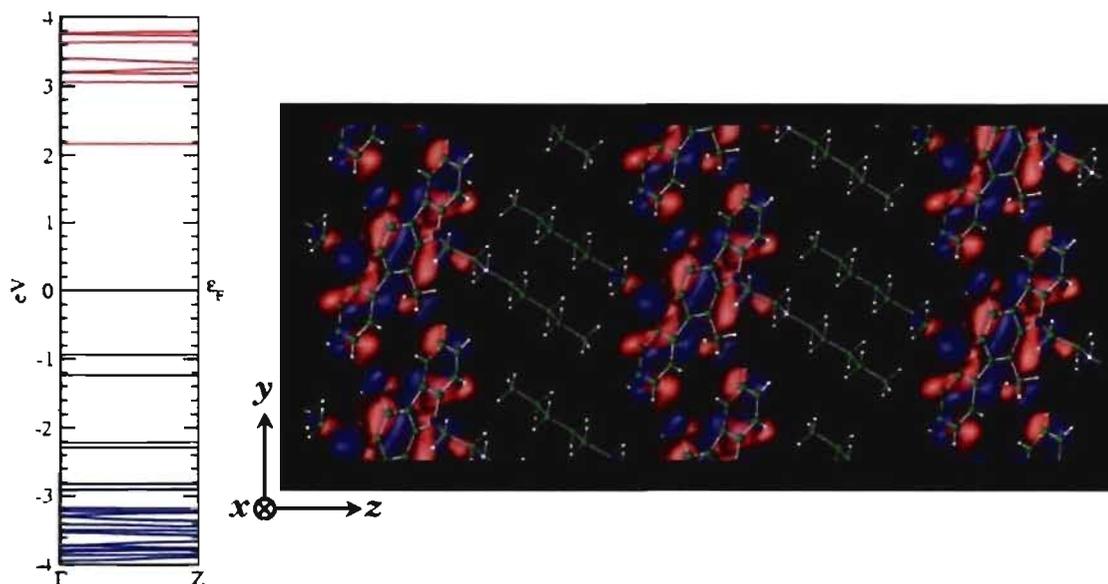


FIG. 2.5 – (gauche) Structure de bandes du cristal de DODMIC obtenue par calculs *ab initio* dans la direction  $\Gamma Z$ . (droite) Représentation d'un échantillon restreint du cristal de DODMIC illustrant les molécules ainsi que la fonction d'onde électronique correspondant à l'orbitale HOCO. Les chaînes octyles sont orientées selon l'axe  $z$ , parallèle au vecteur réciproque  $\vec{b}_3$ , parallèle à la direction  $\Gamma Z$  de la zone de Brillouin.

agissent pratiquement pas entre eux selon cette direction. Cette absence presque totale d'interactions électroniques en direction  $z$  ainsi que le confinement spatial des charges se traduisent par des bandes sans dispersion dans cette direction, la direction spatiale  $z$  étant parallèle au vecteur réciproque  $\vec{b}_3$  et donc à la direction  $\Gamma Z$ .

De manière générale, des poches d'électrons éloignées et isolées les unes des autres à l'intérieur d'un matériau vont inévitablement réduire l'efficacité du transport de charges dans la ou les directions concernées. Dans le cas du cristal de DODMIC, l'effet de confinement engendré par les chaînes octyles est si important que le transport de charges en direction  $z$  n'est pas seulement atténué, il est complètement absent. En effet, puisque les bandes du HOCO et du LUCO, les deux principales bandes énergétiques responsables des phénomènes de conduction, ne

possèdent aucune dispersion, on peut écrire :

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial \vec{k}} = 0 \quad \text{et} \quad \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial \vec{k}^2} = 0, \quad (2.8)$$

et calculer facilement la vitesse ainsi que la masse effective des porteurs de charge impliqués dans la conduction :

$$\vec{v}(\vec{k}) = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon}{\partial \vec{k}} \hat{k} = \vec{0} \quad \text{et} \quad m_{\text{eff}} = \frac{\hbar^2}{\partial^2 \varepsilon / \partial \vec{k}^2} = \infty. \quad (2.9)$$

Ainsi, les porteurs de charge près du niveau de Fermi ont une vitesse nulle selon  $z$ . De manière équivalente, on peut affirmer qu'ils possèdent une masse effective infinie, ce qui signifie qu'ils sont en quelques sorte « cloués sur place » et donc incapables de se mouvoir le long de la direction  $z$ . En vertu de l'incapacité des porteurs de charge à se déplacer selon un des axes du cristal, leur mouvement est donc restreint à un plan de l'espace. Pour cette raison, on dit que le cristal de DODMIC se comporte comme un matériau bidimensionnel. Cette caractéristique intéressante en soi se reflète non seulement dans la structure de bandes du cristal, mais va également apparaître naturellement lors de l'élaboration du modèle de liaisons fortes dont il sera question à la section suivante.

## 2.5 Modèle de liaisons fortes

Au cours de cette section, j'expliquerai comment j'ai réussi à élaborer un modèle de liaisons fortes capable de reproduire fidèlement les bandes d'énergie du HOCO et du LUCO du cristal de DODMIC. L'intérêt d'un tel modèle est qu'il permet d'obtenir une solution analytique simple pour la structure de bandes qui, sans être parfaitement exacte, est très approchée de la solution obtenue par des calculs *ab initio* beaucoup plus précis. J'utiliserai ensuite ce modèle simple pour évaluer la vitesse et la masse effective des porteurs de charge à différents endroits et selon plusieurs directions dans la zone de Brillouin.

### 2.5.1 Élaboration du modèle général de liaisons fortes

L'idée de base de la méthode des liaisons fortes est de considérer un cristal comme une collection d'atomes neutres en interaction en raison de leur proximité. Dans le cas hypothétique où tous les atomes seraient très éloignés les uns des autres, il n'y aurait aucune interaction entre eux et la fonction d'onde totale du « cristal »,  $\Psi$ , serait uniquement la somme des fonctions d'onde individuelles de chacun des atomes,  $\phi$ . À présent, si on rapproche suffisamment les atomes de manière à former un véritable cristal, le comportement des électrons sera affecté par le chevauchement des nuages électroniques adjacents ainsi que par le potentiel périodique,  $\Delta U(\vec{r})$ , créé par les noyaux atomiques formant le réseau cristallin. La fonction d'onde individuelle de chaque atome dans le cristal sera donc déformée comparativement à ce qu'elle était lorsque l'atome était isolé, modifiant ainsi les niveaux d'énergie correspondants. Par exemple, soient deux atomes d'hydrogène  $a$  et  $b$  possédant chacun un électron dans l'état fondamental  $1s$ . Si les deux atomes sont très éloignés, la fonction d'onde décrivant l'orbitale  $1s$  de l'électron sur l'atome  $a$ ,  $\psi^a$ , sera identique à la fonction d'onde décrivant l'orbitale  $1s$  de l'électron sur l'atome  $b$ ,  $\psi^b$ . Les deux fonctions d'onde étant identiques, chaque électron aura exactement la même énergie. Cependant, lorsqu'on rapproche suffisamment les atomes, les deux fonctions d'onde individuelles vont se combiner donnant lieu à deux états d'énergie différents : un état liant  $\psi^a + \psi^b$  et un état antiliant  $\psi^a - \psi^b$ , l'état liant possédant une énergie plus basse que l'état antiliant.

De manière générale, lorsqu'on combine  $N$  atomes identiques possédant chacun  $n$  orbitales atomiques, un total de  $N \times n$  niveaux d'énergie différents seront formés.<sup>[37]</sup> Dans un cristal périodique, le nombre de niveaux d'énergie distincts, donc le nombre de bandes d'énergie dans la structure de bandes, est égal au nombre total d'orbitales contenues dans la cellule primitive du cristal. Ainsi, un cristal dont la cellule primitive contient  $N$  atomes, pas nécessairement identiques, où chaque

atome  $b$  est décrit en terme de  $n_b$  orbitales atomiques, possédera  $n$  bandes d'énergie, où :

$$n = \sum_{b=1}^N n_b. \quad (2.10)$$

Soit  $\hat{H}_{\text{atm}}$  l'hamiltonien décrivant un atome isolé et soit  $\psi_n^b$  la fonction d'onde d'une orbitale atomique  $n$  quelconque localisée sur un atome  $b$ . Pour ce système simple, on peut écrire l'équation de Schrödinger indépendante du temps :

$$\hat{H}_{\text{atm}} \psi_n^b = \varepsilon \psi_n^b, \quad (2.11)$$

où  $\varepsilon$  est l'énergie correspondant à l'orbitale  $\psi_n^b$ . Pour décrire correctement les niveaux d'énergie des atomes lorsque ceux-ci forment un cristal, on utilise un hamiltonien  $\hat{H}$  qui tient compte de l'influence des autres atomes dans le cristal :

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{atm}} + \Delta U(\vec{r}), \quad (2.12)$$

où  $\Delta U(\vec{r})$  est le potentiel périodique créé par les noyaux atomiques formant le réseau cristallin. Par ailleurs, la fonction d'onde totale décrivant le cristal,  $\Psi(\vec{r})$ , sera une superposition des fonctions d'onde de tous les atomes individuels :

$$\Psi(\vec{r}) = \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \sum_{b=1}^N \phi^b(\vec{r} - \vec{r}_b - \vec{R}), \quad (2.13)$$

où les vecteurs  $\vec{R}$  représentent l'ensemble de toutes les combinaisons linéaires possibles des trois vecteurs primitifs du réseau réel et où chaque fonction d'onde  $\phi^b(\vec{r} - \vec{r}_b)$  décrit un atome  $b$  situé à la position  $\vec{r}_b$  par rapport au centre de la cellule primitive et est elle-même une superposition de plusieurs fonctions d'onde  $\psi_n^b(\vec{r} - \vec{r}_b)$  correspondant aux orbitales atomiques :

$$\phi^b(\vec{r} - \vec{r}_b) = \sum_{n=1}^{n_b} c_n^b \psi_n^b(\vec{r} - \vec{r}_b), \quad (2.14)$$

où les  $c_n^b$  sont des coefficients. Dans le cadre d'un modèle de liaisons fortes, on considère que chaque fonction d'onde  $\psi_n$  est localisée sur son atome respectif, c'est-à-dire

qu'elle s'estompe rapidement plus on s'éloigne de l'atome en question. Cette méthode qui consiste à approximer la fonction d'onde totale d'un atome,  $\phi$ , par une somme de telles orbitales localisées,  $\psi_n$ , est appelée combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO). Ainsi, bien que cette méthode donne de bons résultats lorsqu'on s'intéresse aux niveaux liés des électrons dans un cristal, par exemple les bandes de valence, elle risque de s'avérer moins efficace pour décrire des niveaux moins liés, par exemple les bandes de conduction hautes en énergie, pour lesquels les fonctions d'onde électroniques s'apparentent davantage à celles d'électrons libres.

En combinant les équations (2.13) et (2.14) et en réorganisant l'ordre des sommations, on obtient l'expression de la fonction d'onde totale du cristal :

$$\Psi(\vec{r}) = \sum_{b=1}^N \sum_{n=1}^{n_b} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} c_n^b \psi_n^b(\vec{r} - \vec{r}_b - \vec{R}). \quad (2.15)$$

Or, effectuer deux sommations, la première sur le nombre d'atomes  $N$  dans la cellule primitive et la seconde sur le nombre d'orbitales  $n_b$  de chaque atome, revient à effectuer une seule sommation sur le nombre total d'orbitales atomiques  $n$  contenues dans la cellule primitive, voir équation (2.10). Ainsi, on peut donc réécrire l'équation (2.15) sous la forme :

$$\Psi(\vec{r}) = \sum_n \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} c_n^b \psi_n^b(\vec{r} - \vec{r}_b - \vec{R}). \quad (2.16)$$

Notons que l'indice  $b$  désigne uniquement l'atome sur lequel est centré chacune des orbitales  $\psi_n$  et est donc « accessoire » à la notation puisqu'en fait  $b$  est associé à  $n$  par une simple liste de correspondance atomes-orbitales. Il serait donc possible de retirer complètement les indices  $b$  de l'équation (2.16) et d'écrire  $\vec{r}_n$  plutôt que  $\vec{r}_b$  puisque l'un comme l'autre indique la position dans la cellule primitive où est centrée l'orbitale atomique  $\psi_n$ . Nous conserverons cependant l'emploi des indices  $b$  pour le reste de la discussion, par souci de clarté. Avant d'aller plus loin, on peut simplement vérifier que la fonction d'onde décrivant l'ensemble du cristal,  $\Psi(\vec{r})$ , respecte le théorème de Bloch<sup>[36]</sup> selon lequel les états propres de l'hamiltonien  $\hat{H}$  peuvent être choisis de manière à ce que la fonction d'onde soit telle que, pour

chaque vecteur d'onde  $\vec{k}$  dans la zone de Brillouin, la condition suivante :

$$\Psi(\vec{r} + \vec{R}') = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}'} \Psi(\vec{r}), \quad (2.17)$$

soit vérifiée pour n'importe quel vecteur  $\vec{R}'$  du réseau de Bravais. On peut démontrer relativement facilement que la fonction d'onde  $\Psi(\vec{r})$  de l'équation (2.16) respecte la condition de Bloch par le raisonnement suivant :

$$\begin{aligned} \Psi(\vec{r} + \vec{R}') &= \sum_n \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} c_n^b \psi_n^b(\vec{r} - \vec{r}_b - \vec{R} + \vec{R}') \\ &= \sum_n \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}' + \vec{R} - \vec{R}')} c_n^b \psi_n^b(\vec{r} - \vec{r}_b - (\vec{R} - \vec{R}')) \\ &= e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}'} \left( \sum_n \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R} - \vec{R}')} c_n^b \psi_n^b(\vec{r} - \vec{r}_b - (\vec{R} - \vec{R}')) \right) \\ &= e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}'} \left( \sum_n \sum_{\vec{R}''} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}''} c_n^b \psi_n^b(\vec{r} - \vec{r}_b - \vec{R}'') \right) \\ &= e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}'} \Psi(\vec{r}). \end{aligned} \quad (2.18)$$

L'essentiel de la démonstration repose sur le fait que, puisque le cristal est infini, il est possible de substituer sans problème  $\sum_{\vec{R}}$  par  $\sum_{\vec{R}''}$ , où  $\vec{R}'' = (\vec{R} - \vec{R}')$ , car dans les deux cas ceci revient à effectuer la somme sur tous les sites du réseau de Bravais.

La fonction d'onde totale du cristal,  $\Psi(\vec{r})$ , de l'équation (2.16) qui, comme on l'a vu, respecte la condition de Bloch, est également la solution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps appliquée à l'ensemble du cristal :

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}) = \left( \hat{H}_{\text{atm}} + \Delta U(\vec{r}) \right) \Psi(\vec{r}) = \varepsilon(\vec{k})\Psi(\vec{r}). \quad (2.19)$$

La connaissance des contributions respectives de l'énergie provenant de la partie atomique et de la partie associée au potentiel périodique n'étant pas importante pour le reste de la discussion, nous travaillerons seulement avec l'hamiltonien total  $\hat{H}$ . En multipliant l'équation de Schrödinger par le complexe conjugué d'une orbitale atomique  $m$  quelconque,  $\psi_m^{a*}(\vec{r} - \vec{r}_a)$ , et en intégrant sur tout l'espace, on obtient :

$$\int \psi_m^{a*}(\vec{r} - \vec{r}_a) \hat{H}\Psi(\vec{r}) d\vec{r} = \varepsilon(\vec{k}) \int \psi_m^{a*}(\vec{r} - \vec{r}_a) \Psi(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (2.20)$$

En utilisant l'équation (2.16) pour réexprimer la fonction d'onde totale du cristal,  $\Psi(\vec{r})$ , en une somme d'orbitales atomiques  $\psi_n$  et en réorganisant l'ordre des sommations et des intégrales, on obtient :

$$\sum_n \sum_{\vec{R}} \int \psi_m^{a*}(\vec{r}-\vec{r}_a) \hat{H} \psi_n^b(\vec{r}-\vec{r}_b-\vec{R}) d\vec{r} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} c_n^b = \varepsilon(\vec{k}) \sum_n \sum_{\vec{R}} \int \psi_m^{a*}(\vec{r}-\vec{r}_a) \psi_n^b(\vec{r}-\vec{r}_b-\vec{R}) d\vec{r} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} c_n^b. \quad (2.21)$$

En réécrivant cette équation sous forme matricielle, ce qui facilitera le traitement subséquent, on constate qu'elle est de la forme :

$$Ac = \varepsilon Bc, \quad (2.22)$$

où les matrices  $A$  et  $B$ , ainsi que le vecteur  $c$  sont respectivement :

$$A = \sum_{\vec{R}} \begin{pmatrix} \langle \psi_1^a(\vec{r}-\vec{r}_a) | \hat{H} | \psi_1^b(\vec{r}-\vec{r}_b-\vec{R}) \rangle & \cdots & \langle \psi_1^a(\vec{r}-\vec{r}_a) | \hat{H} | \psi_n^b(\vec{r}-\vec{r}_b-\vec{R}) \rangle \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \langle \psi_n^a(\vec{r}-\vec{r}_a) | \hat{H} | \psi_1^b(\vec{r}-\vec{r}_b-\vec{R}) \rangle & \cdots & \langle \psi_n^a(\vec{r}-\vec{r}_a) | \hat{H} | \psi_n^b(\vec{r}-\vec{r}_b-\vec{R}) \rangle \end{pmatrix} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}, \quad (2.23)$$

$$B = \sum_{\vec{R}} \begin{pmatrix} \langle \psi_1^a(\vec{r}-\vec{r}_a) | \psi_1^b(\vec{r}-\vec{r}_b-\vec{R}) \rangle & \cdots & \langle \psi_1^a(\vec{r}-\vec{r}_a) | \psi_n^b(\vec{r}-\vec{r}_b-\vec{R}) \rangle \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \langle \psi_n^a(\vec{r}-\vec{r}_a) | \psi_1^b(\vec{r}-\vec{r}_b-\vec{R}) \rangle & \cdots & \langle \psi_n^a(\vec{r}-\vec{r}_a) | \psi_n^b(\vec{r}-\vec{r}_b-\vec{R}) \rangle \end{pmatrix} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}, \quad (2.24)$$

$$c = \begin{pmatrix} c_1^b \\ \vdots \\ c_n^b \end{pmatrix}. \quad (2.25)$$

En inspectant la matrice  $B$ , on constate qu'il s'agit d'une matrice relativement simple où chaque élément est une somme sur tous les vecteurs  $\vec{R}$  d'une intégrale de chevauchement entre deux orbitales atomiques. En séparant la sommation de manière à traiter séparément le terme  $\vec{R} = \vec{0}$  :

$$B = \underbrace{\sum_{\vec{R}} \begin{pmatrix} \cdot \\ \cdot \\ \cdot \end{pmatrix}}_B e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} = \underbrace{\begin{pmatrix} \cdot \\ \cdot \\ \cdot \end{pmatrix}}_{B_1} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \Big|_{\vec{R}=\vec{0}} + \underbrace{\sum_{\vec{R}\neq\vec{0}} \begin{pmatrix} \cdot \\ \cdot \\ \cdot \end{pmatrix}}_{B_2} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}, \quad (2.26)$$

on peut réécrire la matrice  $B$  de l'équation (2.24) comme la somme de deux matrices,  $B = B_1 + B_2$ , où :

$$B_1 = \begin{pmatrix} \langle \psi_1^a(\vec{r} - \vec{r}_a) | \psi_1^b(\vec{r} - \vec{r}_b) \rangle & \cdots & \langle \psi_1^a(\vec{r} - \vec{r}_a) | \psi_n^b(\vec{r} - \vec{r}_b) \rangle \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \langle \psi_n^a(\vec{r} - \vec{r}_a) | \psi_1^b(\vec{r} - \vec{r}_b) \rangle & \cdots & \langle \psi_n^a(\vec{r} - \vec{r}_a) | \psi_n^b(\vec{r} - \vec{r}_b) \rangle \end{pmatrix}, \quad (2.27)$$

$$B_2 = \sum_{\vec{R} \neq \vec{0}} \begin{pmatrix} \langle \psi_1^a(\vec{r} - \vec{r}_a) | \psi_1^b(\vec{r} - \vec{r}_b - \vec{R}) \rangle & \cdots & \langle \psi_1^a(\vec{r} - \vec{r}_a) | \psi_n^b(\vec{r} - \vec{r}_b - \vec{R}) \rangle \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \langle \psi_n^a(\vec{r} - \vec{r}_a) | \psi_1^b(\vec{r} - \vec{r}_b - \vec{R}) \rangle & \cdots & \langle \psi_n^a(\vec{r} - \vec{r}_a) | \psi_n^b(\vec{r} - \vec{r}_b - \vec{R}) \rangle \end{pmatrix} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}}. \quad (2.28)$$

La matrice  $B_1$  contient donc uniquement les intégrales de chevauchement entre les orbitales atomiques qui surviennent à l'intérieur de la cellule primitive, alors que la matrice  $B_2$  contient les intégrales de chevauchement de chaque orbitale à l'intérieur de la cellule primitive avec toutes les autres orbitales situées en dehors de la cellule primitive. Les  $n$  termes situés sur la diagonale principale de  $B_1$  sont de la forme :

$$\langle \psi_m^a(\vec{r} - \vec{r}_a) | \psi_m^a(\vec{r} - \vec{r}_a) \rangle, \quad (2.29)$$

et correspondent donc au chevauchement d'une orbitale atomique  $m$  avec elle-même. En utilisant le fait que toutes les orbitales atomiques situées sur un même atome  $a$  sont orthonormales entre elles :

$$\langle \psi_m^a(\vec{r} - \vec{r}_a) | \psi_n^a(\vec{r} - \vec{r}_a) \rangle \equiv \int \psi_m^{a*}(\vec{r} - \vec{r}_a) \psi_n^a(\vec{r} - \vec{r}_a) d\vec{r} = \delta_{mn}, \quad (2.30)$$

on voit que tous les éléments diagonaux de  $B_1$  seront égaux à 1. Selon le nombre d'atomes contenus dans la cellule primitive ainsi que le nombre d'orbitales atomiques utilisées pour décrire chacun de ces atomes, les termes hors diagonaux de la matrice  $B_1$  pourront se présenter sous l'une ou l'autre des deux formes suivantes. Premièrement, les termes du type :

$$\langle \psi_m^a(\vec{r} - \vec{r}_a) | \psi_n^a(\vec{r} - \vec{r}_a) \rangle, \quad (2.31)$$

correspondent au chevauchement de deux orbitales différentes  $m$  et  $n$  centrées sur le même atome  $a$  et seront nuls en raison de l'orthonormalité définie à l'équation

(2.30). Deuxièmement, les termes du type :

$$\langle \psi_m^a(\vec{r} - \vec{r}_a) | \psi_n^b(\vec{r} - \vec{r}_b) \rangle, \quad (2.32)$$

correspondent au chevauchement de deux orbitales centrées sur deux atomes différents  $a$  et  $b$ . Or, puisque les orbitales atomiques sont localisées autour de leur atome respectif, les fonctions d'onde  $\psi_m^a$  s'estompent rapidement lorsqu'on s'éloigne de l'atome  $a$  en question et on peut donc supposer que toutes les intégrales de chevauchement entre deux orbitales atomiques centrées sur deux atomes différents seront pratiquement nulles, ou du moins, qu'elles seront très petites comparativement à l'unité. Ce sera le cas pour tous les termes de  $B_1$  ayant la forme (2.32) ainsi que pour tous les termes de la matrice  $B_2$ , qui correspondent tous à un chevauchement d'orbitales entre deux atomes différents. On peut donc affirmer que, pour tout  $\vec{R}$  égal ou différent de zéro :

$$\langle \psi_m^a(\vec{r} - \vec{r}_a) | \psi_n^b(\vec{r} - \vec{r}_b - \vec{R}) \rangle \equiv \int \psi_m^{a*}(\vec{r} - \vec{r}_a) \psi_n^b(\vec{r} - \vec{r}_b - \vec{R}) d\vec{r} \approx 0, \quad (2.33)$$

lorsque  $a \neq b$ . En utilisant les arguments (2.30) et (2.33), on voit que la matrice  $B_1$ , équation (2.27), est pratiquement égale à la matrice identité  $I$  et que la matrice  $B_2$ , équation (2.28), est négligeable devant  $B_1$ . Ainsi, on peut considérer à toutes fins pratiques que la matrice  $B$ , équation (2.24), est égale à la matrice identité :

$$B = I. \quad (2.34)$$

Ainsi, l'équation (2.22) se résume uniquement à une simple équation matricielle aux valeurs propres :

$$Ac = \varepsilon Ic, \quad (2.35)$$

où  $c$  est un vecteur propre de  $A$  et où  $\varepsilon$  est la valeur propre correspondante. On peut donc réécrire l'équation sous la forme :

$$(A - \varepsilon I)c = 0, \quad (2.36)$$

et puisque celle-ci admet une solution non triviale pour laquelle  $c \neq 0$ , le déterminant de la matrice  $(A - \varepsilon I)$  est nécessairement nul :

$$\det(A - \varepsilon I) = 0. \quad (2.37)$$

La détermination de la relation de dispersion,  $\varepsilon(\vec{k})$ , se résume donc à isoler  $\varepsilon$  dans l'équation (2.37).

La matrice  $A$ , rencontrée à l'équation (2.23), est une matrice carrée de dimensions  $n \times n$ , où  $n$  est le nombre d'orbitales atomiques contenues dans la cellule primitive du cristal et correspond également au nombre de bandes d'énergie de la structure de bandes. Évidemment, ce nombre  $n$  augmente plus le nombre d'orbitales utilisées pour décrire chaque atome est grand et peut rapidement devenir très important, en particulier si la cellule primitive contient un nombre appréciable d'atomes. Heureusement, il s'avère qu'une bande d'énergie  $x$  quelconque est presque uniquement influencée par les  $n'$  bandes qui possèdent approximativement la même énergie qu'elle.<sup>[36]</sup> Grâce à cette propriété, on peut donc grandement restreindre le nombre de termes à inclure dans la matrice  $A$ . En pratique, lorsqu'on cherche à obtenir  $\varepsilon(\vec{k})$  pour une bande  $x$  quelconque, on inclut généralement uniquement les  $n'$  niveaux qui sont dégénérés ou situés très près en énergie du niveau  $x$ .

Soit, par exemple, un cristal possédant un seul atome de carbone par cellule primitive. Si on cherche à obtenir l'équation de la bande créée par les orbitales  $2s$ , on pourra inclure uniquement un terme dans la matrice  $A$ , puisque les niveaux  $s$  ne sont pas dégénérés, en considérant bien sûr que l'on néglige la dégénérescence causée par les spins opposés des états  $2s^1$  et  $2s^2$ . Si, par contre, on cherche à obtenir l'équation d'une bande créée par les orbitales  $2p$ , dégénérées trois fois, il faudra inclure les trois niveaux d'énergie ( $n' = 3$ ) dans la matrice  $A$  qui contiendra donc au total neuf termes. Dans le cas plus complexe où l'on cherche à obtenir l'équation d'une des dernières bandes de valence d'un métal de transition contenant un atome par cellule primitive, il peut arriver que les états périphériques  $s$ ,  $p$  et  $d$  soient très rapprochés en énergie. Dans ce cas particulier, il serait judicieux d'inclure neuf niveaux d'énergie ( $n' = 9$ ) dans la matrice  $A$ , soient le niveau  $s$ , les trois niveaux dégénérés  $p$  ainsi que les cinq niveaux dégénérés  $d$ . Le fait d'inclure uniquement un

nombre restreint  $n'$  plutôt que l'ensemble des  $n$  orbitales pour obtenir l'équation de la bande voulue permet de réduire considérablement les dimensions de la matrice  $A$ , ce qui simplifie énormément la résolution de l'équation (2.37).

Il existe une seconde façon de simplifier la matrice  $A$  de l'équation (2.23). Cette fois-ci, il ne s'agira pas de réduire ses dimensions, mais plutôt la taille de chacun de ses éléments. Chacun d'eux est de la forme :

$$\sum_{\vec{R}} \langle \psi_m^a(\vec{r} - \vec{r}_a) | \hat{H} | \psi_n^b(\vec{r} - \vec{r}_b - \vec{R}) \rangle e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}}, \quad (2.38)$$

et représente en principe une somme infinie de termes. Cependant, puisque les orbitales atomiques  $\psi_m^a$  sont des fonctions d'onde localisées autour de leur atome respectif, le développement de la série (2.38) consiste en une suite de termes qui décroissent très rapidement plus  $\vec{R}$  augmente, donc plus on s'éloigne de l'atome  $a$  considéré. Ainsi, il n'est absolument pas nécessaire d'évaluer la somme sur tous les vecteurs  $\vec{R}$ , il suffit d'inclure uniquement les premières valeurs, ce qui correspond physiquement à considérer seulement la contribution des plus proches voisins de l'atome  $a$  considéré. Dorénavant, j'utiliserai la notation  $\sum_{\vec{R}}^{\text{ppv}}$  pour désigner une somme tronquée sur les vecteurs  $\vec{R}$  qui s'effectue uniquement sur les plus proches voisins (ppv) alors que la notation standard  $\sum_{\vec{R}}$  sera réservée pour désigner une somme infinie de termes.

Finalement, il est possible de simplifier légèrement l'écriture de chacun des termes de la série (2.38). Chacun d'eux est de la forme :

$$\langle \psi_m^a(\vec{r} - \vec{r}_a) | \hat{H} | \psi_n^b(\vec{r} - \vec{r}_b - \vec{R}) \rangle, \quad (2.39)$$

et correspond à l'interaction énergétique entre l'orbitale  $\psi_m^a$  centrée en  $\vec{r} = \vec{r}_a$  et l'orbitale  $\psi_n^b$  centrée en  $\vec{r} = \vec{r}_b + \vec{R}$ . Or, on peut effectuer la translation suivante :

$$\langle \psi_m^a(\vec{r} - \vec{r}_a) | \hat{H} | \psi_n^b(\vec{r} - \vec{r}_b - \vec{R}) \rangle = \langle \psi_m^a(\vec{r} - \vec{r}_a + \vec{r}_a) | \hat{H} | \psi_n^b(\vec{r} - \vec{r}_b + \vec{r}_a - \vec{R}) \rangle$$

$$\begin{aligned}
&= \langle \psi_m^a(\vec{r}) | \hat{H} | \psi_n^b(\vec{r} - (\vec{r}_b - \vec{r}_a) - \vec{R}) \rangle \\
&= \langle \psi_m^a(\vec{r}) | \hat{H} | \psi_n^b(\vec{r} - \vec{r}_{ab} - \vec{R}) \rangle, \tag{2.40}
\end{aligned}$$

et considérer maintenant que l'orbitale  $\psi_m^a$  est centrée en  $\vec{r} = \vec{0}$  et que l'orbitale  $\psi_n^b$  est centrée en  $\vec{r} = \vec{r}_{ab} + \vec{R}$ , où  $\vec{r}_{ab} = \vec{r}_b - \vec{r}_a$  est un vecteur qui pointe de l'atome  $a$  vers l'atome  $b$ , ce qui est exactement équivalent à la formulation (2.39). Par ailleurs, on peut poser :

$$\langle \psi_m^a(\vec{r}) | \hat{H} | \psi_n^b(\vec{r} - \vec{r}_{ab} - \vec{R}) \rangle \equiv \int \psi_m^{a*}(\vec{r}) \hat{H} \psi_n^b(\vec{r} - \vec{r}_{ab} - \vec{R}) d\vec{r} = \lambda_{mn}^{ab}(\vec{r}_{ab} + \vec{R}), \tag{2.41}$$

où chaque  $\lambda_{mn}^{ab}$  est un coefficient réel ayant des unités d'énergie. Chacun de ces coefficients correspond au résultat de l'intégrale d'interaction énergétique entre les deux orbitales atomiques  $m$  et  $n$  et dépend, entre autres, de la nature des deux orbitales considérées. Il est facile de comprendre qualitativement que, même à distance égale l'une de l'autre, deux orbitales  $s$  n'interagiront pas énergétiquement de la même façon que deux orbitales  $p$  ou qu'une orbitale  $s$  et une orbitale  $p$ , etc. Outre le type des deux orbitales considérées, l'orientation relative de celles-ci a une influence. On peut aisément concevoir que, par exemple, deux orbitales  $p$  orientées de manière parallèle entre elles interagiront différemment que si elles sont orientées perpendiculairement. Finalement, il y a bien sûr le module du vecteur  $(\vec{r}_{ab} + \vec{R})$  qui joue un rôle important dans l'interaction énergétique. Tous les autres paramètres étant constants, les coefficients  $\lambda_{mn}^{ab}$  diminueront plus le module du vecteur  $(\vec{r}_{ab} + \vec{R})$  augmentera.

Dans certain cas, il est possible d'exploiter les symétries du système pour réduire le nombre de coefficients  $\lambda_{mn}^{ab}$  distincts à utiliser dans le modèle de liaisons fortes. Dans le cas souvent rencontré où le réseau cristallin possède la symétrie d'inversion, on peut utiliser le fait que, puisque  $\hat{H} = \hat{H}_{\text{atm}} + \Delta U(\vec{r})$  et que le potentiel périodique possède la même symétrie d'inversion que le réseau :  $\Delta U(\vec{r}) = \Delta U(-\vec{r})$ , alors les coefficients  $\lambda_{mn}^{ab}$  posséderont eux aussi la symétrie d'inversion :  $\lambda_{mn}^{ab}(\vec{r}) = \lambda_{mn}^{ab}(-\vec{r})$ .

Au terme de cette section, nous sommes en mesure d'énoncer le plus succinctement possible la technique générale à appliquer pour élaborer un modèle de liaisons fortes capable de modéliser une ou plusieurs bandes d'énergie dans un cristal. Soit  $\varepsilon_x$  une valeur quelconque de l'énergie dans un cristal près de laquelle surviennent  $n'$  bandes d'énergie, il est possible d'obtenir les  $n'$  équations  $\varepsilon(\vec{k})$  décrivant les  $n'$  bandes d'énergie en résolvant l'équation matricielle :

$$\det(A - \varepsilon I) = 0, \quad (2.42)$$

où la matrice  $A$ , écrite sous sa forme la plus simplifiée, est :

$$A = \begin{pmatrix} \sum_{\vec{R}}^{\text{ppv}} \lambda_{11}^{ab}(\vec{r}_{ab} + \vec{R})e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} & \dots & \sum_{\vec{R}}^{\text{ppv}} \lambda_{1n'}^{ab}(\vec{r}_{ab} + \vec{R})e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \sum_{\vec{R}}^{\text{ppv}} \lambda_{n'1}^{ab}(\vec{r}_{ab} + \vec{R})e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} & \dots & \sum_{\vec{R}}^{\text{ppv}} \lambda_{n'n'}^{ab}(\vec{r}_{ab} + \vec{R})e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \end{pmatrix}, \quad (2.43)$$

où  $n'$  est égal au nombre restreint d'orbitales présentes dans la cellule primitive qui engendrent les  $n'$  bandes d'énergie auxquelles on s'intéresse.

## 2.5.2 Élaboration du modèle de liaisons fortes du cristal moléculaire de DODMIC

Le modèle de liaisons fortes développé à la section précédente est typiquement utilisé pour décrire des cristaux plutôt simples, où la cellule primitive est relativement petite et contient un seul ou encore un nombre restreint d'atomes. Cependant, lorsqu'on considère des cristaux moléculaires, la cellule primitive correspondante est beaucoup plus volumineuse et contient une ou plusieurs molécules, ce qui représente un nombre plus imposant d'atomes et donc d'orbitales atomiques. Lorsque le cas se présente, il est possible de considérer que l'ensemble des orbitales atomiques appartenant à un groupe d'atomes composant une molécule forment des orbitales moléculaires. Chaque orbitale moléculaire, que je noterai  $\Psi_n^b$  pour éviter toute confusion possible avec les orbitales atomiques  $\psi_n^b$ , est donc une fonction d'onde qui décrit l'orbitale moléculaire  $n$  localisée sur la molécule  $b$ . Le nombre total  $n_b$  d'orbitales moléculaires d'énergies différentes qui décrivent une molécule

$b$  est égal au nombre total d'orbitales atomiques qui la compose. Ainsi, un cristal moléculaire dont la cellule primitive contient  $N$  molécules, pas nécessairement identiques, où chaque molécule  $b$  est décrite en terme de  $n_b$  orbitales moléculaires, possédera  $n$  bandes d'énergie, où :

$$n = \sum_{b=1}^N n_b. \quad (2.44)$$

Cette définition de  $n$  est exactement équivalente à la formulation (2.10) rencontrée précédemment, excepté que les molécules jouent maintenant le rôle des atomes. Ainsi, le modèle de liaisons fortes peut tout aussi bien être formulé en terme d'orbitales atomiques ou d'orbitales moléculaires. De manière équivalente aux orbitales atomiques  $\psi_n^b$ , on peut supposer que les orbitales moléculaires  $\Psi_n^b$  sont localisées autour de leur molécule respective et qu'elles s'estompent rapidement plus on s'éloigne de la molécule  $b$  en question. On peut donc réaliser un raisonnement analogue à celui présenté à la section précédente et parvenir exactement à la même conclusion, à savoir qu'il est possible d'obtenir la relation de dispersion  $\varepsilon(\vec{k})$  de la ou les bandes souhaitées en résolvant l'équation (2.42), où la matrice  $A$  s'écrit exactement comme (2.43), à la simple nuance que les coefficients  $\lambda_{mn}^{ab}$  correspondent maintenant à des intégrales d'interactions énergétiques entre deux orbitales moléculaires, et non atomiques, et que les vecteurs  $\vec{r}_{ab}$  pointent maintenant d'une molécule  $a$  vers une molécule  $b$ .

Le cristal moléculaire de DODMIC contient une molécule par cellule primitive, voir FIG. 2.2, page 20. Par ailleurs, la bande d'énergie du HOCO n'est pas dégénérée et est suffisamment éloignée en énergie des bandes adjacentes pour supposer qu'elle ne sera pratiquement pas influencée par celles-ci, voir FIG. 2.4, page 25. Pour obtenir la relation de dispersion  $\varepsilon(\vec{k})$  pour cette bande, il suffira donc, selon la formulation moléculaire du modèle de liaisons fortes, d'inclure une seule orbitale moléculaire ( $n' = 1$ ) dans la matrice  $A$ . Dans ce cas relativement simple, l'équation

TAB. 2.5 – Positions et distances centre à centre, en Å, des 14 plus proches voisins de la molécule de référence dans le cristal de DODMIC, qu'on suppose centrée à  $\vec{r} = \vec{0}$ . Le paramètre  $\lambda$  associé au modèle de liaisons fortes est donné pour chaque plus proche voisin.

positions des voisins	distances des voisins (Å)	paramètre associé
$\vec{0}$	0.00	$\lambda_0$
$\pm\vec{a}_1$	5.33	$\lambda_1$
$\pm\vec{a}_2$	9.56	$\lambda_2$
$\pm(\vec{a}_1 + \vec{a}_2)$	9.88	$\lambda_3$
$\pm 2\vec{a}_1$	10.65	$\lambda_4$
$\pm(-\vec{a}_1 + \vec{a}_2)$	11.91	$\lambda_5$
$\pm(2\vec{a}_1 + \vec{a}_2)$	12.67	$\lambda_6$
$\pm\vec{a}_3$	15.33	$\lambda_7$

(2.42) se résume à :

$$\left\| \sum_{\vec{R}}^{\text{ppv}} \lambda_{11}^{11}(\vec{r}_{11} + \vec{R}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} - \varepsilon \right\| = 0 \quad \Rightarrow \quad \varepsilon(\vec{k}) = \sum_{\vec{R}}^{\text{ppv}} \lambda_{11}^{11}(\vec{R}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}}, \quad (2.45)$$

puisque  $\vec{r}_{11} = \vec{r}_1 - \vec{r}_1 = \vec{0}$ .

Dans le but de développer la sommation de l'équation (2.45), il est utile de dresser une liste des plus proches voisins de la molécule de DODMIC située dans la cellule primitive. Pour simplifier l'écriture de la position des plus proches voisins, nous pouvons supposer que le centre de la molécule de référence située dans la cellule primitive correspond à  $\vec{r} = \vec{0}$ . Une liste des 14 plus proches voisins est fournie au Tableau 2.5. Puisque le cristal de DODMIC possède la symétrie d'inversion,  $\Delta U(\vec{r}) = \Delta U(-\vec{r})$ , l'interaction énergétique de la molécule de référence sera exactement la même avec une molécule située en  $+\vec{r}$  qu'avec une molécule située en  $-\vec{r}$ , donc  $\lambda_{11}^{11}(\vec{r}) = \lambda_{11}^{11}(-\vec{r})$ , c'est pourquoi les plus proches voisins ont été rassemblés par groupes de deux dans le Tableau.

L'élaboration subséquente du modèle de liaisons fortes devient en quelque sorte arbitraire puisqu'elle dépend du nombre de plus proches voisins que l'on souhaite

inclure dans la modélisation. Évidemment, plus le nombre de voisins considérés sera important, plus le modèle contiendra de paramètres  $\lambda$  qu'il sera possible d'ajuster et plus il reproduira fidèlement les résultats des calculs *ab initio*. En contrepartie, un modèle plus précis se veut nécessairement plus complexe et plus lourd à manipuler. Il s'agit donc d'user de bon sens et de choisir le nombre optimal de voisins à inclure de manière à obtenir un modèle qui nous permet d'atteindre le niveau de précision souhaité sans toutefois être inutilement laborieux.

Suite à quelques expérimentations théoriques, j'ai décidé d'élaborer le modèle de liaisons fortes en incluant six plus proches voisins, soient toutes les molécules dont le centre est situé à l'intérieur d'une sphère de 10 Å de rayon issue du centre de la molécule de référence. En développant l'équation (2.45) en utilisant les six plus proches voisins répertoriés au Tableau 2.5, on obtient :

$$\varepsilon(\vec{k}) = \lambda_0 e^{i\vec{k}\cdot\vec{0}} + \lambda_1 e^{i\vec{k}\cdot\vec{a}_1} + \lambda_1 e^{i\vec{k}\cdot(-\vec{a}_1)} + \lambda_2 e^{i\vec{k}\cdot\vec{a}_2} + \lambda_2 e^{i\vec{k}\cdot(-\vec{a}_2)} + \lambda_3 e^{i\vec{k}\cdot(\vec{a}_1+\vec{a}_2)} + \lambda_3 e^{i\vec{k}\cdot(-(\vec{a}_1+\vec{a}_2))}. \quad (2.46)$$

En regroupant les termes de la manière suivante :

$$\varepsilon(\vec{k}) = \lambda_0 + \lambda_1 \left( e^{i\vec{k}\cdot\vec{a}_1} + e^{-i\vec{k}\cdot\vec{a}_1} \right) + \lambda_2 \left( e^{i\vec{k}\cdot\vec{a}_2} + e^{-i\vec{k}\cdot\vec{a}_2} \right) + \lambda_3 \left( e^{i\vec{k}\cdot(\vec{a}_1+\vec{a}_2)} + e^{-i\vec{k}\cdot(\vec{a}_1+\vec{a}_2)} \right), \quad (2.47)$$

et en utilisant la formule d'Euler pour substituer les paires d'exponentielles complexes par des fonctions cosinus :

$$\left. \begin{aligned} e^{i\theta} &= \cos \theta + i \sin \theta \\ e^{-i\theta} &= \cos \theta - i \sin \theta \end{aligned} \right\} e^{i\theta} + e^{-i\theta} = 2 \cos \theta, \quad (2.48)$$

on obtient l'expression simplifiée suivante :

$$\varepsilon(\vec{k}) = \lambda_0 + 2\lambda_1 \cos(\vec{k}\cdot\vec{a}_1) + 2\lambda_2 \cos(\vec{k}\cdot\vec{a}_2) + 2\lambda_3 \cos(\vec{k}\cdot(\vec{a}_1 + \vec{a}_2)). \quad (2.49)$$

Or, puisque chaque point  $k$  dans la zone de Brillouin peut s'exprimer comme une combinaison linéaire des vecteurs réciproques du réseau :

$$\vec{k} = \alpha \vec{b}_1 + \beta \vec{b}_2 + \gamma \vec{b}_3, \quad (2.50)$$

on peut utiliser la relation :

$$\vec{b}_i \cdot \vec{a}_j = 2\pi\delta_{ij}, \quad (2.51)$$

déjà rencontrée à l'équation (2.4), page 22, pour exprimer (2.49) sous la forme :

$$\varepsilon(\vec{k}) = \lambda_0 + 2\lambda_1 \cos(2\pi\alpha) + 2\lambda_2 \cos(2\pi\beta) + 2\lambda_3 \cos(2\pi(\alpha + \beta)). \quad (2.52)$$

L'équation (2.52) décrit donc la forme générale de la relation de dispersion de la bande du HOCO du cristal de DODMIC.

De manière plus générale, toute bande d'énergie qui, comme celle du HOCO, n'est pas dégénérée et suffisamment éloignée en énergie des bandes adjacentes aura une solution du type (2.45) et pourra elle aussi être modélisée à l'aide de la même relation de dispersion. Ainsi on peut utiliser l'équation (2.52) pour décrire la bande du LUCO, puisqu'elle répond aux mêmes critères de non dégénérescence et d'isolement que la bande du HOCO, voir FIG. 2.4, page 25. C'est donc uniquement la valeur des paramètres  $\lambda$  qui différenciera les deux relations de dispersion. Pour paramétrer chaque équation  $\varepsilon(\vec{k})$  contenant  $l$  coefficients  $\lambda$ , il suffit de construire et de résoudre un système de  $l$  équations indépendantes à partir des coordonnées réduites et des énergies, obtenues par calculs *ab initio*, de  $l$  points  $k$  dans la zone de Brillouin. Pour attribuer une valeur numérique aux quatre paramètres  $\lambda$  de l'équation (2.52), il faut donc sélectionner quatre points  $k$  pour lesquels nous connaissons les valeurs de l'énergie sur les bandes qui nous intéressent. Le choix des quatre points  $k$  à utiliser est arbitraire et conduit sensiblement aux mêmes valeurs de  $\lambda$ , dans la mesure où leurs coordonnées réduites soient telles qu'une fois remplacées dans l'équation (2.52) ils engendrent bien quatre équations indépendantes.

Pour des raisons de simplicité, nous avons déterminé la valeur des coefficients  $\lambda$  en nous basant sur les quatre points de haute symétrie suivants :  $\Gamma$ , X, Y et P, dont les coordonnées réduites sont fournies au Tableau 2.3, page 23. Les énergies de ces points  $k$  sur les bandes du HOCO et du LUCO sont également connues,

TAB. 2.6 – Valeurs des paramètres  $\lambda$ , en eV, associés au modèle de liaisons fortes caractérisant les bandes du HOCO et du LUCO du cristal de DODMIC.

paramètres $\lambda$ (eV)	bande du HOCO	bande du LUCO
$\lambda_0$	-0.2183	2.0830
$\lambda_1$	0.0892	-0.0183
$\lambda_2$	0.0148	0.0475
$\lambda_3$	0.0052	0.0136

voir Tableau 2.4, page 28. En combinant l'équation (2.52) aux énergies et aux coordonnées réduites des points  $k$ , on peut pour chacune des deux bandes étudiées écrire un système d'équations de la forme :

$$\begin{aligned}
 \varepsilon(\Gamma) &= \lambda_0 + 2\lambda_1 + 2\lambda_2 + 2\lambda_3, \\
 \varepsilon(X) &= \lambda_0 - 2\lambda_1 + 2\lambda_2 - 2\lambda_3, \\
 \varepsilon(Y) &= \lambda_0 + 2\lambda_1 - 2\lambda_2 - 2\lambda_3, \\
 \varepsilon(P) &= \lambda_0 - 2\lambda_1 - 2\lambda_2 + 2\lambda_3,
 \end{aligned}
 \tag{2.53}$$

qu'il suffit de résoudre. Les valeurs de  $\lambda$  caractérisant les bandes du HOCO et du LUCO, obtenues en résolvant le système (2.53), sont données au Tableau 2.6. Les paramètres  $\lambda$  étant déterminés, nous sommes maintenant en possession d'un modèle qui peut être utilisé pour, entre autres, reproduire les bandes d'énergie et calculer les masses effectives des porteurs de charge en tout point et selon n'importe quelle direction dans la zone de Brillouin.

### 2.5.3 Vérification du modèle de liaisons fortes du cristal moléculaire de DODMIC

En utilisant l'équation générale (2.49), exprimée en termes des vecteurs  $\vec{k}$ , ou encore la version (2.52), écrite en fonction des coordonnées réduites des points  $k$ , ainsi que les paramètres  $\lambda$  du Tableau 2.6, il est possible de tracer les bandes d'énergie du HOCO et du LUCO. En observant la structure de bandes de la FIG. 2.4, page 25, on constate visuellement que les deux bandes vertes, issues du modèle de

liaisons fortes, épousent presque parfaitement celles obtenues par calculs *ab initio*. En effet, la concordance est parfaite pour les points  $k$  utilisés pour l'ajustement du modèle et demeure bonne pour tous les autres points  $k$  de la structure de bandes. Ceci est une bonne indication de la validité du modèle de liaisons fortes. Il est également possible de réaliser quelques observations complémentaires qui démontrent la cohérence et la concordance du modèle avec la méthode *ab initio*.

En présentant la FIG. 2.5, page 29, nous avons établi la nature bidimensionnelle du cristal de DODMIC. Or, cette caractéristique surgit tout naturellement du modèle de liaisons fortes. En effet, en consultant le Tableau 2.5, on constate que dans l'élaboration générale du modèle, le premier paramètre  $\lambda$  à faire intervenir des interactions moléculaires en dehors du plan  $\bar{a}_1\bar{a}_2$  est le paramètre  $\lambda_7$ . La toute première contribution à l'énergie provenant de la troisième dimension du cristal survient donc au 13<sup>e</sup> et 14<sup>e</sup> plus proches voisins seulement, environ 1.5 fois plus éloignés de la molécule de référence que les dernières molécules incluses dans le présent modèle de liaisons fortes. Or, puisque les paramètres  $\lambda$  correspondent aux interactions énergétiques entre les orbitales moléculaires, voir équation (2.41), on s'attend qualitativement à ce qu'ils décroissent plus les molécules sont éloignées et donc que globalement :

$$|\lambda_1| > |\lambda_2| > |\lambda_3| > |\lambda_4| > |\lambda_5| > |\lambda_6| > |\lambda_7| \dots \quad (2.54)$$

Cette tendance est bel et bien observée pour les paramètres  $\lambda$  du Tableau 2.6, particulièrement en ce qui concerne la bande du HOCO. Vu le rythme auquel les paramètres  $\lambda_1$  à  $\lambda_3$  diminuent, on peut supposer que le paramètre  $\lambda_7$  sera beaucoup plus petit que les paramètres précédents et donc que le cristal affichera clairement un caractère bidimensionnel, ce qui concorde bien avec les résultats *ab initio*.

Pour la bande du LUCO, on remarque qu'étrangement  $|\lambda_2| > |\lambda_1|$ , contrairement à la bande du HOCO. Ceci donne lieu à une anisotropie dans le transport de charges qui fera l'objet de la section 2.6.2. En dépit de cette petite irrégularité, nous pouvons tout de même être assurés que la tendance (2.54) sera globalement

vérifiée et que les paramètres  $\lambda$  subséquents continueront à décroître sans qu'aucun ne soit jamais supérieur à  $\lambda_2$ . Mentionnons au passage que les paramètres  $\lambda_0$  ne s'inscrivent pas dans la tendance (2.54) puisque ceux-ci définissent uniquement la position relative des bandes dans la structure de bandes et ne caractérisent pas l'ampleur des interactions entre les molécules adjacentes, les bandes de conduction possédant nécessairement et indépendamment des  $\lambda_0$  plus élevés que les bandes de valence.

Une manière plus quantitative de se convaincre que  $\lambda_7$  est négligeable est de supposer que l'on développe un modèle de liaisons fortes qui tient explicitement compte de l'influence des 14 plus proches voisins de la molécule de référence. Dans ce cas, l'analogue de l'équation (2.52) contiendrait quatre termes supplémentaires, soient trois termes en  $\lambda_4$ ,  $\lambda_5$  et  $\lambda_6$  dépendant uniquement des coordonnées réduites  $\alpha$  et  $\beta$ , ainsi qu'un dernier terme  $2\lambda_7 \cos(\vec{k} \cdot \vec{a}_3) = 2\lambda_7 \cos(2\pi\gamma)$  :

$$\varepsilon(\vec{k}) = f(\lambda_1 \dots \lambda_6, \alpha, \beta) + 2\lambda_7 \cos(2\pi\gamma). \quad (2.55)$$

Ainsi, tous les points  $k$  situés sur une ligne parallèle à  $\vec{b}_3$  qui coupe le plan  $\vec{b}_1\vec{b}_2$  en un endroit quelconque de la zone de Brillouin pourraient en principe posséder des énergies différentes de l'énergie du point d'intersection ligne-plan. Pour une telle ligne passant par le centre de la zone de Brillouin, on pourrait écrire :

$$\varepsilon(\mathbf{Z}) = \varepsilon(\Gamma) - 4\lambda_7, \quad (2.56)$$

puisque les coordonnées réduites des points  $\Gamma$  et  $\mathbf{Z}$  sont respectivement  $(0,0,0)$  et  $(0,0,0.5)$ . Or, la FIG. 2.5, page 29, nous a déjà révélé que les bandes d'énergie ne dispersent pratiquement pas dans cette direction, ce qui nous permettrait de conclure que :

$$\varepsilon(\mathbf{Z}) \approx \varepsilon(\Gamma) \quad \Rightarrow \quad \lambda_7 \approx 0, \quad (2.57)$$

venant confirmer une fois de plus le caractère bidimensionnel du cristal de DOD-MIC.

À titre de vérification, voici un argument de concordance qui repose uniquement

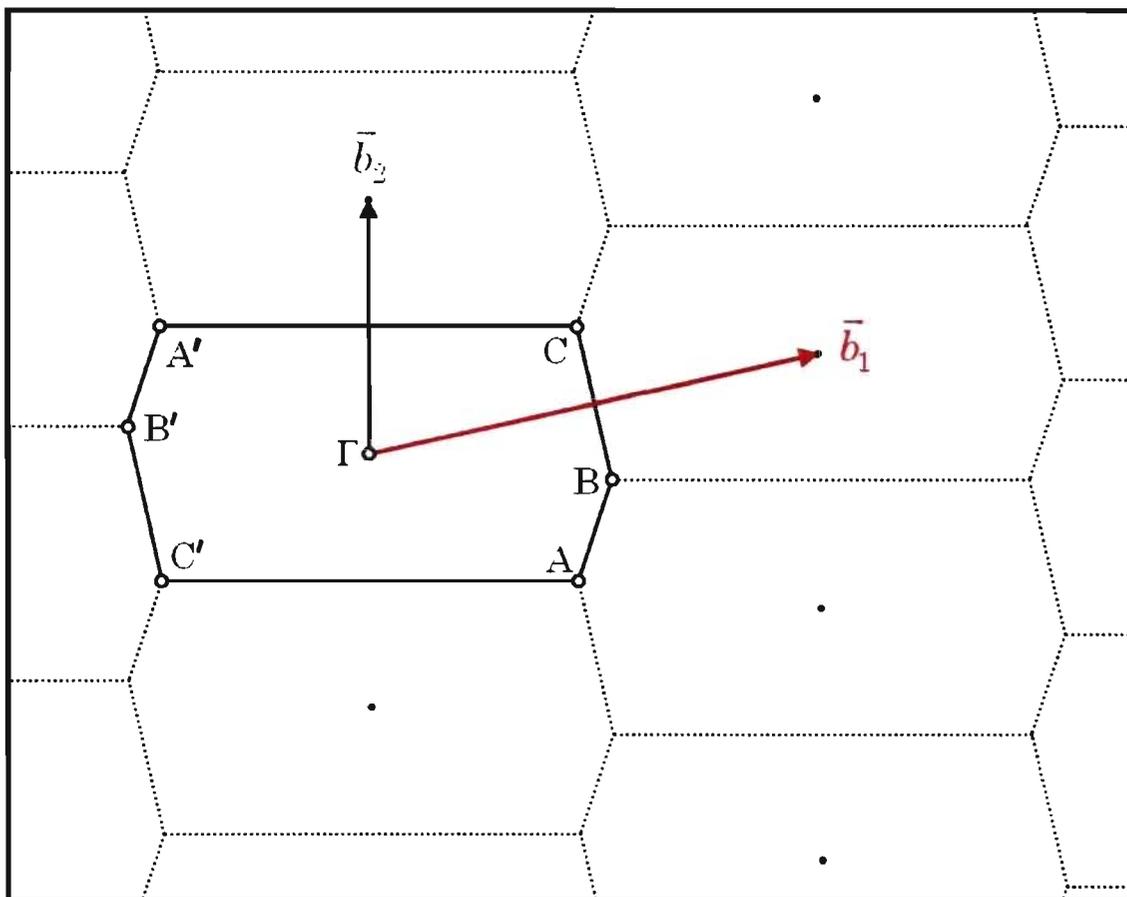


FIG. 2.6 – Représentation d’une portion du réseau réciproque du cristal de DODMIC selon une coupe dans le plan  $\vec{b}_1\vec{b}_2$ . Les vecteurs  $\vec{b}_1$  (rouge),  $\vec{b}_2$  (vert) et  $\vec{b}_3$  (non représenté), issus du centre de la zone de Brillouin (traits pleins) sont les trois vecteurs primitifs du réseau réciproque. La symétrie d’inversion et la périodicité du réseau impliquent :  $\varepsilon(A) = \varepsilon(A') = \varepsilon(B) = \varepsilon(B') = \varepsilon(C) = \varepsilon(C')$ .

sur les symétries du système. Nous avons pu remarquer, au Tableau 2.4, page 28, que les trois points de haute symétrie A, B et C possèdent tous exactement la même énergie, et ce autant sur la bande du HOCO que sur la bande du LUCO. Ce résultat, obtenu par calculs *ab initio*, n’est pas une coïncidence. En effet, les énergies de ces trois points distincts dans la zone de Brillouin sont nécessairement égales en raison des symétries du système. La FIG. 2.6 représente une coupe du réseau réciproque selon le plan  $\vec{b}_1\vec{b}_2$ . La position des points A, B et C dans la zone de Brillouin ainsi que des points A', B' et C', diamétralement opposés, est représentée.

En utilisant la symétrie d'inversion :

$$\varepsilon(\vec{k}) = \varepsilon(-\vec{k}), \quad (2.58)$$

ainsi que la périodicité du réseau réciproque :

$$\varepsilon(\vec{k}) = \varepsilon(\vec{k} + \vec{G}), \quad (2.59)$$

où  $\vec{G}$  est un vecteur du réseau réciproque, on peut montrer que :

$$\begin{aligned} \vec{k}_{C'} &= -\vec{k}_C \Rightarrow \varepsilon(C') = \varepsilon(C), \\ \vec{k}_{A'} &= -\vec{k}_A \Rightarrow \varepsilon(A') = \varepsilon(A), \\ \vec{k}_{A'} &= \vec{k}_{C'} + \vec{b}_2 \Rightarrow \varepsilon(A') = \varepsilon(C'), \\ \vec{k}_B &= \vec{k}_{C'} + \vec{b}_1 \Rightarrow \varepsilon(B) = \varepsilon(C'), \\ &\Rightarrow \varepsilon(A) = \varepsilon(B) = \varepsilon(C). \end{aligned} \quad (2.60)$$

Il est intéressant de remarquer qu'on parvient exactement à la même conclusion à partir du modèle de liaisons fortes. En effet, à l'aide de l'équation (2.52) ainsi que des coordonnées réduites des points A, B et C du Tableau 2.3, page 23, on peut utiliser la symétrie et la périodicité de la fonction cosinus :

$$\cos \theta = \cos(-\theta), \quad (2.61)$$

$$\forall n \in \mathbb{Z}, \quad \cos(\theta + 2\pi n) = \cos \theta, \quad (2.62)$$

pour démontrer que :

$$\varepsilon(C) = \lambda_0 + 2\lambda_1 \cos(2\pi\chi) + 2\lambda_2 \cos(2\pi\xi) + 2\lambda_3 \cos(2\pi(\chi + \xi)),$$

$$\varepsilon(A) = \lambda_0 + 2\lambda_1 \cos(2\pi\chi) + 2\lambda_2 \underbrace{\cos(2\pi(\xi - 1))}_{=\cos(2\pi\xi)} + 2\lambda_3 \underbrace{\cos(2\pi(\chi + \xi - 1))}_{=\cos(2\pi(\chi + \xi))},$$

$$\varepsilon(B) = \lambda_0 + 2\lambda_1 \underbrace{\cos(2\pi(1 - \chi))}_{=\cos(2\pi\chi)} + 2\lambda_2 \underbrace{\cos(2\pi(-\xi))}_{=\cos(2\pi\xi)} + 2\lambda_3 \underbrace{\cos(2\pi(1 - \chi - \xi))}_{=\cos(2\pi(\chi + \xi))},$$

$$\Rightarrow \varepsilon(A) = \varepsilon(B) = \varepsilon(C). \quad (2.63)$$

Ainsi, on obtient exactement la même conclusion dans les deux cas, ce qui indique que le modèle de liaisons fortes est en accord avec la symétrie du cristal. On peut donc avoir confiance en la validité du modèle de liaisons fortes et l'utiliser pour obtenir rapidement des résultats, comme les masses effectives selon plusieurs directions, qui seraient relativement longs à obtenir par voie *ab initio*.

## 2.6 Masses effectives

À l'intérieur de cette section, nous expliquerons d'abord le raisonnement mathématique menant à l'obtention des équations générales permettant de calculer les masses effectives des porteurs de charge en tout point du réseau réciproque et selon n'importe quelle direction. Nous présenterons et analyserons ensuite les masses effectives obtenues pour le cristal de DODMIC.

### 2.6.1 Dérivées directionnelles et calcul des masses effectives

Le calcul des masses effectives des porteurs de charge, comme nous le verrons plus loin, fait intervenir une dérivée directionnelle d'ordre deux. Il est donc important de bien la définir et de bien comprendre comment la calculer. Soit  $f$ , un champ scalaire défini dans un espace  $E$  à trois dimensions :

$$f = f(x, y, z), \quad (2.64)$$

et soit  $\vec{u}$ , un vecteur quelconque appartenant au même espace  $E$ . La dérivée directionnelle de  $f$  selon la direction  $\vec{u}$ , notée de manières équivalentes selon les ouvrages  $\frac{\partial f}{\partial \vec{u}}$ ,  $D_{\vec{u}}f$  ou  $\nabla_{\vec{u}}f$ , est définie comme :

$$\frac{\partial f}{\partial \vec{u}} = \frac{\vec{u}}{|\vec{u}|} \cdot \vec{\nabla} f = \hat{u} \cdot \vec{\nabla} f. \quad (2.65)$$

La dérivée directionnelle d'ordre deux de  $f$  selon la direction  $\vec{u}$  est donc égale à :

$$\frac{\partial^2 f}{\partial \vec{u}^2} = \frac{\partial}{\partial \vec{u}} \left( \frac{\partial f}{\partial \vec{u}} \right) = \hat{u} \cdot \vec{\nabla} \left( \frac{\partial f}{\partial \vec{u}} \right) = \hat{u} \cdot \vec{\nabla} (\hat{u} \cdot \vec{\nabla} f). \quad (2.66)$$

La masse effective selon la direction  $\vec{u}$  d'un porteur de charge de vecteur d'onde  $\vec{k}_0$  situé sur une bande d'énergie décrite par la relation de dispersion  $\varepsilon(\vec{k})$  s'obtient par la formule suivante<sup>[37]</sup> :

$$m_{\text{eff}}(\vec{k}_0, \vec{u}) = \frac{\hbar^2}{\partial^2 \varepsilon(\vec{k}) / \partial \vec{u}^2} \Big|_{\vec{k}=\vec{k}_0} \quad (2.67)$$

En utilisant l'équation (2.66), nous pouvons développer une formule générale nous permettant d'évaluer la dérivée directionnelle du deuxième ordre impliquée dans l'équation précédente :

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial \vec{u}^2} &= \hat{u} \cdot \vec{\nabla} \left( \hat{u} \cdot \vec{\nabla} \varepsilon \right) \\ &= \hat{u} \cdot \left( \frac{\partial}{\partial k_x} \hat{x} + \frac{\partial}{\partial k_y} \hat{y} + \frac{\partial}{\partial k_z} \hat{z} \right) \hat{u} \cdot \left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial k_x} \hat{x} + \frac{\partial \varepsilon}{\partial k_y} \hat{y} + \frac{\partial \varepsilon}{\partial k_z} \hat{z} \right) \\ &= \hat{u} \cdot \left( \frac{\partial}{\partial k_x} \hat{x} + \frac{\partial}{\partial k_y} \hat{y} + \frac{\partial}{\partial k_z} \hat{z} \right) \left( \hat{u}_x \frac{\partial \varepsilon}{\partial k_x} + \hat{u}_y \frac{\partial \varepsilon}{\partial k_y} + \hat{u}_z \frac{\partial \varepsilon}{\partial k_z} \right) \\ &= \hat{u} \cdot \left( \hat{u}_x \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial k_x \partial k_x} \hat{x} + \hat{u}_y \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial k_x \partial k_y} \hat{x} + \hat{u}_z \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial k_x \partial k_z} \hat{x} \right. \\ &\quad \left. + \hat{u}_x \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial k_y \partial k_x} \hat{y} + \hat{u}_y \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial k_y \partial k_y} \hat{y} + \hat{u}_z \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial k_y \partial k_z} \hat{y} \right. \\ &\quad \left. + \hat{u}_x \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial k_z \partial k_x} \hat{z} + \hat{u}_y \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial k_z \partial k_y} \hat{z} + \hat{u}_z \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial k_z \partial k_z} \hat{z} \right) \\ &= \hat{u}_x \hat{u}_x \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial k_x \partial k_x} + \hat{u}_x \hat{u}_y \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial k_x \partial k_y} + \hat{u}_x \hat{u}_z \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial k_x \partial k_z} \\ &\quad + \hat{u}_y \hat{u}_x \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial k_y \partial k_x} + \hat{u}_y \hat{u}_y \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial k_y \partial k_y} + \hat{u}_y \hat{u}_z \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial k_y \partial k_z} \\ &\quad + \hat{u}_z \hat{u}_x \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial k_z \partial k_x} + \hat{u}_z \hat{u}_y \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial k_z \partial k_y} + \hat{u}_z \hat{u}_z \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial k_z \partial k_z} \end{aligned} \quad (2.68)$$

En vertu du théorème de Schwarz, nous pouvons affirmer que puisque toutes les dérivées partielles mixtes  $\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial k_i \partial k_j}$  existent et sont continues partout sur  $E$ , l'ordre des dérivées dans les dérivées partielles mixtes est interchangeable :

$$\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial k_i \partial k_j} = \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial k_j \partial k_i} \quad (2.69)$$

Grâce à (2.69), six des neuf termes de (2.68) peuvent être regroupés deux à deux

ce qui permet de réécrire l'équation (2.68) sous une forme plus simplifiée :

$$\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial \vec{u}^2} = \hat{u}_x^2 \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial k_x^2} + \hat{u}_y^2 \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial k_y^2} + \hat{u}_z^2 \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial k_z^2} + 2\hat{u}_x \hat{u}_y \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial k_x \partial k_y} + 2\hat{u}_x \hat{u}_z \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial k_x \partial k_z} + 2\hat{u}_y \hat{u}_z \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial k_y \partial k_z}. \quad (2.70)$$

La combinaison des équations (2.67) et (2.70) nous permet donc d'évaluer la masse effective des porteurs de charge en tout point de la zone de Brillouin et selon n'importe quelle direction.

### 2.6.2 Masses effectives dans le cristal de DODMIC

L'équation (2.67) permettant d'obtenir la masse effective des porteurs de charge est démontrée en détails dans le livre de Charles Kittel.<sup>[37]</sup> Sans pour autant redériver ici cette équation, nous pouvons tout de même réaliser une analyse dimensionnelle afin de vérifier que le résultat est cohérent et qu'il représente bel et bien une masse. La constante de Planck,  $\hbar = 1.05459 \times 10^{-34}$  J·s, possède les unités d'une énergie multipliée par un temps. Par ailleurs, le vecteur  $\vec{u}$  indiquant la direction selon laquelle on souhaite calculer la masse effective est un vecteur appartenant au réseau réciproque et à donc la même unité qu'un vecteur  $\vec{k}$ , soit l'inverse d'une distance. Ainsi, on voit que les unités de la masse effective sont :

$$[m_{\text{eff}}] = \frac{[\hbar]^2}{[\varepsilon] / [u]^2} = \frac{[\hbar]^2}{[\varepsilon] / [k]^2} = \frac{(\text{énergie} \times \text{temps})^2}{\text{énergie} / (1/\text{distance})^2} = \text{énergie} \times \frac{(\text{temps})^2}{(\text{distance})^2}. \quad (2.71)$$

Pour simplifier davantage, on peut utiliser la formule bien connue de l'énergie cinétique classique d'une particule de masse  $m$  se déplaçant à vitesse  $\vec{v}$  pour obtenir les dimensions de l'énergie en fonction de la masse, de la distance et du temps :

$$K = \frac{1}{2} m v^2 \quad \Rightarrow \quad [K] = [m] \times [v]^2 \quad \Rightarrow \quad \text{énergie} = \text{masse} \times \frac{(\text{distance})^2}{(\text{temps})^2}. \quad (2.72)$$

En substituant (2.72) dans (2.71), on obtient :

$$[m_{\text{eff}}] = \text{énergie} \times \frac{(\text{temps})^2}{(\text{distance})^2} = \text{masse} \times \frac{(\text{distance})^2}{(\text{temps})^2} \times \frac{(\text{temps})^2}{(\text{distance})^2} = \text{masse}, \quad (2.73)$$

ce qui confirme que les unités de la masse effective correspondent bel et bien à une masse. Puisque les masses effectives en question sont typiquement comparables à la masse de l'électron au repos,  $m_e = 9.10956 \times 10^{-31}$  kg, on exprime généralement

celles-ci en fraction de la masse de l'électron :  $\frac{m_{\text{eff}}}{m_e}$ .

La masse effective d'un électron nous renseigne sur son comportement à l'intérieur d'un cristal lorsqu'il est soumis à une force quelconque, par exemple à une impulsion électrique. Un électron ayant une masse effective exactement égale à celle de l'électron au repos,  $m_{\text{eff}} = m_e$ , réagira localement à un champ électrique exactement de la même façon que s'il s'agissait d'un électron libre. Cependant, un électron pour lequel  $m_{\text{eff}} < m_e$  qui reçoit une impulsion électrique le faisant passer de l'état  $k$  à l'état  $k + \Delta k$  verra sa quantité de mouvement augmenter d'une valeur supérieure à celle qui lui serait normalement conférée par le champ électrique. Ce gain supplémentaire de quantité de mouvement provient d'un transfert de quantité de mouvement entre le réseau et l'électron et donne l'impression que l'électron se comporte comme s'il était plus léger qu'un électron normal, d'où la masse effective inférieure à  $m_e$ .

Le contraire peut également se produire. En effet, dans le cas où il y a réflexion de Bragg<sup>[37]</sup>, la quantité de mouvement transmise à l'électron par le réseau lorsque celui-ci passe de l'état  $k$  à l'état  $k + \Delta k$  peut être orientée dans le sens contraire de la quantité de mouvement fournie par l'impulsion électrique. La quantité de mouvement totale acquise par l'électron sera alors inférieure à celle que lui aurait normalement conférée le champ électrique et on aura ainsi l'impression que l'électron est plus lourd qu'à la normale, donc  $m_{\text{eff}} > m_e$ . Il est même possible que la quantité de mouvement transmise à l'électron par le réseau, en valeur absolue, soit supérieure à celle transmise par le champ électrique, ce qui peut donner lieu à des masses effectives négatives. Un électron possédant une masse effective négative aura un gain net de quantité de mouvement orienté dans le sens opposé à ce que l'on pourrait s'attendre normalement lorsqu'on le plonge dans un champ électrique. Par ailleurs, puisque les trous sont définis comme l'absence d'électrons, ils ont entre autres une charge positive, mais comme ils se déplacent nécessairement dans le sens

inverse des électrons, on peut toujours leur attribuer une masse effective exactement égale mais de signe contraire à celle des électrons correspondants :  $m_{\text{eff}_h} = -m_{\text{eff}_e}$ .

Pour calculer les dérivées partielles secondes et les dérivées partielles mixtes de  $\varepsilon(\vec{k})$  par rapport aux composantes de  $\vec{k}$ , le plus simple est de réécrire l'équation (2.49), page 44, d'y substituer explicitement  $\vec{k}$  par  $k_x\hat{x} + k_y\hat{y} + k_z\hat{z}$  et appliquer ensuite les équations (2.67) et (2.70). La FIG. 2.7 illustre les masses effectives des porteurs de charge au point  $\Gamma$  de la bande du HOCO ainsi qu'au point Y de la bande du LUCO. Étant donné le caractère bidimensionnel du cristal de DODMIC selon lequel l'énergie  $\varepsilon(\vec{k})$  est indépendante de la composante  $k_z$  du vecteur  $\vec{k}$ , nous avons calculé les valeurs de la masse effective uniquement selon des directions confinées dans le plan  $k_x k_y$ . Les vecteurs  $\vec{u}$  correspondant ont donc la forme  $\vec{u} = \cos\theta\hat{x} + \sin\theta\hat{y}$  où  $\theta$  varie entre 0 et  $2\pi$ . Puisque le point  $\Gamma$  possède la valeur maximale de l'énergie sur la bande du HOCO, les dérivées secondes en ce point, et donc les masses effectives des électrons, sont toutes négatives. Nous avons donc tracé en rouge les masses effectives des trous, qui elles sont positives, pour les différencier des masses effectives positives des électrons, en bleu, qui surviennent au point Y de la bande du LUCO.

La FIG. 2.7 illustre de manière évidente l'anisotropie dans le transport de charges que nous avons déjà soupçonnée à la section 2.5.3. On peut constater que la masse effective des trous situés près de l'orbitale HOCO est minimale selon la direction  $x$ , ce qui signifie qu'ils ont plus de facilité à se mouvoir dans cette direction. Pour les électrons situés près de l'orbitale LUCO, c'est exactement le contraire : leur masse effective est maximale et relativement élevée dans la direction  $x$ , ce qui entrave leur déplacement dans cette direction. Par contre, ils possèdent une masse effective environ cinq fois plus petite et même légèrement inférieure à un selon la direction  $y$ , leur mouvement est donc beaucoup plus efficace selon cet axe. Ainsi, les directions optimales de déplacement pour les trous du HOCO et les électrons

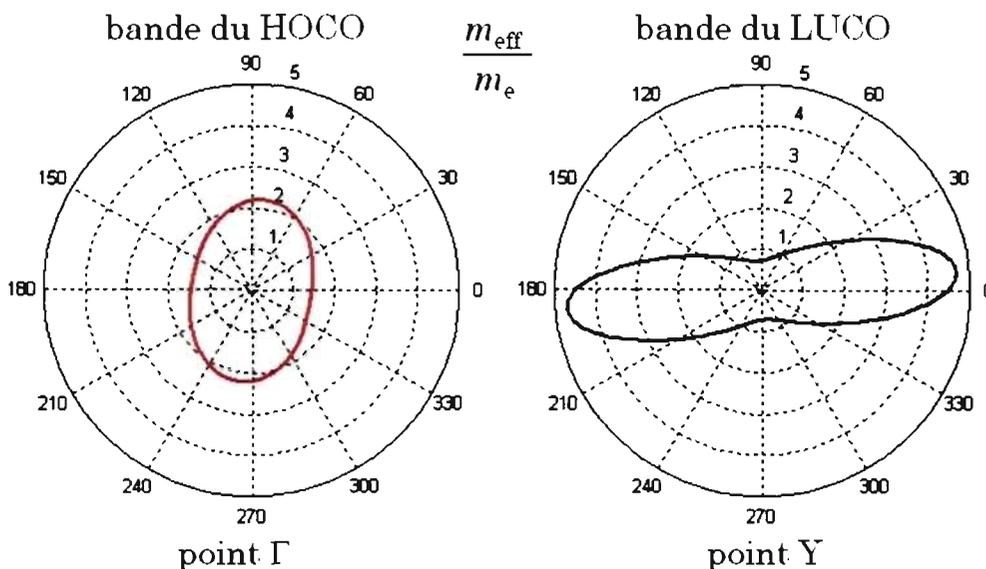


FIG. 2.7 – Masses effectives des trous (rouge) et des électrons (bleu) exprimées en fraction de la masse de l'électron au repos,  $\frac{m_{\text{eff}}}{m_e}$ , selon plusieurs directions  $\vec{u} = \cos \theta \hat{x} + \sin \theta \hat{y}$ , en deux points différents de la zone de Brillouin du cristal de DODMIC : (gauche)  $\vec{k}_0 = \Gamma$  sur la bande du HOCO, (droite)  $\vec{k}_0 = Y$  sur la bande du LUCO.

du LUCO sont pratiquement perpendiculaires.

Cette anisotropie dans le transport des charges peut également être observée lorsqu'on visualise les fonctions d'onde moléculaires dans le cristal. La FIG. 2.8 illustre deux représentations des fonctions d'onde moléculaires, celle de gauche correspondant au point X de la bande du HOCO, donc dans la direction préférentielle du mouvement des trous sur cette bande et celle de droite au point Y de la bande du LUCO. Les deux représentations de la fonction d'onde de la FIG. 2.8 ont été obtenues pour une même valeur de l'isosurface et peuvent donc être directement comparées l'une à l'autre. On observe qu'au point X, le chevauchement des orbitales moléculaires selon la direction  $x$  est tel que celles-ci entrent en contact l'une l'autre. En revanche, au point Y, c'est selon la direction  $y$  que la « connexion » des orbitales survient. Prenons garde cependant, cette observation réalisée pour cette

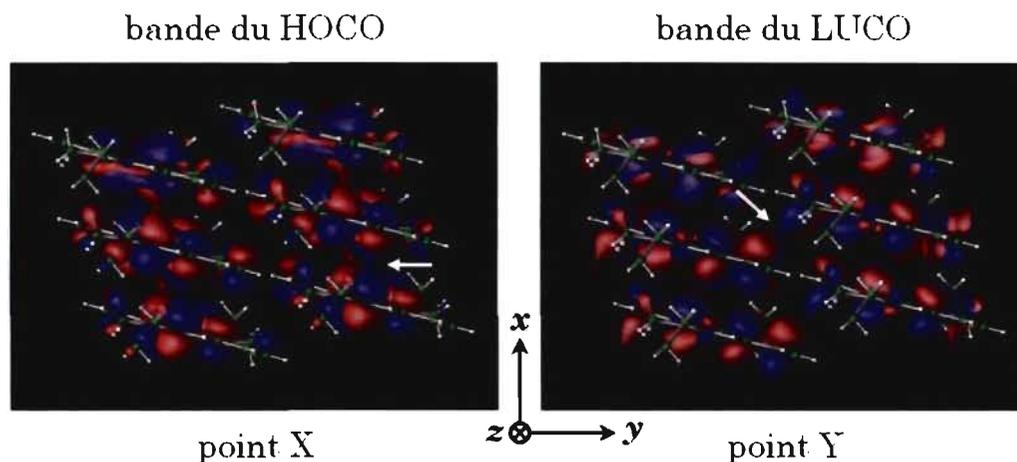


FIG. 2.8 – Représentation d'un échantillon restreint du cristal de DODMIC illustrant les molécules ainsi que les fonctions d'onde électroniques en deux point différentes de la zone de Brillouin : (gauche) point X de la bande du HOCO, (droite) point Y de la bande du LUCO. Les flèches blanches sur chacune des deux images indiquent l'endroit où les fonctions d'onde se « connectent ».

valeur précise de l'isosurface ne signifie pas que dans l'absolu les fonctions d'onde sont « connectées » dans les directions présentées ici et disjointes selon les autres directions. En effet, pour une valeur suffisamment élevée de l'isosurface, les fonctions d'onde paraîtraient complètement disjointes et pour une valeur suffisamment faible, elles paraîtraient en contact selon toutes les directions. Le fait de trouver une valeur spécifique de l'isosurface pour laquelle on observe un contact selon une seule direction nous indique uniquement que c'est selon cette direction particulière que le chevauchement entre orbitales est le plus grand.

Évidemment, il est aisé de concevoir qualitativement que le résultat de l'intégrale d'interaction énergétique entre deux orbitales moléculaires adjacentes sera supérieur dans la direction où celles-ci ont davantage tendance à entrer en contact, ce qui est donc tout à fait cohérent avec les résultats obtenus au Tableau 2.6, page 46, selon lesquels, pour la bande du HOCO,  $|\lambda_1| > |\lambda_2|$  et inversement pour la bande

du LUCO. Par ailleurs, plus les orbitales ont tendance à se « connecter » selon une direction, plus le poids de la fonction d'onde sera important entre les molécules et plus la probabilité pour un électron de voyager d'une molécule à l'autre sera considérable. Cette probabilité étant reliée à l'efficacité du transport de charges, il n'est pas étonnant de constater que les directions selon lesquelles les orbitales ont tendance à entrer en contact correspondent exactement aux directions pour lesquelles les masses effectives sont minimales, et ce pour chacune des deux bandes d'énergie étudiées.

Bien que l'anisotropie dans le transport de charges soit facilement identifiable entre les bandes du HOCO et du LUCO, son effet sur les performances des OTFTs reste incertain. En effet, puisque les OTFTs construits à base de DODMIC se comportent comme des semi-conducteurs organiques de type *p*, ce sont principalement les trous sur la bande du HOCO qui sont responsables de la conduction alors que les électrons sur la bande du LUCO ne devraient pas en principe jouer un rôle important. Des recherches supplémentaires seraient nécessaires pour établir la nature de la relation, si elle existe, entre l'anisotropie HOCO-LUCO dans le transport de charges et les performances des OTFTs. Pour ce faire, il faudrait idéalement découvrir et synthétiser quelques composés très similaires au DODMIC, peut-être en utilisant différentes chaînes alkyles, pour modifier légèrement l'orientation des molécules dans le but d'annuler ou du moins de réduire l'anisotropie dans le transport de charges des bandes du HOCO et du LUCO. En mesurant expérimentalement la mobilité des trous dans les OTFTs correspondant, on verrait si celle-ci est influencée par l'anisotropie en question, elle-même pouvant être facilement établie à l'aide de modèles de liaisons fortes.

Des recherches supplémentaires, autant au niveau expérimental que théorique, seraient donc souhaitables pour parvenir à une meilleure compréhension de ce type de cristaux et pour possiblement identifier un nouveau facteur influençant les per-

performances des OTFTs. Bien que les OFETs à base de DODMIC ne soient pas les plus performants, leur mobilité étant de l'ordre de  $0.001 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ <sup>[26]</sup>, ils sont tout de même très prometteurs en raison de leur grande stabilité ainsi que de la simplicité de leur processus de fabrication. Les expérimentateurs sont même convaincus qu'il sera possible d'augmenter leurs performances soit en modifiant les chaînes alkyles de manière à favoriser davantage l'auto-assemblage des molécules lors du dépôt ou encore en substituant les deux méthyles de la molécule, voir FIG. 2.1, page 18, par d'autres groupements aryles.<sup>3</sup>

---

<sup>3</sup> aryle : radical monovalent organique dérivé d'un hydrocarbure aromatique.

## CHAPITRE 3

### ÉTUDE DU CRISTAL MOLÉCULAIRE DE RUBRÈNE

Ayant développé des outils d'analyse lors de l'étude du cristal moléculaire de DODMIC et ayant eu l'occasion de vérifier la concordance et la véracité du modèle général de liaisons fortes, nous pouvons à présent aborder l'étude d'un composé plus complexe, mais également plus prometteur : le cristal moléculaire de rubrène. Pour ce cristal, on obtient des mobilités de l'ordre de  $20 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  à température ambiante<sup>[8]</sup>, ce qui est nettement supérieur aux mobilités obtenues dans le cas du DODMIC, de l'ordre de  $0.001 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ .<sup>[26]</sup> Rappelons que bien que le cristal moléculaire de DODMIC ait l'avantage d'être très facilement synthétisable et très stable, il ne possède pas une mobilité particulièrement élevée par rapport à d'autres composés de sa catégorie. En effet, les mobilités maximales enregistrées pour des OTFTs conçus en utilisant d'autres semi-conducteurs organiques sont de l'ordre de  $1.5 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ .<sup>[5]</sup>

La différence au niveau de la mobilité, de plus d'un ordre de grandeur, entre le rubrène et les meilleurs OTFTs provient en partie du fait que les transistors organiques à base de rubrène sont en fait des OSCTs, donc des transistors conçus à l'aide d'un monocristal et non d'une couche mince contenant plusieurs domaines cristallins. Évidemment, les monocristaux sont intrinsèquement plus ordonnés que les couches minces, ce qui favorise l'atteinte de performances supérieures. Par ailleurs, les cristaux de rubrène étant typiquement synthétisés à l'aide d'une technique spéciale de dépôt en phase vapeur<sup>[38,39]</sup>, ils sont en général beaucoup plus purs que ceux de DODMIC, obtenus par dépôt en solution, et leur mobilité est donc moins limitée par les défauts et les impuretés.<sup>[40]</sup> La FIG. 3.1 illustre quelques cristaux macroscopiques de rubrène obtenus par dépôt en phase vapeur. Ceux-ci sont de couleur rougeâtre et se présentent généralement sous forme de longs prismes minces.



FIG. 3.1 – Photographie de quelques cristaux macroscopiques de rubrène synthétisés par une technique spéciale de dépôt en phase vapeur. (Cette figure provient de l'article [39].)

Cette forme particulièrement allongée est une conséquence directe du processus de croissance au cours duquel les cristaux ont tendance à croître beaucoup plus rapidement selon l'axe pour lequel les liaisons intermoléculaires sont les plus intenses.<sup>[39]</sup> La force des liaisons intermoléculaires étant liée aux intégrales d'interactions énergétiques entre les molécules,  $\lambda_{mn}^{ab}$ , on s'attend donc à ce que la mobilité maximale soit justement observée selon cet axe particulier à l'intérieur du cristal.

Bien que le cristal moléculaire de rubrène ne soit pas le composé connu possédant la plus grande mobilité, ce titre étant détenu par le cristal moléculaire de pentacène pour lequel la mobilité mesurée est d'environ  $35 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  à température ambiante<sup>[7]</sup>, il demeure tout de même un sujet d'étude très intéressant, autant pour les théoriciens que pour les expérimentateurs, entre autres en raison de sa configuration moléculaire originale et très peu commune. En effet, les cristaux moléculaires de la famille des oligoacènes, comme ceux de tétracène et de pentacène, forment généralement un empilement moléculaire planaire de type *herringbone* pour lequel l'axe long des molécules est orienté perpendiculairement au plan, voir FIG. 3.2. Le cristal de rubrène, quant à lui, forme également un empilement planaire, mais l'axe

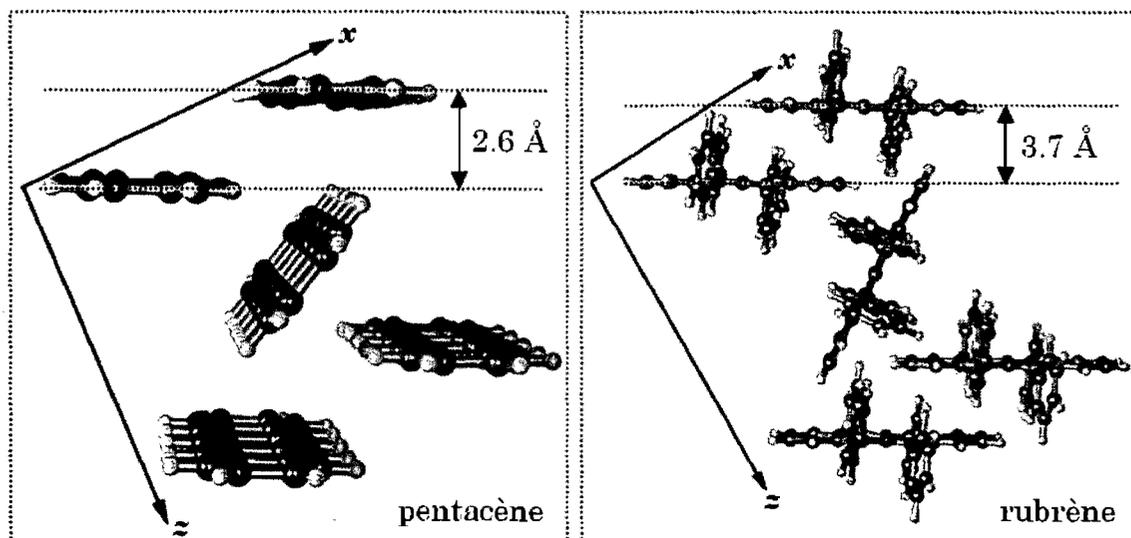


FIG. 3.2 – Vues en coupe des plans  $xz$  des cristaux moléculaires de pentacène (gauche) et de rubrène (droite). Un empilement moléculaire planaire est observé pour chacun des deux cristaux. Cependant, les molécules de pentacène sont orientées perpendiculairement au plan  $xz$  alors que celles de rubrène sont parallèles au plan. (Cette figure provient de l'article [44].)

long des molécules est parallèle au plan d'empilement. Cet agencement moléculaire hors du commun donne lieu à un phénomène inattendu : les molécules de rubrène forment une liaison de type  $\pi$ -stack dans la direction  $x$ , et ce malgré la distance relativement grande de 3.7 Å qui les sépare, ce qui est assez surprenant puisqu'en général les liaisons de type  $\pi$ -stack se créent entre des molécules typiquement plus rapprochées.<sup>[41]</sup> Étonnamment, c'est d'ailleurs selon cette même direction  $x$  que la mobilité du cristal est maximale, ce qui démontre l'ampleur et l'efficacité de cette liaison  $\pi$ , rendue possible grâce au chevauchement favorable des molécules de rubrène orientées parallèlement au plan  $xz$ . Dans le cristal de pentacène, les molécules analogues, mais perpendiculaires au plan  $xz$ , ne sont que très faiblement liées, bien qu'elles soient uniquement séparées de 2.6 Å, puisque leur éloignement latéral est trop important pour engendrer la formation d'une liaison efficace.

Le cristal de rubrène se différencie donc, de par son empilement moléculaire particulier, des autres cristaux moléculaires de la famille des oligoacènes. Étant donné qu'à l'heure actuelle nous ne comprenons pas parfaitement les relations existant entre l'empilement moléculaire d'un cristal et sa mobilité, nous ne savons pas précisément quelles sont les mobilités maximales atteignables dans les OSCTs et nous ne connaissons pas à coup sûr quelle structure exacte et quel agencement particulier est susceptible de conduire à la meilleure mobilité<sup>[42]</sup>, le cristal de rubrène demeure un excellent candidat à étudier dans le but de parfaire notre compréhension des phénomènes de transport dans les cristaux moléculaires organiques.

Au cours de ce chapitre, je couvrirai rapidement les étapes clés permettant d'obtenir un modèle fiable de liaisons fortes pour le cristal de rubrène que j'utiliserai ensuite comme outil pour comparer avec des mesures expérimentales de la mobilité effectuées selon plusieurs directions.

### 3.1 Molécule

La molécule de rubrène, de formule chimique  $C_{42}H_{28}$ , contient donc 42 atomes de carbone et 28 atomes d'hydrogène. Sa géométrie correspond à celle d'une molécule de tétracène<sup>1</sup> pour laquelle les quatre atomes d'hydrogène centraux auraient chacun été substitué par un phényle<sup>2</sup>, voir FIG. 3.3.

On remarque que les phényles sont orientés presque perpendiculairement à la partie centrale de la molécule, à environ  $85^\circ$ <sup>[43]</sup>, ce qui réduit considérablement le couplage des orbitales atomiques entre les phényles et la partie centrale de la molécule. Par ailleurs, l'essentiel des fonctions d'onde moléculaires des niveaux HOCO et LUCO étant localisé sur la partie centrale de la molécule<sup>[44]</sup>, on peut considérer que les quatre groupements phényles ne jouent pratiquement aucun rôle de nature élec-

---

<sup>1</sup> tétracène : hydrocarbure aromatique à quatre cycles.

<sup>2</sup> phényle :  $C_6H_5$ , radical monovalent dérivé du benzène.

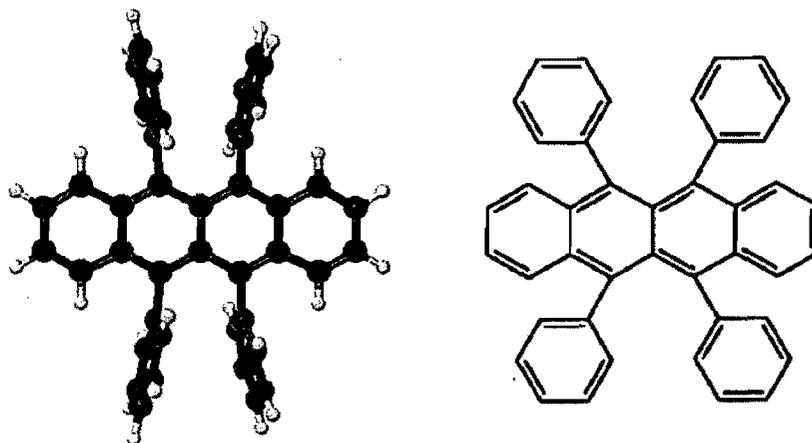


FIG. 3.3 – Représentation d'une molécule de rubrène ainsi que de son équivalent schématique. Chaque molécule est formée de 42 atomes de carbone (gris) et de 28 atomes d'hydrogène (blanc).

tronique dans le transport des charges, leur fonction étant essentiellement d'ordre structural et consistant simplement à orienter les « tétracènes » dans l'espace de manière à ce que ceux-ci soient parallèles au plan d'empilement, tel qu'illustré à la FIG. 3.2.

### 3.2 Réseau réel

La géométrie du réseau réel du cristal de rubrène est résumée au Tableau 3.1. Les composantes, les normes ainsi que les angles entre les vecteurs primitifs  $y$  sont fournis. Le réseau est caractérisé par  $|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| \neq |\vec{a}_3|$  et  $\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$ . Chaque cellule primitive du cristal, représentée à la FIG. 3.4, comporte deux molécules de rubrène et contient donc au total 140 atomes. Pour simplifier les visualisations subséquentes, nous substituerons chaque molécule de rubrène par un simple rectangle indiquant la position et l'orientation de sa partie « tétracène ». Nous attribuerons également une couleur arbitraire différente à chacune des deux molécules de la cellule primitive dans le but de les différencier, ce qui sera utile lors de l'élaboration du modèle de liaisons fortes. En répétant périodiquement la cellule primitive de

TAB. 3.1 – Description des vecteurs primitifs (composantes, normes et angles) formant le réseau cristallin du rubrène, pour lequel  $|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| \neq |\vec{a}_3|$  et  $\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$ .

vecteurs primitifs (Å)	normes (Å)	angles
$\vec{a}_1 = ( 3.59, 13.45, 0.00 )$	$ \vec{a}_1  = 13.92$	$\alpha = 90^\circ$
$\vec{a}_2 = ( -3.59, 13.45, 0.00 )$	$ \vec{a}_2  = 13.92$	$\beta = 90^\circ$
$\vec{a}_3 = ( 0.00, 0.00, 14.43 )$	$ \vec{a}_3  = 14.43$	$\gamma = 29.908^\circ$

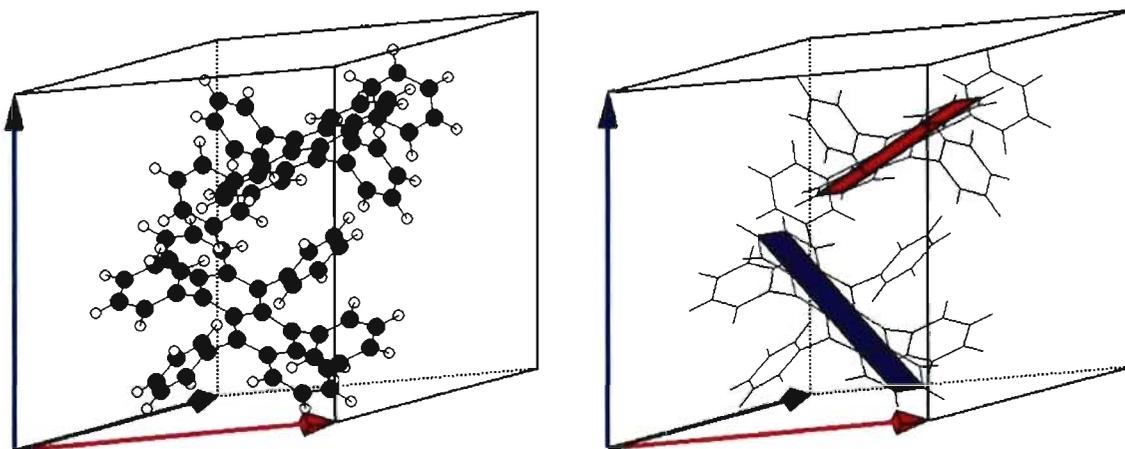


FIG. 3.4 – Représentation de la cellule primitive du cristal de rubrène. Pour simplifier, on peut représenter chacun des deux rubrènes par un rectangle indiquant la position et l'orientation de la partie centrale de la molécule. En répétant périodiquement la cellule selon les vecteurs primitifs  $\vec{a}_1$  (rouge),  $\vec{a}_2$  (vert) et  $\vec{a}_3$  (bleu), on obtient un empilement moléculaire formé de plusieurs plans  $xz$  parallèles.

manière à remplir tout l'espace, on obtient un empilement moléculaire planaire, tel qu'observé précédemment à la FIG. 3.2. Le système global appartient au groupe de symétrie #64, ou  $Cmca$  en notation internationale, et possède huit symétries.

Au début de ce chapitre, nous avons mentionné que le cristal de rubrène était plus complexe et plus difficile à simuler que le cristal de DODMIC. Or, la molécule de rubrène,  $C_{42}H_{28}$ , est plus petite et plus simple que celle de DODMIC,  $C_{36}N_2H_{48}$ . De plus, le cristal de rubrène, comme nous venons de le voir, possède huit symétries

alors que le cristal de DODMIC ne possède uniquement que la symétrie d'inversion. Il semble donc, à priori, que le cristal de rubrène soit plus simple à simuler que le cristal de DODMIC. Cependant, la complexité du cristal de rubrène réside dans le fait que chaque cellule primitive contienne deux molécules ( $Z = 2$ ) et non une seule comme c'est le cas pour le DODMIC. Ainsi, la structure de bandes du rubrène sera nécessairement plus complexe, car chaque bande d'énergie sera doublement dégénérée et le modèle de liaisons fortes sera plus difficile à obtenir, comme nous le verrons à la section 3.5.

En visualisant suffisamment de cellules primitives adjacentes, on remarque qualitativement que les plans où surviennent les empilements moléculaires sont relativement éloignés les uns les autres comparativement aux distances intermoléculaires à l'intérieur des plans, voir FIG. 3.5. Quantitativement, la distance centre à centre maximale entre molécules adjacentes dans les plans  $xz$  est d'environ 8.1 Å alors que la distance minimale entre les plans est d'environ 13.4 Å selon l'axe  $y$ . On s'attend donc à observer un caractère bidimensionnel dans le cristal de rubrène avec très peu d'interactions dans la direction  $y$ , ce que nous aurons l'occasion de vérifier autant par l'observation de la structure de bandes que dans l'élaboration du modèle de liaisons fortes.

Les paramètres utilisés lors des calculs *ab initio* sont les mêmes que ceux utilisés dans le cas du cristal de DODMIC, voir dernier paragraphe de la section 2.2, page 21, et assurent que l'énergie totale du système relaxé est convergée à une précision supérieure à 1 mHa par atome.

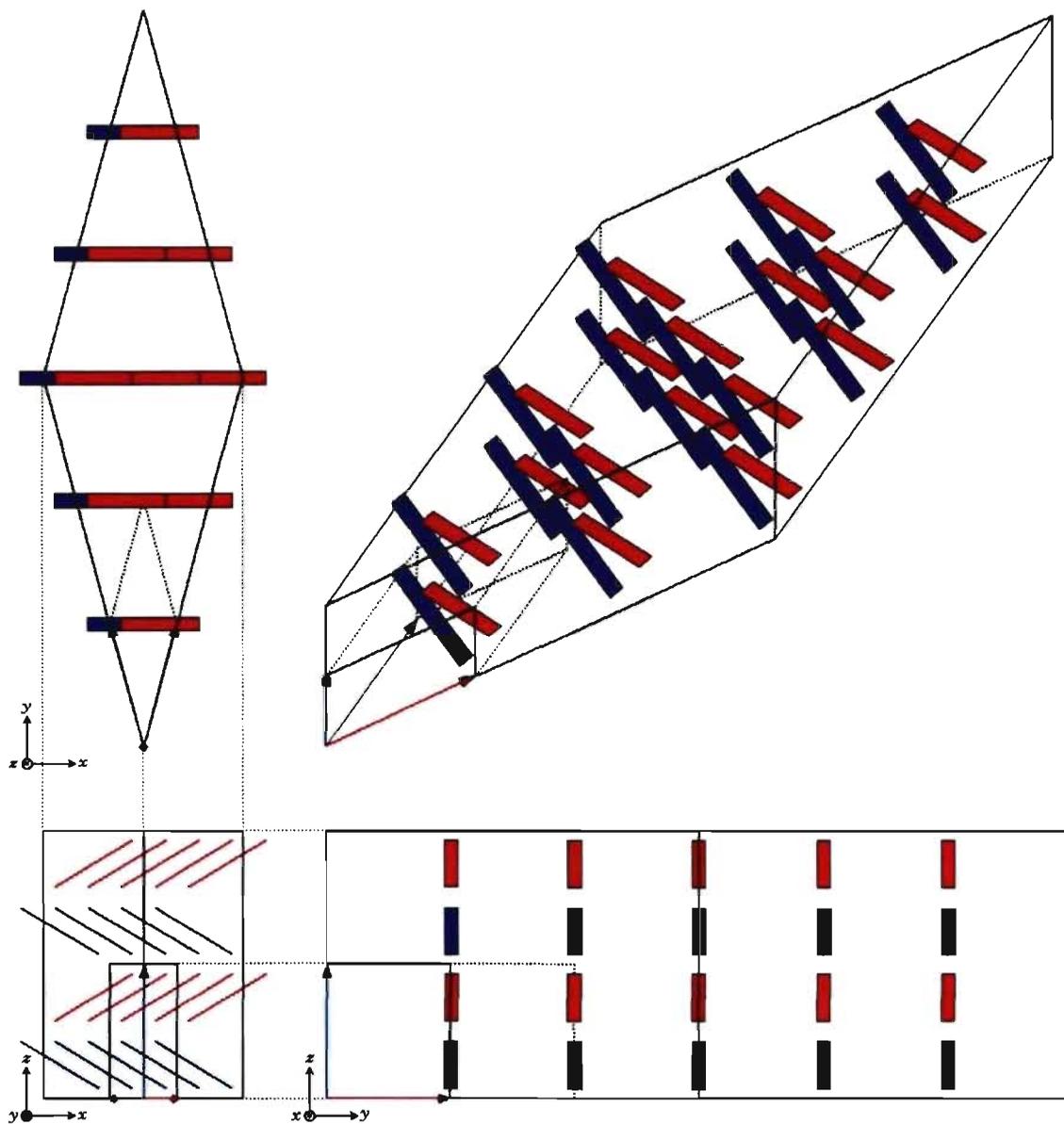


FIG. 3.5 – Représentation schématique, selon quatre points de vue différents, d'un domaine cristallin de rubrène formé de 18 cellules adjacentes. On remarque que les molécules à l'intérieur du cristal forment des « tranches » séparées d'une distance d'environ 13 Å selon l'axe  $y$ .

TAB. 3.2 – Description des vecteurs réciproques (composantes, normes et angles) correspondant au réseau cristallin du rubrène.

vecteurs réciproques (1/Å)	normes (1/Å)	angles
$\vec{b}_1 = ( 0.875, 0.234, 0.000 )$	$ \vec{b}_1  = 0.905$	$\alpha' = 90^\circ$
$\vec{b}_2 = ( -0.875, 0.234, 0.000 )$	$ \vec{b}_2  = 0.905$	$\beta' = 90^\circ$
$\vec{b}_3 = ( 0.000, 0.000, 0.435 )$	$ \vec{b}_3  = 0.435$	$\gamma' = 150.092^\circ$

TAB. 3.3 – Coordonnées réduites des points de haute symétrie dans la zone de Brillouin du cristal de rubrène en fonction des vecteurs réciproques :  $\alpha\vec{b}_1 + \beta\vec{b}_2 + \gamma\vec{b}_3$ . Un paramètre est nécessaire à la description :  $\xi = 0.268$ .

point	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
$\Gamma$	0	0	0
S	0.5	0	0
Y	0.5	0.5	0
X	$\xi$	$-\xi$	0
U	$(1-\xi)$	$\xi$	0
Z	0	0	0.5
R	0.5	0	0.5
T	0.5	0.5	0.5
D	$\xi$	$-\xi$	0.5
V	$(1-\xi)$	$\xi$	0.5

### 3.3 Zone de Brillouin

La géométrie du réseau réciproque du cristal de rubrène est résumée au Tableau 3.2. Les composantes, les normes ainsi que les angles entre les vecteurs réciproques y sont fournis. Le réseau est caractérisé par  $|\vec{b}_1| = |\vec{b}_2| \neq |\vec{b}_3|$  et  $\alpha' = \beta' = 90^\circ \neq \gamma'$ . La zone de Brillouin correspondante, voir FIG. 3.6, a donc la forme d'un prisme hexagonal irrégulier. La position, en coordonnées réduites, des points de haute symétrie utilisés pour obtenir la structure de bandes sont données au Tableau 3.3.

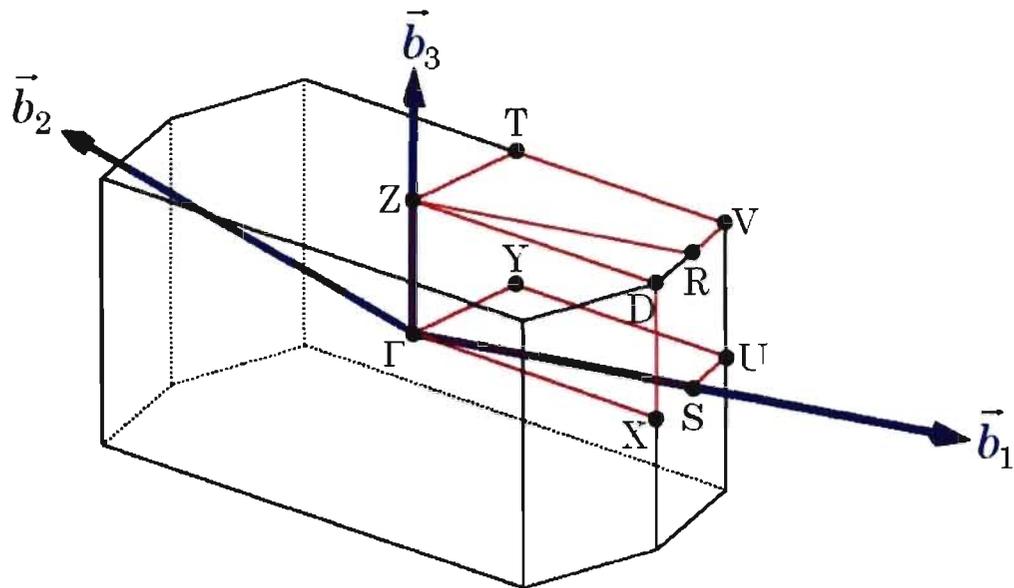


FIG. 3.6 – Représentation de la zone de Brillouin du cristal de rubrène. La position des points de haute symétrie ainsi que les directions utilisées pour calculer la structure de bandes (rouge) sont représentées.

### 3.4 Structure de bandes

La structure de bandes du cristal de rubrène obtenue par calculs *ab initio* est présentée à la FIG. 3.7. Une fois de plus, l'ensemble des bandes d'énergie a été déplacé de manière à ramener l'énergie de Fermi à zéro. En observant l'allure générale de la structure de bandes, on constate que les bandes du HOCO et du LUCO sont chacune doublement dégénérées et qu'elles sont relativement éloignées en énergie de toutes les autres bandes. En effet, on peut vérifier que, hormis les dégénérescences, les bandes du HOCO et du LUCO sont toutes deux situées à au moins 1 eV de toutes les autres bandes. En raisonnant en termes d'orbitales moléculaires, et non atomiques, on peut donc supposer que chacune des paires de bandes du HOCO et du LUCO ne sera pas affectée par les autres bandes d'énergie adjacentes. Ceci nous permettra d'inclure uniquement un nombre restreint de deux orbitales moléculaires ( $n' = 2$ ) dans le modèle de liaisons fortes pour obtenir la relation

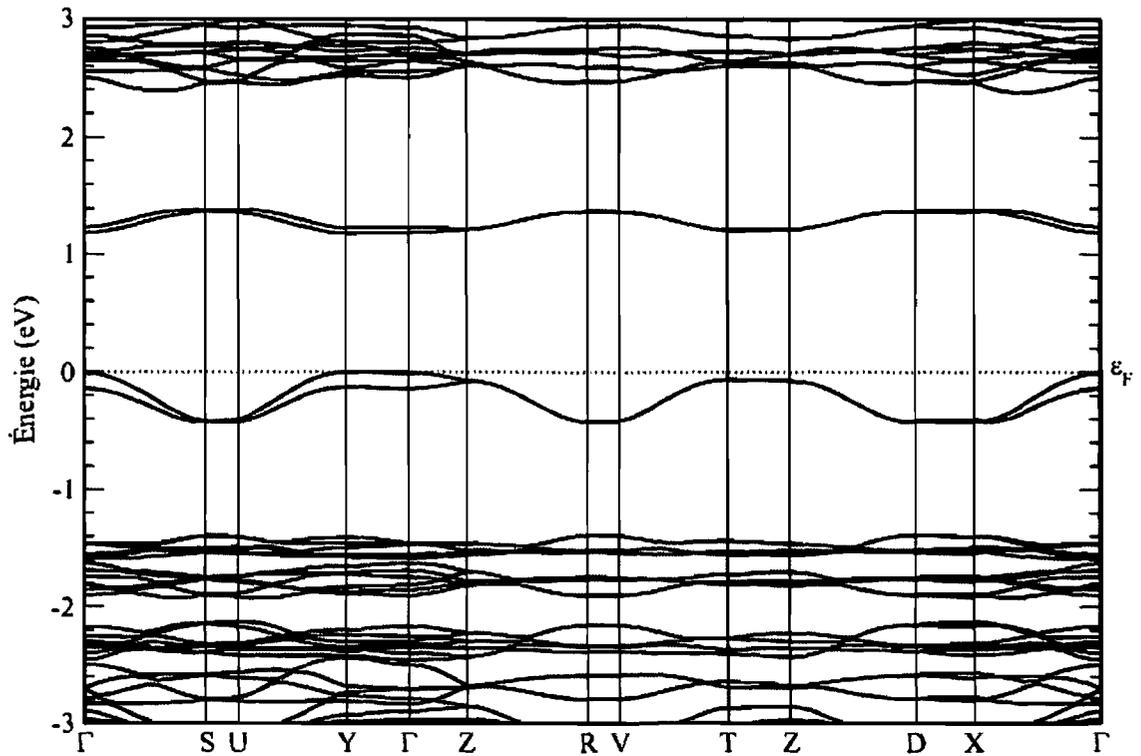


FIG. 3.7 – Structure de bandes du cristal de rubrène obtenue par calculs *ab initio*. L'ensemble des bandes a été déplacé de manière à ramener l'énergie de Fermi à zéro. Un gap direct de 1.18 eV survient au point Y.

de dispersion  $\varepsilon(\vec{k})$  de chacune des paires de bandes du HOCO et LUCO, les deux orbitales en question étant l'orbitale moléculaire de valence la plus énergétique de chacune des deux molécules de rubrène à l'intérieur de la cellule primitive du cristal.

L'observation de la structure de bandes nous permet également de confirmer l'hypothèse précédemment émise, basée sur la FIG. 3.5, selon laquelle les molécules ne devraient pratiquement pas interagir selon la direction  $y$ . À preuve, on constate que chaque bande individuelle ne disperse pratiquement pas selon les directions  $\Gamma Y$  et  $Z T$ , toutes deux parallèles à l'axe  $y$ . Par ailleurs, puisque  $\angle \Gamma X U = \angle Z D V = 75.05^\circ$ , voir FIG. 3.6, les directions  $R V$  et  $S U$  pointent globale-

ment selon l'axe  $y$  et on remarque qu'une très faible dispersion des bandes survient également selon ces deux directions.

Malgré tout, la dispersion des bandes dans la direction  $\Gamma Y$ , bien que très petite, n'est pas exactement nulle, de sorte que sur la bande du HOCO, l'énergie au point  $Y$  est légèrement plus élevée que celle au point  $\Gamma$ . Sur la bande du LUCO, c'est le contraire qui se produit : l'énergie au point  $Y$  est légèrement plus basse que l'énergie au point  $\Gamma$ . Ainsi, les résultats des calculs *ab initio* effectués nous indiquent que le cristal de rubrène possède un gap direct de 1.18 eV qui survient au point  $Y$ . À titre de comparaison, la valeur correspondante du « gap » direct au point  $\Gamma$  est de 1.20 eV, soit environ 1.7 % plus élevée que la véritable valeur du gap. Rappelons toutefois que les calculs *ab initio* basés sur la LDA ont en général tendance à sous-estimer la valeur du gap d'environ 30 % par rapport aux valeurs expérimentales.

La largeur totale  $W$ , en énergie, des bandes du HOCO et du LUCO sont respectivement 420 meV et 200 meV, selon mes calculs *ab initio*. Une étude théorique du cristal de rubrène réalisée par da Silva Filho *et al.*<sup>[44]</sup> révèle que, selon des calculs réalisés à partir d'une méthode INDO<sup>[45]</sup>, les largeurs de bandes correspondantes sont respectivement 340 meV et 160 meV. Mentionnons que la méthode INDO est une méthode de calcul semi-empirique qui, contrairement à l'approche *ab initio*, fait intervenir des paramètres ajustés sur des résultats expérimentaux afin de simplifier les calculs, et est donc en principe moins précise que l'approche *ab initio* que nous avons utilisée pour réaliser mes calculs. Bien que les largeurs absolues de bandes obtenues par calculs INDO soient environ 25 % inférieures à celles obtenues par calculs *ab initio*, les deux méthodes concordent sur le fait que la largeur de la bande du HOCO est environ 2.1 fois plus élevée que celle de la bande du LUCO. Ainsi, tout comme le cristal moléculaire de DODMIC, le cristal de rubrène a tout intérêt à être utilisé en tant que semi-conducteur de type  $p$ , étant donné que les

trous sont plus mobiles que les électrons.

### 3.5 Modèle de liaisons fortes

En utilisant le formalisme général du modèle de liaisons fortes développé à la section 2.5, nous pouvons obtenir les relations de dispersion des deux paires de bandes du HOCO et du LUCO du cristal de rubrène en utilisant, comme on l'a vu à la section précédente, uniquement deux orbitales moléculaires ( $n' = 2$ ). Ainsi, la matrice  $A$  correspondante sera de dimensions  $2 \times 2$  et l'équation (2.42), page 41, aura la forme :

$$\left\| \begin{array}{cc} \sum_{\vec{R}}^{\text{PPV}} \lambda_{11}^{11}(\vec{r}_{11} + \vec{R}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} - \epsilon & \sum_{\vec{R}}^{\text{PPV}} \lambda_{12}^{12}(\vec{r}_{12} + \vec{R}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \\ \sum_{\vec{R}}^{\text{PPV}} \lambda_{21}^{21}(\vec{r}_{21} + \vec{R}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} & \sum_{\vec{R}}^{\text{PPV}} \lambda_{22}^{22}(\vec{r}_{22} + \vec{R}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} - \epsilon \end{array} \right\| = 0. \quad (3.1)$$

Pour développer chacune des quatre sommations de l'équation précédente, il sera nécessaire de dresser une liste des plus proches voisins moléculaires présents dans le cristal. Puisque, dans notre modèle, la cellule primitive du cristal de rubrène contient deux orbitales moléculaires différentes, contrairement à celle du cristal de DODMIC qui n'en contenait qu'une seule, il sera nécessaire d'identifier chacune d'elle par un indice nous permettant de les différencier pour les étapes subséquentes. Par ailleurs, puisque chaque molécule ne comporte qu'une seule orbitale moléculaire, l'indice attribué à une orbitale sera nécessairement égal à l'indice attribué à la molécule sur laquelle elle est centrée. Ainsi, dans ce cas particulier, on pourra utiliser de manière équivalente les formulations « orbitale  $n$  » ou « molécule  $n$  » pour désigner l'orbitale moléculaire centrée sur la molécule «  $n$  ». Si nous choisissons, de manière arbitraire, de nommer « 1 » la molécule représentée en bleu sur la FIG. 3.4 et « 2 » la molécule rouge, nous pouvons dresser la liste des plus proches voisins de la molécule « 1 » présentée au Tableau 3.4. Pour simplifier l'écriture des positions moléculaires, nous pouvons supposer que le centre de la molécule « 1 » coïncide avec le centre de la cellule primitive,  $\vec{r} = 0$ . En raison des symétries du

TAB. 3.4 – Distances centre à centre, en Å, des 22 plus proches voisins de la molécule de référence dans le cristal de rubrène, qu'on suppose centrée à  $\vec{r} = \vec{0}$ . Pour chaque voisin, le type de la molécule, « 1 » ou « 2 », les coordonnées réduites  $\alpha\vec{a}_1 + \beta\vec{a}_2 + \gamma\vec{a}_3$  du centre de la molécule ainsi que le paramètre  $\lambda$  associé au modèle de liaisons fortes sont fournis.

# du voisin	molécule	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	distance (Å)	paramètre $\lambda$
0	1	0	0	0	0.00	$\lambda_0$
1	1	1	-1	0	7.18	$\lambda_1$
2	1	-1	1	0	7.18	$\lambda_1$
3	2	0.5	-0.5	0.5	8.06	$\lambda_2$
4	2	0.5	-0.5	-0.5	8.06	$\lambda_2$
5	2	-0.5	0.5	0.5	8.06	$\lambda_2$
6	2	-0.5	0.5	-0.5	8.06	$\lambda_2$
7	2	1.5	-1.5	0.5	12.97	$\lambda_3$
8	2	1.5	-1.5	-0.5	12.97	$\lambda_3$
9	2	-1.5	1.5	0.5	12.97	$\lambda_3$
10	2	-1.5	1.5	-0.5	12.97	$\lambda_3$
11	1	1	0	0	13.92	$\lambda_4$
12	1	-1	0	0	13.92	$\lambda_4$
13	1	0	1	0	13.92	$\lambda_4$
14	1	0	-1	0	13.92	$\lambda_4$
15	1	2	-2	0	14.37	$\lambda_5$
16	1	-2	2	0	14.37	$\lambda_5$
17	1	0	0	1	14.43	$\lambda_6$
18	1	0	0	-1	14.43	$\lambda_6$
19	2	0.5	0.5	0.5	15.26	$\lambda_7$
20	2	0.5	0.5	-0.5	15.26	$\lambda_7$
21	2	-0.5	-0.5	0.5	15.26	$\lambda_7$
22	2	-0.5	-0.5	-0.5	15.26	$\lambda_7$

système, il s'avère que toutes les molécules situées à égale distance de la molécule de référence ont une orientation équivalente par rapport à celle-ci. On peut donc leur associer le même paramètre  $\lambda$ , car leur intégrale d'interaction énergétique avec la molécule de référence donnera exactement le même résultat.

Dans le but d'obtenir une solution à la fois précise et la plus simple possible pour modéliser les paires de bandes du HOCO et du LUCO, nous avons décidé d'inclure dans le modèle de liaisons fortes uniquement les plus proches voisins correspondants aux paramètres  $\lambda_0$ ,  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$ ,  $\lambda_4$ ,  $\lambda_5$  et  $\lambda_6$ . Les quatre molécules associées au paramètres  $\lambda_3$  étant des molécules de type « 2 », leur inclusion dans le modèle

a pour effet de complexifier les termes hors diagonaux de la matrice  $A$  et d'alourdir inutilement la solution finale, l'essentiel des interactions entre les molécules « 1 » et « 2 » étant modélisé par les termes en  $\lambda_2$ , associés à des molécules étant au moins 1.5 fois plus rapprochées de la molécule de référence.

De tous les termes considérés dans le modèle à venir, seuls ceux en  $\lambda_4$  font intervenir des interactions entre des molécules situées sur deux plans d'empilement différents, voir FIG. 3.5. L'étude primaire de la structure de bandes ayant déjà révélé que les interactions selon la direction  $y$  étaient peu intenses, il aurait été justifié de négliger les termes en  $\lambda_4$  sans risquer de diminuer drastiquement la précision du modèle. Nous avons cependant décidé d'inclure tout de même ces termes dans le modèle pour reproduire fidèlement le résultat *ab initio* selon lequel le gap d'énergie direct survient au point Y de la zone de Brillouin et non au point  $\Gamma$ . Le fait de ne pas considérer ces termes en  $\lambda_4$  conduirait nécessairement à des bandes d'énergie complètement horizontales selon la direction  $\Gamma Y$ , pour lesquelles les points  $\Gamma$  et Y ne seraient pas distinguables.

En somme, le modèle de liaisons fortes inclut au total l'interaction de 14 voisins, soient toutes les molécules dont le centre est situé à l'intérieur d'une sphère de 15 Å de rayon centrée sur la molécule de référence, à l'exception de quatre molécules associées au paramètre  $\lambda_3$ , situées à environ 13 Å de la molécule de référence. La pertinence des décisions ayant été prises quant au choix des contributions incluses et exclues du modèle sera motivée plus tard, par l'examen de la FIG. 3.9, qui sera présentée un peu plus loin dans la discussion.

Avant de poursuivre l'analyse, procédons d'abord à la simplification suivante : étant donné que la plupart des interactions moléculaires ont lieu à l'intérieur du plan  $xz$  et qu'aucun des trois vecteurs primitifs du réseau n'est parallèle à l'axe  $x$ ,

définissons un nouveau vecteurs  $\vec{a}_4$  tel que :

$$\vec{a}_4 \equiv \vec{a}_1 - \vec{a}_2. \quad (3.2)$$

Le vecteur  $\vec{a}_4$  est donc une simple combinaison linéaire des deux vecteurs primitifs  $\vec{a}_1$  et  $\vec{a}_2$  du réseau et il pointe dans le sens positif de l'axe  $x$ . L'usage du vecteur  $\vec{a}_4$  sera couramment employé à partir de maintenant, dans le seul but de simplifier l'écriture mathématique.

Étant en possession de la liste des plus proches voisins, nous sommes en mesure de développer chacune des quatre sommations de l'équation (3.1). Commençons par la plus simple, soit celle faisant intervenir les interactions  $\lambda_{11}^{11}(\vec{r}_{11} + \vec{R})$ , donc toutes les interactions qui surviennent entre les molécules « 1 » du cristal. Puisque, par définition,  $\vec{r}_{11} = \vec{0}$ , les positions des autres molécules « 1 » par rapport à la molécule de référence inscrites dans le Tableau 3.4 correspondent directement aux vecteurs  $\vec{R}$  et on peut donc écrire :

$$\begin{aligned} \sum_{\vec{R}}^{\text{PPV}} \lambda_{11}^{11}(\vec{r}_{11} + \vec{R}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} &= \sum_{\vec{R}}^{\text{PPV}} \lambda_{11}^{11}(\vec{R}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \\ &= \lambda_0 e^{i\vec{k} \cdot \vec{0}} \\ &\quad + \lambda_1 e^{i\vec{k} \cdot \vec{a}_4} + \lambda_1 e^{i\vec{k} \cdot (-\vec{a}_4)} \\ &\quad + \lambda_4 e^{i\vec{k} \cdot \vec{a}_1} + \lambda_4 e^{i\vec{k} \cdot (-\vec{a}_1)} + \lambda_4 e^{i\vec{k} \cdot \vec{a}_2} + \lambda_4 e^{i\vec{k} \cdot (-\vec{a}_2)} \\ &\quad + \lambda_5 e^{i\vec{k} \cdot 2\vec{a}_4} + \lambda_5 e^{i\vec{k} \cdot (-2\vec{a}_4)} \\ &\quad + \lambda_6 e^{i\vec{k} \cdot \vec{a}_3} + \lambda_6 e^{i\vec{k} \cdot (-\vec{a}_3)}, \end{aligned} \quad (3.3)$$

qu'on peut ensuite simplifier en utilisant la formule d'Euler, équation (2.48), page 44, pour obtenir :

$$\sum_{\vec{R}}^{\text{PPV}} \lambda_{11}^{11}(\vec{R}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} = \lambda_0 + 2\lambda_1 \cos(\vec{k} \cdot \vec{a}_4) + 2\lambda_4 \left( \cos(\vec{k} \cdot \vec{a}_1) + \cos(\vec{k} \cdot \vec{a}_2) \right) + 2\lambda_5 \cos(\vec{k} \cdot 2\vec{a}_4) + 2\lambda_6 \cos(\vec{k} \cdot \vec{a}_3). \quad (3.4)$$

Par ailleurs, l'autre terme diagonal de l'équation (3.1),  $\lambda_{22}^{22}(\vec{r}_{22} + \vec{R})$ , qui fait intervenir toutes les interactions qui surviennent entre les molécules « 2 » du cristal, donnera exactement le même résultat. En effet, puisqu'on a également  $\vec{r}_{22} = \vec{0}$  et puisque la distribution relative dans l'espace des molécules « 2 » est exactement la

même que celles des molécules « 1 », les deux sommes sont équivalentes et on peut donc poser directement :

$$\sum_{\vec{R}}^{\text{PPV}} \lambda_{22}^{22}(\vec{r}_{22} + \vec{R}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} = \sum_{\vec{R}}^{\text{PPV}} \lambda_{22}^{22}(\vec{R}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} = \sum_{\vec{R}}^{\text{PPV}} \lambda_{11}^{11}(\vec{R}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}}. \quad (3.5)$$

Les deux termes hors diagonaux de (3.1) sont un peu plus difficiles à évaluer. Commençons avec le terme  $\sum_{\vec{R}}^{\text{PPV}} \lambda_{12}^{12}(\vec{r}_{12} + \vec{R}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}}$ . Celui-ci représente en principe les interactions qui surviennent entre la molécule « 1 » dans la cellule primitive et toutes les autres molécules « 2 » du cristal. Cependant, dans l'approximation de notre modèle, nous considérons uniquement les quatre premières molécules « 2 » qui entourent la molécule « 1 ». La difficulté supplémentaire dans l'évaluation de la somme, comparativement aux termes diagonaux de (3.1), provient du fait que puisqu'elle fait intervenir des interactions entre deux orbitales localisées sur deux molécules différentes dans la cellule primitive, les vecteurs  $\vec{r}_{ij}$  ne sont désormais plus égaux à zéro, ce qui fait que l'argument  $\vec{r}$  des  $\lambda_{ab}^{mn}(\vec{r})$  n'est plus directement égal à un vecteur  $\vec{R}$ . En utilisant la moitié gauche de la FIG. 3.8 comme support visuel, on peut effectuer le développement suivant :

$$\begin{aligned} \sum_{\vec{R}}^{\text{PPV}} \lambda_{12}^{12}(\vec{r}_{12} + \vec{R}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} &= \lambda_{12}^{12}(\vec{r}_{12} + \vec{0}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{0}} \\ &+ \lambda_{12}^{12}(\vec{r}_{12} + (-\vec{a}_3)) e^{i\vec{k} \cdot (-\vec{a}_3)} \\ &+ \lambda_{12}^{12}(\vec{r}_{12} + (-\vec{a}_4)) e^{i\vec{k} \cdot (-\vec{a}_4)} \\ &+ \lambda_{12}^{12}(\vec{r}_{12} + (-\vec{a}_3 - \vec{a}_4)) e^{i\vec{k} \cdot (-\vec{a}_3 - \vec{a}_4)}. \end{aligned} \quad (3.6)$$

Or, le vecteur  $\vec{r}_{12}$  est un vecteur pointant du centre de la molécule « 1 » au centre de la molécule « 2 » qui est facile à déterminer connaissant les positions atomiques dans la cellule primitive et vaut :

$$\vec{r}_{12} = \frac{\vec{a}_4}{2} + \frac{\vec{a}_3}{2} = \frac{\vec{a}_1}{2} - \frac{\vec{a}_2}{2} + \frac{\vec{a}_3}{2}. \quad (3.7)$$

En substituant (3.7) dans (3.6), on retrouve les quatre positions fournies au Tableau 3.4, qui sont équivalentes en raison des symétries du système et qui font donc

en sorte que les quatre valeurs de  $\lambda_{12}^{12}(\vec{r})$  sont égales :

$$\begin{aligned}
 & \lambda_{12}^{12}(+0.5\vec{a}_1 - 0.5\vec{a}_2 + 0.5\vec{a}_3) \\
 &= \lambda_{12}^{12}(+0.5\vec{a}_1 - 0.5\vec{a}_2 - 0.5\vec{a}_3) \\
 &= \lambda_{12}^{12}(-0.5\vec{a}_1 + 0.5\vec{a}_2 + 0.5\vec{a}_3) \\
 &= \lambda_{12}^{12}(-0.5\vec{a}_1 + 0.5\vec{a}_2 - 0.5\vec{a}_3) \equiv \lambda_2.
 \end{aligned} \tag{3.8}$$

Ainsi, on peut réexprimer l'équation (3.6) sous la forme plus simplifiée :

$$\sum_{\vec{R}}^{\text{ppv}} \lambda_{12}^{12}(\vec{r}_{12} + \vec{R}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} = \lambda_2 \left( 1 + e^{-i\vec{k} \cdot \vec{a}_3} + e^{-i\vec{k} \cdot \vec{a}_4} + e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{a}_3 + \vec{a}_4)} \right). \tag{3.9}$$

Quant au dernier terme de l'équation (3.1),  $\sum_{\vec{R}}^{\text{ppv}} \lambda_{21}^{21}(\vec{r}_{21} + \vec{R}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}}$ , on peut le développer en utilisant la moitié droite de la FIG. 3.8 comme support visuel :

$$\begin{aligned}
 \sum_{\vec{R}}^{\text{ppv}} \lambda_{21}^{21}(\vec{r}_{21} + \vec{R}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} &= \lambda_{21}^{21}(\vec{r}_{21} + \vec{0}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{0}} \\
 &+ \lambda_{21}^{21}(\vec{r}_{21} + \vec{a}_3) e^{i\vec{k} \cdot \vec{a}_3} \\
 &+ \lambda_{21}^{21}(\vec{r}_{21} + \vec{a}_4) e^{i\vec{k} \cdot \vec{a}_4} \\
 &+ \lambda_{21}^{21}(\vec{r}_{21} + (\vec{a}_3 + \vec{a}_4)) e^{i\vec{k} \cdot (\vec{a}_3 + \vec{a}_4)}.
 \end{aligned} \tag{3.10}$$

En substituant  $\vec{r}_{21} = -\vec{r}_{12}$  dans l'équation précédente, on peut effectuer exactement le même raisonnement que (3.8), ce qui nous permet de réécrire (3.10) sous la forme simplifiée :

$$\sum_{\vec{R}}^{\text{ppv}} \lambda_{21}^{21}(\vec{r}_{21} + \vec{R}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} = \lambda_4 \left( 1 + e^{i\vec{k} \cdot \vec{a}_3} + e^{i\vec{k} \cdot \vec{a}_4} + e^{i\vec{k} \cdot (\vec{a}_3 + \vec{a}_4)} \right). \tag{3.11}$$

On remarque donc, en comparant (3.9) et (3.11), que les deux termes hors diagonaux de l'équation (3.1) sont tous deux des nombres complexes et qu'ils sont conjugués complexes. Ainsi, en posant :

$$b \equiv \sum_{\vec{R}}^{\text{ppv}} \lambda_{21}^{21}(\vec{r}_{21} + \vec{R}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}}, \tag{3.12}$$

on peut écrire :

$$\sum_{\vec{R}}^{\text{ppv}} \lambda_{12}^{12}(\vec{r}_{12} + \vec{R}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} = b^*. \tag{3.13}$$

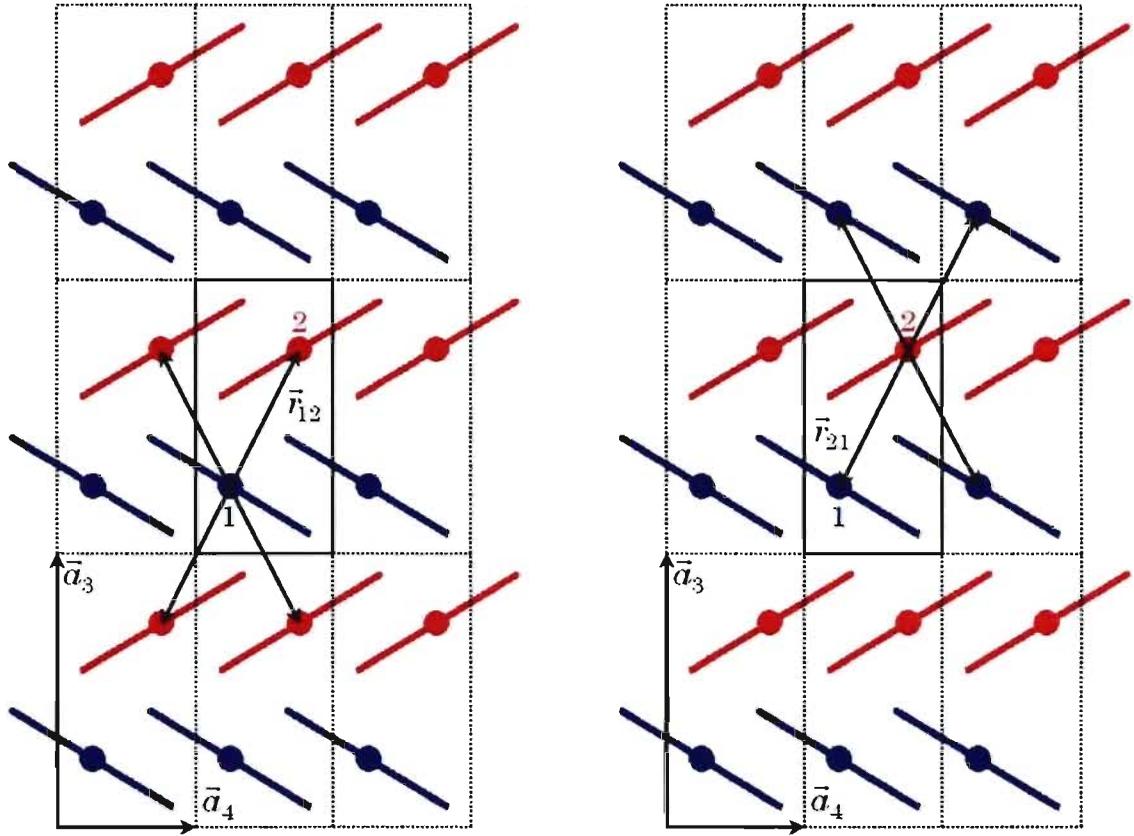


FIG. 3.8 – Représentation schématique d'un domaine cristallin de rubrène contenant neuf cellules adjacentes, vues selon le plan  $xz$ . La position des molécules « 1 » (bleu) et « 2 » (rouge) à l'intérieur de la cellule primitive (traits pleins) est représentée. Les moitiés gauche et droite de la figure supportent respectivement les développements (3.6) et (3.10) du texte principal.

Par ailleurs, selon (3.4) et (3.5), on voit que les deux termes diagonaux de (3.1) sont égaux et purement réels. En posant :

$$a \equiv \sum_{\vec{R}}^{\text{ppv}} \lambda_{11}^{11} (\vec{r}_{11} + \vec{R}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} = \sum_{\vec{R}}^{\text{ppv}} \lambda_{22}^{22} (\vec{r}_{22} + \vec{R}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}}, \quad (3.14)$$

on constate que l'équation (3.1) est de la forme :

$$\begin{vmatrix} a - \varepsilon & b^* \\ b & a - \varepsilon \end{vmatrix} = 0 \quad \Rightarrow \quad \varepsilon = a \pm \sqrt{bb^*}, \quad (3.15)$$

et qu'elle admet donc une solution de la forme  $\varepsilon = a \pm \sqrt{bb^*}$ , qui sera purement réelle, ce qui est tout à fait normal, puisque l'énergie est un observable et ne peut donc pas être partiellement imaginaire.

En combinant (3.4), (3.11) et (3.15), on obtient l'équation simplifiée suivante :

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\pm}(\vec{k}) = & \lambda_0 + 2\lambda_1 \cos(\vec{k} \cdot \vec{a}_4) \pm 4\lambda_2 \cos(\vec{k} \cdot \frac{\vec{a}_3}{2}) \cos(\vec{k} \cdot \frac{\vec{a}_4}{2}) \\ & + 2\lambda_4 \left( \cos(\vec{k} \cdot \vec{a}_1) + \cos(\vec{k} \cdot \vec{a}_2) \right) + 2\lambda_5 \cos(\vec{k} \cdot 2\vec{a}_4) + 2\lambda_6 \cos(\vec{k} \cdot \vec{a}_3), \end{aligned} \quad (3.16)$$

qui représente l'expression générale de la relation de dispersion des paires de bandes du HOCO et du LUCO. En utilisant la relation :

$$\vec{b}_i \cdot \vec{a}_j = 2\pi\delta_{ij}, \quad (3.17)$$

déjà rencontrée à l'équation (2.4), page 22, on peut réécrire (3.16) en fonction des coordonnées réduites des vecteurs réciproques :

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\pm}(\vec{k}) = & \lambda_0 + 2\lambda_1 \cos(2\pi(\alpha - \beta)) \pm 4\lambda_2 \cos(\pi\gamma) \cos(\pi(\alpha - \beta)) \\ & + 2\lambda_4 (\cos(2\pi\alpha) + \cos(2\pi\beta)) + 2\lambda_5 \cos(4\pi(\alpha - \beta)) + 2\lambda_6 \cos(2\pi\gamma). \end{aligned} \quad (3.18)$$

Les bandes reproduites par le modèle étant doublement dégénérées, la relation de dispersion (3.18) regroupe donc deux solutions distinctes,  $\varepsilon_+$  et  $\varepsilon_-$ , qui prennent exactement la même valeur aux endroits de la zone de Brillouin où les deux bandes sont dégénérées et qui diffèrent aux endroits où la dégénérescence est levée. Pour simplifier le tout, on peut écrire :

$$\varepsilon_{\pm}(\vec{k}) = \varepsilon_d(\lambda_0, \lambda_1, \lambda_4, \lambda_5, \lambda_6, \alpha, \beta, \gamma) \pm \varepsilon_{nd}(\lambda_2, \alpha, \beta, \gamma), \quad (3.19)$$

où :

$$\varepsilon_d = \lambda_0 + 2\lambda_1 \cos(2\pi(\alpha - \beta)) + 2\lambda_4 (\cos(2\pi\alpha) + \cos(2\pi\beta)) + 2\lambda_5 \cos(4\pi(\alpha - \beta)) + 2\lambda_6 \cos(2\pi\gamma), \quad (3.20)$$

correspond à la partie dégénérée de l'équation (3.18) et où :

$$\varepsilon_{nd} = 4\lambda_2 \cos(\pi\gamma) \cos(\pi(\alpha - \beta)), \quad (3.21)$$

correspond à la partie non dégénérée responsable de la séparation des bandes. Pour déterminer la valeur numérique des six paramètres  $\lambda$ , il sera nécessaire de résoudre un système de six équations indépendantes. Or, considérant la forme générale de (3.19), on voit que pour chaque point  $k$ , le terme  $\varepsilon_{nd}$  génère deux valeurs d'énergie différentes situées à égale distance de part et d'autre d'une valeur centrale d'énergie égale à  $\varepsilon_d$ . Ainsi, la détermination des six paramètres  $\lambda$  peut s'effectuer en deux parties distinctes. Dans un premier temps, on détermine uniquement les cinq paramètres  $\lambda$  de la partie  $\varepsilon_d$  en utilisant les valeurs d'énergie médianes, au centre des deux bandes séparées, obtenues par calculs *ab initio*. Pour simplifier au maximum l'écriture et la résolution du système d'équations, nous avons choisi de se baser sur les cinq points de haute symétrie suivants : Y, Z, T, R et V. Connaissant les coordonnées réduites de ces points  $k$ , voir Tableau 3.3, page 68, nous pouvons utiliser l'équation (3.18) afin de construire et résoudre le système d'équations indépendantes suivant :

$$\begin{aligned}
\frac{\varepsilon_+(Y) + \varepsilon_-(Y)}{2} &= \lambda_0 + 2\lambda_1 - 4\lambda_4 + 2\lambda_5 + 2\lambda_6, \\
\frac{\varepsilon_+(Z) + \varepsilon_-(Z)}{2} &= \lambda_0 + 2\lambda_1 + 4\lambda_4 + 2\lambda_5 - 2\lambda_6, \\
\frac{\varepsilon_+(T) + \varepsilon_-(T)}{2} &= \lambda_0 + 2\lambda_1 - 4\lambda_4 + 2\lambda_5 - 2\lambda_6, \\
\frac{\varepsilon_+(R) + \varepsilon_-(R)}{2} &= \lambda_0 - 2\lambda_1 + 0\lambda_4 + 2\lambda_5 - 2\lambda_6, \\
\frac{\varepsilon_+(V) + \varepsilon_-(V)}{2} &= \lambda_0 - \sigma\lambda_1 - \mu\lambda_4 + \nu\lambda_5 + 2\lambda_6,
\end{aligned} \tag{3.22}$$

où  $\sigma = 1.9500$ ,  $\mu = 0.4473$  et  $\nu = 1.8024$  ne correspondent pas à des nombres entiers étant donné que les coordonnées réduites du point V s'expriment en fonction de  $\xi \neq 0 \neq \pm 0.5$ . La valeur du paramètre manquant,  $\lambda_2$ , peut quant à elle être obtenue en faisant correspondre la partie  $\varepsilon_{nd}$  de l'équation (3.19) à l'amplitude de la séparation des bandes *ab initio* d'un point  $k$  quelconque. En se basant sur le point Y, on peut donc facilement déterminer  $\lambda_2$  en résolvant :

$$\frac{|\varepsilon_+(Y) - \varepsilon_-(Y)|}{2} = 4\lambda_2. \tag{3.23}$$

Les valeurs des différents paramètres  $\lambda$  ainsi obtenues pour les paires de bandes

TAB. 3.5 – Valeurs des paramètres  $\lambda$ , en eV, associés au modèle de liaisons fortes caractérisant les paires de bandes du HOCO et du LUCO, chacune dégénérée deux fois, du cristal de rubrène.

paramètres $\lambda$ (eV)	bandes du HOCO	bandes du LUCO
$\lambda_0$	-0.2296	1.3019
$\lambda_1$	0.0878	-0.0416
$\lambda_2$	0.0161	0.0060
$\lambda_3$	-	-
$\lambda_4$	-0.0014	0.0007
$\lambda_5$	-0.0079	-0.0039
$\lambda_6$	-0.0002	-0.0006

du HOCO et du LUCO sont fournies au Tableau 3.5. Un survol qualitatif des ces valeurs nous permet de constater, une fois de plus, que le comportement général selon lequel :

$$\forall i < j, \quad |\lambda_i| > |\lambda_j|, \quad (3.24)$$

est vérifié. Rappelons que les paramètres  $\lambda_0$  ne sont pas inclus dans cette tendance. Bien que l'équation (3.24) soit globalement vérifiée, on observe cependant une exception à la règle. En effet, on remarque que  $|\lambda_4| < |\lambda_5|$ , et ce autant pour les valeurs correspondant aux paires de bandes du HOCO et du LUCO, ce qui semble inhabituel à première vue. Cependant, n'oublions pas que, tel que mentionné plus tôt, les termes en  $\lambda_4$  correspondent à des interactions moléculaires entre deux molécules appartenant à deux plans d'empilement différents, voir FIG. 3.5, page 67. Pour cette raison, nous avons déjà prédit que ce paramètre  $\lambda$  serait très petit, ce qui a d'ailleurs été confirmé en constatant que la dispersion des bandes étaient très faibles dans les directions parallèles à l'axe  $y$ , voir FIG. 3.7, page 70, les plans d'empilement étant orientés en  $xz$ .

En consultant le Tableau 3.4, on note que les distances centre à centre des molécules associées aux paramètres  $\lambda_4$  et  $\lambda_5$  sont respectivement 13.92 Å et 14.37 Å. Par ailleurs, on peut calculer, à l'aide des données du Tableau 3.5 que pour chacun des deux ensembles de paramètres, on a  $|\lambda_4| \approx 0.2 |\lambda_5|$ . Ainsi, on peut affirmer que

bien que deux molécules identiques soient situées sensiblement à la même distance d'une troisième molécule de référence, à 3 % près, il est tout à fait possible que l'une ait des interactions environ cinq fois supérieures avec la molécule de référence, uniquement en raison de l'orientation relative des molécules. Ceci démontre l'importance cruciale et l'influence majeure que peut avoir un alignement favorable des molécules dans le transport des charges des cristaux organiques.

En combinant l'équation (3.16) ainsi que les paramètres  $\lambda$  du Tableau 3.5, il est possible de tracer les bandes d'énergie du cristal de rubrène. La FIG. 3.9 illustre une superposition des paires de bandes du HOCO et du LUCO obtenues par calculs *ab initio* ainsi que par le modèle de liaisons fortes. On constate que la concordance globale est très satisfaisante, malgré la simplicité relative du modèle de liaisons fortes, ce qui indique que les décisions et les compromis faits lors du choix des paramètres à inclure pour obtenir un modèle à la fois simple et précis étaient judicieux. Les zones les moins bien reproduites par le modèle de liaisons fortes sont les endroits près des points S, U et X sur les bandes du LUCO où la séparation est relativement élevée. La façon de corriger cette petite lacune serait d'inclure les termes en  $\lambda_3$  dans le modèle. En effet, les termes en  $\lambda_3$ , tout comme ceux en  $\lambda_2$ , font intervenir des interactions entre les orbitales de type « 1 » et « 2 » et ce sont précisément ces interactions qui sont responsables de la double dégénérescence des bandes. L'ajout du paramètre  $\lambda_3$ , combiné aux termes en  $\lambda_2$ , corrigerait vraisemblablement ce problème en augmentant légèrement l'ampleur de la séparation près de ces trois points d'ailleurs tous situés près d'un même endroit de la zone de Brillouin, voir FIG. 3.6, page 69. Étant donné que le modèle de liaisons fortes sera utilisé pour calculer les masses effectives près de l'orbitale HOCO, qui survient au point Y, le fait qu'il ne reproduise pas parfaitement les séparations en quelques endroits isolés des bandes du LUCO n'est pas très contraignant pour le reste de l'analyse.

En somme, l'ajout des termes supplémentaires en  $\lambda_3$  ne feraient que modifier

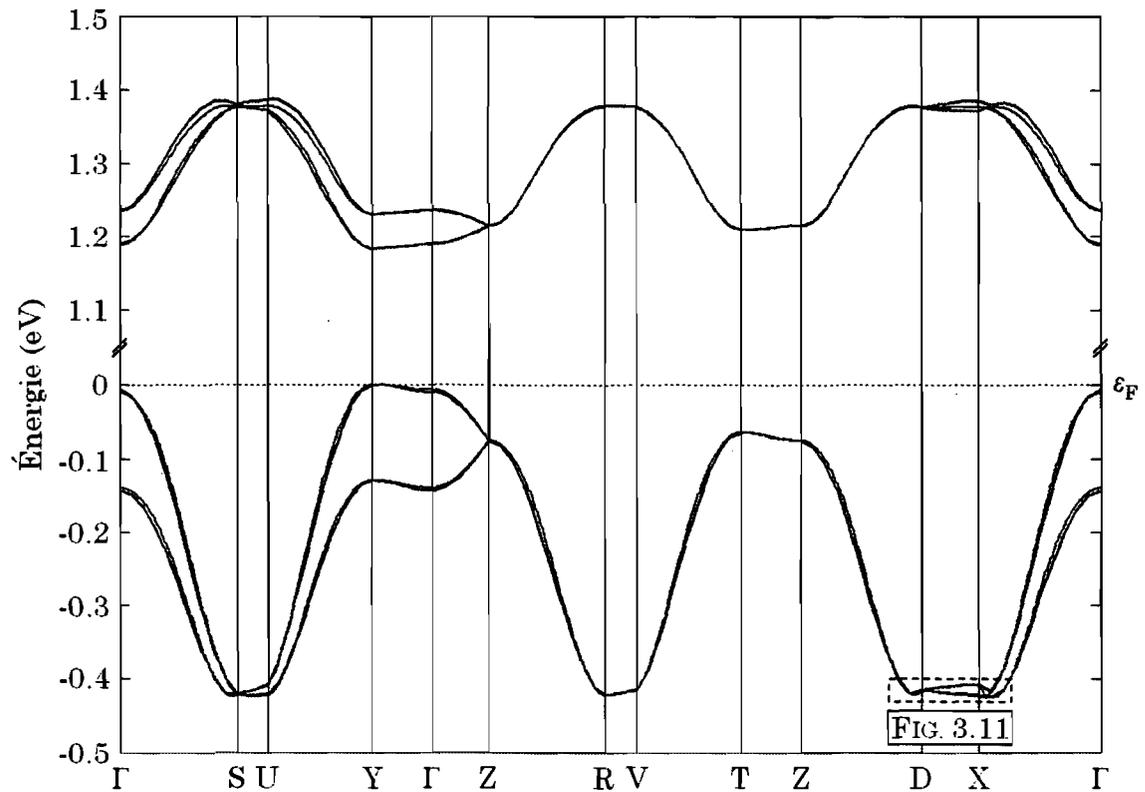


FIG. 3.9 – Représentation des bandes d'énergie du HOCO (bleu) et du LUCO (rouge), chacune dégénérée deux fois, obtenues par calculs *ab initio* sur lesquelles sont superposées les bandes analogues obtenues à l'aide du modèle de liaisons fortes (vert) du cristal de rubrène. L'intervalle d'énergie situé entre 0 et 1 eV a été retranché de l'axe vertical afin de permettre une meilleure visualisation.

très légèrement la description globale de la séparation des bandes. Pour nous en assurer, nous pouvons d'ailleurs vérifier la validité du modèle actuel en ce qui a trait aux levées de dégénérescence. Selon l'équation (3.21), on voit que le terme :

$$\varepsilon_{nd} = 4\lambda_2 \cos(\pi\gamma) \cos(\pi(\alpha - \beta)) \begin{cases} = 0 \text{ si } \gamma = \pm\frac{1}{2} \\ = 0 \text{ si } \alpha - \beta = \pm\frac{1}{2}. \end{cases} \quad (3.25)$$

Ainsi, nous pouvons vérifier que la séparation des bandes est strictement nulle lorsque l'une ou l'autre des deux conditions est vérifiée. La première condition,  $\gamma = \pm\frac{1}{2}$ , est respectée pour tous les points  $k$  situés sur les deux plans  $k_z = \pm\frac{1}{2}b_{3z}$ ,

équivalents en raison de la symétrie d'inversion, correspondant aux frontières supérieure et inférieure de la zone de Brillouin, FIG. 3.6, page 69. On peut aisément vérifier que sur la FIG. 3.9, la séparation des bandes est effectivement strictement nulle pour tous les points  $k$  situés le long des directions ZR, RV, VT, TZ et ZD.

La seconde condition,  $\alpha - \beta = \pm \frac{1}{2}$ , est atteinte pour tous les points  $k$  de la forme :

$$\begin{aligned}\vec{k} &= \alpha \vec{b}_1 + \beta \vec{b}_2 + \gamma \vec{b}_3 \Big|_{\alpha - \beta = \pm \frac{1}{2}} \\ &= (\beta \pm \frac{1}{2}) \vec{b}_1 + \beta \vec{b}_2 + \gamma \vec{b}_3 \\ &= (\beta \pm \frac{1}{2})(b_{1x}\hat{x} + b_{1y}\hat{y} + b_{1z}\hat{z}) + \beta(b_{2x}\hat{x} + b_{2y}\hat{y} + b_{2z}\hat{z}) + \gamma(b_{3x}\hat{x} + b_{3y}\hat{y} + b_{3z}\hat{z}).\end{aligned}\quad (3.26)$$

Or, à l'aide du Tableau 3.2, page 68, on voit que  $b_{1z} = b_{2z} = b_{3x} = b_{3y} = 0$ , que  $b_{2x} = -b_{1x}$  et que  $b_{2y} = b_{1y}$ . L'équation (3.26) devient alors :

$$\begin{aligned}\vec{k} &= (\beta \pm \frac{1}{2})(b_{1x}\hat{x} + b_{1y}\hat{y}) + \beta(-b_{1x}\hat{x} + b_{1y}\hat{y}) + \gamma b_{3z}\hat{z} \\ &= \beta b_{1x}\hat{x} + \beta b_{1y}\hat{y} \pm \frac{1}{2} b_{1x}\hat{x} \pm \frac{1}{2} b_{1y}\hat{y} - \beta b_{1x}\hat{x} + \beta b_{1y}\hat{y} + \gamma b_{3z}\hat{z} \\ &= \pm \frac{1}{2} b_{1x}\hat{x} + (2\beta \pm \frac{1}{2}) b_{1y}\hat{y} + \gamma b_{3z}\hat{z}.\end{aligned}\quad (3.27)$$

Ainsi, on voit que la condition  $\alpha - \beta = \pm \frac{1}{2}$  survient pour tous les points  $k$  situés sur les deux plans  $k_x = \pm \frac{1}{2} b_{1x}$ , représentés en vert sur la FIG. 3.10. Comme la figure le suggère, le point S, ainsi que le point R, ayant respectivement des coordonnées réduites (0.5, 0, 0) et (0.5, 0, 0.5), font effectivement partie du plan  $k_x = \frac{1}{2} b_{1x}$ . Il est d'ailleurs aisé de vérifier qu'ils vérifient tous deux la condition  $\alpha - \beta = \pm \frac{1}{2}$ . On constate également sur la FIG. 3.9 que pour chacun de ces deux points, l'amplitude de la séparation des bandes est nulle. Nous avons d'ailleurs déjà eu l'occasion de constater que  $\varepsilon_{nd} = 0$  au point S un peu plus tôt car celui-ci vérifiait également la première condition,  $\gamma = \pm \frac{1}{2}$ .

La FIG. 3.10 nous révèle également qu'il existe nécessairement un point P le long du segment  $\Gamma X$  qui coupe le plan  $k_x = \frac{1}{2} b_{1x}$  quelque part près du point X.

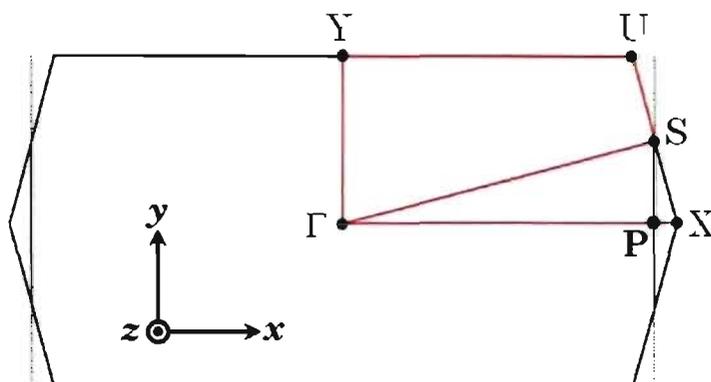


FIG. 3.10 – Représentation de la zone de Brillouin du cristal de rubrène ainsi que des plans  $k_x = \pm \frac{1}{2} b_{1x}$  (vert) pour lesquels la condition  $\alpha - \beta = \pm \frac{1}{2}$  est vérifiée. Le point P, de coordonnées réduites  $(0.25, -0.25, 0)$ , est le point d'intersection entre le plan  $k_x = \frac{1}{2} b_{1x}$  et le segment  $\Gamma X$ .

Pour faciliter la visualisation, la petite région en pointillés sur la FIG. 3.9 a été agrandie et reproduite à la FIG. 3.11. On y constate effectivement qu'au point P, la séparation des bandes prédite par le modèle de liaisons fortes est strictement nulle. Bien que non représenté dans ce mémoire, l'équivalent se produit également sur les deux bandes dégénérées du LUCO. Pour bien comprendre le comportement de la séparation des bandes d'énergie le long de l'axe  $\Gamma X$ , analysons l'évolution du terme  $\varepsilon_{nd}$  le long de cette direction. Les coordonnées réduites des points  $\Gamma$  et X étant respectivement  $(0, 0, 0)$  et  $(\xi, -\xi, 0)$ , la direction  $\Gamma X$  est donc définie par les points  $k$  dont les coordonnées réduites ont la forme générale  $(\alpha, -\alpha, 0)$ , avec  $0 \leq \alpha \leq \xi = 0.268$ , voir Tableau 3.3, page 68. Or, pour tous les points  $k$  ayant cette forme générale, le terme  $\varepsilon_{nd}$ , équation (3.21), sera tel que :

$$\varepsilon_{nd} = 4\lambda_2 \cos(\pi\gamma) \cos(\pi(\alpha - \beta))|_{\gamma=0, \beta=-\alpha} = 4\lambda_2 \cos(2\pi\alpha) \begin{cases} > 0 \text{ si } 0 \leq \alpha < 0.25 \\ = 0 \text{ si } \alpha = 0.25 \\ < 0 \text{ si } 0.25 < \alpha \leq 0.5. \end{cases} \quad (3.28)$$

Ainsi, le seul et unique point  $k$  sur le segment  $\Gamma X$  pour lequel la séparation des bandes est strictement nulle est le point possédant les coordonnées réduites  $(0.25, -0.25, 0)$ . La composante  $b_{2x}$  étant égal à  $-b_{1x}$ , on peut facilement vérifier

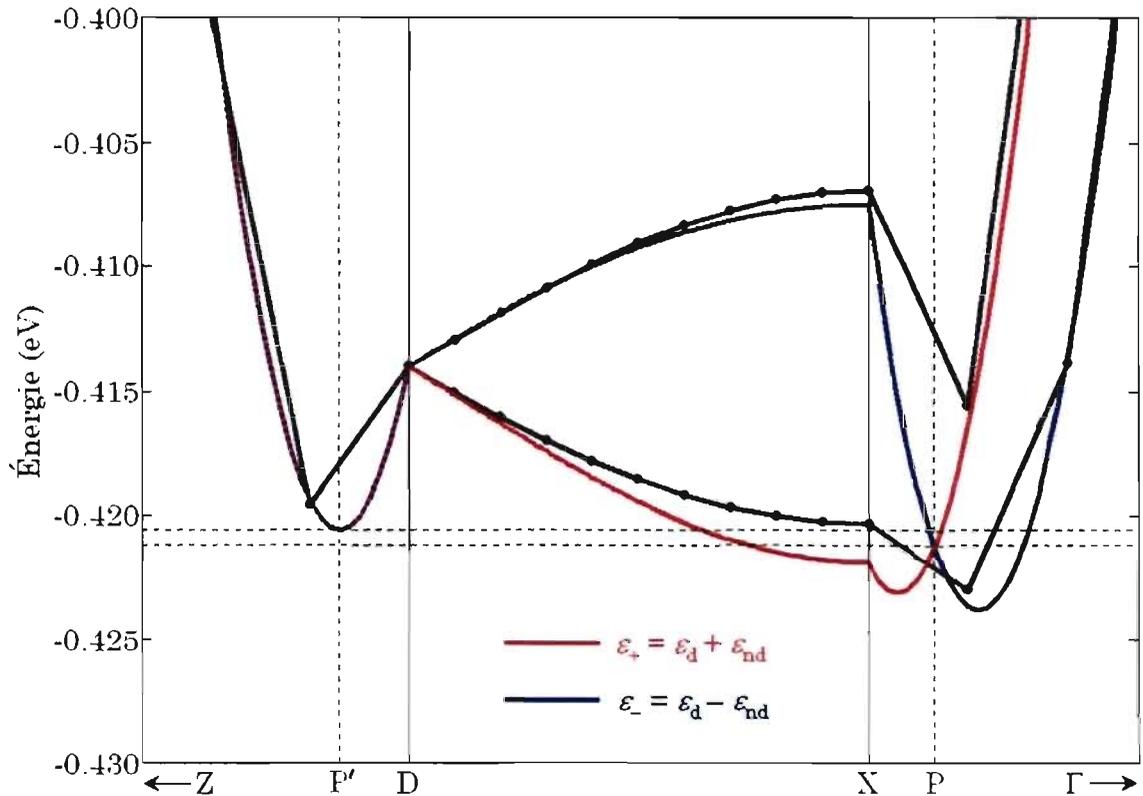


FIG. 3.11 – Représentation des bandes d'énergie du HOCO, doublement dégénérées, du cristal de rubrène obtenues par calculs *ab initio* (noir) sur lesquelles sont superposées les bandes analogues  $\varepsilon_+$  (rouge) et  $\varepsilon_-$  (bleu) obtenues par le modèle de liaisons fortes. L'inversion de bandes en P ainsi que le minimum local en P' surviennent presque exactement à la même valeur de l'énergie.

qu'il s'agit bel et bien du point P illustré à la FIG. 3.10, situé dans le plan  $k_x = \frac{1}{2}b_{1x}$  et répondant à la condition  $\alpha - \beta = \pm\frac{1}{2}$ .

L'équation (3.28) nous révèle également que de part et d'autre du point P, le signe de la fonction  $\varepsilon_{nd}$  est opposé. Ainsi, au point P survient ce qu'il convient d'appeler une inversion de bandes. L'existence de tels points dans la structure de bandes implique donc qu'il faille toujours être vigilant et ne jamais supposer à priori que  $\varepsilon_+ > \varepsilon_-$ , où  $\varepsilon_+ = \varepsilon_d + \varepsilon_{nd}$  et  $\varepsilon_- = \varepsilon_d - \varepsilon_{nd}$ . Il faudra donc s'assurer, à

la prochaine section, d'utiliser la relation de dispersion appropriée afin de calculer les masses effectives des porteurs de charge près d'un point  $k$  en particulier.

En principe, une telle inversion de bandes devrait également survenir au point  $P'$ , de coordonnées réduites  $(0.25, -0.25, 0.5)$ , situé le long du segment  $DZ$ , près du point  $D$ . Le point  $P'$  est donc l'analogie du point  $P$ , mais situé dans le plan  $k_z = \frac{1}{2}b_{3z}$ . Or, l'observation directe d'une inversion de bandes le long du segment  $DZ$  est impossible car pour tous les points  $k$  situés sur ce segment,  $\gamma = \frac{1}{2}$  et la séparation des bandes est nulle, tel que démontré plus tôt. Bien que l'inversion de bandes y soit éclipsée, le point  $P'$  demeure malgré tout un point  $k$  remarquable puisqu'il correspond à un minimum local d'énergie, voir FIG. 3.11. Il est intéressant de remarquer qu'en raison de leur disposition dans la zone de Brillouin, FIG. 3.6, page 69, les segments  $X\Gamma$  et  $DZ$  se différencient uniquement par leur valeur de  $\gamma$  différente. En utilisant  $\gamma(X\Gamma) = 0$ ,  $\gamma(DZ) = \frac{1}{2}$  ainsi que l'équation (3.18), nous pouvons démontrer que :

$$\varepsilon_+(DZ) = \varepsilon_-(DZ) = \frac{\varepsilon_+(X\Gamma) + \varepsilon_-(X\Gamma)}{2} - 4\lambda_6 = \varepsilon_d(X\Gamma) - 4\lambda_6 \approx \varepsilon_d(X\Gamma), \quad (3.29)$$

car  $\lambda_6 \ll \varepsilon_d(X\Gamma)$ . Ainsi, les deux bandes superposées  $DZ$  correspondent presque exactement à la moyenne des deux bandes dégénérées  $X\Gamma$ . On remarque qualitativement sur la FIG. 3.11 qu'au voisinage du point  $P$ , la dérivée de l'énergie par rapport au vecteur d'onde,  $\frac{\partial \varepsilon}{\partial k}$ , est toujours supérieure pour la bande la plus haute en énergie, ce qui implique nécessairement que le minimum local sur les bandes  $DZ$  survient exactement au point  $P'$ . Par ailleurs, puisque  $\lambda_6 \ll \varepsilon_d(X\Gamma)$ , le minimum local en  $P'$  survient sensiblement pour la même valeur d'énergie que l'inversion de bandes en  $P$ , la différence de  $4\lambda_6$  correspondant à moins de 3 % de l'échelle verticale de la FIG. 3.11.

Étant donné que seule une faible portion des segments  $X\Gamma$  et  $DZ$  est représentée sur la FIG. 3.10, un nombre restreint de points obtenus par calculs *ab initio* (noir) est disponible pour fins de comparaison. Nous pouvons tout de même vérifier que les quelques points visibles sur cette figure sont tous très bien représentés par le

modèle de liaisons fortes, incluant ceux de la bande  $\varepsilon_+$  du segment DX, considérant l'étroitesse de l'échelle d'énergie. Le fait de superposer les résultats du modèle de liaisons fortes aux résultats *ab initio* nous fait prendre conscience de son utilité et de son importance. Imaginons un instant que nous ne disposions uniquement que des résultats *ab initio* sur lesquels est basé le modèle de liaisons fortes, soit une structure de bandes contenant 10 points  $k$  par direction. Il aurait été possible à l'aide de ces données de déceler la présence d'un minimum local quelque part près du point P' sans toutefois en connaître la position exacte ni l'énergie correspondante. Pour ce faire, il aurait fallu effectuer un second calcul *ab initio* en incluant plusieurs points  $k$  près du présumé minimum pour découvrir son emplacement de manière plus précise. Par contre, il aurait été beaucoup plus difficile de détecter l'inversion de bandes qui survient au point P. Pour remarquer, ou du moins soupçonner sa présence par hasard, il aurait fallu effectuer un calcul *ab initio* contenant au moins entre 20 et 30 points  $k$  par direction, soit au moins deux fois plus que dans le calcul initial. Ainsi, nous avons non seulement vérifié qu'en dépit de l'exclusion des termes en  $\lambda_3$  dans le modèle de liaisons fortes, la séparation des bandes d'énergie est très bien reproduite, mais nous avons également démontré que le modèle est précis à un point tel qu'il permet d'identifier des phénomènes ponctuels sur la structure de bandes qui seraient autrement passés inaperçus.

### 3.6 Masses effectives et mobilités

En utilisant les équations (3.16) et (2.67), page 52, nous pouvons calculer la masse effective des porteurs de charge pour les orbitales HOCO et LUCO, du cristal de rubrène. Chacune de ces deux orbitales survient au point Y de la zone de Brillouin. Par ailleurs, l'orbitale HOCO survient sur la bande  $\varepsilon_+$  alors que l'orbitale LUCO survient sur la bande  $\varepsilon_-$  de leur relation de dispersion respective. Il est donc essentiel d'utiliser l'équation appropriée pour effectuer le calcul des masses effectives. Pour fins de comparaison, nous avons calculé les masses effectives, centrées

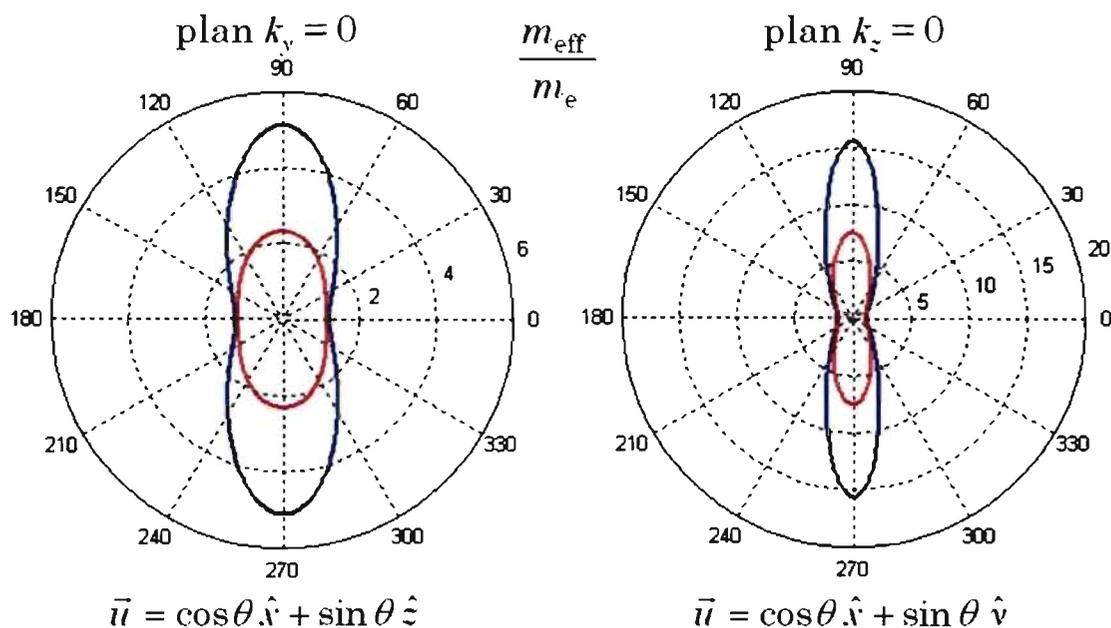


FIG. 3.12 – Masses effectives des trous sur la bande du HOCO (rouge) et des électrons sur la bande du LUCO (bleu) exprimées en fraction de la masse de l'électron au repos,  $\frac{m_{\text{eff}}}{m_e}$ , au point Y de la zone de Brillouin du cristal de rubrène, selon deux plans différents : (gauche) plan  $k_y = 0$ , (droite) plan  $k_z = 0$ .

au point  $\vec{k}_0 = Y$ , selon les plans  $k_y = 0$  et  $k_z = 0$ , voir FIG. 3.12. Les vecteurs  $\vec{u}$  correspondants sont respectivement  $\vec{u} = \cos\theta \hat{x} + \sin\theta \hat{z}$  pour le plan  $k_y = 0$  et  $\vec{u} = \cos\theta \hat{x} + \sin\theta \hat{y}$  pour le plan  $k_z = 0$ . Pour chacun des deux plans, la masse effective des trous sur l'orbitale HOCO (rouge) est superposée à la masse effective des électrons sur l'orbitale LUCO (bleu).

L'étude de la FIG. 3.12 nous permet d'effectuer les observations suivantes. Premièrement, on constate que la masse effective se comporte de manière analogue sur les orbitales HOCO et LUCO, c'est-à-dire que les valeurs minimales et maximales sont atteintes selon les mêmes directions  $\vec{u}$ . Rappelons que ceci n'était pas le cas pour le cristal de DODMIC, voir FIG. 2.7, page 56, pour lequel les extremums correspondants survenant sur les deux orbitales étaient atteints pour deux directions

$\vec{u}$  pratiquement perpendiculaires.

La partie droite de la FIG. 3.12 nous permet de constater que les valeurs de la masse effective deviennent très élevées selon la direction  $y$ , beaucoup plus que pour toute autre direction dans le cristal. Cette constatation n'est qu'une confirmation supplémentaire du fait que le cristal de rubrène se comporte comme un composé bidimensionnel ne présentant pratiquement aucune interaction selon la direction  $y$ , tel que démontré précédemment autant par l'empilement moléculaire, par la structure de bandes ainsi que par la valeur des paramètres  $\lambda$  du modèle de liaisons fortes. Par ailleurs, le fait que selon toute direction  $\vec{u}$ , la masse effective des trous est inférieure à la masse effective des électrons confirme que les trous arrivent à se mouvoir plus facilement à l'intérieur du cristal et que, tout comme il avait été conclu en comparant la largeur  $W$  des bandes du HOCO et du LUCO à la section 3.4, le cristal de rubrène a tout intérêt à être utilisé comme semi-conducteur de type  $p$ .

Finalement, on constate une certaine anisotropie de la masse effective survenant à l'intérieur du plan d'empilement, plan  $k_y = 0$ . En effet, on observe que la masse effective des porteurs de charge en direction  $z$  est entre deux et quatre fois supérieure à celle obtenue en direction  $x$ . Ce type d'anisotropie rencontré à l'intérieur du plan où les interactions moléculaires sont dominantes était également présent pour le cristal de DODMIC et est une caractéristique commune à la plupart des cristaux moléculaires.<sup>[46]</sup> Dans le cas particulier du rubrène, il apparaît que la direction la plus favorable au transport des charges soit la direction  $x$ , soit celle pour laquelle les porteurs de charge possèdent la plus petite masse effective. Nous pouvons donc nous attendre à ce que ce soit également selon cette direction précise que la plus grande mobilité soit obtenue et c'est précisément ce qui est observé expérimentalement.

En utilisant un monocristal de rubrène très pur synthétisé par dépôt en phase

vapeur<sup>[20]</sup>, Sundar *et al.*<sup>[22]</sup> ont construit un OSCT pour lequel les contacts sont des électrodes composées d'un alliage or-titane et dont l'isolant de grille est un élastomère<sup>3</sup> en PDMS<sup>4</sup>. Un tel isolant de grille rend possible l'emploi d'une technique de lamination particulière au cours de laquelle le cristal de rubrène se fixe au transistor uniquement par formation de liaisons van der Waals. Puisque ces liens van der Waals sont beaucoup moins intenses que les liaisons intermoléculaires à l'intérieur du cristal, celui-ci peut être retiré et redéposé à volonté sur le transistor sans risque d'endommager sa surface. En faisant subir au cristal une légère rotation entre chaque fixation, Sundar *et al.*<sup>[22]</sup> ont mesuré la mobilité dans le cristal de rubrène selon plusieurs directions dans le plan d'empilement, voir FIG. 3.13 (gauche).

La mobilité  $\mu$  est définie comme le rapport des modules de la vitesse de dérive  $\vec{v}_d$  et du champ électrique  $\vec{E}$  appliqué :

$$\mu = \frac{|\vec{v}_d|}{|\vec{E}|} = \frac{v_d}{E}, \quad (3.30)$$

et est donc toujours positive, autant pour les électrons que pour les trous.<sup>[37]</sup> Ses dimensions sont :

$$[\mu] = \frac{[v_d]}{[E]} = \frac{(\text{distance}/\text{temps})}{(\text{charge}/(\text{distance})^2)} = \frac{(\text{distance})^3}{\text{charge} \times \text{temps}} = \frac{(\text{distance})^2}{\frac{\text{charge}}{\text{distance}} \times \text{temps}}, \quad (3.31)$$

et elle s'exprime couramment en  $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ , ce qui est cohérent au niveau des unités puisque  $1 \text{ V} = 1 \text{ C}/\text{m}$  et possède donc les unités d'une charge divisée par une distance. Par ailleurs, le module de la vitesse de dérive d'un porteur de charge de masse effective  $m_{\text{eff}}$  soumis à un champ électrique  $\vec{E}$  constant est :

$$v_d = \frac{q\tau E}{m_{\text{eff}}}, \quad (3.32)$$

où  $q$  est le module de la charge de l'électron :  $q = |e| = 1.60219 \times 10^{-19} \text{ C}$  et où  $\tau$  est le temps de libre parcours moyen défini comme l'intervalle de temps moyen

---

<sup>3</sup> élastomère : polymère naturel ou synthétique possédant des propriétés élastiques analogues à celles du caoutchouc.

<sup>4</sup> PDMS : polydiméthylesiloxane

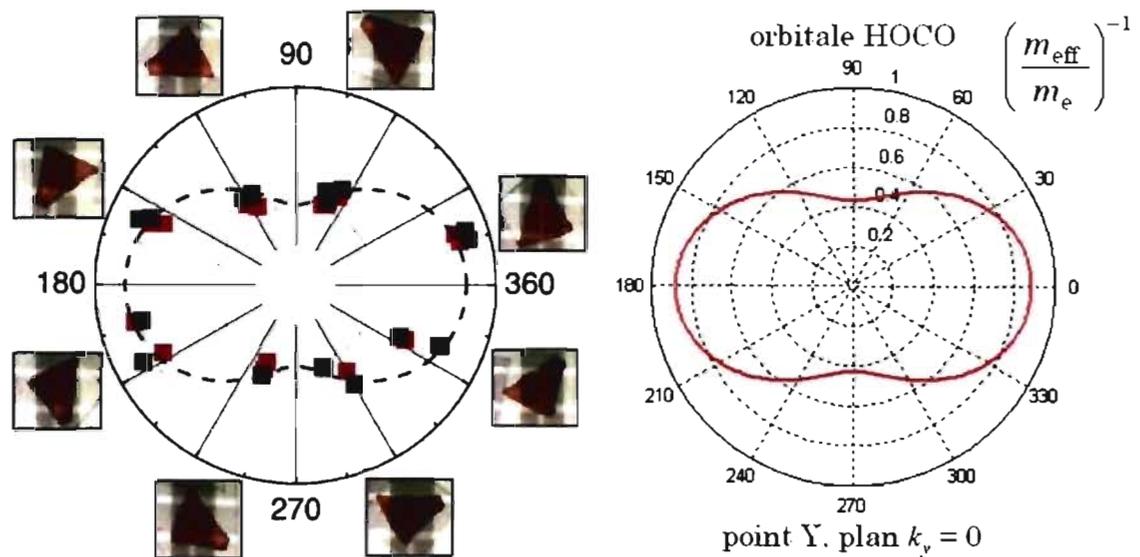


FIG. 3.13 – (gauche) Mobilités  $\mu$  des trous mesurées expérimentalement dans un OSCT formé d'un monocristal de rubrène, à température ambiante, selon plusieurs directions dans le plan d'empilement. (droite) Inverse de la masse effective des trous,  $\left(\frac{m_{\text{eff}}}{m_e}\right)^{-1}$ , au point Y de la bande du HOCO, selon plusieurs directions dans le plan  $k_y = 0$ . (La partie gauche de cette figure provient de l'article [22].)

pendant lequel un porteur de charge voyage à l'intérieur du cristal avant de subir une interaction avec une autre particule du cristal.<sup>[37]</sup> En combinant les équations (3.30) et (3.32), on peut écrire :

$$\mu = \frac{q\tau}{m_{\text{eff}}}. \quad (3.33)$$

En supposant que le temps de libre parcours moyen  $\tau$  varie faiblement en fonction de la direction de propagation  $\vec{u}$  et du vecteur d'onde  $\vec{k}$  du porteur de charge, nous pouvons supposer que :

$$\mu \propto \frac{1}{m_{\text{eff}}}. \quad (3.34)$$

Nous verrons un peu plus loin dans la discussion que cette supposition n'est pas tout à fait valide dans le cas des cristaux moléculaires.

Bien qu'il soit impossible de calculer directement la valeur de la mobilité à partir de la structure de bandes<sup>[47]</sup>, nous pouvons tout de même, grâce à l'équa-

tion (3.34), comparer les mesures expérimentales, FIG. 3.13 (gauche), aux calculs théoriques de  $\left(\frac{m_{\text{eff}}}{m_e}\right)^{-1}$ , FIG. 3.13 (droite). Puisque les mesures expérimentales correspondent à la masse effective des trous sur les orbitales les plus énergétiques de la bande du HOCO injectés par effet de champ, il convient de les comparer aux calculs de  $\left(\frac{m_{\text{eff}}}{m_e}\right)^{-1}$  effectués au point  $\vec{k}_0 = Y$ , correspondant à l'orbitale HOCO du cristal, selon les directions  $\vec{u} = \cos\theta\hat{x} + \sin\theta\hat{z}$  dans le plan  $k_y = 0$ . On constate que l'allure générale des deux graphiques est très similaire. D'une part, les mesures expérimentales suggèrent que la mobilité en direction  $x$  est environ deux fois supérieure à celle selon  $z$ . D'autre part, les calculs théoriques révèlent que :

$$\frac{\left(\frac{m_{\text{eff}}}{m_e}\right)^{-1}\Big|_{\vec{u}=\hat{x}}}{\left(\frac{m_{\text{eff}}}{m_e}\right)^{-1}\Big|_{\vec{u}=\hat{z}}} = \frac{0.88}{0.43} = 2.05 \approx 2, \quad (3.35)$$

ce qui concorde très bien avec l'expérience. Cependant, les mesures expérimentales de la mobilité présentées à la FIG. 3.13 (gauche) ont été réalisées à l'aide d'un montage conventionnel à deux pointes (2PP). Des mesures plus précises ont ensuite été effectuées par le même groupe d'expérimentateurs à l'aide d'un montage à quatre pointes<sup>[48]</sup> (4PP) pour les deux directions  $x$  et  $z$ . Les méthodes 2PP et 4PP sont toutes deux des techniques expérimentales permettant de mesurer la résistivité d'un semi-conducteur. Dans les mesures conventionnelles 2PP, deux pointes métalliques sont utilisées à la fois pour induire un courant dans l'échantillon et pour effectuer les mesures qui s'imposent alors que dans les mesures 4PP, la production du courant dans l'échantillon est assurée par les deux pointes externes et toutes les mesures sont effectuées par les deux pointes internes. L'emploi des deux pointes supplémentaires dans la configuration 4PP permet d'effectuer des mesures expérimentales qui ne sont pas affectées par les barrières Schottky<sup>[49-51]</sup>, elles-mêmes créées par des résistances de contact qui apparaissent aux interfaces des électrodes produisant le courant et de l'échantillon cristallin. Puisqu'elles permettent de faire abstraction des effets de contacts, les mesures de la mobilité réalisées à l'aide de la technique 4PP correspondent à la mobilité intrinsèque des échantillons et sont en général supérieures, parfois même d'un facteur deux<sup>[52]</sup>, aux mobilités mesurées par

2PP. Les mobilités 4PP mesurées pour le monocristal de rubrène, à température ambiante, selon l'axe  $x$  et  $z$  sont respectivement  $15.4 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  et  $4.4 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ . Ces mesures expérimentales plus précises que celles présentées à la FIG. 3.13 (gauche) suggèrent donc que  $\mu_x/\mu_z = 3.5$ , ce qui est désormais sensiblement plus élevé que le rapport obtenu théoriquement en (3.35). Un écart commence donc à se creuser entre les résultats théoriques et expérimentaux, et nous en comprendrons la cause un peu plus loin.

Ayant à notre disposition les valeurs de la mobilité expérimentales ainsi que celles des masses effectives théoriques, utilisées entre autres pour tracer la FIG. 3.12, il est possible d'isoler le temps de libre parcours moyen,  $\tau$ , dans l'équation (3.33) :

$$\tau = \frac{\mu m_{\text{eff}}}{q}. \quad (3.36)$$

Les valeurs de masses effectives, de mobilités ainsi que de temps de libre parcours moyen selon les directions  $x$  et  $z$  sont rassemblées au Tableau 3.6. Pour comprendre de manière plus intuitive ce à quoi correspondent ces valeurs de temps de libre parcours moyen, il est utile de calculer le libre parcours moyen  $\ell$  :

$$\ell = v_d \tau, \quad (3.37)$$

défini comme la distance moyenne que parcourt un porteur de charge à l'intérieur du cristal avant de subir une interaction avec une autre particule du cristal.<sup>[37]</sup> Le calcul du libre parcours moyen fait intervenir le module de la vitesse de dérive,  $v_d$ . En principe, les valeurs des vitesses de dérive en directions  $x$  et  $z$  devraient être évaluées par les intégrales suivantes :

$$v_{dx} = \int f(\vec{k}) v_x(\vec{k}) d\vec{k} \quad \text{et} \quad v_{dz} = \int f(\vec{k}) v_z(\vec{k}) d\vec{k}, \quad (3.38)$$

où  $f(\vec{k})$  est la fonction de distribution des états  $\vec{k}$  à l'intérieur de la zone de Brillouin et où  $\vec{v}(\vec{k})$  est la vitesse des porteurs de charges obtenue en dérivant la relation de dispersion  $\varepsilon(\vec{k})$  :

$$\vec{v}(\vec{k}) = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon}{\partial \vec{k}} \hat{k}. \quad (3.39)$$

TAB. 3.6 – Mobilités expérimentales  $\mu$ , distances intermoléculaires  $d$  ainsi que masses effectives  $m_{\text{eff}}$ , vitesses de dérive  $v_d$ , temps  $\tau$  et longueurs  $\ell$  de libre parcours moyen des trous sur la bande du HOCO, au point Y, selon les directions  $x$  et  $z$  du cristal de rubrène. Les valeurs marquées d'un astérisque (\*) représentent une limite supérieure aux valeurs attendues.

	$m_{\text{eff}}$ ( $m_e$ )	$1/m_{\text{eff}}$ ( $1/m_e$ )	$\mu^{[22]}$ ( $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ )	$\tau$ ( $\times 10^{-15}$ s)	$v_d$ ( $\times 10^5$ m/s)	$\ell$ ( $\text{\AA}$ )	$d$ ( $\text{\AA}$ )
direction $x$	1.14	0.88	15.4	10.0	2.34*	23.4*	7.18
direction $z$	2.32	0.43	4.4	5.8	0.71*	4.1*	7.21

Cependant, les valeurs précises de  $v_d$  n'étant pas essentielles pour le reste de la discussion, nous pouvons seulement décider de leur attribuer les valeurs maximales de  $\vec{v}(\vec{k})$  rencontrées selon chacune des directions  $x$  et  $z$ . La partie gauche de la figure FIG. 3.14 illustre la solution  $\varepsilon_+$  de la relation de dispersion caractérisant la paire de bandes du HOCO selon les directions YU (en rouge) et YT (en vert), orientées respectivement en  $x$  et en  $z$ . La partie de droite de la FIG. 3.14 représente le module de la vitesse correspondante, obtenu par (3.39). En utilisant les valeurs numériques correspondant à la partie droite de la FIG. 3.14, nous trouvons  $v_{dx} = 2.35 \times 10^5$  m/s et  $v_{dz} = 0.75 \times 10^5$  m/s. En utilisant ces valeurs de  $v_d$ , il est maintenant possible d'évaluer les libres parcours moyens en  $x$  et en  $z$  en utilisant l'équation (3.37). Les valeurs obtenues sont indiquées au Tableau 3.6. Les valeurs de  $v_d$  ayant été volontairement maximisées, il faut garder à l'esprit que les valeurs obtenues des libres parcours moyens constituent donc des limites supérieures aux véritables valeurs.

En comparant les valeurs du libre parcours moyen  $\ell$  aux distances intermoléculaires  $d$  dans le cristal de rubrène, voir FIG. 3.15, on constate que :

$$\ell_x \approx 3.3d_x, \quad \ell_z \approx 0.6d_z \quad \Rightarrow \quad \ell \approx d, \quad (3.40)$$

et donc que les libres parcours moyens sont du même ordre de grandeur que les distances intermoléculaires. Ces deux rapports obtenus théoriquement, qui constituent

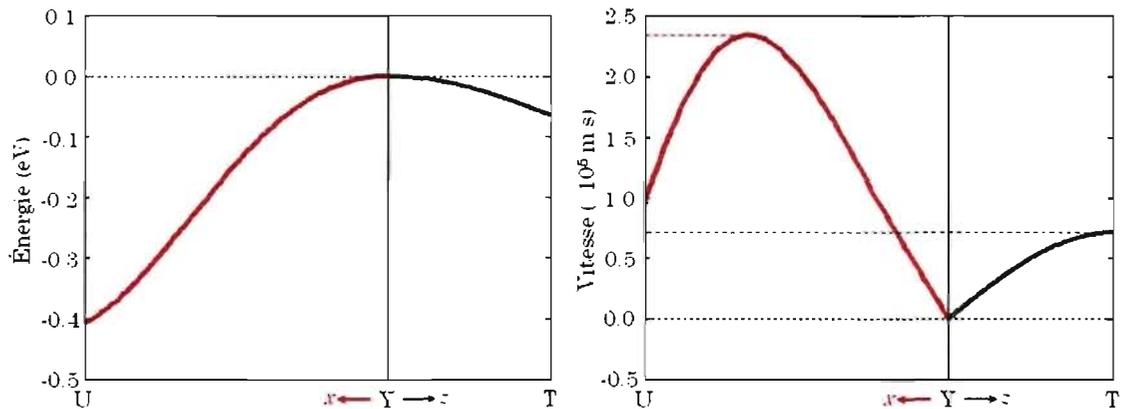


FIG. 3.14 – Relation de dispersion (gauche) et module de la vitesse des porteurs de charge (droite) sur la bande du HOCO. Les directions YU (rouge) et YT (vert) sont respectivement orientées selon les axes  $x$  et  $z$  du cristal de rubrène.

en fait des limites supérieures aux valeurs réelles, sont fortement en désaccord avec les résultats expérimentaux. En effet, en 2004, une expérience réalisée par Podzorov *et al.*<sup>[8]</sup> a révélé qu'un mécanisme de transport par bandes s'opérait dans le cristal moléculaire de rubrène sur un domaine de températures allant de 150 K à 300 K. Le transport par bandes, contrairement au transport par sauts de charges localisées activé thermiquement, est caractérisé par une mobilité dont le module augmente plus on abaisse la température. En 2006, une expérience supplémentaire, cette fois-ci réalisée par Ostroverkhova *et al.*<sup>[53]</sup>, a confirmé que le mécanisme de transport par bandes s'opérait dans le cristal de rubrène sur un domaine de températures situées entre 20 K et 300 K. Or, la description théorique du transport de charges selon un modèle de transport par bandes est valide uniquement lorsque les deux conditions suivantes sont respectées :  $\ell \gg d$ ,  $W \gg \hbar/\tau$ .<sup>[47]</sup> La première condition,  $\ell \gg d$ , est vérifiée lorsque les porteurs de charge franchissent en moyenne un grand nombre de molécules entre chacune de leur interaction. Cette condition n'est clairement pas vérifiée d'après les résultats (3.40).

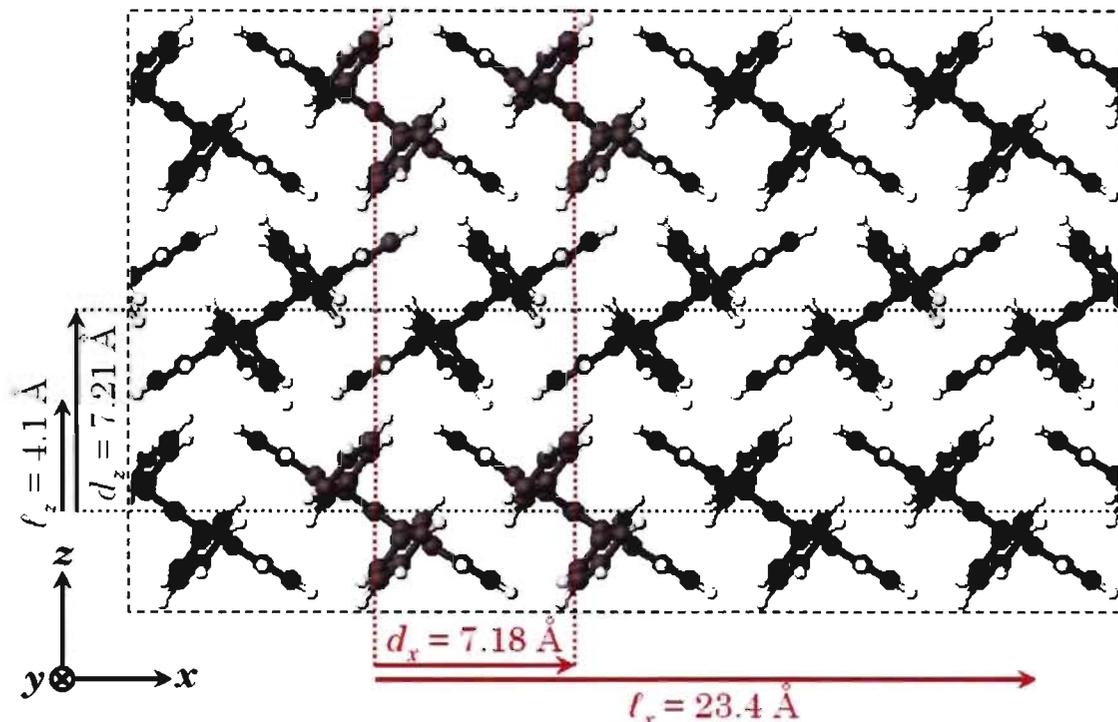


FIG. 3.15 – Représentation, à l'échelle, d'une portion d'un plan d'empilement moléculaire, des distances intermoléculaires  $d$  et des longueurs de libre parcours moyen  $\ell$  des porteurs de charge selon les directions  $x$  et  $z$  du cristal de rubrène.

La seconde condition,  $W \gg \hbar/\tau$ , où  $W$  correspond à la largeur totale de la bande d'énergie, provient du principe d'incertitude d'Heisenberg,  $\Delta x \Delta p \approx \hbar$ , selon lequel il est impossible de connaître précisément et simultanément la position et la vitesse d'une particule de masse  $m$ . Le principe d'incertitude d'Heisenberg peut également être écrit sous la forme  $\Delta E \Delta t \approx \hbar$ , signifiant qu'il est impossible de connaître simultanément et de manière précise l'énergie associée à un processus qui s'effectue à l'intérieur d'un intervalle de temps  $\Delta t$ . Ainsi, un porteur de charge caractérisé par un temps de libre parcours moyen  $\tau \approx \Delta t$  sera nécessairement entaché d'une incertitude sur la valeur de son énergie  $\Delta E \approx \hbar/\tau$ . Or, intuitivement, la description en termes d'un modèle de transport par bandes est valide uniquement dans la mesure où l'énergie des porteurs de charge dans la structure de bandes est

connue de manière suffisamment précise. Il faut donc que :

$$\Delta E \ll W \quad \Rightarrow \quad \frac{\hbar}{\tau} \ll W \quad \Rightarrow \quad W \gg \frac{\hbar}{\tau}, \quad (3.41)$$

ce qui correspond précisément à la seconde condition de validité énoncée plus haut. Or, même dans le meilleur des deux cas, soit en direction  $x$ , avec  $\tau = 10.0 \times 10^{-15}$  s, on trouve  $\hbar/\tau \approx 65$  meV ce qui n'est pas négligeable par rapport à la largeur de la bande du HOCO trouvée précédemment,  $W = 420$  meV, voir FIG. 3.9, page 83. Ainsi, l'incertitude sur l'énergie des porteurs de charge évoluant sur la bande du HOCO est au mieux de l'ordre de 15 % de la largeur totale de la bande. Dans ces conditions, on comprend qu'il est évidemment impossible de décrire efficacement le transport selon un modèle de transport par bandes.

Nous sommes donc dans une situation où les prédictions théoriques, qui suggèrent que le mode de transport par bandes ne s'applique pas dans le cristal de rubrène à température ambiante, sont en parfait désaccord avec les observations expérimentales qui constatent justement qu'un tel mode de transport s'opère dans le cristal, non seulement à température ambiante mais également sur un grand intervalle de températures. La raison de cette discordance provient essentiellement de l'équation (3.33), de laquelle découlent les calculs subséquents ayant mené jusqu'ici. À l'origine, l'équation en question :

$$\mu = \frac{q\tau}{m_{\text{eff}}}, \quad (3.42)$$

a été développée pour décrire les composés inorganiques. Or, dans ce type de composés, les bandes d'énergie ont généralement une forme parabolique le long des différentes directions de la zone de Brillouin. Ainsi, la masse effective des porteurs de charge, étant fonction de la dérivée seconde de la relation de dispersion  $\varepsilon(\vec{k})$ , est pratiquement constante le long de la même direction  $\hat{k}$  de la zone de Brillouin. Par contre, dans le cas des cristaux moléculaires, les bandes d'énergie le long des différentes directions  $\hat{k}$  ont une forme sinusoïdale et non parabolique, ce qui fait en sorte que le long d'une telle direction, la masse effective des porteurs de charge

varie énormément. En effet, le long d'une direction  $\hat{k}$  typique, la masse effective varie de plusieurs ordres de grandeur, atteint une valeur asymptotique près du point d'inflexion et change de signe par la suite. Ainsi, l'équation (3.42) ne s'avère pas valide pour décrire les cristaux moléculaires organiques. Une équation valable de la mobilité pouvant être appliquée aux cristaux moléculaires organiques devrait être développée de manière à tenir compte explicitement de la nature non parabolique des bandes d'énergie.<sup>[54]</sup>

Par ailleurs, l'équation (3.42) découle d'une solution de l'équation de Boltzmann pour laquelle il a été supposé que le temps de libre parcours moyen  $\tau$  est isotrope, donc indépendant de la direction de propagation des porteurs de charge. Bien que cette approximation soit valide dans le cas des composés inorganiques, elle ne l'est probablement pas dans le cas des cristaux moléculaires qui présentent souvent une forte anisotropie.<sup>[46]</sup> Ainsi, pour des raisons de non isotropie du transport de charges et de non parabolicité des bandes d'énergie, l'équation (3.42), bien que valide dans le cas des composés inorganiques, ne s'applique pas au cas particulier des cristaux moléculaires organiques. C'est donc pourquoi son emploi en (3.33) a mené à des résultats théoriques subséquents qui étaient en si grand désaccord avec l'expérience.

Bien que les études expérimentales réalisées sur le rubrène semblent indiquer qu'un mécanisme de transport par bandes est responsable du transport de charges à température ambiante<sup>[8,53]</sup>, il ne faut pas exclure complètement l'étude théorique de d'autres modèles de transport dans le cristal. Il semble en effet que le transport par sauts de charges localisées ou encore le transport décrit en termes de polarons qui interagissent avec les différents pièges à l'intérieur du composé soient également envisageables. Le transport de charges global résulte fort probablement d'une combinaison de plusieurs mécanismes distincts qui opèrent simultanément et dont l'ampleur relative dépend de la température.

## CONCLUSION

En définitive, l'étude des cristaux moléculaires nous a permis de mieux cerner les enjeux et les applications potentielles de ces dispositifs, de constater l'intérêt grandissant qu'ils suscitent au sein de la communauté scientifique, autant chez les expérimentateurs que chez les théoriciens, et de se mettre au fait des récents développements dans le domaine des semi-conducteurs organiques.

Le développement détaillé du formalisme général du modèle de liaisons fortes s'est avéré être un outil remarquablement utile et efficace en cours d'étude. En effet, l'élaboration d'un tel modèle permet en quelque sorte de s'approprier efficacement les résultats des calculs *ab initio* et de les consolider à l'intérieur d'une équation analytique relativement simple, mais tout de même capable de reproduire les résultats des calculs plus complexes avec un assez bon degré de précision. Cette équation analytique peut ensuite être utilisée pour différentes fins de visualisation ou pour servir de formule de base à l'obtention de différentes quantités différentielles comme les vitesses de dérive et les masses effectives des porteurs de charge. La connaissance d'un nombre restreint de valeurs de l'énergie en différents points  $k$  arbitraires étant suffisante pour ajuster le modèle de liaisons fortes, celui-ci n'est donc pas contraignant et ne requiert pas de calculs *ab initio* particuliers ou spécifiques à son élaboration. La détermination et la comparaison des paramètres  $\lambda$  qui lui sont associés permettent d'identifier aisément les axes du cristal les plus enclins et les plus réfractaires à conduire efficacement le courant électrique. Par ailleurs, le modèle de liaisons fortes facilite grandement le repérage et la localisation précise de phénomènes ponctuels survenant dans les relations de dispersion comme les inversions de bandes et les extremums locaux. Bref, le modèle de liaisons fortes constitue un excellent complément aux méthodes *ab initio* et lorsqu'utilisé à bon escient, il peut fournir des résultats permettant de limiter le nombre de calculs nécessaires et ainsi permettre une allocation optimale et plus stratégique des ressources maté-

rielles et informatiques disponibles.

Le fait d'avoir réalisé une étude conjointe sur deux cristaux distincts nous a permis de comprendre l'influence des caractéristiques et des propriétés générales d'un cristal moléculaire sur la complexité de son modèle de liaisons fortes correspondant. Nous avons entre autres eu l'occasion de constater que, contrairement à ce que l'on pourrait croire, la composition exacte des molécules formant le cristal, c'est-à-dire la nature et le nombre d'atomes qu'elles contiennent, n'influence pas la complexité du modèle associé. Par contre, le nombre de molécules présentes dans la cellule primitive du cristal, lui, affecte de manière cruciale la complexité de la modélisation.

L'étude des cristaux moléculaires de DODMIC et de rubrène nous a permis de constater que ceux-ci présentent des propriétés de transport très anisotropes. Premièrement, chacun d'eux possède une direction selon laquelle on assiste à une absence presque totale d'interactions, ce qui en fait des composés bidimensionnels. Par ailleurs, une anisotropie est également présente dans le plan favorable à la conduction, à l'intérieur duquel la direction préférentielle rend possible un transport des charges entre deux et trois fois plus efficace que selon la direction perpendiculaire à celle-ci. Nous réalisons que le caractère anisotrope décelé dans le transport de charges est en fait la conséquence logique d'une géométrie cristalline elle aussi anisotrope, constituée de molécules non sphériques s'agencant selon des empilements de type  $\pi$ -stack ou *herringbone*.

À l'heure actuelle, aucun de ces deux types d'empilement n'a clairement été identifié comme étant le plus susceptible de conduire à des mobilités supérieures. La comparaison des différents agencements de molécules dans les cristaux de rubrène et de pentacène nous a cependant permis de comprendre que l'efficacité du transport de charges était directement relié à l'intensité des intégrales d'interac-

tions énergétiques entre molécules adjacentes. Or, celles-ci ne dépendent pas à proprement dire du type d'empilement particulier, mais plutôt d'une combinaison de facteurs comme la distance et l'alignement relatif des molécules. La configuration optimale serait vraisemblablement celle où les molécules adjacentes seraient les plus rapprochées possible tout en étant orientées entre elles de manière cofaciale. Ceci devrait donc constituer une ligne directrice et représenter l'idéal à atteindre lors du *design* de nouveaux matériaux organiques.

Une des voies expérimentales possibles pour tenter d'y parvenir serait d'explorer les résultats obtenus en substituant les quatre groupements phényles de la molécule de rubrène par d'autres types de radicaux. Avec de la chance, il serait possible d'identifier une ou plusieurs combinaisons de « rubrène' » permettant d'obtenir des cristaux moléculaires semblables à celui du rubrène, produisant le même type d'empilement moléculaire, voir FIG. 3.15, mais où les parties « tétracène » des molécules seraient plus rapprochées ou orientées de manière plus cofaciale, ce qui conduirait fort probablement à des dispositifs plus performants.

Outre cette voie expérimentale possible, il existe au moins deux autres avenues logiques à emprunter considérant l'état actuel des connaissances dans le domaine, voir FIG. 3.16. Premièrement, sachant que le pentacène possède une mobilité supérieure au tétracène et aux autres oligoacènes plus petits, il apparaît naturel de s'interroger sur les mobilités qu'on obtiendrait en utilisant des oligoacènes plus gros que le pentacène, comme l'hexacène par exemple, qui contient six cycles aromatiques alors que le pentacène n'en contient que cinq. À l'heure actuelle, les oligoacènes plus gros que le pentacène sont encore mal connus et mal documentés, leur étude et leur caractérisation étant freinées par le fait qu'ils présentent une très faible solubilité et qu'ils sont très instables.<sup>[55]</sup> Travailler à synthétiser des cristaux organiques formés de longues chaînes oligoacènes, bien que potentiellement ardue, constitue fort probablement une voie prometteuse.

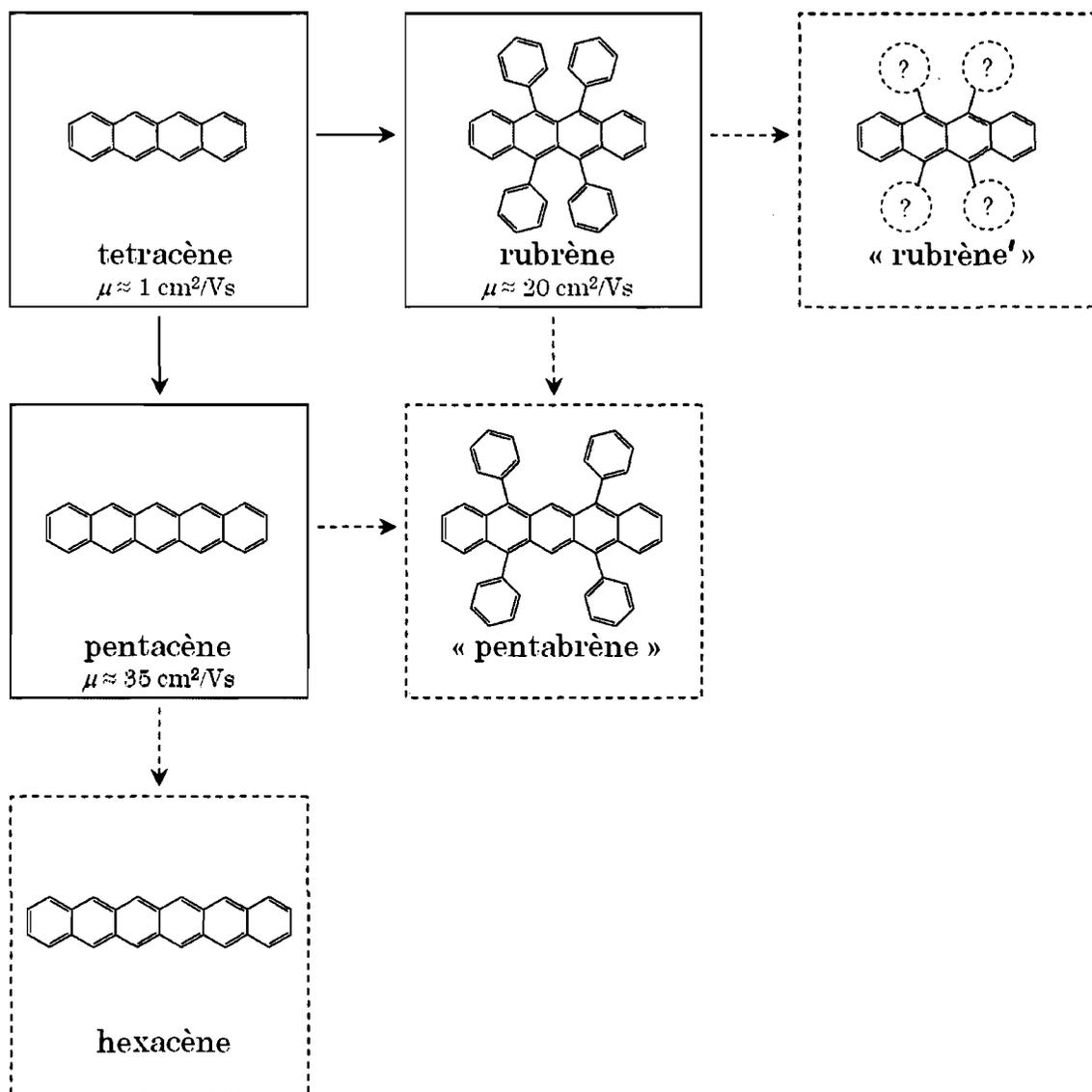


FIG. 3.16 – Organisation schématique de quelques composés actuels (en traits pleins) ainsi que des mobilités correspondantes suggérant des voies possibles (en pointillés) à considérer dans le but de poursuivre les développements dans le domaine des cristaux moléculaires organiques et à obtenir des dispositifs potentiellement plus performants.

Il semble, d'autre part, que le passage du tétracène au rubrène, par la substitution de quatre atomes d'hydrogène par des phényles, se soit avéré bénéfique côté performances et mobilités. Il apparaît en effet que l'ajout de ces quatre groupements périphériques ait permis aux molécules de s'orienter parallèlement, et non perpendiculairement, aux plans d'empilement à l'intérieur du cristal, voir FIG. 3.2, page 62, ce qui a engendré un chevauchement orbitalaire plus favorable décuplant ainsi les performances. Pourrait-on envisager réaliser la même prouesse dans le cas du pentacène ? Il serait en effet très avisé de chercher à synthétiser un cristal moléculaire constitué de molécules de « pentabrène », nom fictif et informel donné ici à la molécule 5,7,12,14-tetraphénylepentacène<sup>[56]</sup>, qui est l'analogue direct du rubrène, mais dont la partie centrale de la molécule correspond à un pentacène. Il serait tout à fait envisageable, et même souhaitable, que cet ajout de quatre phényles produisent les mêmes résultats que chez le rubrène, modifiant ainsi l'empilement moléculaire vers une configuration plus favorable et plus prometteuse.

Finalement, l'analyse des mobilités expérimentales du cristal de rubrène nous a permis de réaliser que l'équation couramment utilisée pour décrire la mobilité dans les composés inorganiques ne s'applique pas au cas particulier des cristaux moléculaires. Il serait donc souhaitable de poursuivre les recherches dans ce domaine en développant une nouvelle solution générale à l'équation de Boltzmann qui tiennent explicitement compte de l'anisotropie du temps de libre parcours moyen et de la non parabolicité des bandes d'énergie. Des développements théoriques dans ce sens permettraient d'atteindre une meilleure compréhension des phénomènes de transport survenant dans les cristaux moléculaires et d'obtenir une théorie plus spécifique et plus au point dans ce domaine. Ces connaissances pourraient ensuite être mises à profit dans la conception de matériaux, d'une part pour optimiser les dispositifs organiques actuels, mais également pour servir de base à l'exploration de nouveaux matériaux organiques encore plus performants et à l'identification de nouveaux

cristaux hypothétiques plus prometteurs avant même qu'ils ne soient synthétisés en laboratoire.

Au fil des dernières années, le perfectionnement incessant des techniques de synthèse et d'assemblage nous ont permis d'atteindre et de mesurer des valeurs de plus en plus élevées de la mobilité dans les cristaux moléculaires. Les valeurs théoriques maximales de la mobilité pouvant être atteintes dans ces composés sont, à ce jour, encore inconnues. Sera-t-il possible, aussi étonnant que cela puisse paraître, d'atteindre un jour des mobilités à l'intérieur des cristaux moléculaires qui soient comparables à celles des semi-conducteurs inorganiques conventionnels ? Chose certaine, l'avenir des cristaux moléculaires organiques est intrigant et très prometteur.

**BIBLIOGRAPHIE**

- [1] C. D. Dimitrakopoulos and P. R. L. Malenfant. *Adv. Mater.*, 14 :99–117, 2002.
- [2] H. Sirringhaus, T. Kawase, R. h. Friend, T. Shimoda, M. Inbasekaran, W. Wu, and E. Woo. *Science*, 290 :2321–2126, 2000.
- [3] C. Kwang-Hyuk, N. Ho-Jun, J. Jin-A, C. Sung-Woo, K. Han-Ki, K. Jae-Wook, K. Do-Geun, and C. Woon-Jo. *Appl. Phys. Lett.*, 92 :223302, 2008.
- [4] <http://uwnews.washington.edu/ni/article.asp?articleID=39094>.
- [5] S. F. Nelson, Y.-Y. Lin, D. J. Gundlach, and T. N. Jackson. *Appl. Phys. Lett.*, 72 :1854–1856, 1998.
- [6] R. W. De Boer, T. M. Klapwijk, and A. F. Morpurgo. *Appl. Phys. Lett.*, 83 :4345–4347, 2003.
- [7] O. D. Jurchescu, J. Baas, and T. T. M. Palstra. *Appl. Phys. Lett.*, 84 :3061, 2004.
- [8] V. Podzorov, E. Menard, A. Borissov, V. Kiryukhin, J. A. Rogers, and M. E. Gerhenson. *Phys. Rev. Lett.*, 93 :086602, 2004.
- [9] J. Kanicki, F. R. Libsch, J. Griffith, and R. Polastre. *J. Appl. Phys.*, 69 :2339, 1991.
- [10] M. D. Curtis, J. Cao, and J. W. Kampf. *J. Am. Chem. Soc.*, 126 :4318–4328, 2004.
- [11] D. Li, E.-J. Borkent, R. Nortrup, H. Moon, H. Katz, and Z. Bao. *Appl. Phys. Lett.*, 86 :42105, 2005.
- [12] C. Reese and Z. Bao. *J. Mater. Chem.*, 16 :329, 2006.
- [13] V. Podzorov, S. E. Sysoev, E. Loginova, V. M. Pudalov, and M. E. Gerhenson. *Appl. Phys. Lett.*, 83 :3504, 2003.
- [14] P. Hohenberg and W. Kohn. *Phys. Rev.*, 136 :B864, 1964.
- [15] W. Kohn and L. J. Sham. *Phys. Rev.*, 140 :A1133, 1965.

- [16] L. Hedin and B. I. Lundqvist. *J. Phys. C*, 4 :2064, 1971.
- [17] H. Moon, R. Zeis, E.-J. Borken, C. Besnard, A. J. Lovinger, T. Siegrist, C. Kloc, and Z. Bao. *J. Am. Chem. Soc.*, 126 :15322, 2004.
- [18] J. L. Brédas, J. P. Calbert, D. A. Da Silva, and J. Cornil. *J. Proc. Natl. Acad. Sci.*, 99 :5804–5809, 2002.
- [19] C. Kloc, P. G. Simpkins, T. Siegrist, and R. A. Laudise. *J. Cryst. Growth*, 182 :416–427, 1997.
- [20] R. A. Laudise, C. Kloc, P. G. Simpkins, and T. J. Siegrist. *J. Cryst. Growth*, 187 :449–454, 1998.
- [21] A. F. Stassen, R. W. I. de Boer, N. N. Losad, and A. F. Morpurgo. *Appl. Phys. Lett.*, 85 :3899, 2004.
- [22] V. C. Sundar, J. Zaumseil, V. Podzorov, E. Menard, R. L. Willett, T. Someya, M. E. Gerhenson, and J. A. Rogers. *Science*, 303 :1644, 2004.
- [23] J. Veres, S. D. Ogier, S. W. Leeming, D. C. Cupertino, and S. D. Khaffaf. *Adv. Mater.*, 13 :199, 2003.
- [24] B. S. Ong, Y. Wu, P. Liu, and S. Gardner. *J. Am. Chem. Soc.*, 126 :3378–3379, 2004.
- [25] H. E. Katz, Z. Bao, and S. L. Gilat. *Acc. Chem. Res.*, 34 :359, 2001.
- [26] S. Wakim, J. Bouchard, M. Simard, N. Drolet, Y. Tao, and M. Leclerc. *J. Am. Chem. Soc.*, communication :CM049786G, 2004.
- [27] Y. Wu, Y. Li, S. Gardner, and B. S. Ong. *J. Am. Chem. Soc.*, 127 :614–618, 2005.
- [28] X. Gonze, J.-M. Beuken, R. Caracas, F. Detraux, M. Fuchs, G.-M. Rignanese, L. Sindic, M. Verstraete, G. Zerah, F. Jollet, and et al. *Comput. Mater. Sci.*, 25 :478, 2002.
- [29] D.M. Ceperley and B.J. Alder. *Phys. Rev. Lett.*, 45 :566, 1980.
- [30] S. Goedecker, M. Teter, and J. Huetter. *Phys. Rev. B*, 54 :1703, 1996.

- [31] N. Trouiller and J.L. Martins. *Phys. Rev. B*, 43 :1993, 1991.
- [32] Schlegel. *J. Comp. Chem.*, 3 :214, 1982.
- [33] K. Nomura, H. Ohta, K. Ueda, T. Kamiya, M. Hirano, and H. Hosono. *Science*, 300 :1269–1272, 2003.
- [34] K. Y. Law. *Chem. Rev.*, 93 :449–486, 1993.
- [35] G. Casalbore-Miceli, A. Degli Espost, V. Fattori, G. Marconi, and C. Sabatini. *J. Chem. Phys.*, 6 :3092–3096, 2004.
- [36] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin. *Solid State Physics*. Brooks/Cole, 1976.
- [37] C. Kittel. *Physique de l'état solide*. Dunod, 1998.
- [38] C. Kloc, P. G. Simpkins, T. Siegrist, and R. A. Laudise. *J. Cryst. Growth*, 182 :416, 1997.
- [39] R. W. I. de Boer, M. E. Gerhenson, A. F. Morpurgo, and V. Podzorov. *Phys. Stat. A*, 201 :1302, 2004.
- [40] G. Horowitz. *Adv. Funct. Mater.*, 13 :53, 2003.
- [41] D. E. Janzen, M. W. Burand, P. C. Ewbank, T. M. Pappenfus, H. Higuchi, D. A. da Silva Filho, V. G. Young, J.-L. Brédas, and K. R. Mann. *J. Am. Chem. Soc.*, 126 :15295, 2004.
- [42] C. R. Newman, C. D. Frisbie, D. A. da Silva Filho, J.-L. Brédas, P. C. Ewbank, and K. R. Mann. *Chem. Mater.*, 16 :4436, 2004.
- [43] I. Bulgarovskaya, V. Vozzhennikov, S. Aleksandrov, and V. Belsky. *Latv. PSR Zinat. Akad. Vestis, Khim. Ser.*, page 53, 1983.
- [44] D. A. da Silva Filho, E.-G. Kim, and J. L. Brédas. *Adv. Mater.*, 17 :1072, 2005.
- [45] J. N. Murrell and A. J. Harget. *Semi-empirical Self-consistent-field Molecular Orbital Theory of Molecules*. Wiley-Interscience, 1972.
- [46] M. Pope and C. Swenberg. *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers*. Oxford Univ. Press, 1999.

- [47] Y. C. Cheng, R. J. Silbey, D. A. da Silva Filho, J. P. Calbert, J. Cornil, and J. L. Brédas. *J. Chem. Phys.*, 118 :3764, 2003.
- [48] V. Podzorov, V. M. Pudalov, and M. E. Gerhenson. *Appl. Phys. Lett.*, 82 :1739, 2003.
- [49] A. B. Chwang and C. D. Frisbie. *J. Phys. Chem. B*, 104 :12202, 2000.
- [50] P. V. Necliudov, M. S. Shur, D. J. Gundlach, and T. N. Jackson. *Solid-State Electron*, 47 :259, 2003.
- [51] J. Zaumseil, K. W. Baldwin, and J. A. Rogers. *J. Appl. Phys.*, 93 :6117, 2003.
- [52] M. Mas-Torrent, P. Hadley, S. T. Bromley, X. Ribas, J. Tarró, M. Mas, E. Molins, J. Veciana, and C. Rovira. *J. Am. Chem. Soc.*, 126 :8546, 2006.
- [53] O. Ostroverkhova, D. G. Cooke, F. A. Hegmann, J. E. Anthony, V. Podzorov, M. E. Gerhenson, O. D. Jurchescu, and T. T. M. Palstra. *Appl. Phys. Lett.*, 88 :162101, 2006.
- [54] V. M. Kenkre and P. E. Parris. *Phys. Rev. B*, 65 :205104, 2002.
- [55] J. Anthony. *Chem. Rev.*, 106 :5028–5048, 2006.
- [56] A. J. Athans, J. B. Briggs, W. Jia, and G. P. Miller. *J. Mater. Chem.*, 17 :2636–2641, 2007.



72

Handwritten text, possibly a signature or date, located at the bottom right of the page.

Small handwritten text or mark at the bottom right corner.