

UNIVERSITE DE LIMOGES

ECOLE DOCTORALE Sciences et Ingénierie pour l'Information

FACULTE des Sciences et Technique de Limoges

XLIM – Département MINACOM

Thèse n°[56-2010]

Thèse

pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Limoges

Discipline : « Electronique des Hautes Fréquences, Photonique et Systèmes »

Soutenue par

Gilles de Roméo BANOUKEPA

**Electrodes en nanotubes de carbone
pour l'optoélectronique organique**

Thèse dirigée par M. Bernard RATIER et M. Remi ANTONY

Soutenue le 19 novembre 2010

JURY :

Rapporteur	M. Gérard FROYER	Professeur	Nantes
Rapporteur	M. Fabrice GOUBARD	Professeur	Cergy-Pontoise
Examineur	Bernard RATIER	Professeur	Limoges
Examineur	Rémi ANTONY	Maître de conférences	Limoges
Invité	Matt ALDISSI	President of Fractal Systems	Florida (USA)
Invité	Maggy DUTHEILH COLAS	Chargé de recherches CNRS	Limoges
Invité	André MOLITON	Professeur	Limoges

A mes parents

REMERCIEMENTS

Ma thèse de doctorat est dédiée exceptionnellement à mes parents pour l'amour, les investissements de leur part dans ma réussite scolaire, universitaire et sociale. Fût le parcours de la Centrafrique en Grèce (Thessalonique) et la France. Il a fallu du courage, de l'abnégation de la part de mes parents pour que j'y arrive. C'est en toute humilité et avec beaucoup d'amour que je leur confirme mon grand respect.

A Mrs Bernard Ratier (Professeur a l'université de Limoges), Rémi Antony (Maître de Conférence à l'université de Limoges, laboratoire XLIM MINACOM qui m'ont accueilli, encadré tout au long de mes travaux de recherche scientifique que de ma soutenance doctorale. A ces deux scientifiques, j'exprime par la présente, mes sincères reconnaissances et remerciements.

Je ne manquerai pas d'adresser de vive et profonde reconnaissance à Mrs Gérard Froyer, Professeur à l'institut des matériaux de Nantes (Président du jury), Fabrice Goubard (Professeur a l'université de Cergy Pontoise) et Mme Maggy Colas (Chargée de recherche du CNRS au laboratoire des sciences des procédés Céramiques et de traitements de surface de Limoges.

Très exceptionnellement, j'adresse mes vives remerciements à Mr Matt Aldissi (Président de fractal système en Floride aux Etats Unis), tant pour ses conseils scientifiques que personnels, ainsi que Mr André Moliton qui a su m'orienter vers des ouvrages utiles pour approfondir mes recherches et connaissances scientifiques. Je n'oublierai pas de remercier Jean Pierre Moliton pour nos nombreuses et instructives discussions personnel et scientifiques passionnantes.

Je ne saurai oublier le Professeur Shunichiro Taniguchi, et le Docteur Musubu Ichikawa tous deux de l'université de Shinshu au Japon qui m'ont permis de réaliser une partie de mes recherches dans leur laboratoire.

A Mr Jean -Michel Nunzi (Professeur à l'université de Queen's à Kingstone au Canada), mes remerciements pour ses soutiens et nombreux conseils scientifiques.

Pour finir, je tiens à remercier particulièrement mes collaborateurs de l'université de Limoges, Mrs Johan Bouclé, Thierry Trigaud, Bruno Lucas (Tous Maitres de Conférences) pour leurs précieux conseils scientifiques et soutien au cours de mes recherches.

Très affectivement à Mme Marie Laure Guillat, Secrétaire de Laboratoire XLIM MINACOM, mes remerciements, tout comme les Doctorants de l'équipe de MINACOM, Mohamad Chakaroum, ainsi que Francois Caperon Technicien du laboratoire XLIM MINACOM.

Enfin je tiens à remercier ma famille de leur soutien moral et matériel, tout particulièrement ma femme Kie pour son soutien infaillible et sa patience durant toutes ces années. Ma réussite est la sienne et je n'aurai pu accomplir cette tâche sans son inestimable soutien.

Sommaire

INTRODUCTION.....	21
I. Ressources de la terre	25
II. Rupture technologique	27
Chapitre I : Généralités sur les méthodes de synthèses et de purification des nanotubes de carbone et leur intégration dans les dispositifs optoélectroniques.....	33
I. NANOTUBES DE CARBONE.....	35
I.1. Origine et synthèse des nanotubes de carbone	35
II. METHODES DE SYNTHESE.....	36
II.1. Synthèses physiques, procédés à haute température.....	37
II.1.1. Arc électrique	37
II.1.2. Méthode par ablation laser	38
II.1.3. Méthode avec un four solaire	38
II.2. Synthèses chimiques, procédés à basse température	40
II.2.1. Décomposition catalytique	40
II.2.2. HiPCo (High Pressure carbon monoxide)	41
III. NANOTUBES DE CARBONE MONO-PAROI	42
III.1. Structures.....	42
III.2. SWNT, Purification des impuretés.....	46
III.2.1. Introduction.....	46
III.2.1.a. Les différents procédés de purification.....	47
III.2.1.b. Oxydation	48
III.2.1.c. Traitement à l'acide.....	48
III.2.1.d. Recuit à haute température	48
III.2.1.e. Utilisation des ultrasons et de la micro-filtration.....	49
III.2.1.f. Magnétisme	49
III.3. Electrodes homogène et hétérogène à base de SWNT	50
III.4. Conduction et percolation dans le réseau de SWNT	51
III.5. Propriétés électroniques des SWNTs	53
III.5.1. Conductivité, modèle du métal granulaire (Sheng).....	54
III.5.2. Conductivité, modèle de Kaiser.....	54
III.5.3. Singularité de Van Hove	56

III.6. Transport dans les polymères : cas du poly (3,4- ethylene dioxythiophene): poly(styrenesulfonate)	58
IV. TECHNOLOGIES ET ELECTRODES DE NANOTUBES DE CARBONE	61
IV.1. Technologies	61
IV.1.1. Méthode de Langmuir-Blodgett (LB).....	62
IV.1.2. Dépôt à la tournette	62
IV.1.3. Dépôt par pulvérisation.....	62
IV.1.4. Dépôt par filtration	63
IV.1.5. Dépôt par impression.....	63
IV.1.6. Dépôt par trempage	64
IV.2. Électrode de SWNT, cas idéal	65
Chapitre II : Réalisation et caractérisations électriques et morphologiques de films de nanotubes de carbone obtenus par la méthode de filtration	79
I. CARACTERISTIQUES TOPOGRAPHIQUES ET ELECTRIQUES DES FILMS DE NANOTUBES DE CARBONE	81
I.1. Propriétés et transport électroniques dans les SWNTs.....	81
I.2. Réalisation des films de SWNT	83
I.3. Caractéristiques électriques.....	86
I.3.1. Principe de mesure de la conductivité et de la résistance carré : méthode des 4 pointes	86
I.3.2. Mesure de la conductivité et de la résistance carré.....	88
I.3.3. Principe du microscope interférométrique.....	89
I.4. Caractérisations optiques	90
I.4.1. Corrélacion entre la transmission et les performances électriques des films de NTC.....	93
I.5. Films de NTC au Microscope à balayage électronique (MEB).....	94
I.5.1. Principe du MEB.....	94
I.5.2. Faisceau d'électrons primaires.....	94
I.5.3. Observation des films de NTC.....	95
I.6. Traitement à l'acide des films de NTC	99
I.6.1. Accroche des SWNTs et étapes de purification	99
I.6.2. Effet de la concentration des solutions mère sur la couche mince	101
I.6.3. Transmission et résistance carrée après purification	102
I.7. Mesures des épaisseurs des films de SWNT et détermination de la conductivité électrique des films	103
I.8. Images MEB des films de SWNT obtenues après le traitement HNO ₃	106
I.9. Principe du microscope à force atomique	108
I.9.1. Images A.F.M. des films de SWNT	110

II. NOUVELLE TECHNIQUE DE CARACTERISATION	112
II.1. Objectifs et problématique.....	112
II.2. Caractéristique Raman des SWNTs	113
II.2.1.a. Spectres Raman de nos films de SWNT	113
II.2.1.b. Bande RBM et diamètre des SWNTs	115
II.2.1.c. Spectre RBM avant et après le dépôt	116
II.2.1.d. Effets de la concentration en NTC des films sur la bande RBM	118
II.3. Nouvelle méthode de caractérisation des films de NTC	120
II.3.1. Principe	120
II.3.2. Conditions expérimentales pour la caractérisation.....	121
II.3.2.a. Cartographie Raman des films de SWNT	122
II.3.2.b. Éléments de morphologie.....	124
II.3.2.c. Éléments physicochimiques	124
III. CARACTERISATION, METHODES CLASSIQUE ET NOUVELLE	125
III.1. Stabilité de la couche mince de SWNT en fonction du temps	125
III.2. Nouvelles techniques et perspectives	127
Chapitre III : Conception et analyse de nouveaux films à multi-structures nano-composites PEDOT:PSS-SWNT	133
I. LE POLYMERE PEDOT:PSS.....	135
I.1. Introduction.....	135
I.2. Le PEDOT:PSS en tant que matrice pour les SWNTs.....	136
I.2.1. Effet des solvants sur le PEDOT:PSS	136
I.2.2. Morphologie et conduction dans le PEDOT:PSS.....	137
II. REALISATION DES FILMS	138
II.1. Méthode générale pour obtenir des films sans SWNT.....	138
II.2. Mesures d'épaisseurs des films.....	139
II.2.1. Profilomètre mécanique et optique	139
II.2.2. Épaisseurs de multicouches	140
II.3. Méthode utilisée pour obtenir des films avec SWNT	141
III. CHOIX DU MEILLEUR SOLVANT.....	142
III.1. Caractéristiques PEDOT:PSS+Solvant	142
III.2. Optimisation des paramètres de dépôt.....	145
IV. CARACTERISATIONS DES FILMS.....	147
IV.1. Caractérisations des films sans SWNT	147
IV.1.1. États de surface des films sans SWNT	147
IV.1.2. Caractérisations électriques des films sans SWNT.....	151

IV.2. Caractérisations des films avec SWNT	153
IV.2.1. États de surface des films avec SWNT	154
IV.2.1.a. Effet de la couche tampon dans les films avec SWNT	154
IV.2.1.b. Effet de la concentration sur une structure multicouche avec des SWNTs.....	155
IV.2.2. Caractérisations électriques des films avec SWNT	156
IV.3. Cartographie Raman des films PEDOT:PSS-SWNT	160
IV.3.1. Spectres Raman et profil du film PEDOT:PSS-SWNT	160
IV.3.2. Spectres Raman et cartographies de film PEDOT:PSS-SWNT.....	164
IV.4. Images M.E.B. des films PEDOT:PSS-SWNT.....	168
V. CARACTERISTIQUES OPTIQUES ET ELECTRIQUES	170
V.1. Diffraction des rayons X	170
V.2. Transmission.....	173
V.3. Travail de sortie	177
V.3.1. Travail de sortie des films avec SWNT	177
V.3.2. Mesure du pouvoir thermoélectrique.....	180
VI. RECAPITULATIFS DES DIFFERENTS RESULTATS OBTENUS.....	184
Chapitre IV : Premiers essais d'intégration des électrodes composites	
dans des dispositifs organiques (OLEDs et OPVs)	193
I. CELLULE PHOTOVOLTAIQUE ORGANIQUE(OPV).....	195
I.1. Rappel sur l'effet photovoltaïque	195
I.2. Dépôt sous vide des matériaux organiques	197
I.3. Caractéristiques I(V).....	198
I.4. ITO/PEDOT: PSS modifié/P3HT : PCBM/Al	200
I.5. Electrode PEDOT:PSS-SWNT/ CuPc/C ₆₀ / TPBi/ Al	203
I.6. (PEDOT:PSS):SWNT/ CuPc/C ₆₀ /BPC/ Al	205
II. ELECTRODES PEDOT:PSS-SWNT POUR OLED.....	210
II.1. Appareils de mesure OLED.....	210
II.2. Structure des OLEDs utilisant une anode PEDOT:PSS-SWNT.....	212
II.3. Résultats et analyse des OLEDs avec l'anode PEDOT:PSS-SWNT	214
II.3.1. Effet de l'électrode PH/SX	215
II.3.2. Effet de l'électrode SX/SX.....	216
II.3.3. Résumé des résultats obtenus	217
Conclusion Générale	223
Annexe	225
I. Composants optoélectroniques organiques	226

I.1.1. Rappels sur l'effet photovoltaïque	226
I.1.2. Absorption des photons – créations d'excitons.....	226
I.1.3. Hétérojonction donneur accepteur.....	227
I.1.4. Dissociation des excitons.....	228
I.1.5. Collecte des charges aux électrodes respectives	229
I.1.6. Cellules photovoltaïques organiques.....	229
I.1.7. Le rendement d'une cellule photovoltaïque.....	230
I.1.8. Diodes électroluminescentes organiques	232
I.1.9. Principe de la spectroscopie Raman	235
I.1.10. Diagramme de Kataura.....	236
I.1.11. Caractéristiques fondamentales, bandes G, D et RBM	237
I.1.12. Détermination du diamètre moyen des SWNT	238
I.1.13. Tube à rayons X.....	240
I.1.14. Diffraction des rayons X.....	241
I.1.15. Principe de la diffraction des rayons X.....	242
I.1.16. Réponses XRD des films PEDOT:PSS-SWNT	243
I.1.17. Spectrométrie de photoélectrons	245
I.1.18. Spectroscopie photo-électronique UV.....	246

LISTES DES FIGURES

Figure 1: Estimation de l'épuisement des ressources.....	26
Figure 2: Production mondiale d'électricité avec l'énergie solaire.....	26
Figure 3: Réalisation de cellules photovoltaïques avec la technique Roll to Roll (Technic inc)	27
Figure 4: Schéma de principe de la synthèse par décharge d'arc électrique, classique dans le cas a) avec deux barreaux et utilisant un creuset comme cathode dans le cas b) pour faciliter la récupération des nanotubes.	37
Figure 5: Synthèse par ablation laser.....	38
Figure 6: Schéma de principe du concentrateur solaire pour la synthèse de SWNT [22]	39
Figure 7: Synthèse par CVD (Chemical Vapor Deposition)	40
Figure 8: Synthèse par la méthode HiPCo.....	41
Figure 9: Plan d'enroulement de la feuille de graphène	42
Figure 10: Plan de la maille du nanotube mono-paroi	43
Figure 11: Famille des 3 types d'enroulement de nanotubes mono-paroi.....	44
Figure 12: Purification à l'aide d'un champ magnétique et d'ultrasons [57]	50
Figure 13: Structure OPV utilisant une électrode en nanotube de carbone MWNT/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al.....	51
Figure 14: Structure OLED utilisant une électrode en nanotube de carbone SWNT/NPB/ALq3/LiF/AL.....	51
Figure 15: Zone du seuil de percolation pour le mélange polyéthylène (HDPE)/SWNT	53
Figure 16: Dépendance de la conduction de l'électrode de nanotube de carbone en fonction de la température	55
Figure 17: Singularité de van Hove de tubes infinis, idéaux et isolés et qui doivent par conséquent être relativisées [76], Densités d'états de deux SWNT zigzag : (b) le nanotube (9,0), qui a un comportement semi-conducteur et (a) le nanotube (10,0) qui est métallique, γ_0 est l'énergie d'interaction entre deux atomes de carbone adjacents. La ligne en pointillés représente la densité d'état d'un feuillet de graphène.	57
Figure 18: Structure du polymère PEDOT:PSS.....	59

Figure 19: Orbitales π délocalisées et orbitales σ localisées dans le squelette de PPV entraînant une structure planaire du polymère	60
Figure 20: Schématisation de deux types de filtration : (a) directe (b) tangentielle	63
Figure 21: Schéma du mode opératoire	64
Figure 22: Schéma de deux cellules photovoltaïques, utilisant les SWNTs ou l'ITO comme anode [105]	65
Figure 23: Caractéristiques photovoltaïques des deux électrodes SWNT et ITO [105]	66
Figure 24: Diamètre moyen des SWNTs en surface en fonction de la technique de dépôt utilisé [59]	67
Figure 25: Résistance carré d'un film SWNT en fonction de la transmission pour plusieurs techniques de dépôt [59]	68
Figure 26: Electrode nano-composite PEDOT:PSS-SWNT et electrode ITO [98]	69
Figure 27: Paramètres photovoltaïques [98]	69
Figure 28: Étapes de la synthèse de la fonctionnalisation SWNT-PEG	82
Figure 29: Molécule de Dodécyl Sulfate de Sodium (SDS)	83
Figure 30: Schéma du montage de filtration	84
Figure 31: Montage de filtration utilisé	84
Figure 32: Concentration de SWNT (%) en fonction du volume filtré de la solution A	84
Figure 33: Porte échantillon	85
Figure 34: Substrats et système de presse	85
Figure 35: Échantillon d'un matériau	86
Figure 36: Montage mesure 4 pointes en ligne	87
Figure 37: Résistance carré en fonction du pourcentage de SWNT déposé	88
Figure 38: Schéma de principe du microscope interférométrique	90
Figure 39: Transmission des films en fonction de la concentration massique des SWNTs(%)	91
Figure 40: Transmission (à 550nm) en fonction la concentration de SWNT	91
Figure 41: Transmission en fonction de l'épaisseur de film de SWNT	92
Figure 42: Corrélation entre la transmission, la R_{\square} et la concentration de SWNT	93
Figure 43: Schéma de principe du MEB	94

Figure 44: Image1 MEB Dépôt de SWNT à 4% (0,08mg/L)	95
Figure 45: Image2 MEB Dépôt de SWNT à 4%	96
Figure 46: Électrode de SWNT grossissement x 1301	97
Figure 47: Électrode de SWNT grossissement x 10408	97
Figure 48: Électrode de SWNT grossissement x 20817	98
Figure 49: Électrode de SWNT grossissement x 41633	98
Figure 50: Presse pour l'accroche du film de SWNT	100
Figure 51: Effet du changement de la solution mère sur la résistance carré des films de SWNT	101
Figure 52: Protocole 2, R_{\square} avec et sans traitement HNO_3	102
Figure 53: Protocole 2, Transmission avec et sans le traitement HNO_3	103
Figure 54: Épaisseur de l'électrode en fonction de la concentration volumique en SWNTs(%)	104
Figure 55: Conductivité électrique et épaisseur en fonction de la concentration en SWNT (%)	105
Figure 56: Désordre et agrégats, transfert inter-tube provoqué par les impuretés : transport diffusif.....	106
Figure 57: Peu d'agrégat ou agrégats de très faible taille : transport balistique	106
Figure 58: Échantillon (a) x5000	107
Figure 59: Échantillon (b) x5000	107
Figure 60: Échantillon (c) x5000	107
Figure 61: Échantillon (a) x50000.....	107
Figure 62: Échantillon (b)+5nm Pd x50000	107
Figure 63: Échantillon (c)+5nm Pd x50000	107
Figure 64: Échantillon (a) x50000.....	108
Figure 65: Échantillon (b) x50000	108
Figure 66: Échantillon (c) x50000.....	108
Figure 67: Schéma de principe de l'A.F.M.	109
Figure 68: Échantillon 1a)	111
Figure 69: Échantillon 1b)	111

Figure 70: Échantillon 2a)	111
Figure 71: Échantillon 2b)	111
Figure 72: Échantillon 3a)	111
Figure 73: Échantillon 3b)	111
Figure 74: Spectre Raman d'un échantillon de SWNT	114
Figure 75: Bandes caractéristiques G et D.....	115
Figure 76: Décomposition de la bande RBM	116
Figure 77: Spectre RBM des nanotubes SWNT avant et après le dépôt par filtration	117
Figure 78: Intensité de la bande RBM en fonction de la quantité de SWNT	118
Figure 79: En noir la zone intégrée de $125 \text{ à } 225 \text{ cm}^{-1}$ pour la concentration de 300% de SWNT	119
Figure 80: Comportement non linéaire de l'intensité de RBM fonction de SWNT(%)	119
Figure 81: Image au microscope d'un film de SWNT	120
Figure 82: Cartographie Raman d'un film de SWNT	120
Figure 83: Spectres Raman des couches minces de SWNT, a) 1,5% b) 3% et c) 6%	121
Figure 84: Bande RBM échantillon 6%.....	123
Figure 85: Bande RBM échantillon 1,5%.....	123
Figure 86: Bande G échantillon 6%	123
Figure 87: Bande G échantillon 1,5%	123
Figure 88: Bande D échantillon 6%	123
Figure 89: Bande D échantillon 1,5%	123
Figure 90: Évolution de la résistance carrée en fonction de la concentration de SWNT et en fonction du temps	126
Figure 91: Photo microscope échantillon à 5%.....	127
Figure 92: Cartographie Raman échantillon à 5%	127
Figure 93: Contraste inversé, interferometrie échantillon à 5%	127
Figure 94 : Approches caractéristiques pour les films de SWNT.....	127
Figure 95: Transmission et résistance carrée des films en fonction de la concentration massique de SWNT	128

Figure 96: Structure et morphologie du film de poly (3,4ethylenedioxythiophene): poly(styrenesulfonate)(PEDOT:PSS).....	135
Figure 97: Dimethylformamide DMF (CH ₃) ₂ NC(O) H.....	138
Figure 98: Tetrahydrofuran THF C ₄ H ₈ O.....	138
Figure 99: N-Methyl-2-pyrrolidone NMP C ₅ H ₉ NO.....	138
Figure 100: Dimethyl sulfoxide DMSO (CH ₃) ₂ SO.....	138
Figure 101: Isopropanol IPA CH ₃ CH(OH)-CH ₃	138
Figure 102: Mesures de l'épaisseur d'un film de PEDOTPSS+solvant prises à l'aide de la camera CCD du profilomètre optique utilisé	140
Figure 103: Épaisseur film en fonction du nombre de couche déposé.....	141
Figure 104: Épaisseur en fonction du solvant.....	142
Figure 105: Conductivité en fonction du solvant	143
Figure 106: Conductivité pour le PEDOT:PSS PH + 30% en fonction du nombre de couche	143
Figure 107: Effet de la vitesse de dépôt du film PH+solvant sur la conductivité σ	145
Figure 108: Diminution de R_{\square} et augmentation de σ en fonction du nombre de couche déposée	146
Figure 109: Effet du temps de recuit sur les paramètres	146
Figure 110: Image de l'ITO seul, rugosité de 2,1nm pour une épaisseur de 120 nm	148
Figure 111: Image de la structure 1) Verre/ITO/PH (1 couche), rugosité de 1,4 nm pour une épaisseur de 207 nm	148
Figure 112: Image de la structure 2) Verre/ITO/PH+5%DMSO, rugosité de 2,1nm pour une épaisseur de 120 nm	149
Figure 113: Image de la structure 3) Verre/PH+5%DMSO, rugosité de 3,5nm pour une épaisseur de 67 nm	149
Figure 114: Image de la structure 4) Verre/PH, rugosité de 2,5 nm pour une épaisseur de 51 nm.....	150
Figure 115: Image de la structure 5) Verre/(PH+5%DMSO) x2, rugosité de 2,7nm pour une épaisseur de 103 nm	150
Figure 116: Image de la structure 6) Verre/(PH+5%DMSO) x4, rugosité de 1,96 nm pour une épaisseur de 212 nm	150

Figure 117: R_{\square} de différents films réalisés sans SWNT.....	151
Figure 118: σ de différents films réalisés sans SWNT.....	151
Figure 119: Effet des films multicouches PH + 5% DMSO sur R_{\square} et σ	152
Figure 120: Image de la structure 7) PH/0,00025w.t.%, rugosité de 1nm pour une épaisseur de 101 nm	154
Figure 121: Image de la structure 8) 0,00025w.t.%, d'une épaisseur de 63 nm.....	154
Figure 122: Image de la structure 9) (0,00125 w.t.%) x3, rugosité de 2,8 nm pour une épaisseur de 181 nm	155
Figure 123: Image de la structure 10) (0,00025 w.t.%) x3, rugosité de 1,3 nm pour une épaisseur de 166 nm	156
Figure 124: R_{\square} de différents films réalisés avec 0,00025 w.t.% de SWNT	157
Figure 125: R_{\square} de différents films réalisés avec 0,00125 w.t.% de SWNT	157
Figure 126: σ de différents films réalisés avec des SWNTs.....	158
Figure 127: σ de différents films réalisés avec des SWNTs.....	158
Figure 128: σ de structures PH/film réalisé avec 0,00125 w.t.% et 0,005 w.t.%	159
Figure 129: Spectre Raman de la structure 11) (PH) x2, structure 12)(%5DMSO+PH) x2 et spectres Raman du profile de la structure 13) (0,02 w.t.%) x2 par pas de 1mm	161
Figure 130: Spectre Raman des films 12) (%5DMSO+PH) x2,	163
Figure 131: Spectres Raman du film 13), présence de la bande G dans les zones vert-bleu clair	165
Figure 132: Sur un agrégat de SWNT, le signal de la bande G des SWNTs est plus intense que celui du PH.....	165
Figure 133: Cartographie Raman du film 13).....	165
Figure 134: Cartographie du film 16).....	167
Figure 135: Zone bleu, plus dense en SWNT d'où une intensification de la bande G	167
Figure 136: La présence d'agrégat de SWNT intensifie le signal de la bande G du film 16)	167
Figure 137: Intensité de la bande G plus mesuré dans les zones verte du film 16)	167
Figure 138: Image MEB du film 10) (0,00125 w.t.%) x3	168
Figure 139: Grossissement x500 de l'image MEB du film 10)	169

Figure 140: Mesures XRD du substrat de verre, de la structure du film 12) (5%DMSO+PH) x2, du film 13) (0,02w.t.%) x2 et du film 16) (0,02w.t.%) x3.....	170
Figure 141: Mesures XRD des films à 1,25% et 7,5% en concentration de SWNT de la solution A déposé par la méthode de filtration	171
Figure 142: Mesures XRD entre 25,5° et 30° des films 16) (0,02w.t.%) x3 et du film à 7,5% de concentration de SWNT déposé par filtration.....	172
Figure 143: Mesures XRD entre 25,5° et 30° des films 16) (0,02w.t.%) x3 et du film à 7,5% de concentration de SWNT déposé par filtration.....	173
Figure 144: Transmission des couches 5%DMSO+PEDOT:PSS PH 500	174
Figure 145: Transmission optique de l'ITO avec celui des films les plus concentrés en SWNT,	175
Figure 146: Comparaison de la transmission optique pour les films en PH/film,	175
Figure 147: Travail de sortie des films (5%DMSO+PH) x1, (5%DMSO+PH) x2 et (5%DMSO+PH) x4	178
Figure 148: Travail de sortie du film PH/(PH+5%DMSO) sans SWNT et du film PH/(0,005w.t.%) qui contient des SWNTs	179
Figure 149: Schéma de mesure et principe de l'effet Seebeck	181
Figure 150: Banc de mesure du système de mesure automatique du coefficient de Seebeck	182
Figure 151: Image A.F.M. du film (0,005 w.t.)/PH, épaisseur de 70nm pour une rugosité de 0,3nm	185
Figure 152 : Schéma simpliste des bandes d'énergie LUMO du matériau accepteur et de la bande HOMO du matériau donneur dans une structure hétéro-jonction.....	196
Figure 153: Diagrammes énergétiques d'une des structures de cellules solaire réalisées.....	197
Figure 154: Bâti d'évaporation de molécule de matériau organique	198
Figure 155: Cellule de caractérisations pour les cellules photovoltaïques dans le noir et sous éclairement	199
Figure 156: Banc de caractérisation des cellules photovoltaïques	199
Figure 157: Structure des OPV réalisés avec le PEDOT:PSS modifié et le PH non modifié	200
Figure 158: Caractéristiques I(V) sous obscurité de la structure Verre/ITO/ PH/P3HT:PCBM/LiF/Al	201

Figure 159: Caractéristiques I(V) sous illumination de la structure Verre/ITO/P3HT:PCBM/LiF/Al avec les pentes liées aux résistances série R_s et résistance shunt R_{cc}	201
Figure 160: Structure classique anode ITO et nouvelle structure anode SWNT	203
Figure 161: Épaisseur de l'électrode en fonction de SWNT(%)	204
Figure 162: Caractéristique I(V) de la structure	205
Figure 163 : Structure classique anode ITO et nouvelle structure anode PEDOT:PSS-SWNT	206
Figure 164: Caractéristiques I(V) serie1 sous obscurité de la structure Verre/	206
Figure 165: Caractéristiques I(V) série 1 sous illumination de la structure Verre/ PEDOT:PSS-SWNT/CuPc/C60/BCP/Al.....	207
Figure 166: Caractéristiques I(V) série 2 dans l'obscurité et sous éclairage de la structure Verre/PEDOT:PSS-SWNT/CuPc/C60/BCP/Al.....	208
Figure 167: Dispositif de mesure pour les caractéristiques des OLEDs	210
Figure 168: Cellule utilisée pour la caractérisation des OLEDs	211
Figure 169: Structure des OLEDs réalisées	213
Figure 170: Diagramme énergétique des OLEDs réalisées	213
Figure 171: OLED dans sa cellule de mesure.....	214
Figure 172: Effet de la concentration de SWNT sur la luminance avec les électrodes de type PH/ SX.....	215
Figure 173: Effet de la concentration de SWNT sur la caractéristique I(V) avec les électrodes de type PH/ SX.....	215
Figure 174: Effet de la concentration de SWNT sur la luminance avec les électrodes de type	216
Figure 175: Effet de la concentration de SWNT sur la caractéristique I(V) avec les électrodes de type SX/SX.....	217
Figure 176: Schéma de la morphologie optimisée d'une cellule à hétérojonction volumique	227
Figure 177: Dissociation des électrons dans une structure à hétérojonction	229
Figure 178: Cellule photovoltaïque à hétérojonction	230
Figure 179: Paramètres photovoltaïques	230

Figure 180: Structure OLED couche à hétérojonction (American Dye Source)	233
Figure 181: Schéma et mécanisme d'injection des charges dans les structures de bande énergétique de l'OLED ITO/TPD/ALq3/Al	234
Figure 182: Principe de la spectroscopie Raman	235
Figure 183: Diagramme de Kataura [27].....	236
Figure 184: Spectre d'absorption optique des SWNTs	237
Figure 185: Spectre Raman des bandes caractéristiques SWNT	238
Figure 186: Détermination du diamètre moyen des SWNTs	239
Figure 187: Spectre onde électromagnétique.....	240
Figure 188: Schéma de principe du tube à rayons X	241
Figure 189: Diffusion Rayleigh et diffraction	241
Figure 190: Selon la déviation 2θ , le déphasage cause des interférences constructrices (a) ou destructrices (b)	242
Figure 191: Schéma de principe de la diffraction électronique sur un SWNT	243
Figure 192: Plans réticulaires (10) et (11) dans un fagot de SWNT	244
Figure 193: Principe de la photo-excitation d'un électron $h\nu$ est l'énergie incidente du faisceau de rayon X, KE pour « Kinetic energy » est l'énergie cinétique, BE pour « Binding energy » est l'énergie de liaison	246
Figure 194: Schéma de principe mesure UPS [47]	247
Figure 195: Capture d'une mesure avec l'UPS	248

LISTES DES TABLEAUX

Tableau 1: Production mondiale d'In en 2008.....	28
Tableau 2: Réserves d'Indium en 2008[4].....	28
Tableau 3: Paramètres de l'atome de carbone sous ses différentes formes	35
Tableau 4: Paramètres de la maille en fonction de a, a_{c-c} , n et m.....	45
Tableau 5: Formules simplifiées pour le calcul du diamètre SWNT	46
Tableau 6: Performances des cellules photovoltaïques utilisant les électrodes SWNT et ITO [105].....	67
Tableau 7: Rugosité des films de SWNT	112
Tableau 8: Caractéristiques du PEDOT:PSS PH et PAG.....	141
Tableau 9: Notation des films contenant des SWNTs.....	153
Tableau 10: Caractéristiques du film 5%DMSO+PEDOT:PSS PH 500.....	174
Tableau 11: Tableau récapitulatif de la transmission et de l'épaisseur des structures réalisés	176
Tableau 12: Travail de sortie des films réalisés avec et sans SWNT.....	180
Tableau 13: Coefficient de Seebeck et conductivité des films avec et sans SWNT	183
Tableau 14: Rugosité Rms des films en fonction de la concentration initiale de SWNT(%).186	
Tableau 15: Bilan caractéristiques optiques et électriques	187
Tableau 16: Comparaison des structures comprenant des SWNTs.....	188
Tableau 17: Caractéristiques des cellules photovoltaïques utilisant avec et sans PH modifié	202
Tableau 18: Résumé des caractéristiques de cellules photovoltaïques réalisées avec les électrodes PEDOT:PSS-SWNT	209
Tableau 19: Bilan caractéristiques des OLEDs avec l'anode PEDOT:PSS-SWNT et ITO ..	218
Tableau 20: Paramètres de mesure de l'XRD.....	243

INTRODUCTION

I. Ressources de la terre

Le soleil fournit chaque année beaucoup plus d'énergie à la terre que ce qui est actuellement utilisé par les hommes : l'énergie solaire reçue par la terre représente environ 10.000 fois la quantité totale d'énergie consommée par l'ensemble de l'humanité. Ainsi, si on pouvait capter 0,01% de cette énergie, cela serait suffisant pour couvrir notre consommation en pétrole, en gaz, en charbon et en uranium. Malheureusement, ce potentiel énorme est encore insuffisamment exploité par l'homme. Il est souhaitable et vivement recommandé que les panneaux solaires puissent donc, dans un avenir proche, jouer un rôle plus important dans le bouquet énergétique. Pour assurer nos besoins énergétiques, au côté des autres sources d'énergies renouvelables et réduire la pollution de notre environnement par l'exploitation et l'usage du pétrole par les hommes.

En 300 ans, l'humanité a consommé les énergies fossiles accumulées par la nature en 600 millions d'années. Les experts estiment que la dernière goutte de pétrole sera consommée dans moins de 40 ans !!! Face à cette annonce qui sonne comme une grave menace de carence ou d'absence de l'énergie pour l'usage de l'homme, nous devons limiter notre consommation en hydrocarbures et nous orienter vers les énergies nouvelles.

Au niveau des autres ressources géologiques, on pensait nos gisements inépuisables. Avec les connaissances scientifiques actuelles issues des recherches sur la disponibilité des matières premières, nous pouvons déduire que le compte ne suffira pas pour les millénaires, ni même pour les siècles à venir, mais seulement pour quelques dizaines d'années (*Figure 1*). Cela démontre que notre civilisation technologique n'est pas durable sous sa forme actuelle (au rythme de notre consommation mondiale soutenue) et qu'elle doit évoluer au plus vite. Il existe des solutions et, il est possible de prévoir des actions à réaliser lorsque nos ressources en matières premières les plus courantes viendront à s'épuiser [1].

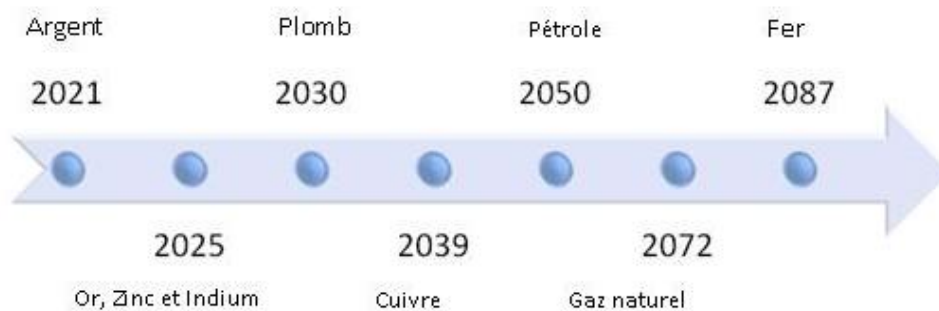


Figure 1: Estimation de l'épuisement des ressources

L'énergie solaire et les systèmes photovoltaïques représentent une partie des solutions au niveau de la consommation d'énergie.

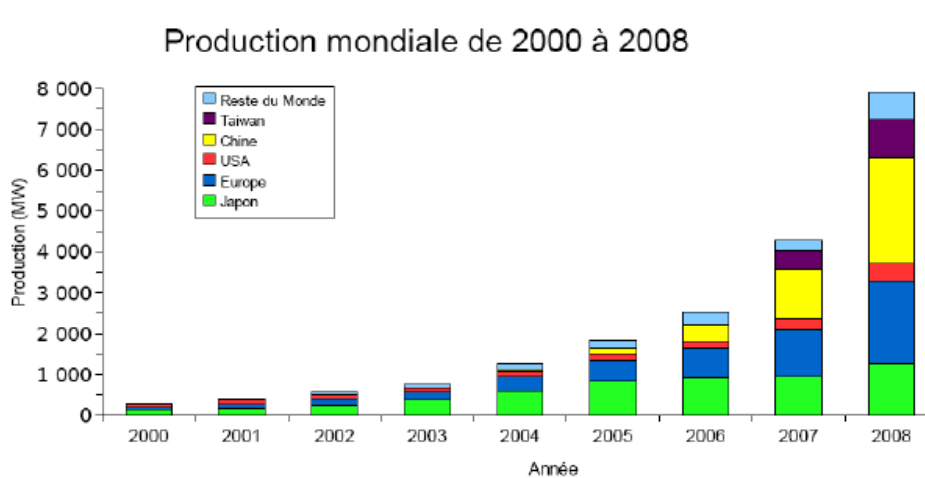


Figure 2: Production mondiale d'électricité avec l'énergie solaire [2]

Plusieurs pays ont récemment développé des solutions alternatives aux hydrocarbures basées sur l'utilisation de l'énergie solaire (Figure 2). Cependant la constitution d'un parc photovoltaïque au cours des dernières années a surtout été déterminée par l'existence d'aides significatives concédées par les pouvoirs publics. Ainsi, le Japon (pour des raisons tenant à sa géographie insulaire qui augmentent le coût des réseaux électriques, et à sa forte industrie électronique utilisant des technologies voisines) et l'Allemagne (profitant d'un régime d'aides d'État favorable concédé par l'Union européenne pour les régions de l'ancienne RDA) ont acquis des capacités considérables en un temps relativement court. Ces deux pays ont acquis (ou sont considérés ayant accédé à) une position stratégique sur le marché mondial des énergies nouvelles, contrairement à la Chine qui forme un pôle industriel dépourvu de marchés et à la France qui n'a qu'un marché domestique dépourvu (ou presque) de pôle industriel de production [2].

Le développement des cellules photovoltaïques (et plus particulièrement des cellules organiques) répond à la volonté d'améliorer le rendement et la fiabilité des panneaux photovoltaïques, mais plus encore à la nécessité de réduire le coût du kilowatt heure solaire. Les cellules organiques sont constituées de plusieurs films organiques pris en sandwich entre deux électrodes conductrices dont l'une est transparente à la lumière du soleil. Une cellule photovoltaïque organique, qui peut être étalée sur un film souple très fin, est aussi adaptée à la technologie de fabrication "Roll to Roll" (*Figure 3*), ce qui en fait un concurrent sérieux des cellules photovoltaïques à base de silicium au niveau de la réalisation sur des grandes surfaces. Cependant une des limitations actuelles à la réalisation de ces cellules est due à la nature de l'anode qui est généralement réalisée en Oxyde d'Indium et d'Étain (ITO), couteux et difficile à recycler.



Figure 3: Réalisation de cellules photovoltaïques avec la technique Roll to Roll (Technic inc)

II. Rupture technologique

L'objet de cette thèse est de proposer une alternative technologique à l'utilisation de l'ITO qui est un oxyde transparent conducteur. Au cours de l'histoire, l'ITO fut d'abord utilisé pour la réalisation de roulements à billes en aéronautique pendant la deuxième guerre mondiale. Il a ensuite servi en électronique pour la réalisation de transistors. Depuis les années 1990, sa principale application, sous forme d'oxyde dopé à l'étain, concerne les écrans plats à cristaux liquides (LCD, Liquid Crystal Display), dont il constitue les électrodes transparentes.

L'ITO est un mélange d'oxyde d'indium(III) (In_2O_3) et d'oxyde d'étain(IV) (SnO_2), dont la proportion massique typique est de 90 % du premier et 10 % du second élément. Ces dernières années, la consommation de l'indium qu'on ne trouve qu'en minuscules quantités

dans les mines de zinc en Chine, en Russie et au Pérou, a significativement augmenté. Les géologues estiment qu'à ce rythme les gisements mondiaux seront épuisés dans quelques années, une dizaine tout au plus. Les marchés des matières premières envoient parfois de petits signaux qui aident à comprendre l'évolution sociale ou technologique de nos sociétés. En l'occurrence le kilo d'indium est passé à près de 1000 \$ en 2005 alors qu'il ne valait que 70 \$ au début de l'année 2003 [3].

Au rythme de notre consommation actuelle, les réserves d'Indium devraient être épuisées à l'horizon 2025. Fait remarquable (*Tableau 1* et *Tableau 2*) [4], alors que l'Indium est un matériau précieux et rare dans le domaine des technologies, les États Unis n'en produisent pas du tout, tandis que la Chine contrôle plus de 60% de la production mondiale. Les États Unis préfèrent se concentrer sur le stockage et l'approvisionnement. Les stratégies du marché sont donc complexes. Pour une meilleure flexibilité et pour des questions de visibilité des technologies du futur, il est nécessaire de diminuer la dépendance aux matières premières qui vont venir à manquer prochainement. D'ici 2015, le marché des TCO (Oxyde Transparent Conducteur) devrait atteindre 400 millions de dollars. Ce marché est essentiellement destiné à la réalisation des panneaux photovoltaïques, mais aussi de l'éclairage avec les OLEDs, des écrans plats des téléviseurs LCD, et au développement des technologies tactiles comme l'iPhone, les guichets automatiques dans nos gares et les automates dans nos supermarchés. Le domaine d'application est donc très vaste et varié.

Tableau 1: Production mondiale d'In en 2008

Chine	300 t
Japon	65 t
Corée du sud	75 t
Bresil	5 t
Canada	45 t
Belgique	5 t
Russie	12 t
Pérou	6 t
autres	25 t
TOTAL	568 t

Tableau 2: Réserves d'Indium en 2008[4]

Canada	560 t
Chine	10000 t
États Unis	450 t
Russie	250 t
Corée du sud	-
Bresil	-
Japon	-
Pérou	580 t
autres	4200 t
TOTAL	16000 t

Pour palier au défaut de l'indium, l'ITO peut être remplacé par d'autres TCO telles que des couches à base d'oxyde d'étain dopé à l'antimoine, ou des couches à base d'oxyde de zinc (ZnO) dopé à l'aluminium. Cependant les applications étant de plus en plus nombreuses dans notre quotidien, les marchés s'intéressent d'avantage à des technologies de film souple très fin, adaptées à des technologies de fabrication du type "Roll to Roll" beaucoup plus rentables. Dans le domaine des électrodes, un autre matériau attire toutes les attentions, du fait de ces propriétés intrinsèques exceptionnelles : les nanotubes de carbone. L'exploitation du marché des nanotubes de carbone dans les technologies nouvelles rapportera en 2010 environ 1000 milliard \$ et 2500 milliard \$ en 2012 selon les économistes [5]. Les grands groupes industriels tels que l'américain Hyperion Catalysis, le japonais Mitsui Chemicals, l'allemand Bayer et le français Arkema, veulent investir le marché des nanotubes de carbone. Les raisons d'un tel engouement ne manquent pas, car il est possible de synthétiser à partir du carbone un matériau organique qui peut être soit conducteur soit semi-conducteur. Cela laisse envisager l'étendue des champs d'applications de ce matériau qui peut conduire à une rupture technologique dans certains cas. Cela couvre aussi des domaines aussi variés que la cosmétique et l'aérospatiale. Les nanotubes de carbone sont pressentis pour remplacer le silicium, matériau incontournable dans les puces informatiques, les disques durs de nos ordinateurs. Il est également imaginé d'utiliser des nanotubes de carbone dans les écrans à cristaux liquides ou encore dans des implants d'électrodes médicales biocompatibles

Plus particulièrement, nous limiterons nos recherches au domaine des électrodes conductrices transparentes. Plusieurs équipes et groupes de recherche académiques et privés dans leurs publications évoquent la faisabilité d'électrodes conductrices transparentes à partir de nanotubes de carbone. Notre étude portera sur la réalisation et la caractérisation d'électrodes en nanotubes de carbone performantes pour l'optoélectronique organique. Dans le premier chapitre nous nous attacherons à définir la nature des nanotubes de carbone, puis nous évoquerons l'état de l'art sur les principales technologies utilisées pour leur synthèse et énoncerons les quelques premiers résultats obtenus qui s'avèrent très encourageant et ont motivé notre recherche.

Dans le second chapitre, nous exposons les caractéristiques optoelectroniques des électrodes conductrices et transparentes constituées uniquement de nanotubes de carbone. Nous y détaillons la mise en œuvre de ces films, et nous indiquons en conclusion quels sont

les meilleurs paramètres pour réaliser des films utilisables comme électrodes dans des composants optoelectronique. Suite aux conclusions du deuxième chapitre, nous avons choisi de développer une électrode constituée d'un matériau nano-composite PEDOT:PSS-SWNT. Nous présentons les études de différents films à base de PEDOT:PSS dopé avec les nanotubes de carbone. L'analyse que nous faisons de plusieurs types de structure nous a amené à définir les meilleures conditions d'utilisation de ces films en tant qu'électrodes conductrices transparentes. Enfin dans le quatrième et dernier chapitre, nous montrons les résultats des caractéristiques électriques $I(V)$ des cellules photovoltaïques et des OLEDs que nous avons réalisés avec les électrodes en nanotubes de carbone et les électrodes nano-composites PEDOT:PSS dopés avec des nanotubes de carbone.

¹ <http://minerals.usgs.gov/>

² Serge Poignant, *l'énergie photovoltaïque*, Ass. Natio. Rapport d'information n°1846, (2009)
<http://www.assemblee-nationale.fr/13/rap-info/i1846.asp>

³ J.P. Boris, *L'indium au plus haut depuis 65 ans*, R.F.I. Chronique des matières premières (2005)

⁴ U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, January 2008

⁵ Global Industry Analysts <http://www.strategyr.com/MCP-1507.asp>

**Chapitre I : Généralités sur les méthodes de
synthèses et de purification des nanotubes de
carbone et leur intégration dans les dispositifs
optoélectroniques**

I. NANOTUBES DE CARBONE

I.1. Origine et synthèse des nanotubes de carbone

Le carbone est un élément naturel à l'origine de toutes les formes de vie, aussi bien chez l'homme que chez les plantes. La découverte de la molécule C₆₀ en 1985 permit à Robert Curl, Harry Kroto et Richard Smalley d'obtenir le prix Nobel de Chimie en 1996 [1]. Le C₆₀ est composé de 60 atomes de carbone formant 12 pentagones qui sont séparés les uns des autres par un hexagone donnant ainsi l'apparence d'un ballon de foot. Cette cage sphérique est le plus stable des fullerènes (molécules constituées d'atomes de carbone disposés aux sommets d'hexagones et de pentagones). Or depuis sa découverte, la famille moléculaire du C₆₀ s'est passablement agrandie avec les modèles expérimentaux comme le C₇₀ (rugby ball), le C₇₆, le C₇₈ et le C₈₄ [2]. Un nanotube de carbone, qui est également un fullerène, est constitué d'une ou plusieurs couches graphitiques, enroulées autour d'un axe qui se termine aux extrémités par deux demi sphères.

Tableau 3: Paramètres de l'atome de carbone sous ses différentes formes [3]

Dimension	0-D	1-D	2-D	3-D
Forme	C60	Nanotubes de carbone	Graphite	Diamant
Hybridation	sp ²	sp ²	sp ² (sp ²)	sp ³
Densité (g/cm ³)	1.72	1.2-2.0	2.26	3.515
Longueur de la liaison C-C (Å)	1.4	1.44	1.42	1.54
Propriété électronique	S-C Eg=1.9V	Métal ou S-C	Semi-métallique	Isolant Eg=5.47V

Les nanotubes de carbone furent découverts en 1991 par un microscopiste japonais de NEC Corporation, Sumio Iijima [3], dans des suies issues d'une synthèse de fullerènes par arc électrique. Des nanotubes multicouches (cylindres concentriques) furent alors observés par microscopie à transmission. En 1993, des nanotubes de carbone mono-feuillets furent synthétisés indépendamment par S. Iijima et T. Ichihashi chez NEC [4] et par D.S. Bethune *et al.* chez IBM [5]. Synthétisés dans un réacteur à arc électrique sous atmosphère inerte, dans ce cas le graphite était mélangé à un catalyseur métallique (Ni et Co). Dans ces deux cas, lorsque

le carbone gazeux se condensait, les nanoparticules de métal servaient de « germes » à partir desquelles les nanotubes pouvaient croître.

Depuis la découverte de S. Iijima, de nombreuses équipes ont travaillé sur le thème des nanotubes de carbone.

1995 Propriétés d'émission de champ [6]

1996 Synthèse de fagots de nanotubes monocouches par ablation laser [7]

1997 Conduction quantique dans les nanotubes de carbone [8]

1999 Stockage de l'hydrogène dans des nanotubes monocouches [9]

1998 Synthèse par dépôt chimique en phase vapeur de films de nanotubes multicouches alignés [10].

1998 Insertion de C₆₀ dans des nanotubes monocouches (peapods) [11]

1998 Coupure et fonctionnalisation de nanotubes [12]

II. METHODES DE SYNTHÈSE

Les procédés mis en œuvre pour la synthèse de nano-filaments de carbone peuvent être divisés en deux catégories : d'un côté, les voies de synthèse dite "physiques" se déroulant généralement à des températures comprises entre 1200°C et 4000°C dont les techniques d'arc électrique ou d'ablation laser font partie et, les voies de synthèse dites "chimiques" nécessitant des températures plus modérées comprises entre 500°C et 1200°C. Les voies physiques de synthèse permettent d'obtenir des nanotubes mono- et multi-feuillets ayant des structures de très bonne qualité. En effet, ces deux méthodes sont basées sur l'évaporation d'une source de graphite à haute température et engendrent ainsi des structures extrêmement graphitées et de très rares défauts. Quant aux voies chimiques, elles sont principalement basées sur la décomposition catalytique de composés carbonés gazeux sur des nanoparticules métalliques supportés ou non.

II.1. Synthèses physiques, procédés à haute température

II.1.1. Arc électrique

La méthode de synthèse par décharge d'arc électrique est une technique relativement peu coûteuse comparée aux autres méthodes. Sa mise en œuvre nécessite l'emploi de deux électrodes en graphite qui sont placées dans une enceinte. Cette enceinte est remplie d'un gaz inerte qui peut être de l'hélium ou de l'argon [13]. Une tension de 20 V est alors appliquée entre les électrodes et, dans ce cas le courant est proche de 20 A. Le carbone est vaporisé à partir de l'anode lorsque la température du plasma formé dans l'enceinte dépasse la température de sublimation du carbone (environ 5000 K) [14]. Après s'être vaporisé, le graphite se condense sur la cathode. Pour garder un contrôle de la température, on refroidit l'enceinte avec un four à gradient thermique.

Ce procédé permet d'obtenir majoritairement des nanotubes mono-feuillets. Les nanotubes se regroupent facilement en fagot mais on obtient aussi des nanoparticules métalliques ainsi que de nombreuses espèces carbonées. Le rendement d'un tel système est largement dépendant des paramètres expérimentaux, mais il est principalement limité par des impuretés métalliques qui proviennent des catalyseurs employés. Le procédé est décrit dans la *Figure 4*.

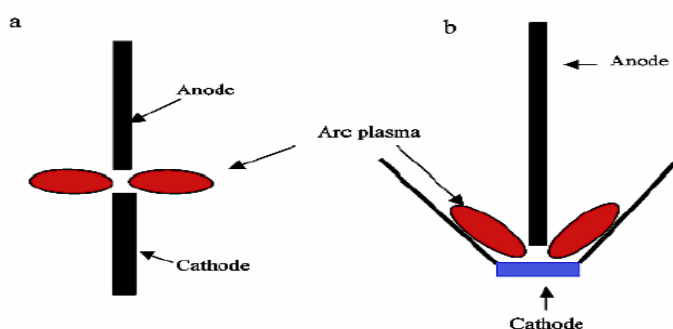


Figure 4: Schéma de principe de la synthèse par décharge d'arc électrique, classique dans le cas a) avec deux barreaux et utilisant un creuset comme cathode dans le cas b) pour faciliter la récupération des nanotubes [15].

Il est possible d'obtenir des SWNTs plus long par la méthode d'arc électrique en associant un champ magnétique [16].

II.1.2. Méthode par ablation laser

La synthèse des nanotubes de carbone peut se faire par vaporisation à l'aide d'un laser. Dans ce cas, une cible de graphite est placée dans un tube qui peut être en quartz. Après avoir fait le vide, un flux de gaz neutre circule en continu dans le tube. Ensuite, la cible est balayée par un faisceau laser de façon homogène et, la température à l'intérieur de l'enceinte peut atteindre alors 1200°C [17] [18]. Le principe de fonctionnement est schématisé sur la *Figure 5*. Nous pouvons affirmer que l'avantage de cette méthode est de produire une grande quantité de nanotubes avec des rendements très élevés, car 70 à 90 % de la masse de graphite initiale est convertie en nanotubes [7].

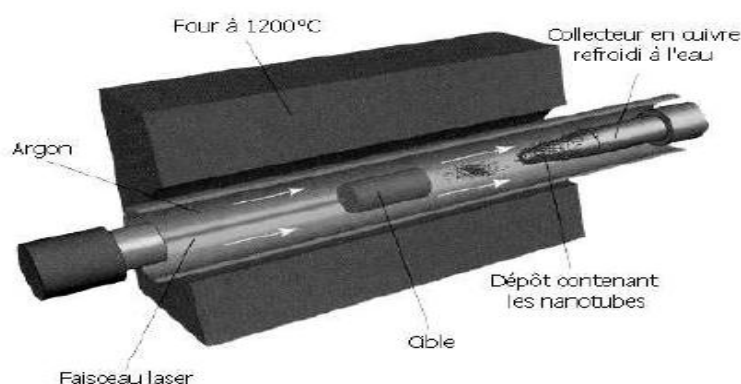


Figure 5: Synthèse par ablation laser [19]

Les nanotubes obtenus sont très propres (non recouverts d'une couche de carbone amorphe) et présentent une distribution en diamètre remarquablement uniforme. Les principaux inconvénients sont essentiellement le coût et la présence d'espèces carbonées autres que des nanotubes. La nature, la pression et le débit du gaz, la puissance du faisceau laser ainsi que la nature et la proportion des catalyseurs sont les paramètres caractéristiques de ce procédé.

II.1.3. Méthode avec un four solaire

Cette méthode de synthèse quelque peu atypique a été développée dès 1993, tout d'abord pour la synthèse de fullerènes et de métallo-fullerènes [20], puis plus tard pour celle des nanotubes de carbone [21]. Il est effectivement possible de synthétiser des nanotubes de carbone au moyen d'un four solaire (*Figure 6*) concentrant le rayonnement lumineux sur une cible en graphite ou, sur une cible de graphite dopée avec divers métaux. La focalisation des

rayons lumineux permet d'atteindre des températures élevées, proche de 3000°C au niveau de la cible de graphite. Ainsi, le carbone vaporisé localement se condense sous la forme d'un mélange d'espèces carbonées avec un rendement en nanotubes de carbone voisin de 20% [22]. Même si ce procédé peut paraître quelque peu utopique, le fait d'utiliser une source d'énergie renouvelable comme le rayonnement solaire pourrait en faire une alternative potentielle pour la production de nanomatériaux carbonés à faibles coûts.

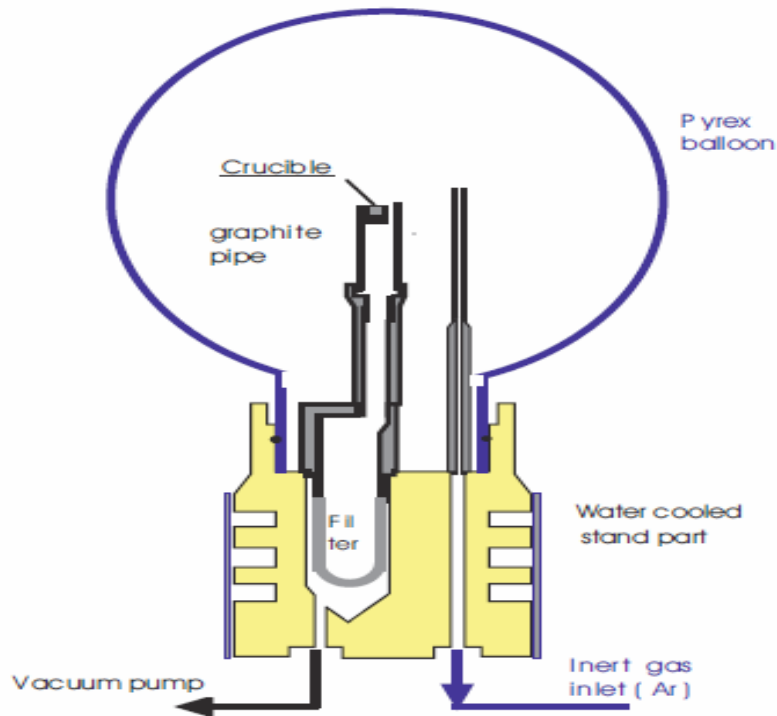


Figure 6: Schéma de principe du concentrateur solaire pour la synthèse de SWNT [22]

Nous avons déjà mentionné précédemment que les produits formés par ces méthodes sont souvent constitués d'un mélange de nanotubes et d'autres espèces carbonées, ce qui nécessite la mise en place de traitements de purification lourds. Ces purifications sont relativement variées et sont, par exemple, basées sur la différence entre les vitesses d'oxydations des espèces, sur l'oxydation en phase gazeuse ou en phase liquide ou sur des techniques de séparation non-destructives [23], [24], [25], [26], [27], [28]. Il faut noter que malgré les efforts fournis pour améliorer ces procédés, les rendements restent relativement faibles et que le surcoût généré par ces étapes de purification est un obstacle à la commercialisation à grande échelle des nanotubes de carbone ainsi produits.

II.2. Synthèses chimiques, procédés à basse température

II.2.1. Décomposition catalytique

Dans les procédés basses températures, un seul mécanisme de croissance a été proposé. Ce mécanisme découle directement des modèles de croissance qui expliquent la formation des filaments de carbone [29], [30]. Une plaque métallique est placée à l'intérieur d'une étuve dans laquelle on fait circuler un gaz carboné. La production de nanotubes de carbone provient de l'interaction entre ce gaz et la plaque métallique. Lors de la décomposition d'un gaz carboné sur des particules métalliques, le carbone atomique libéré diffuse à la surface et au sein du métal. Les particules du catalyseur sont de petite taille ($\phi \sim 3$ nm) et possèdent donc une énergie de surface importante. Dans un premier temps, le carbone forme une nappe de graphène dont les bords sont fortement liés à la surface, absorbant ainsi une partie de cette énergie. Le principe de fonctionnement est schématisé sur la *Figure 7*.

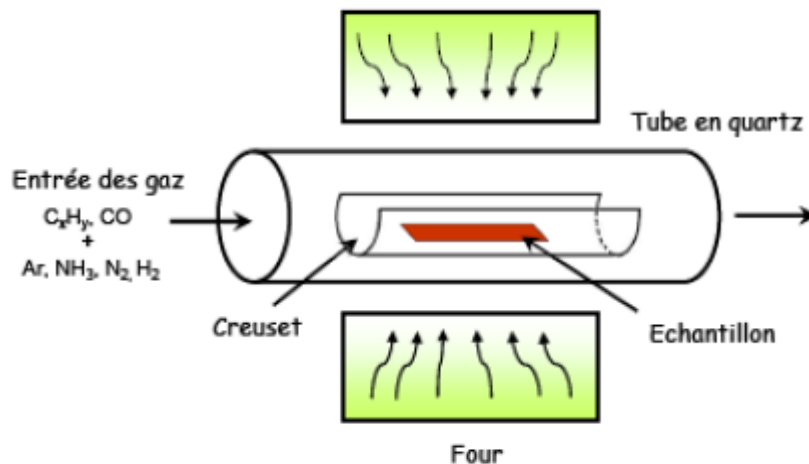


Figure 7: Synthèse par CVD (Chemical Vapor Deposition)

En ce qui concerne la croissance des nanotubes de carbone, dans les procédés de basses températures, la germination est guidée par l'énergie élastique emmagasinée lors de l'interaction carbone-particule. Elle induit dans le même temps une croissance tangentielle continue qui a pour effet de favoriser une croissance par un empilement successif des atomes de carbone [31].

II.2.2. HiPCo (High Pressure carbon monoxide)

La méthode de synthèse de nanotubes de carbone dite "HiPCo" (high pressure Carbon monoxide) a été décrite en 1999 par le groupe de R. E. Smalley [32] de l'Université de Rice. La synthèse HiPCo est une méthode de croissance catalytique continue en phase gazeuse. De nombreuses études existent déjà sur la production en flux continu et en phase gazeuse, de fibres de carbone [33], [34] ou de nanotubes de carbone [35]. Avec ces techniques de synthèse, il est possible de produire en grande quantité les nanotubes de carbone en introduisant en continu à la fois la source de carbone et le catalyseur. C'est-à-dire que la formation des particules catalytiques se fait en introduisant des espèces organométalliques dans le flux. Comme son nom l'indique, le procédé HiPCo consiste en la dismutation de CO à haute pression, c'est à dire une réaction d'oxydo-réduction dans laquelle le CO joue à la fois le rôle d'oxydant et de réducteur.

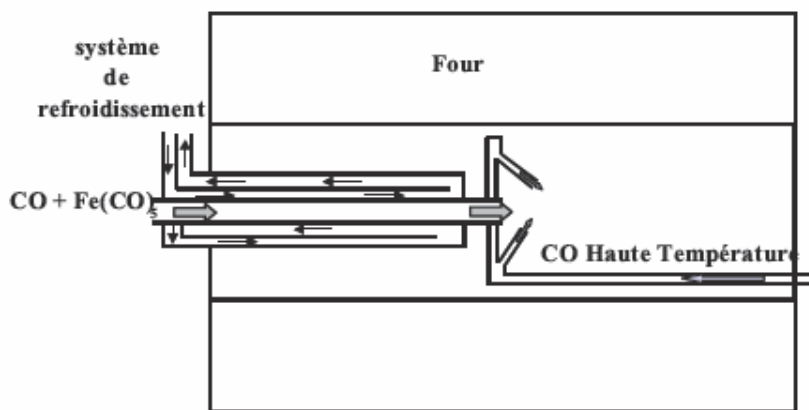
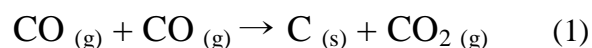


Figure 8: Synthèse par la méthode HiPCo [36]

Deux gaz sont envoyés dans un four, ensuite l'idée est de faire la décomposition d'un pentacarbonyle. Dans un premier temps, on fait circuler à l'intérieur de l'étuve (température ambiante) un composé de monoxyde de carbone et de fer pentacarbonyle ($Fe(CO)_5$). Ensuite on injecte du monoxyde de carbone qui est préchauffé et introduit à haute température sous haute pression (10 atm, 1200°C) à l'entrée du four (Figure 8). Les produits de la décomposition thermique de $Fe(CO)_5$ contribuent à la formation de clusters de fer en phase gazeuse. Ces complexes de fer et de monoxyde de carbone agissent comme des sites pour la cristallisation des premières chaînes de nanotubes monocouches. Dans ce cas, le carbone solide est produit par la réaction de Boudouard.



A la fin de la réaction on récupère le produit sur les parois du tube de quartz. Les espèces formées sont des nanotubes de carbone monocouches et des nanoparticules d'oxyde de fer. Les SWNTs peuvent avoir un diamètre de 7 Å. Cette méthode de synthèse est adaptée pour synthétiser des SWNTs de faible diamètre [37].

III. NANOTUBES DE CARBONE MONO-PAROÏ

III.1. Structures

Il suffit d'enrouler une feuille de graphène sur elle-même pour obtenir un nanotube mono-paroi. Nous obtenons alors par la même manipulation un nano-objet unidimensionnel. Les atomes de carbone restent dans un état d'hybridation sp^2 . C'est ainsi que l'on peut voir la structure des SWNTs de manière conceptuelle. Dans la réalité, les SWNTs peuvent se présenter sous différentes formes avec des propriétés très différentes. En plus de ces différentes formes, des défauts peuvent apparaître sur la structure du nanotube. Ces défauts peuvent également induire de nouvelles propriétés. De manière plus générale, il faut retenir que c'est l'enroulement de la feuille de graphène qui définit les structures et les propriétés du nanotube formé. Par convention prenons une feuille de graphène comme plan, on repère un atome de carbone sur cette feuille de graphène et on note ce point O. Il est alors possible de former un nanotube mono-feuillet en faisant correspondre l'atome O avec un autre atome M en enroulant la feuille de graphène, de manière à former un cylindre. La surface déroulée de ce cylindre est délimitée par les deux lignes pointillées.

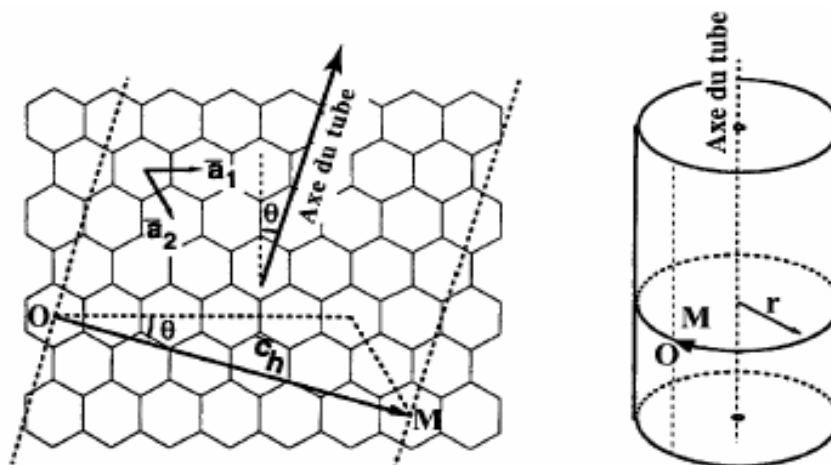


Figure 9: Plan d'enroulement de la feuille de graphène

Le repère est représenté sur la *Figure 9*, avec l'axe du cylindre perpendiculaire au vecteur \overrightarrow{OM} . Le vecteur \overrightarrow{OM} est appelé vecteur chiral, et noté $\overrightarrow{C_h}$. Puis vient le vecteur de translation \overrightarrow{T} colinéaire à l'axe du nanotube. A partir de cette convention et des vecteurs $\overrightarrow{C_h}$ et \overrightarrow{T} , on définit la maille du nanotube de carbone mono-feuillet. Le vecteur $\overrightarrow{C_h}$ peut être considéré comme étant la combinaison linéaire de deux vecteurs de base du graphène $\overrightarrow{a_1}$ et $\overrightarrow{a_2}$:

$$\overrightarrow{C_h} = n. \overrightarrow{a_1} + m. \overrightarrow{a_2} \quad (2)$$

On note alors (n, m) ce couple de nombres entiers $\in \mathbb{N}$ qui définit entièrement la structure du nanotube. Dans ce plan on définit trois familles de base de nanotubes de carbone mono-paroi.

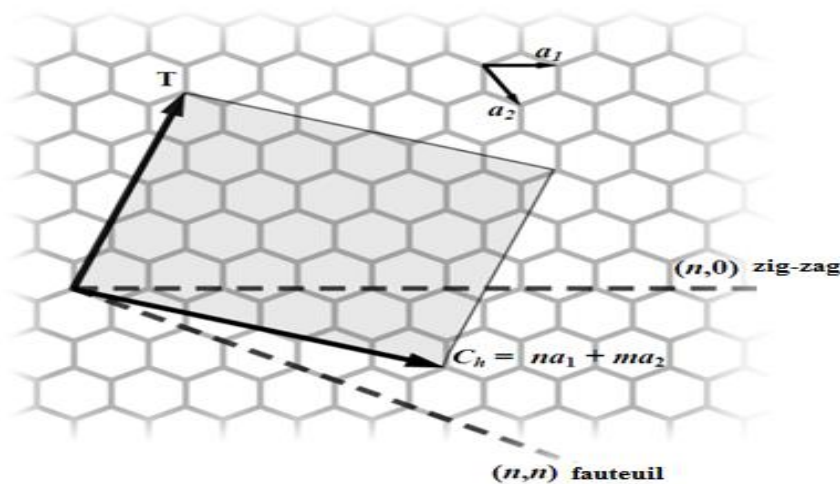


Figure 10: Plan de la maille du nanotube mono-paroi

Les vecteurs de base du graphène $\overrightarrow{a_1}$ et $\overrightarrow{a_2}$ peuvent prendre deux angles différents : 60° ou 120° . Pour définir les coordonnées des nanotubes, il faut donc choisir une base, soit 120° comme le groupe de Hamada [38] ou 60° comme l'a utilisé le groupe de Dunlap [39] (dans les deux cas, il s'agit simplement d'une convention). Paradoxalement la notation retenue aujourd'hui utilise la base de 60° de Dunlap, mais elle est appelée abusivement *relation de Hamada*. Dans cette convention, l'angle θ entre le vecteur $\overrightarrow{C_h}$ et le vecteur de base $\overrightarrow{a_2}$ est appelé angle chiral. On peut ainsi séparer les nanotubes en deux familles : les nanotubes chiraux, et les nanotubes non chiraux. Dans ce cas les nanotubes non chiraux possèdent une

symétrie miroir, tandis que les nanotubes chiraux ne possèdent pas cette caractéristique. Sur la *Figure 11*, les hexagones dessinent une hélice sur la surface du nanotube en fonction de la chiralité des nanotubes. Certains auteurs ont proposé de classer les nanotubes suivant leur hélicité. Il en existe donc trois types:

- $\theta = 0^\circ$ ($m=0$), le nanotube est non chiral, de type zigzag
- $\theta = 30^\circ$ ($n=m$), le nanotube est non chiral, de type chaise
- $0 < \theta < 30^\circ$, le nanotube est chiral

Le nom des deux types de nanotubes non chiraux (chaise et zigzag) provient de la forme dessinée par une couronne d'atomes du nanotube (*Figure 11*). On définit «a» comme le paramètre de maille de la feuille de graphène (2,45 Å) et a_{c-c} la longueur de la liaison carbone-carbone (1,42 Å). Les différents modes d'enroulement des nanotubes sont représentés sur la *Figure 11*.

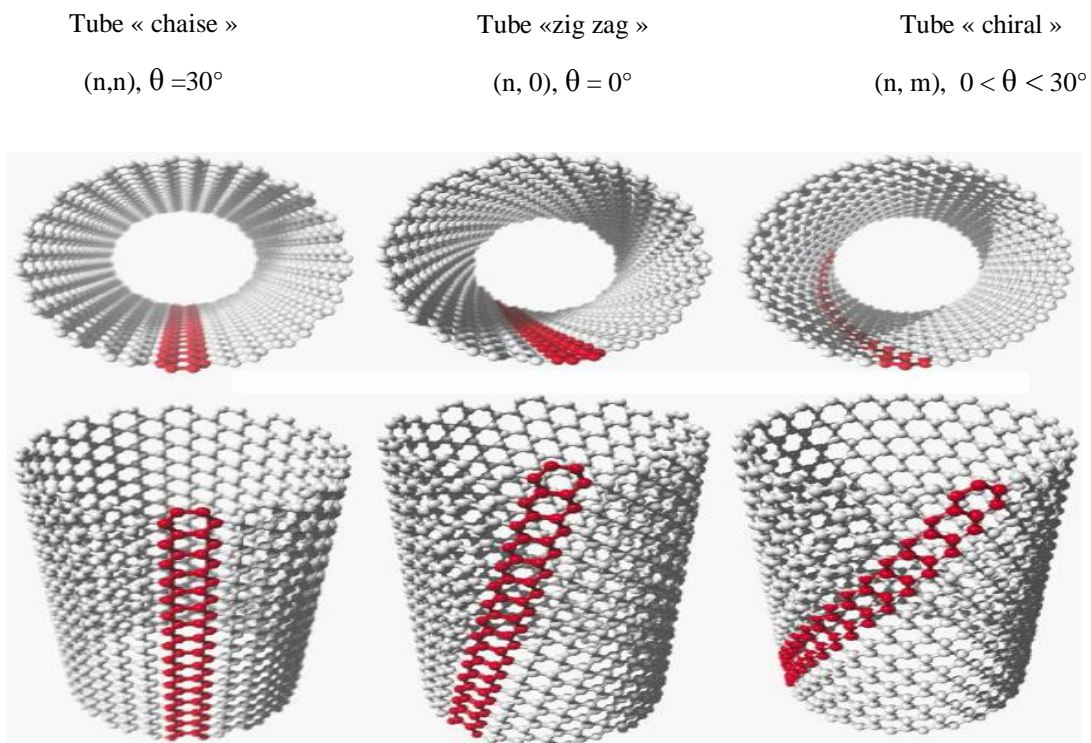


Figure 11: Famille des 3 types d'enroulement de nanotubes mono-paroi

Nous retiendrons que le vecteur d'hélicité \vec{C}_n donne la symétrie de tous les nanotubes, mais il permet aussi de déterminer leur nature : métallique ou semi-métallique. Le diamètre de l'hélicité dépend uniquement des indices n et m caractérisant l'enroulement du nanotube [38] [40].

- Les tubes «chaise» ($n=m$) sont toujours métalliques.
- Les tubes «zigzag» ($m=0$) sont métalliques si $\frac{n}{3}$ est un entier.
- Les tubes «chiraux» (n, m) sont métalliques dans le cas où $\frac{2n+m}{3}$ est entier.

La double liaison du carbone d'hybridation sp^2 a une orientation privilégiée planaire ($\theta=0^\circ$ i.e. graphène) alors que dans les molécules de fullerène θ vaut $11,6^\circ$. Il est admis qu'on peut associer à un SWNT de coordonnées (5,5), un angle d'enroulement $\theta \sim 6^\circ$. Il est aussi admis que pour tous les nanotubes de type « chaise » (n, n), cet angle θ est fonction de n [41]. Sur le plan chimique, le SWNT sera d'autant plus enclin à interagir avec son milieu à mesure que son diamètre augmente. Plus le diamètre diminue, plus n est petit et inversement. Le vecteur chiralité a pour norme la circonférence du SWNT. Il existe un certain nombre de relations permettant de calculer le diamètre, l'hélicité, et d'autres paramètres [42], à partir de la seule connaissance du couple (n, m) (Tableau 4). Avec les composantes (\vec{T}, \vec{C}_R) de nombreux paramètres des SWNTs peuvent être définis :

Tableau 4: Paramètres de la maille en fonction de a, a_{c-c}, n et m

Vecteur \vec{C}	$\ \vec{C}\ = a\sqrt{n^2 + m^2 + nm}$
Diamètre du nanotube	$d_t = a \frac{\sqrt{n^2 + m^2 + nm}}{\pi}$ $d_t = a_{c-c} \frac{\sqrt{3}\sqrt{n^2 + m^2 + nm}}{\pi}$
Angle chiral	$\theta = \arctan \frac{\sqrt{3}}{m + 2n} m$ $\theta = \arccos \frac{2n + m}{2\sqrt{n^2 + m^2 + nm}}$
Nombre d'atomes par maille	$d_R = PGCD(2n + m, 2m + n)$ $N = 4 \frac{n^2 + m^2 + nm}{d_R}$

Tableau 5: Formules simplifiées pour le calcul du diamètre SWNT

Symétrie	Indice	θ	Diamètre	Exemple
Zig-zag	$m=0$	$\theta = 0^\circ$	$d_t = a_{cc} \frac{\sqrt{3}m}{\pi}$	(9,0): $d_t = 7\text{Å}$
Armchair	$n=m$	$\theta = 30^\circ$	$d_t = a_{cc} \frac{3m}{\pi}$	(5,5) $d_t = 6,8\text{Å}$
Chirale	$n \neq m$	$0^\circ < \theta < 30^\circ$ $\theta = \arctan\left(\frac{m\sqrt{3}}{2n+m}\right)$	$d_t = a_{cc} \frac{\sqrt{3(n^2 + nm + m^2)}}{\pi}$	(10,5) $d_t = 10,4\text{Å}$; $\theta = 11^\circ$

A titre d'exemple on peut calculer le diamètre de ces différents SWNT à partir des coordonnées (n, m), sachant la distance de la maille $a_{C-C} = 1,42\text{Å}$. Ce qui nous permet retrouver le diamètre du nanotube chaise SWNT(5,5), soit $d_t = 0,67\text{nm}$, distance prévue par la théorie de Yakobson [43]. Les nanotubes mono-feuillets présentent de meilleures propriétés électriques que les multi-feuillets car dans ces derniers les interactions électroniques de type Van der Waals entre les feuillets sont un frein à la propagation du courant. Typiquement, les valeurs mesurées de la résistivité sont de l'ordre de $10^{-3} \Omega.m$ pour les nanotubes multi-feuillets [44] et de $10^{-4} \Omega.m$ pour les nanotubes mono-feuillets [45]. De très fortes densités de courant peuvent ainsi être alors transportées par les nanotubes de carbone, allant jusqu'à $10^7 - 10^8 \text{ A/cm}^2$ [44], valeurs qui sont supérieures d'un à deux ordres de grandeur aux valeurs typiques de câbles métalliques

III.2. SWNT, Purification des impuretés

III.2.1. Introduction

Un des problèmes majeurs (autre que le coût énergétique) des procédés par voie physique du type ablation laser ou arc électrique est la faible sélectivité en nanotubes dans le mélange final, en général de l'ordre de 10 à 40 %. En effet, ces méthodes permettent la synthèse des NTCs mais la plupart du temps en quantité faible (< 30 %) et mélangés avec d'autres formes carbonées telles que du carbone amorphe et des fullerènes. Ces impuretés

vont interférer sur les propriétés des SWNTs. L'influence de ces impuretés reste présente dans les lots, tant destinés à la recherche fondamentale qu'à la commercialisation. Il est donc primordial d'obtenir les nanotubes le plus pur possible.

Il faut retenir qu'une ou plusieurs étapes de post traitement de purification sont nécessaires. Cela implique des pertes non négligeables en NTCs, ce qui induit une augmentation du coût de production. Dans le cas de la synthèse par CVD, la sélectivité en NTCs est généralement supérieure à 95 %, la présence d'oignons de carbone amorphe est négligeable et il ne reste que des espèces carbonées (en faible proportion) adsorbées sur les parois externes des tubes. Néanmoins, le catalyseur de croissance est lui présent en quantité pouvant aller jusqu'à 20 % de la masse de l'échantillon final selon la durée de la synthèse. La plupart du temps, le catalyseur est encapsulé dans du carbone, que ce soit à l'intérieur du tube ou à son extrémité et, est par conséquent inaccessible. Dans le cas des applications en catalyse, il n'est pas forcément nécessaire de réaliser un post traitement du produit final. Cependant, pour certaines applications, il est nécessaire que le catalyseur et le support soient retirés. Les techniques de purification se divisent en deux familles : la purification par voie physique (désorption des espèces carbonées, transformation du carbone amorphe et graphitisation) et celle par traitement chimique (attaque et dissolution des espèces carbonées, du catalyseur et de son support).

III.2.1.a. Les différents procédés de purification

Comme nous l'avons précédemment décrit, il existe deux principaux types d'impuretés : les impuretés carbonées telles que le carbone amorphe, le carbone pyrolytique et les impuretés provenant du catalyseur de croissance, c'est-à-dire l'alumine (le support) et le fer (la phase active). Les procédés de purification les plus couramment utilisés sont ceux par oxydation, par traitement d'acide, recuit, ultrasons, micro filtration, séparation ferromagnétique, découpage, fonctionnalisation ou par des techniques de chromatographie. Dans la réalité les deux familles de technique de purification sont utilisées, on optimise ainsi le résultat final. C'est pourquoi le degré de pureté des SWNTs dépend souvent du type de technique et des étapes utilisées.

III.2.1.b. Oxydation

Le traitement par oxydation est utilisé pour enlever les impuretés de carbone ou pour le nettoyage de la surface des nanotubes conducteur [46], [47], [48], [49], [50]. Le grand inconvénient est que par cette technique il arrive aussi que l'on oxyde les SWNTs. Cette technique est encore utilisée aujourd'hui, car les dommages occasionnés au SWNT sont souvent mineurs par rapport à ceux occasionnés aux autres espèces, car la plupart de ces impuretés contiennent des lacunes et des chaînes ouvertes dans leur structure. De plus, la plupart des impuretés attachées au SWNT proviennent souvent du catalyseur lui-même, qui à leur tour, si on ne les enlève pas, oxyderont le nanotube de carbone. Pour avoir de bonnes performances, les paramètres déterminants sont le temps, les agents utilisés et la température. Par exemple, cela se passe en milieu saturé d'air ou d'oxygène pur à 600 °C où, non seulement les éléments de la catalyse sont oxydés mais les SWNTs aussi [51]. En revanche, pour optimiser le traitement, deux paramètres semblent prépondérants:

- un milieu sec
- un milieu riche en agents oxydant (soluble) tel que H_2O_2 et H_2SO_4 [50].

III.2.1.c. Traitement à l'acide

Les acides auront pour effet d'enlever les éléments métalliques du catalyseur [52], [53] du produit final. Pour cela, la surface des SWNTs doit être exposée à des acides ou des solvants. En principe, cette méthode n'altère par la nature électrique ni la géométrie des SWNTs. L'utilisation de l'acide nitrique (HNO_3) dégrade les éléments métalliques du catalyseur. Ce traitement n'a aucun effet sur les SWNTs ainsi que sur aucune autre structure de carbone. Cependant traiter avec l'acide chloridrique (HCl) affecte quelque peu la structure des SWNTs.

III.2.1.d. Recuit à haute température

Grâce aux hautes températures de ce procédé (873 – 1873 K), les nanotubes comportant des lacunes vont se consumer du fait de leur instabilité [54]. Ensuite du fait que l'on apporte de l'énergie au système à ces températures élevées, de nouvelles espèces de graphite vont être générées ainsi que des fullerènes. Avec l'utilisation de hautes températures (1873 K), les

opérations de purification se font souvent à très basse pression. A l'issue du procédé, les métaux sont mélangés et regroupés rendant leur capture plus facile. Il faut noter que la méthode de purification par recuit est rarement utilisée seule, elle vient compléter d'autres techniques de purification.

III.2.1.e. Utilisation des ultrasons et de la micro-filtration

Dans cette technique, les particules sont séparées par le mouvement des molécules d'un liquide soumis aux ultrasons (vibration). En fonction de leurs masses, les différents agrégats de nanotubes seront entraînés en vibration puis dispersés grâce au mouvement transmis. L'influence du solvant sur les particules dépend beaucoup du surfactant utilisé. Le solvant influe donc sur la stabilité de la dispersion du système des nanotubes. Les solutions de SWNT peuvent aussi être stables dans des alcools [55], [56]. Lorsque le solvant est un acide, la pureté dépend du temps passé dans le bain d'ultrasons. Même si la solution est exposée aux ultrasons durant une courte période, seules les particules métalliques seront séparées chimiquement. La microfiltration peut être utilisée efficacement pour séparer les SWNTs, mais ce sujet sera traité avec plus de précision dans le deuxième chapitre.

III.2.1.f. Magnétisme

La purification par un champ magnétique a pour but d'extraire du squelette des SWNTs les particules ferromagnétiques comme le ZrO_2 et le $CaCO_3$ issues du catalyseur. La suspension de SWNT est mélangée à des nanoparticules inorganiques. Lors du processus (application du champ magnétique) des impuretés sont piégées et entraînées à cause du moment magnétique permanent qu'elles portent [57]. Si l'on répète plusieurs fois cette méthode, il est possible d'obtenir un haut niveau de pureté des SWNTs. La technique ne nécessite pas une installation conséquente. Le montage de la *Figure 12* présente ce procédé. La sonde à ultrason entraîne en mouvement la solution de SWNT, deux barreaux métalliques placés sur la paroi du contenant servent à appliquer le champ magnétique.

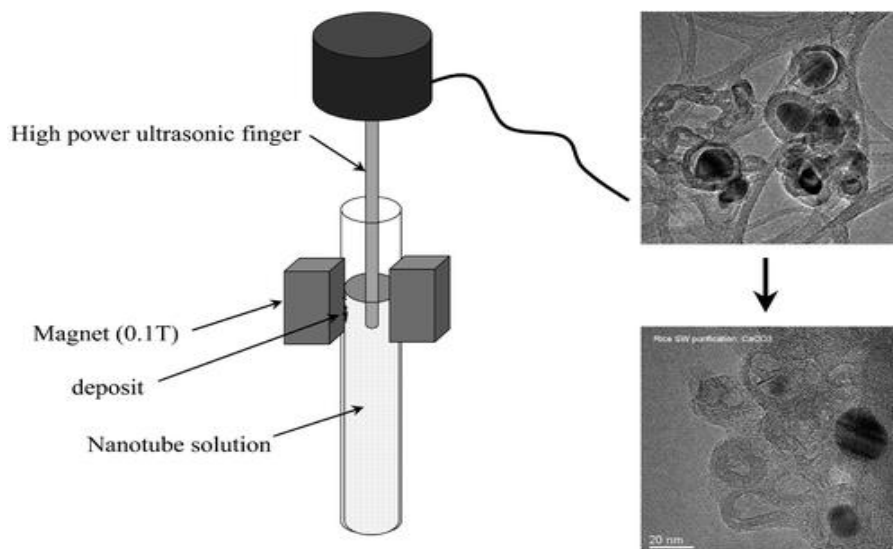


Figure 12: Purification à l'aide d'un champ magnétique et d'ultrasons [57]

III.3. Electrodes homogène et hétérogène à base de SWNT

Si l'on cherche à définir ce qu'est un nanotube de carbone, les réponses peuvent être multiples. Par exemple il n'est pas faux de dire qu'ils sont une forme allotropique du carbone appartenant à la famille des fullerènes, ce qui en fait une molécule dérivée du C_{60} . Pourtant leurs propriétés exceptionnelles en font des matériaux à part. Capable d'être un matériau tantôt métallique tantôt semi-conducteur, à l'ère de l'électronique souple, nous commençons seulement à entrevoir toute l'étendue du potentiel de ce matériau. Même si cela fait bientôt 20 ans que l'on sait synthétiser des SWNTs, les connaissances et les études pour leur intégration dans des dispositifs à l'échelle industrielle en sont à leurs balbutiements. La compréhension et la mise en évidence des mécanismes ayant cours dans les électrodes de SWNT en couche [58] sont un domaine assez récent et complexe, dans la mesure où il est difficile de classer ce matériau dans une catégorie bien définie. Il est donc nécessaire d'approfondir cette étude plus particulièrement en ce qui concerne les électrodes en couche mince. En fonction des différentes sortes d'électrodes, nous nous intéressons aux caractéristiques optoélectroniques et aux techniques de dépôt physicochimique. Pour cela, on réalise plusieurs types d'électrodes. Une électrode constituée uniquement de nanotube de carbone, une autre réalisée à partir d'un nano-composite Polymère/SWNT. Les paramètres optiques ou physico-chimiques sont modifiés en fonction des techniques de dépôt, des concentrations de SWNT et des conditions de dépôt. L'électrode à base de SWNT doit être étudiée en fonction de la structure et des

techniques de dépôt [59], car il n'existe pas beaucoup de modèles expérimentaux nous renseignant sur ce type d'électrode.

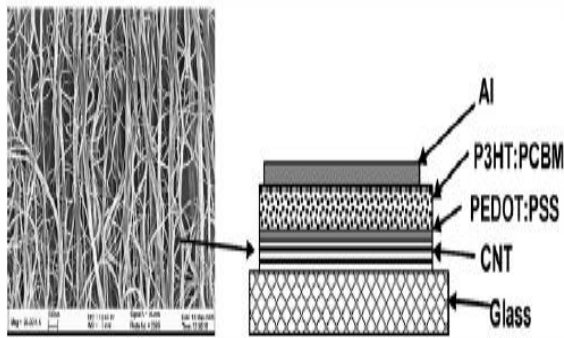


Figure 13: Structure OPV utilisant une électrode en nanotube de carbone [60] MWNT/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al

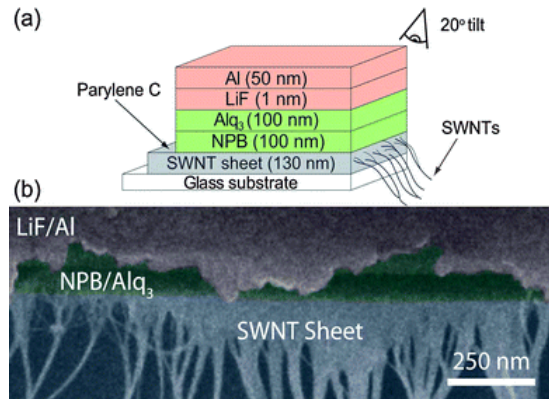


Figure 14: Structure OLED utilisant une électrode en nanotube de carbone [61] SWNT/NPB/ALq3/LiF/Al

Dans les figures ci-dessus, on a deux types de composants, une cellule photovoltaïque et une diode électroluminescente organique. Tout deux utilisent une électrode à base de nanotubes de carbone. Nous expliquons le principe de fonctionnement de ces composants dans l'annexe du manuscrit. Sur la *Figure 13*, la couche de poly (3,4-ethylenedioxythiophène): poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS) sert à améliorer le transport de charge à l'interface. De l'autre côté, nous avons une OLED dans laquelle il n'y a pas d'utilisation de couche tampon. Cela démontre la nécessité de comprendre le comportement du transport aux interfaces et dans le volume. En effet le phénomène de barrière Schottky (champ) est un modèle de conduction des charges qui est privilégié aux interfaces d'une jonction P-N. Pourtant dans le cas d'un mauvais contact (résistif), cela peut se traduire par une baisse des performances de la cellule ou de la diode.

III.4. Conduction et percolation dans le réseau de SWNT

Si on imagine une électrode essentiellement constituée de nanotubes de carbone, on pourrait assimiler alors la conductance de cette électrode à celle d'un réseau de fils électriques. L'élément aléatoire est la liaison entre sites voisins du réseau, c'est pourquoi on parle de percolation de liaisons. En 1973, Scott Kirkpatrick [62] traite dans son article du modèle dit de «percolation de site», dans le cadre d'un réseau de matériau conducteur. La théorie prévoit l'existence d'un seuil de percolation à partir du moment où l'expression de la

conductance du réseau change de manière significative de comportement. Ce seuil de percolation caractérise la frontière entre percolation de liaison et percolation de site.

En fait la notion a été proposée en 1956 par le mathématicien anglais Hammersley [63]. Le concept de percolation permet une description statistique des systèmes constitués d'un grand nombre d'objets qui peuvent être reliés entre eux. Dans un tel système, la communication à grande distance est soit possible soit impossible suivant le nombre d'objets et de liaisons : il existe un seuil de transition précis entre ces deux régimes. On peut ainsi décrire dans des termes identiques la conduction dans certains types d'alliages, la viscosité de matériaux polymérisés, l'entretien d'un réseau téléphonique ou la formation d'un continent par exhaussement d'un archipel. Le phénomène touchant un grand nombre de disciplines scientifiques, Pierre Gilles de Gennes a qualifié la percolation de «concept unificateur». La percolation peut se définir comme l'état physique critique d'un système qui sépare deux états différents du système.

Nous allons maintenant définir plus en détail le phénomène de percolation proprement dit. Prenons le cas qui nous intéresse, des matériaux hétérogènes formés d'une phase métallique et d'une phase isolante. Nous rappelons que dans ce type de système, lorsque le taux de percolation (p) est très inférieur au taux critique de percolation (p_c) appelé aussi seuil de percolation, la matière métallique forme des petits amas très espacés les uns des autres. Lorsque p augmente, la taille moyenne des amas augmente de manière monotone. Lorsque p s'approche du seuil de percolation de concentration p_c par valeurs inférieures, les plus grands amas commencent à fusionner pour former des amas gigantesques. Nous observons alors un grand saut dans les performances électrique du matériau utilisé. Sur la *Figure 15*, c'est la percolation du mélange polyethylene/SWNT qui est étudiée. Le dépôt de la solution se fait par la méthode de filtration. Nous observons assez nettement une phase de transition, correspondant au seuil de percolation. La conductivité croit brusquement lorsque nous approchons de 4% de concentration de SWNT.

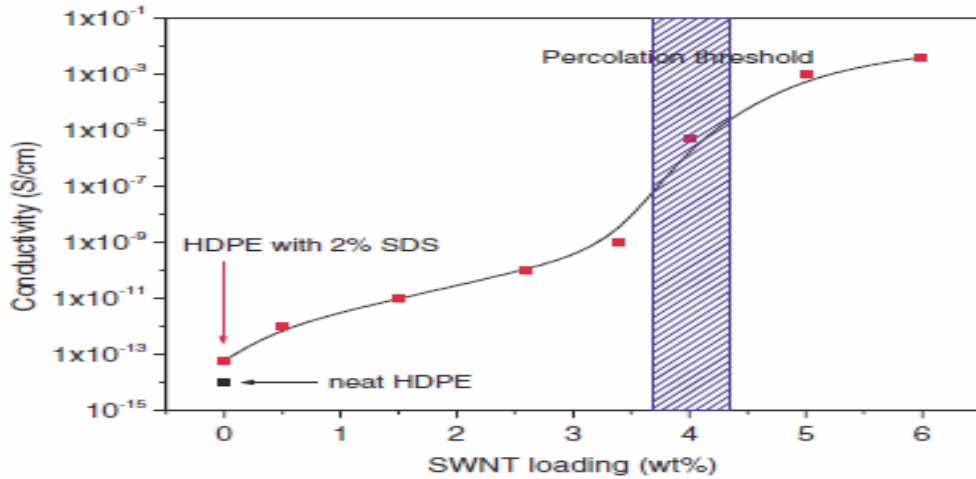


Figure 15: Zone du seuil de percolation pour le mélange polyéthylène (HDPE)/SWNT [64]

Si, enfin, la concentration p devient supérieure à p_c , un amas infini se forme, il devient l'unique grand amas. On constate que la probabilité P_∞ pour un site d'appartenir à l'amas infini est identiquement nulle pour $p < p_c$ et devient finie pour $p > p_c$. On parle alors d'existence d'une singularité mathématique au point p_c . On dit aussi que la probabilité P_∞ diverge. En fait, cela signifie que la valeur augmente très rapidement. Lorsque la concentration p croît au-delà de la valeur p_c , les amas isolés deviennent de plus en plus rares et la probabilité P_∞ augmente de manière exponentielle. Une loi mathématique en puissance peut convenir pour ce type de comportement.

$$P_\infty \sim (p - p_c)^\beta \quad (1)$$

L'exposant β est une grandeur critique. La valeur β est liée à la dimension des SWNTs ($0,3 \leq \beta \leq 0,4$ pour des réseaux à 3 dimensions). La loi d'échelle (1) n'est valable que pour des valeurs supérieures au seuil de percolation, c'est-à-dire lorsqu'il y a formation d'amas de SWNT.

III.5. Propriétés électroniques des SWNTs

Dans les paragraphes qui suivent, nous traitons des propriétés électroniques des SWNTs ainsi que quelques modèles utilisés pour l'étude de la conductivité au sein du réseau interpénétré de SWNT.

III.5.1. Conductivité, modèle du métal granulaire (Sheng)

Il existe plusieurs modèles pour étudier la conduction dans les métaux granulaires. Un modèle semble particulièrement bien convenir pour décrire la conductivité dans le réseau interpénétré de SWNT. Il s'agit du modèle de Ping Sheng *et al.* [65]. Dans ce modèle il est proposé que, lorsque les grains métalliques (amas de matériau conducteur) grossissent, à mesure qu'ils se rapprochent les uns des autres, le mécanisme de conduction des charges libres se fait par effet tunnel. Dans ce modèle, les «barrières-tunnel» subissent des fluctuations thermiques qui jouent un rôle déterminant pour les évolutions de la conductivité avec la température. Le transfert est alors limité par l'énergie de la charge E_{ch} associée au saut d'un électron entre deux sites. A chaque saut, l'électron laisse derrière lui un trou tandis qu'il va apporter une charge négative au grain suivant. Ce modèle a été construit pour mieux interpréter le système composite carbone-polymère, les semi-conducteurs désordonnés et les polymères électro-actifs dopés. Sheng propose une loi, mettant en jeu la conductivité en fonction de la température.

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left[- \left(\frac{T_0}{T} \right)^{1/2} \right] \quad (3)$$

Avec T_0 qui dépend d' E_{ch} , de la distance entre grains métalliques et de la barrière (champ) entre grains.

III.5.2. Conductivité, modèle de Kaiser

D'une manière générale, ces matériaux, représentatifs d'une large classe de solides inhomogènes possèdent des conductivités importantes, comme celles observées dans les métaux, ainsi qu'un coefficient de Seebeck métallique, petit et positif. Pourtant, la conductivité augmente avec la température, ce qui est un comportement foncièrement non métallique. Ce résultat a été observé pour des couches de quelques dizaines de microns de SWNT par Kaiser *et al.* [66].

Pour rendre compte du comportement électrique des polymères pi-conjugués dopés à différents niveaux, Kaiser [67], [68] a suggéré un schéma électrique constitué de deux conductances σ_1 et σ_2 en série. La conductivité totale est alors:

$$\sigma^{-1} = f_1 \sigma_1^{-1} + f_2 \sigma_2^{-1} \quad (4)$$

Où f_1 et f_2 sont des facteurs de forme associés aux paramètres du système. Dans l'expression totale de la conductivité, σ_1 est une contribution de type métallique et σ_2 correspond à un mécanisme thermiquement assisté qui justifie le comportement de σ avec la température : σ_2 est de la forme:

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left[\left(\frac{T_0}{T+T_2} \right)^{\gamma} \right] \quad (5)$$

Où σ_0 , T_0 et T_2 sont des paramètres constants. On parle de mécanisme thermiquement assisté, pour lequel la valeur de la conductivité augmente avec la température (*Figure 16*). Pour des concentrations de p, de la phase conductrice, supérieures au seuil de percolation il était supposé jusqu'alors, que le comportement était strictement métallique et s'effectuait dans l'amas infini. En réalité, selon le modèle de Kaiser, tant que p est différent de 1, les barrières isolantes peuvent continuer à jouer un rôle notamment par des effets tunnels assistés (fluctuations de Sheng).

L'évolution de la conductivité, avec la température, peut ne pas être typiquement métallique (ou σ diminue quand T augmente) même au-delà du seuil de percolation.

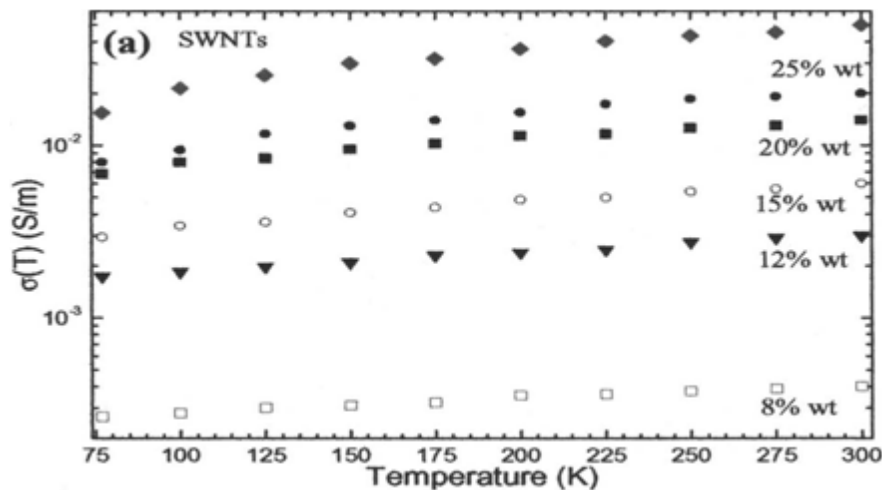


Figure 16: Dépendance de la conduction de l'électrode de nanotube de carbone en fonction de la température [69]

La nature et les propriétés électroniques des SWNTs varient en fonction de leur hélicité ou de leur diamètre [70]. Ce comportement a été prédit et vérifié expérimentalement par Odom [71]. Grâce au microscope à effet tunnel, il est possible de déterminer le diamètre et la chiralité du nanotube. D'autre part, c'est en faisant la mesure du courant tunnel en fonction de la tension de polarisation appliquée, qu'il est possible de remonter à la structure de bandes des nanotubes de carbone. Nous pouvons alors déterminer si le nanotube est métallique ou non. Il a été vérifié notamment que la largeur de la bande interdite des SWNTs était inversement proportionnelle au diamètre du nanotube, ce résultat étant valable pour les SWNTs métalliques et semi-conducteurs. La conduction ne se produit que pour des états d'énergie discrets. Toutefois d'autres techniques permettent également de remonter à ces structures ainsi qu'au diamètre des nanotubes, notamment en utilisant la spectroscopie Raman [72].

De plus, des mesures de transport électriques sur des SWNTs métalliques ont montré que le transport pouvait être balistique sur de très grandes distances [73], [74] (plusieurs μm), c'est-à-dire que le libre parcours moyen des électrons est supérieur à la longueur du nanotube SWNT. La présence de défauts ou de désordre a très peu d'influence sur la conduction [75]. Malgré tout le transport dans les nanotubes de carbone semble très complexe.

III.5.3. Singularité de Van Hove

Avant de parler de la notion de singularité de Van Hove dans les densités d'états, il faut rappeler une définition de la zone de Brillouin dans le cadre des nanotubes de carbone. Cette zone de Brillouin est définie à partir de la structure de bandes du graphène à partir du modèle des liaisons fortes. Cela vient du fait que l'on considère le nanotube comme un feuillet de graphène bidimensionnel, mais en rajoutant des conditions périodiques selon \vec{c}_h qui vont introduire une quantification selon cet axe. Il est intéressant de comparer la dépendance en énergie des densités d'états pour des tubes métalliques et semi-conducteurs et, plus particulièrement près du niveau de Fermi E_F placé à $E = 0$. La *Figure 17* représente les densités d'états pour un tube métallique (9,0) et un tube semi-conducteur (10,0). Dans le cas du (10,0) il existe un gap autour du niveau de Fermi, où la densité d'états est nulle. Par contre, en ce qui concerne le (9,0), il existe une densité faible, mais non nulle, d'états autour du niveau de Fermi. Dans les deux cas, nous observons des pics répartis symétriquement par

rapport à $E = 0$. Ces différents pics sont appelés singularités de Van Hove et leur position dépend principalement du diamètre [76], [77] (Figure 17).

Cependant, ces données concernent des tubes infinis, idéaux et isolés et doivent par conséquent être relativisées. Ainsi certains paramètres géométriques, comme l'organisation des nanotubes en fagots, sont susceptibles de modifier la structure électronique. Il a été montré notamment que l'énergie des singularités de Van Hove dépend non seulement du diamètre mais aussi de la chiralité lorsque les nanotubes sont organisés en fagots [78], [79], [80], [81].

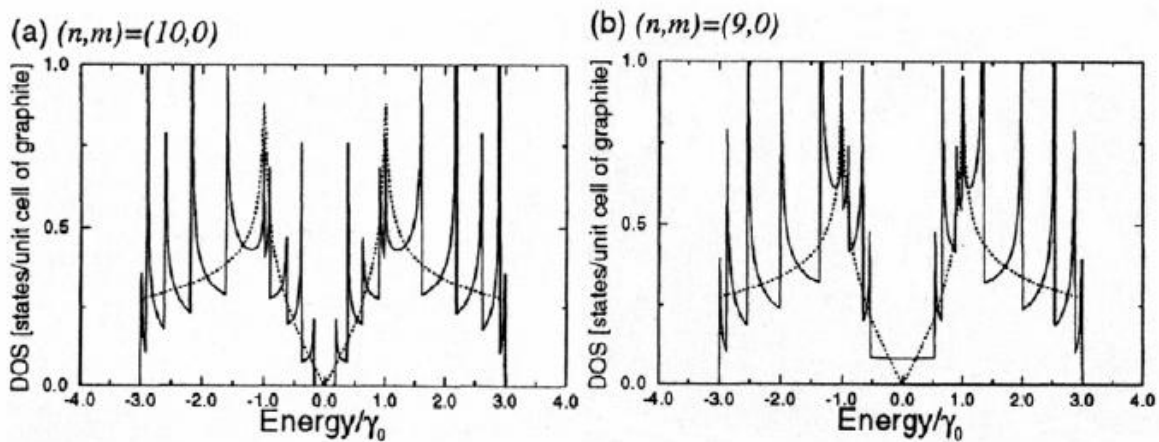


Figure 17: Singularité de van Hove de tubes infinis, idéaux et isolés et qui doivent par conséquent être relativisées [76], Densités d'états de deux SWNT zigzag : (b) le nanotube (9,0), qui a un comportement semi-conducteur et (a) le nanotube (10,0) qui est métallique [82], γ_0 est l'énergie d'interaction entre deux atomes de carbone adjacents. La ligne en pointillés représente la densité d'état d'un feuillet de graphène.

Pour des nanotubes isolés, l'énergie E_{ii} correspondant à la transition entre la singularité i de la bande de valence et la singularité i de la bande de conduction est inversement proportionnelle au diamètre du nanotube et dépend de sa nature (métallique ou semi-conducteur) [81] :

$$E_{ii}^M = \frac{6a_{c-c}\gamma_0}{d} \quad (1)$$

$$E_{ii}^{SC} = \frac{2a_{c-c}\gamma_0}{d} \quad (2)$$

Dans les expressions (a) et (b) où a_{C-C} représente la distance entre deux atomes de carbone adjacents (1,42 Å), γ_0 est l'énergie d'interaction entre deux atomes de carbone adjacents (2,9 eV) et d est le diamètre du SWNT. On peut remarquer que, pour un diamètre donné, l'énergie de transition d'un tube métallique est trois fois plus importante que celle d'un tube semi-conducteur. Pour un SWNT semi-conducteur de diamètre donné, on peut avoir les transitions suivantes $E_{ii}^{SC}, 2E_{ii}^{SC}, 4E_{ii}^{SC}, 5E_{ii}^{SC}, 7E_{ii}^{SC}$ etc, et pour un nanotube métallique $E_{ii}^M, 2E_{ii}^M$, etc.

À partir de la structure électronique et donc de la structure de bandes des SWNTs, on peut connaître la nature des nanotubes mais aussi les énergies du gap. Cependant, l'interaction entre tubes résultant de l'organisation en fagots de nanotubes peut provoquer des modifications de ces structures de bandes, donnant naissance à un pseudo gap ou un dédoublement de la singularité de Van Hove, sauf pour les nanotubes chaise [83]. Ces caractéristiques sont importantes pour l'analyse des films de SWNT en fonction du niveau de leur percolation. Nous pourrions ainsi mieux comprendre le transport électronique dans le réseau de SWNT, en couche simple ou incorporé dans une matrice polymère. Il est aussi fondamental de bien comprendre les mécanismes de transport dans les matrices polymères que nous utiliserons.

III.6. Transport dans les polymères : cas du poly (3,4- ethylene dioxythiophene): poly(styrenesulfonate)

Parmi toutes les approches privilégiées pour réaliser des films transparents et conducteurs, nous avons retenu le dopage de polymère conducteur par des SWNTs. Nous espérons ainsi pouvoir bénéficier des avantages et des propriétés morphologique et électronique de chaque matériau. Par conséquent il était nécessaire de choisir un polymère compatible et possédant les propriétés requises. Compatibilité chimique avec une bonne conductivité électrique.

Au final, le polymère conducteur choisi est le poly (3,4-ethylenedioxythiophene): poly (styrenesulfonate). Ce polymère est souvent utilisé dans les cellules photovoltaïques et les diodes électroluminescentes organiques comme collecteur de trous, couche d'injection de

trous ou couche bloquante d'électrons du fait de son travail de sortie relativement élevé : 5.2eV [84]. Le PEDOT seul peut augmenter la durée de vie. Si il est utilisé avec de l'ITO, c'est un facteur de dégradation bien connu ! Nous le voyons dans le cas d'une électrode polymère sans OTC [85] (OLED, OPV). Un des avantages de son utilisation est que son travail de sortie est relativement stable, cela permet une meilleure reproductibilité des performances. De plus, quand la conductivité du PEDOT:PSS est suffisamment élevée 300 S/cm, il est possible de l'utiliser comme une anode [86], [87].

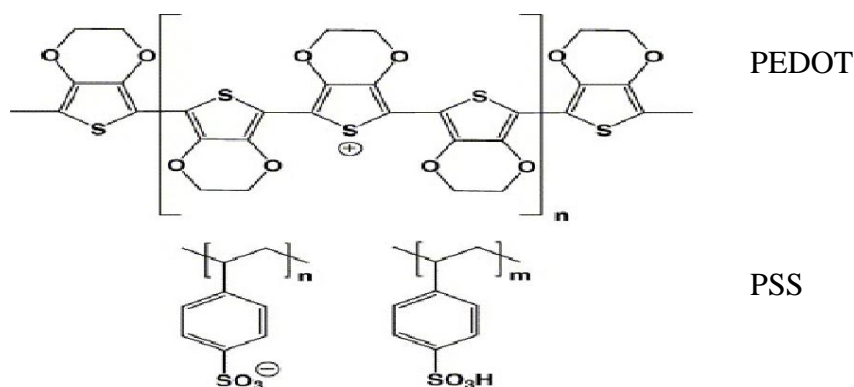


Figure 18: Structure du polymère PEDOT:PSS

Cependant, dans le cas général son emploi en tant qu'électrode est difficile, en raison de la faible mobilité des charges. Si on le compare au cas des matériaux inorganiques, il est alors utilisé en association avec l'ITO comme couche tampon. Pour pouvoir augmenter sa conductivité il a été démontré que l'ajout de glycérol dans le PEDOT:PSS augmentait sa conductivité à 40 S/cm, ce qui a permis d'améliorer les performances des OLEDs à base de polymère [88], [89]. Zhang est arrivé à montrer également une amélioration des performances photovoltaïques avec le même procédé. Il faut bien noter que dans les deux cas précédents, les électrodes étaient constituées uniquement d'une couche de PEDOT:PSS dopée. Par conséquent dans ce cas précis, cette amélioration des performances ne peut qu'être attribuée uniquement à l'augmentation de la conductivité dans le PEDOT:PSS. D'autre part, il est assez bien reconnu que lorsque l'on dépose le PEDOT:PSS par la technique de la tournette, la direction privilégiée des grains de PEDOT est verticale et les amas de PEDOT se retrouvent alors encerclés et recouvert par une fine couche de PSS à la surface du film [90], [91]. Ainsi isolés, ces agrégats de nanoparticules voient leurs conductivités limitées par cette couche bloquante de charges due à l'isolant PSS.

Dans ces polymères conducteurs, on a en général alternativement un bloc beaucoup plus conducteur que l'autre. Le bloc le plus conducteur confère au polymère toutes ces propriétés électriques tandis que le bloc moins conducteur a généralement la fonction de rendre le polymère un peu plus soluble. Malgré tous les avantages apportés par l'utilisation de ce polymère (couche d'injection de charge, faible rugosité à l'interface, transparence élevée...), dans le PEDOT:PSS, le groupement acide du poly (styrenesulfonate) (PSS) est fortement soupçonné de contribuer à la dégradation prématurée des OPVs à cause de son interaction oxydante sur l'ITO durant l'élaboration des composants [92].

Pour mieux comprendre le mécanisme de transport dans les polymères conducteurs, voici quelques petits rappels. C'est en 1977 qu'Alan Mac Diarmid, Alan Heeger et Hideki Shirakawa, montrent la possibilité de synthétiser un véritable polymère conducteur électrique, le polyacétylène dopé [93]. Le problème fondamental lorsque l'on essaye d'utiliser des polymères conducteurs, c'est qu'ils sont par nature non solubles et non facilement articulables. L'explication est la suivante. A température ambiante, le mécanisme est du type semi-conducteur classique dans les pieds de bande avec apparition d'une bande interdite. Cette propriété résulte de la mésomérie des structures conjuguées (alternance d'une simple et d'une double liaison C-C) qui délocalise des électrons le long du squelette. L'exemple type est le poly (para-phénylène-vinylène) PPV (*Figure 19*). Les polymères conducteurs possèdent donc selon la démarche pédagogique de Mac Diarmid et de N.Mott un squelette constitué d'une alternance de liaison double (π) et simple (σ).

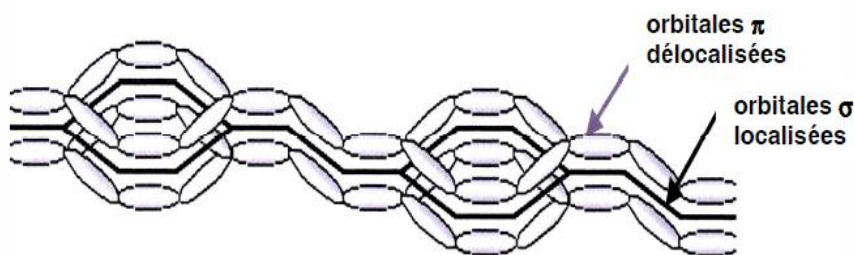


Figure 19: Orbitales π délocalisées et orbitales σ localisées dans le squelette de PPV entraînant une structure planaire du polymère

Nous pouvons alors aisément comprendre qu'une des propriétés intrinsèques d'un polymère bon conducteur réside sur la solidité de ce squelette alterné. De ce fait, en termes de structure moléculaire, cela conduit à des composés qui vont facilement s'agréger. Ces

polymères sont donc par nature non solubles et très difficiles à manipuler. Concernant le PEDOT, il doit posséder au minimum 6 unités d'oligomères [94] EDOT pour permettre théoriquement une conduction bi-polaron, c'est-à-dire le bon déplacement d'une charge sous l'effet d'un champ polarisé. Plus cette chaîne d'oligomère sera longue, plus la conductivité intrinsèque dans le matériau augmente jusqu'à atteindre un maximum. Cependant plus la longueur des oligomères du polymère est petite et plus le matériau sera stable et soluble lors de la dispersion. Mais dans le même temps, en diminuant la longueur, on diminue aussi la conductivité intrinsèque du matériau. De ce fait, il existe donc un compromis à avoir entre la conductivité et la solubilité du matériau.

Des études intéressantes existent déjà sur des films nanocomposites à partir de SWNT-PEDOT, utilisés comme détecteur [95] ou comme film transparent et très conducteur [96]. Dans son étude, l'équipe d'Hyeong observe l'évolution de la conductivité du mélange SWNT-PEDOT pour différentes concentrations de nanotubes de carbone. Cette observation se fait indirectement par l'observation de la dispersion des SWNTs dans la matrice et l'évolution de la résistivité et de la transmission du film. Comme dans le cas du modèle (Sheng) de conduction dans les métaux granulaires, le transport des charges se fait par transmission d'énergie de proche en proche par le biais des liaisons. La conduction est dépendante alors du taux de percolation atteint. Nous étudions plus en détail différents aspects et caractéristiques de ces films nanocomposites dans le chapitre III.

IV. TECHNOLOGIES ET ELECTRODES DE NANOTUBES DE CARBONE

IV.1. Technologies

Nous convenons que l'usage technologique de tous ces matériaux nécessite l'utilisation de techniques appropriées pour réaliser leur dépôt. Dans l'optique de réaliser une cellule photovoltaïque novatrice, on utilise des nanotubes de carbone comme électrodes pour remplacer l'ITO ou d'autres oxydes standards. Il existe de nombreuses techniques pour effectuer le dépôt de NTC sur des substrats variés (verre, quartz, PET). Nous allons faire une

présentation non exhaustive des différentes techniques les plus couramment employées pour la réalisation de films de NTC.

IV.1.1. Méthode de Langmuir-Blodgett (LB)

Dans la technique de Langmuir-Blodgett, des composés hydrophobes et hydrophiles sont utilisés. Le groupe hydrophobe (solution de NTC et d'un composé aqueux) permet à une couche mince d'un matériau de s'étendre sur la surface libre d'un liquide dit « subphase » qui est typiquement de l'eau. Une des particularités pour les couches de NTC est que, pour optimiser leur caractère hydrophobe, ils sont solubilisés avec un solvant de type SDS qui est aqueux [97]. Puis par approche contrôlée, le substrat est mis en contact avec la monocouche de NTC formée en surface de la subphase. Par capillarité et grâce à leur importante énergie de surface, les SWNTs vont se déposer et adhérer à la surface du substrat.

IV.1.2. Dépôt à la tournette

Le dépôt à la tournette est un procédé souvent utilisé dans l'industrie et les laboratoires ; la technique sert pour l'application de couches minces uniformes sur substrats plats. Une solution est déposée sur un substrat entraîné en rotation, le fluide est alors étalé par force centrifuge. Il est par exemple possible de réaliser une solution de 20 ml contenant 4 mg de NTC pour un volume de 1wt% de SDS. La solution est ensuite laissée dans un bain à ultrasons durant 2h [98]. D'autres solvants que le SDS sont utilisables tels que le chloroforme [99], le toluène ou le 1,2-dichloroéthane [100]. La solution est déposée sur le substrat à l'aide d'une micropipette puis le tout est entraîné en rotation. En jouant sur les paramètres de l'accélération, de la vitesse de rotation et du temps de rotation, on peut conditionner le dépôt du film formé, c'est à dire optimiser la qualité (rugosité, homogénéité) du film formé.

IV.1.3. Dépôt par pulvérisation

Cette méthode consiste à pulvériser avec un pistolet d'aérographe sur le substrat la solution préparée. On va ensuite sécher le tout pour enlever le solvant [100] uniformément. L'épaisseur peut faire jusqu'à quelques dizaines de nanomètre seulement. On prépare une solution contenant des SWNTs similaire à celle réalisée pour le dépôt à la tournette. Puis la solution est tout de suite pulvérisée avec un pistolet d'aérographe sur le substrat. Une fois qu'il

a séché (à l'air), l'échantillon est immergé et agité dans de l'eau pure afin d'enlever le solvant [101].

IV.1.4. Dépôt par filtration

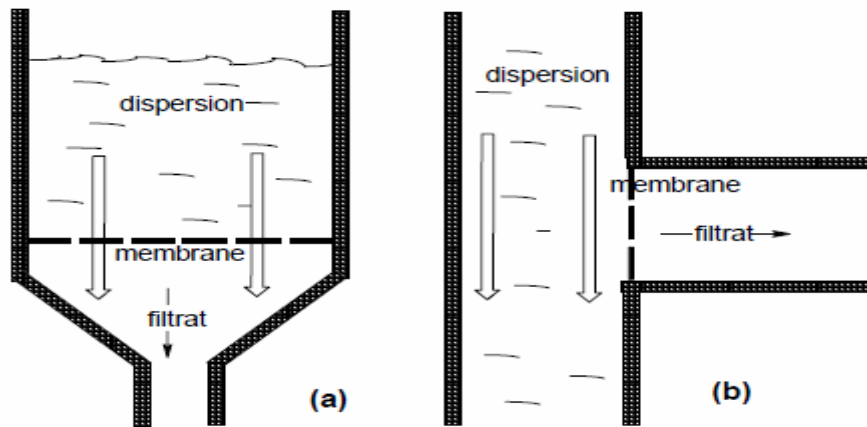


Figure 20: Schématisation de deux types de filtration : (a) directe (b) tangentielle

Elle consiste en une filtration à travers une membrane poreuse (généralement d'alumine) des NTCs préalablement dispersés dans une solution d'acide(s) ou d'alcool (typiquement CHCl_3 , H_2SO_4 , HNO_3 , SDS, Toluène) à l'aide d'une pompe à vide. Une fois le seuil de percolation dépassé la résistance carré R_{\square} diminue très vite. Par cette technique, il a été possible d'abaisser la R_{\square} de $2000\Omega/\square$ à $184\Omega/\square$ (E. Kymakis [102], voir même $30\Omega/\square$ pour les équipes de Wu [103] et Bhavin [104], ce qui est comparable à celle connue de l'ITO ($25\Omega/\square$) [105].

IV.1.5. Dépôt par impression

Après une première étape de dépôt des NTCs par une des techniques déjà vues (méthode par filtration par exemple), le film de NTC est ensuite « imprimé » via un tampon sur lequel est déposé un polymère pouvant avoir une forte affinité avec les NTCs [106] : typiquement c'est le *Polydimethylsiloxane* (PDMS) qui est utilisé.

Tout d'abord, il faut un film de NTC obtenu par exemple par la méthode de filtration. Ensuite, on met en contact par pression progressive le film de NTC formé sur la membrane (ex: d'alumine) et la couche de PDMS présente sur la surface du tampon (Figure 21 a et b). La liaison entre les atomes de NTC et ceux de PDMS est obtenue grâce au caractère polaire du film de NTC déposé et au caractère hydrophile du PDMS (Donzel *et al.* [107]). D'autre part, il est connu que l'énergie de surface du PDMS est faible (19.8mJ/m^2) facilitant ainsi le

transfert des NTCs [106] vers le substrat. En retirant le tampon, les NTCs mis en contact restent accrochés à la surface du PDMS (*Figure 21 c*).

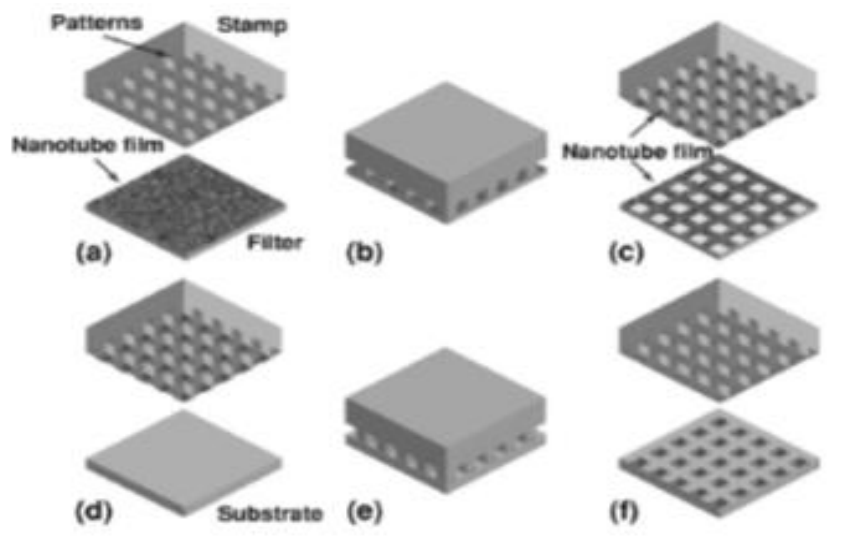


Figure 21: Schéma du mode opératoire [108]

Cette possibilité de pouvoir s'accrocher sur une surface de faible énergie libre de surface permet aux NTCs de pouvoir être appliqués sur des surfaces ayant des énergies de surfaces supérieures, tels que le verre (44.8mJ/m^2) ou le PET (44.6mJ/m^2) [109]. Une fois le contact réalisé, le « tampon » de PDMS est retiré du filtre. Les NTCs sont transférées sur le « tampon » de PDMS sans dommage. Après avoir chauffé durant 10 minutes (d) le substrat de verre à 80°C , à nouveau par pression progressive, on vient appliquer le tampon contenant les NTCs sur la surface du substrat(e)(f).

IV.1.6. Dépôt par trempage

Il s'agit d'une méthode similaire à celle de Langmuir-Blodgett mais, ici, le dépôt se fait nécessairement par un trempage du substrat [109] à la verticale dans la solution contenant le matériau à déposer sur le substrat.

Dans l'optique de réaliser des électrodes à base de nanotube de carbone, deux approches sont privilégiées.

- *Électrodes tout carbone de nanotubes*
- *Électrodes composite à base de SWNT et d'une matrice polymère*

Il est possible d'utiliser différents substrats comme le verre, le quartz, le polyéthylènetéréphtalate (PET), le polyméthylméthacrylate (PMMA) ou le polyphtalate carbonate (PPC). Dans la première partie de notre étude (voir chapitre 2), la technique utilisée est la filtration sous vide, qui a été développée par Wu [103]. Puis dans la seconde partie (voir chapitre III), nous avons réalisé des électrodes nano-composites à base de polymères conducteurs et de SWNT en utilisant la technique du «dépôt à la tournette».

IV.2. Électrode de SWNT, cas idéal

Plusieurs groupes ont déjà étudié la possibilité de remplacer les traditionnelles couches minces de TCO par les SWNTs. Outre le fait que les SWNTs soient plus appropriés pour faire des dépôts sur substrats souples, il est également possible de réaliser ces dépôts à basses températures, par des techniques de dépôt peu coûteuses (filtration, impression ou par voie chimique). L'un des principaux avantages de ces films de SWNT par rapport aux TCO tel que l'ITO, le ZnO ou le SnO₂, est qu'il n'est pas nécessaire de modifier les SWNTs lors du processus de dépôt, car ils sont naturellement déjà de très bons conducteurs de trous. Cette propriété est particulièrement avantageuse dans des dispositifs organiques PV, ceci en raison du niveau des bandes d'énergies bien alignées. Fort de cette caractéristique les SWNTs sont utilisés par exemple en tant que dopant pour améliorer l'injection des trous [110]. Toutefois la conductivité s'avère souvent être affectée par plusieurs facteurs;

- La densité du réseau qui est causée par l'interaction entre les tubes agrégés**.
- La longueur des paquets qui sont formés.
- Le dopage qui est dû aux impuretés.

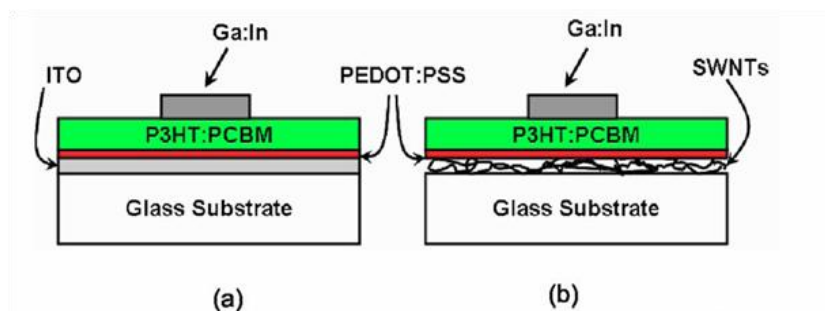


Figure 22: Schéma de deux cellules photovoltaïques, utilisant les SWNTs ou l'ITO comme anode [105]

On a observé que la conduction dans des réseaux de SWNT pouvait être dominée par le caractère métallique ou semi-conducteur des nanotubes en fonction de la densité du réseau. Les SWNT métalliques fonctionnent alors comme un réseau interconnecté. Le phénomène de barrière Schottky aux interconnexions semble commander la résistivité. Ce transport s'effectue donc à travers les réseaux dont l'épaisseur peut atteindre 35nm d'épaisseur avec une résistance carré de $50 \Omega/\square$ [111]. La nature électronique du transport dans les différents SWNTs dépend donc du type de nanotubes présents majoritairement dans le film. Les SWNTs produits par la méthode d'arc électrique sont connus pour avoir un plus grand diamètre que ceux produit par la méthode HiPCo [112]. Ainsi les couches minces de SWNT sont de vrais candidats au remplacement de l'ITO en tant qu'électrode collectrice de trou. Wu *et al.* [103] ont rapporté qu'un film continu de SWNT de grande pureté (>90% de SWNT), pourrait constituer une nouvelle classe de matériaux conducteurs transparents avec une résistance carrée pour le transport de charges comparable à celle de l'ITO. En témoigne les résultats obtenus par Du Pasquier avec le même type d'électrode [105]. Les résultats de la *Figure 23* et du *Tableau 6* obtenus pour une cellule photovoltaïque utilisant la couche active poly (hexyl) thiophène-[6-6]phenyl-C61-butyric acid methyl ester (P3HT-PCBM) montrent des caractéristiques qui sont comparables entre les électrodes d'ITO et ceux à base de SWNT.

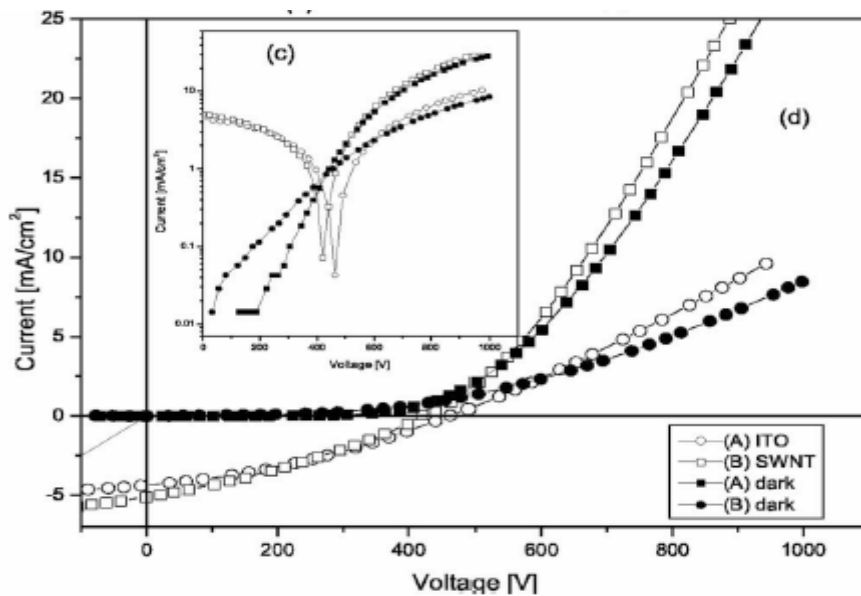


Figure 23: Caractéristiques photovoltaïques des deux électrodes SWNT et ITO [105]

Tableau 6: Performances des cellules photovoltaïques utilisant les électrodes SWNT et ITO [105]

Values@100 mW/cm ²	ITO-glass drop cast reference	Best SWNT-glass drop cast
% efficiency	0.69	0.99
FF	0.32	0.3
I_{sc} (mA/cm ²)	5	6.65
V_{oc} (mV)	426	500

Les couches minces de SWNT peuvent être employées comme électrode pour les cellules solaires organiques et pourraient même contribuer à l'amélioration du rendement, du fait de leur réseau tridimensionnel présentant une structure photo-active. On a rapporté que la fonction de travail du SWNT se situait entre 4.5 et 5 eV, ce qui est dans la même gamme que celle de l'ITO, et donc appropriée pour la collection de trous [105].

L'équipe de Jung de Andrade *et al* du Max-Planck Institute a travaillé sur la comparaison de plusieurs techniques de dépôt [59] : dip-coating, filtration, spray-coating et une technique beaucoup plus récente : le dépôt par électrophorèse. Ils ont utilisé des nanotubes (SWNT) synthétisé par la technique HiPCo et dispersés dans une solution aqueuse à 1% de SDS. Ils montrent que les techniques dip-coating et d'électrophorèse permettaient d'obtenir des films avec la rugosité la plus faible comparé aux autres techniques de dépôt.

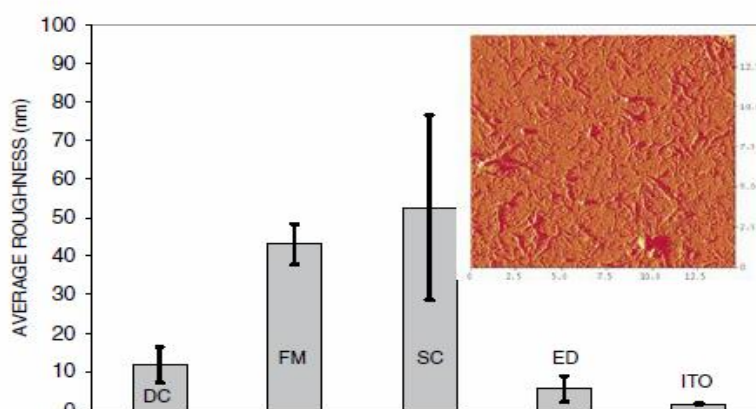


Figure 24: Diamètre moyen des SWNTs en surface en fonction de la technique de dépôt utilisé [59]

Dans les cellules photovoltaïques, la rugosité aux interfaces est d'une grande importance. Les couches étant très minces, on redoute que les agrégats de NTC viennent

provoquer des courts-circuits. La rugosité permet d'avoir une idée sur l'homogénéité du réseau formé. Dans cet article [55], l'importance et l'influence des résidus du surfactant utilisés sont clairement établis. Nous voyons bien qu'en fonction des méthodes utilisées la quantité de résidus diminue, améliorant ou non les performances opto-électriques. Comme la *Figure 25* le montre, on a un comportement quasi linéaire, avec une augmentation de R_{\square} pour la plupart des techniques quand la transmission augmente. Pourtant les films réalisés par la méthode de dip-coating présente un très bon compromis entre la transparence et la résistance carrée du film environ $186 \Omega/\square$ avec une transmission de 86%.

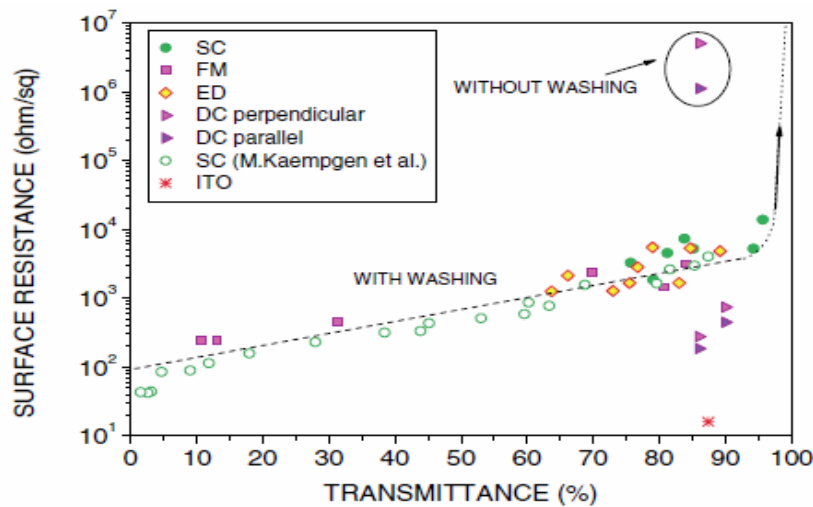


Figure 25: Résistance carrée d'un film SWNT en fonction de la transmission pour plusieurs techniques de dépôt [59]

Il est donc possible de réaliser une électrode à base de SWNT, qui soit bien transparente avec de faible résistance. Plusieurs paramètres doivent être contrôlés et la technique appropriée et adaptée au composant que l'on veut réaliser. Un compromis sur les conditions techniques et les enjeux énergétiques et économiques doivent être étudiés pour rendre réalisable avec de bonnes performances l'électrode à base de nanotubes.

La volonté de réaliser des composants électroniques pouvant être flexible à amener la recherche à trouver de nouveau matériaux. En plus d'être flexible [113], ces matériaux doivent présenter de bonnes propriétés électronique, et optique, et cela se caractérise souvent par la compatibilité, la transparence et la conductivité de ces matériaux [114]. Certaines études proposent l'utilisation de matériau composite. Il s'agit d'exploiter le plus possible les qualités des différents composés pour en faire le matériau idéal. Le groupe de Kymakys [98] a obtenu des résultats encourageant avec le composite PEDOT:PSS-SWNT.

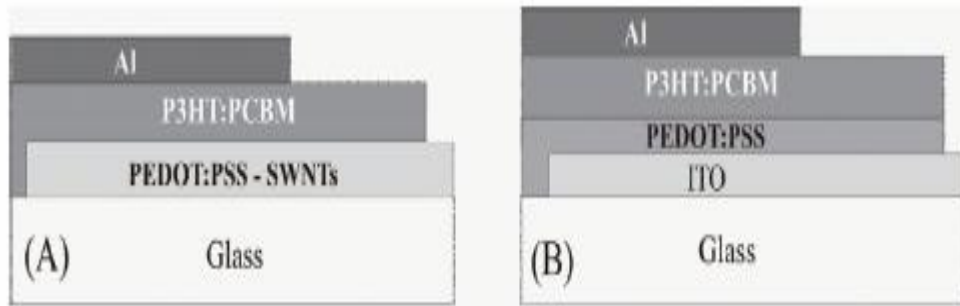


Figure 26: Electrode nano-composite PEDOT:PSS-SWNT et electrode ITO [98]

Ces résultats montrent la possibilité de tirer parti des deux matériaux pour en faire un seul, qui soit efficace. Dans ce type de structure (A) *Figure 26*, de bons rendements ont pu être observés (*Figure 27*), les électrodes PEDOT:PSS-SWNT sont performantes. De plus ces électrodes sont beaucoup mieux adaptées pour une production sur de grande surface par rapport aux électrodes d'ITO.

Device structure	I_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF	η (%)
PEDOT:PSS-SWNTs/P3HT:PCBM/Al	5.6	0.58	0.4	1.3
ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al	6.1	0.6	0.5	1.8
ITO/PEDOT/P3HT:PCBM/Al	1	0.55	0.35	0.2

Figure 27: Paramètres photovoltaïques [98]

Il existe plusieurs moyens pour introduire les SWNTs en tant qu'électrode dans les composants optoélectroniques. Leur principal avantage est la possibilité de pouvoir les utiliser pour réaliser des électrodes sur de grande surface, ces électrodes peuvent être performantes et souples à la fois. Dans le deuxième chapitre nous présenterons l'étude relative aux électrodes constituées uniquement de SWNT. Puis dans la troisième partie sera abordée l'étude concernant les électrodes nanocomposite PEDOT:PSS-SWNT qui présentent un fort potentiel [115]. Enfin la dernière partie de ce document présente la synthèse de quelques résultats obtenus avec des OLEDs et des cellules photovoltaïques.

- ¹ H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl and R.E. Smalley, *C60: Buckminsterfullerene*. Nature, 318, (1985), pp.162-163.
- ² W. E. Billups, M.A. Ciufolini, *Buckminsterfullerenes*, VCH Press (1993)
- ³ S. Iijima, *Helical microtubules of graphitic carbon*, Nature, 354, (1991), pp. 56
- ⁴ S Iijima, T Ichihashi, *Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter*, Nature, 363, (1993), pp. 603
- ⁵ D.S. Bethune, C H Kiang, M S DeVries, G Gorman, R Savoy, J Vazquez et R Beyers, *Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls*, Nature, 363, (1993), pp. 605
- ⁶ A.G. Rinzler, J.H. Hafner, P. Nikolaev, L. Lou, S.G. Kim, D. Tománek, P. Nordlander, D.T. Colbert, R.E. Smalley, *Unraveling Nanotubes: Field Emission from an Atomic Wire*, Science, 269, (1995), pp. 1550
- ⁷ A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y. Hee Lee, S. Gon Kim, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, G. E. Scuseria, D. Tománek, J. E. Fischer, R. E. Smalley, *Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes*, Science, 273, (1996), pp. 483-487
- ⁸ Individual single-wall carbon nanotubes as quantum wires, S. J. Tans, M. H. Devoret, H. Dai, A. Thess, R. E. Smalley, L. J. Geerligs, C. Dekker, *Individual single-wall carbon nanotubes as quantum wires*, Nature, 386, (1997), pp. 474.
- ⁹ A. C. Dillon, K. M. Jones, T. A. Bekkedahl, C. H. Kiang, D. S. Bethune & M. J. Heben, Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes, Nature, 386, (1997), pp. 377-379
- ¹⁰ Z. F. Ren, Z. P. Huang, J. W. Xu, J. H. Wang, P. Bush, M. P. Siegal, P. N. Provencio, *Synthesis of large arrays of well-aligned carbon nanotubes on glass*, Science, 282, (1998), pp. 1105-1107
- ¹¹ B.W. Smith, M. Monthieux, D.E. Luzzi, Encapsulated C60 in carbon nanotubes, Nature, 396, (1998), pp. 323
- ¹² J. Liu, A. G. Rinzler, H. Dai, J. H. Hafner, R. Kelley Bradley, P. J. Boul, A. Lu, T. Iverson, K. Shelimov, C. B. Huffman, F. Rodriguez-Ma Fullerene pipes, J. Liu, A. G. Rinzler, H. Dai, J. H. Hafner, R. Kelley Bradley, P. J. Boul, A. Lu, T. Iverson, K. Shelimov, C. B. Huffman, F. Rodriguez-Macias, Y.-S. Shon, T. Randall Lee, D. T. Colbert, R. E. Smalley, *Fullerene pipes*, Science, 280, (1998), pp. 1253-1256
- ¹³ T. W. Ebbesen and P. M. Ajayan, *Large-scale synthesis of carbon nanotubes*, Nature, 358, (1992), pp. 220-222
- ¹⁴ M. Stevanovic, S. Jovanovic, A. Mihajlov, *Contribution à l'étude de la thermodynamique de vaporisation du carbone*, High Temperatures. High Pressures, 16, (1984), 2, pp. 221-228
- ¹⁵ M. Daenen, R.D. de Fouw, B. Hamers, P.G.A. Janssen, K. Schouteden, M.A.J. Veld, *The Wondrous World of Carbon Nanotubes*, Eindhoven University of Technology, (2003)
- ¹⁶ M. Keidar, I. Levchenko, T. Arbel, M. Alexander, A.M. Waas and K. Ostrikov, Increasing the length of single-wall carbon nanotubes in a magnetically enhanced arc discharge, Appl. Phys. Lett., 92, (2008), 043129

- ¹⁷ T. Guo, P. Nikolaev, A. G. Rinzler, D. Tomanek, D. T. Colbert and R. E. Smalley, *Self-assembly of tubular fullerenes*, Journal of Physical Chemistry, 99, (1995), pp. 10694-10697
- ¹⁸ T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert and R. E. Smalley, *Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization*, Chemical Physics Letters, 243, (1995), pp. 49-54
- ¹⁹ Yakobson and R.E. Smalley, *Nourishing Nanotubes – Reply*, American Scientist, 85, (1997), pp. 324
- ²⁰ D. Laplaze, P. Bernier, G. Flamant, M. Lebrun, A. Brunelle and S. Della-Negra, *Solar energy: application to the production of fullerenes*, Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics, 29, (1996), pp. 4943-4954
- ²¹ D. Laplaze, P. Bernier, W. K. Maser, G. Flamant, T. Guillard and A. Loiseau, *Carbon nanotubes: The solar approach*, Carbon, 36, (1998), pp. 685-688
- ²² C. Journet and P. Bernier, *Production of carbon nanotubes*, Applied Physics A: Materials Science & Processi, 67, (1998), 1, pp. 1-9
- ²³ H. Hiura, T. W. Ebbesen, J. Fujita, K. Tanigaki and T. Takada, *Role of sp^3 defect structures in graphite and carbon nanotubes*, Nature, 367, (1994), pp. 148-151
- ²⁴ J. Liu, A. G. Rinzler, H. Dai, J. H. Hafner, R. K. Bradley, P. J. Boul, A. Lu, T. Iverson, K. Shelimov, C. B. Huffman, F. Rodriguez-Macias, Y.-S. Shon, T. R. Lee, D.T. Colbert and R. E. Smalley, *Fullerene pipes*, Science, 280, (1998), pp. 1253-1256
- ²⁵ E. Dujardin, T. W. Ebbesen, A. Krishnan and M. M. J. Treacy, *Purification of single-shell nanotubes*, Advanced Materials, 10, (1998), pp. 611-613
- ²⁶ K. Tohji, H. Takahashi, Y. Shinoda, N. Shimizu, B. Jeyadevan, I. Matsuoka, Y. Saito, A. Kasuya, S. Ito and Y. Nishina, *Purification procedure for single-walled nanotubes*, The Journal of Physical Chemistry B, 101, (1997), pp. 1974-1978
- ²⁷ P. M. Ajayan, *Nanotubes from carbon*, Chemical Reviews, 99, (1999), pp. 1787-1800
- ²⁸ S. Niyogi, H. Hu, M. A. Hamon, P. Bhowmik, B. Zhao, S. M. Rozenzhak, J. Chen, M. E. Itkis, M. S. Meier and R. C. Haddon, *Chromatographic purification of soluble single-walled carbon nanotubes (s-SWNTs)*, Journal of the American Chemical Society, 123, (2001), pp. 733-734
- ²⁹ M. Endo, K. Takeuchi, K. Takahashi, H.W. Kroto and A. Sarkar M., *Pyrolytic carbon nanotubes from vapor-grown carbon fibers*, Carbon, 33, (1995), pp. 873
- ³⁰ A. Peigney, Ch. Laurent, F. Dobigeon, A. Rousset, *Carbon nanotubes grown in-situ by a novel catalytic method*, J. Mater. Res., 12, (1997), pp. 613-615
- ³¹ M. Cantoro, S. Hofmann, S. Pisana, V. Scardaci, A. Parvez, C. Ducati, A.C. Ferrari, A.M. Blackburn, K.-Y. Wang and J. Robertson, *Catalytic Chemical Vapor Deposition of Single-Wall Carbon Nanotubes at Low Temperatures*, Nano Lett., 6, (2006), (6), pp 1107-1112

- ³² P. Nikolaev, M.J. Bronikowski, R.K. Bradley, F. Rohmund, D.T. Colbert, K.A. Smith, R.E. Smalley, *Gas-phase catalytic growth of single-walled carbon nanotubes from carbon monoxide*, Chem. Phys. Lett., 313, (1999), pp. 91
- ³³ G.G. Tibbets, C.A. Bernardo, D.W. Gorkiewitz, R.L. Alig, *Role of sulfur in the production of carbon fibers in the vapor phase*, Carbon, 32, (1994), pp. 569
- ³⁴ G.G. Tibbets, D.W. Gorkiewitz, R.L. Alig, *A new reactor for growing carbon fibers from liquid- and vapor-phase hydrocarbons*, Carbon, 31, (1993), pp. 809
- ³⁵ B.C. Satishkumar, A. Govindaraj, R. Sen, C.N.R. Rao, *Single-walled nanotubes by the pyrolysis of acetylene-organometallic mixtures*, Chem. Phys. Lett. 293, (1998), pp. 47
- ³⁶ P. Nikolaev, M.J. Bronikowski, R.K. Bradley, F. Rohmund, D.T. Colbert, K.A. Smith, R.E. Smalley, *Gas-phase catalytic growth of single-walled carbon nanotubes from carbon monoxide*, Chemical Physics Letters, 313, (1999), pp. 91–97
- ³⁷ B.I. Yakobson, R.E. Smalley, *Fullerene nanotubes: $C_{1,000,000}$ and beyond*, Am. Sci., 85, (1997), pp. 324
- ³⁸ N. Hamada, S. Sawada et A. Oshiyama, *New one-dimensional conductors: graphitic microtubules*, Physical Review Letter, 68, (1992), pp. 1579
- ³⁹ B.I. Dunlap, *Connecting carbon tubules*, Physical Review B, 46, (1992), pp. 1933
- ⁴⁰ R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, *Electronic structure of graphene tubules based on C_{60}* , Phys. Rev. B, 46, (1992), pp. 1804
- ⁴¹ M. Holzinger, J. Steinmetz, D. Samaille, M. Glerup, M. Paillet, P. Bernier, L. Ley, R. Graupner, *[2+1] cycloaddition for cross-linking SWCNTs*, Carbon, 42, (2004), pp. 941–947
- ⁴² R. Saito, G. Dresselhaus et M.S. Dresselhaus. *Physical properties of carbon nanotubes*, Imperial College Press (1998), ISBN N° 1-86094-093-5
- ⁴³ B.I. Yakobson, R.E. Smalley, *Fullerene nanotubes: $C_{1,000,000}$ and beyond*, Am. Sci., 85, (1997), pp. 324
- ⁴⁴ C. Schonenberger, A. Bachtold, C. Strunk, J. P. Salvetat and L. Forro, *Interference and Interaction in multi-wall carbon nanotubes*, App. Phys. A: Mat. Sci. & Proces., 69, (1999), pp. 283-295.
- ⁴⁵ A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y. H. Lee, S. G. Kim, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, G. E. Scuseria, D. Tomanek, J. E. Fischer and R. E. Smalley, *Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes*, Science, 273, (1996), pp. 483-487
- ⁴⁶ E. Borowiak-Palen, T. Pichler, X. Liua, M. Knupfer, A. Graffia, O. Jostd, W. Pompe, R. J. Kalenczuk and J. Finka., *Reduced diameter distribution of single-wall carbon nanotubes by selective oxidation*, Chemical Physics Letters, 363, (2002), pp. 567-572
- ⁴⁷ S.M. Huang, L.M. Dai, *Plasma etching for purification and controlled opening of aligned carbon nanotubes*, Journal of Physical Chemistry B, 106, (2002), 14, pp. 3543-3545

- ⁴⁸ I.W. Chiang, B.E. Brinson, R.E. Smalley, J.L. Margrave and R.H. Hauge, *Purification and characterization of single-wall carbon nanotubes*, Journal of Physical Chemistry B, 105, (2001), 6, pp. 1157-1161
- ⁴⁹ A.R. Harutyunyan, B.K. Pradhan, J.P. Chang, G.G. Chen, P.C. and Eklund, P. C., *Purification of single-wall carbon nanotubes by selective microwave heating of catalyst particles*, J. of Phys. Chem. B, 106, (2002), 34, pp. 8671-8675
- ⁵⁰ E. Farkas, M.E. Anderson, Z.H. Chen A.G. and Rinzler, *Length sorting cut single wall carbon nanotubes by high performance liquid chromatography*, Chemical Physics Letters, 363, (2002), 1-2, pp. 111-116
- ⁵¹ P.X. Hou, C. Liu, Y. Tong, M. Liu and H.M. heng, *Purification of single-walled carbon nanotubes synthesized by the hydrogen arc-discharge method*, J. of Mat. Res., 16, (2001), 9, pp. 2526-2529
- ⁵² S. R. C. Vivekchand, A. Govindaraj, Md. Motin Seikh, and C. N. R. Rao, *New Method of Purification of Carbon Nanotubes Based on Hydrogen Treatment*, J. Phys. Chem. B, 108, (2004), 22
- ⁵³ H.Hu, B. Zhao, M.E. Itkis and R.C. Haddon, *Nitric Acid Purification of Single-Walled Carbon Nanotubes*, J. Phys. Chem. B, 107, (2003), 50, pp. 13838-13842
- ⁵⁴ V. Georgakilas, D. Voulgaris, E. Vazquez, M. Prato, D.M. Guldi, A. Kukovecz and H. Kuzmany, *Purification of HiPCO Carbon Nanotubes via Organic Functionalization*, J. of the Ame. Chem. Soci., 124, (2002), pp. 14318–14319
- ⁵⁵ S. Bandow Shunji, A.M. Rao, K.A. Williams, A. Thess, R.E. Smalley and P.C Eklund, *Purification of single-wall carbon nanotubes by microfiltration*, J. of Phys. Chem. B, 44, (1997), pp. 101
- ⁵⁶ K.B. Shelimov, R.O. Esenaliev, A.G. Rinzler, C.B. Huffman and R.E. Smalley, *Purification of Single-Wall Carbon Nanotubes By Ultrasonically Assisted Filtration*, Chem.Phys.Lett., 282, (1998), pp. 429-434
- ⁵⁷ L. Thien-Nga, K. Hernadi, E. Ljubovic, S. Garaj and L. Forro, *Mechanical Purification of Single-Walled Carbon Nanotube Bundles from Catalytic Particles*, Nano Letters, 2, (2002), 12, pp. 1349-1352
- ⁵⁸ H.E. Unalan, P.H.D. Kuo, B. Parekh, G. Amaratunga and M. Chhowalla, *Flexible organic photovoltaics from zinc oxide nanowires grown on transparent and conducting single walled carbon nanotube thin films*, J. Mater. Chem., 18, (2008), pp.5909-5912
- ⁵⁹ M. J. de Andrade, Márcio Dias Lima, Viera Skákalová, Carlos Pérez Bergmann, and Siegmund Roth, *Electrical properties of transparent carbon nanotube networks prepared through different techniques*, phys. stat. sol. (RRL), 5, (2007), pp. 178-180
- ⁶⁰ U. Ross, B.L. Sergey, J. Xiaomei, I. Kanzan, Z. Mei, F. Shaoli, H. B. Ray, A.Z. Anvar, *Transparent carbon nanotube sheets as 3-D charge collectors in organic solar cells*, Sol. Ener. Mat. & Sol. Cells, 91, (2007), pp. 416–419
- ⁶¹ C.M. Aguirre, S. Auvray, S. Pigeon, R. Izquierdo, P. Desjardins, R. Martel, *Carbon nanotube sheets as electrodes in organic light-emitting diodes*, Applied Physics Letters, 88, (2006), 18, pp. 183104

- ⁶² S. Kirkpartrick, *Percolation and conduction*, Reviews of modern physics, 45, (1973), 4
- ⁶³ J.M. Hammersley, *Percolation processes. II. The connective constant*, Proc. Camb. Philos. Soc., 53 (1957), pp. 642-645
- ⁶⁴ Z. Qinghua, R. Sanjay, C. Dajun, L. Dirk and J.L. Piet, *Low percolation threshold in single-walled carbon nanotube/high density polyethylene composites prepared by melt processing technique*, Carbon, 44, (2006), 4, pp. 778-785
- ⁶⁵ P. Sheng, *Fluctuation-induced tunneling conduction in disordered materials*, Phys. Rev. B, 21, (1980), pp. 2180–2195
- ⁶⁶ A.B. Kaiser, V. Skákalová and S. Roth, *Modelling conduction in carbon nanotube networks with different thickness, chemical treatment and irradiation*, Physica E: Low-dim. Sys. and Nano., 40, (2008), 7, pp. 2311-2318
- ⁶⁷ A.B. Kaiser, G.U. Flanagan, D.M. Stewart, D. Beaglehole, *Heterogeneous model for conduction in conducting polymers and carbon nanotubes*, Synt. Met., 117, (2001), pp. 67-73
- ⁶⁸ A.B. Kaiser, *Thermoelectric power and conductivity of heterogeneous conducting polymers*, Phys. Rev. B, 40, (1989), pp. 2806-2813
- ⁶⁹ E. Kymakis and G. A. J. Amaratunga, *Electrical properties of single-wall carbon nanotube-polymer composite films*, J. Appl. Phys., 99, (2006), 084302
- ⁷⁰ M. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and P. Avouris, *Carbon nanotubes, Synthseis, Structure, Properties and Applications* (Springer-Verlag, Berlin, 2001)
- ⁷¹ T. W. Odom, J.L. Huang, P. Kim, and C. M. Lieber, *Atomic structure and electronic properties of single-walled carbon nanotubes*, Nature 391, (1998), 62
- ⁷² P. T. Araujo, I. O. Maciel, P. B. C. Pesce, M. A. Pimenta, S. K. Doorn, H. Qian, A. Hartschuh, M. Steiner, L. Grigorian, K. Hata, A. Jorio, *Nature of the constant factor in the relation between radial breathing mode frequency and tube diameter for single-wall carbon nanotubes*, Phys. Rev. B, 77, (2008), 24, 241403
- ⁷³ W. Liang, M. Bockrath, D. Bozovic, J. H. Hafner, M. Tinkham, and H. Park, *Fabry-Perot interference in a nanotube electron waveguide*, Nature, 411, (2001), 665
- ⁷⁴ A. Javey, J. Guo, Q. Wang, M. Lundstrom, and H. Dai, *Ballistic Carbon Nanotube Transistors*, Nature 424, (2003), 654
- ⁷⁵ X. Hoffer, *Longueur de diffusion de spin et magnetisme de structures nanotubes de carbone/materiaux ferromagnetiques*, thèse No 3097 (2004) école polytechnique fédérale de Lausanne.
- ⁷⁶ R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Electronic structure of chiral graphene tubules*, Appl. Phys. Lett., 60, (1992), 2204
- ⁷⁷ R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Electronic structure of graphene tubules based on C₆₀*, Phys. Rev. B, 46, (1992), 1804

- ⁷⁸ P. Delaney, H. J. Choi, J. Ihm, S. G. Louie, M. L. Cohen, *Broken Symmetry and Pseudogaps in Ropes of Carbon Nanotubes*, Nature, 391, (1998), 466
- ⁷⁹ Y. K. Kwon, S. Saito, D. Tománek, *Effect of intertube coupling on the electronic structure of carbon nanotube ropes*, Phys. Rev. B, 58, (1998), 13314
- ⁸⁰ H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, I. Umezū, S. Suzuki, Y. Ohtsuka, Y. Achiba, *Optical properties of single-wall carbon nanotubes*, Synth. Met., 103, (1999), pp. 2555-2558.
- ⁸¹ R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Trigonal warping effect of carbon nanotubes*, Phys. Rev. B, 61, (2000), pp. 2981-2990
- ⁸² R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Physical properties of carbon nanotubes*, World Scientific, (1998)
- ⁸³ M. Ouyang, J.-L. Huang, C.L. Cheung et C.M. Lieber, *Energy Gaps in "Metallic" Single-Walled Carbon Nanotubes*, Science, 292, (2001), 702
- ⁸⁴ L.S. Roman, W. Mammo, L.A.A. Pettersson, M.R. Andersson, O. Inganäs, *High Quantum Efficiency Polythiophene/C60 photodiodes*, Adv Mater, 10, (1998), 10, pp. 774-7
- ⁸⁵ J.C. Scott, S.A. Carter, S. Karg, M. Angelopoulos, *Polymeric anodes for organic light-emitting diodes*, Synth Met., 85, 1997, 1- 3, pp. 1197–1200
- ⁸⁶ H. Kaji, Y. Ohmori, H. maki, Y. sekimoto, Y. shigeno, N. takehara and H. nakagawa, *Organic Light-Emitting Diodes with Highly Conductive Polymer Electrodes as Anode and Their Stress Tolerance*, J. J. A. P., 47, (2008), 1, pp. 460–463
- ⁸⁷ T. Nyberg, *An alternative method to build organic photodiodes*, Synth. Met, 140, (2004), 2-3, pp. 281-6
- ⁸⁸ W.H. Kim, A.J. Makinen, N. Nikolov, R. Shashidhar, H. Kim and ZH Kafafi, *Molecular organic light-emitting diodes using highly conducting polymers as anodes*, Appl Phys Lett, 80, (2002), 20, pp. 3844-6
- ⁸⁹ H.J. Snaith, H. Kenrick, M. Chiesa, R.H. Friend, *Morphological and electronic consequences of modifications to the polymer anode PEDOT:PSS*, Polymer, 46, (2005), pp. 2573–2578
- ⁹⁰ R.A.L. Jones, Cambridge Optoelectronics Group Seminar; (2003)
- ⁹¹ G. Greczynski, T. Kugler, W.R. Salaneck, *Characterization of the PEDOT-PSS system by means of X-ray and ultraviolet photoelectron spectroscopy*, Thin Solid Films, 354, (1999),1-2, pp. 129-135
- ⁹² M. Jørgensen, K. Norrmana and F.C. Krebsa, *Stability/degradation of polymer solar cells*, Sol. Ener. Mat. and Sol. Cells, 92, (2008), 7, pp. 686-714
- ⁹³ C.K. Chiang, C.R. Fincher, Y.W. Park, A.J. Heeger, H. Shirakawa, E.J. Louis, S.C. Gau, A.G. MacDiarmid, *Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene*, Phys. Rev. Lett., 39, (1977), pp.1098-1101
- ⁹⁴ B. J. Elliott, W.W. Ellis, S. Luebben and S. Sapp, *Organic solvent processable Oligotron™ conducting triblock copolymers for microelectronics: functional end-capped conducting oligomers*, TDA Research, Inc (2004).

- ⁹⁵ C.K. Najeeb, J.H. Lee, J. Chang, W.S. Kang, J.H. Kim, *Ultra fast UV-photo detector based on single-walled carbon nanotube/PEDOT-PSS composites*, J. Nanosci. Nanotech., 9, (2009), 12, pp. 6928-33
- ⁹⁶ T.H. Hyeong, S.C. Yeong, G.G. Mu, H.C. Myoung, J. C. In, *PEDOT-PSS/singlewall carbon nanotubes composites*, Polymer Engineering and science, 48, (2007), 1, pp. 1-10
- ⁹⁷ O. Regev, P.N.B. Elkati, J. Loos, C.E. Koning, *Preparation of conductive nanotube-polymer composites using latex technology*, Adv. Mater., 16, (2004), 3
- ⁹⁸ E. Kymakis, G. Klapsis, E. Koudoumas, E. Stratakis, N. Kornilios, N. Vidakis, Y. Franghiadakis, *Carbon nanotube/PEDOT:PSS electrodes for organic photovoltaics*, Eur. Phys. J. Appl. Phys., 36, (2007), pp. 257-259
- ⁹⁹ E. Kymakis, I. Alexandrou, G. A. J. Amaratunga, *High open-circuit voltage photovoltaic devices from carbon-nanotube-polymer composites*, J. Appl. Phys., 93, (2003). 3
- ¹⁰⁰ S. Kuwahara, S. Akita, M. Shirakihara, T. Sugai, Y. Nakayama, H. Shinohara, *Fabrication and characterization of high-resolution AFM tips with high-quality double-wall carbon nanotubes*, Chem. Phys. Lett., 429, (2006), pp. 581-585
- ¹⁰¹ Z. Li, H.R. Kandel, E. Dervishi, V. Saini, A.S. Biris, A.R. Biris and D. Lupu, *Does the wall number of carbon nanotubes matter as conductive transparent material?*, Appl. Phys. Lett., 91, (2007), 053115
- ¹⁰² E. Kymakis, E. Stratakis, E. Koudoumas, *Integration of carbon nanotubes as hole transport electrode in polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells*, Thin Solid Films, 515, (2007), pp. 8598-8600
- ¹⁰³ Z. Wu, Z. Chen, X. Du, J.M. Logan, J. Sippel, M. Nikolou, K. Kamaras, J.R. Reynolds, D.B. Tanner, A.F. Hebard, A.G. Rinzler, *Transparent, Conductive Carbon Nanotube Films*, Science, 305, (2004), 1273
- ¹⁰⁴ B.B. Parekh, G. Fanchini, G. Eda, M. Chhowalla, *Improved conductivity of transparent single-wall carbon nanotube thin films via stable postdeposition functionalization*, Appl. Phys. Lett., 90, (2007), 121913
- ¹⁰⁵ A.D. Pasquier, H.E. Unalan, A. Kanwal, S. Miller and M. Chhowalla, *Conducting and transparent single-wall carbon nanotube electrodes for polymer-fullerene solar cells*, Appl. Phys. Lett., 87, (2005), 203511
- ¹⁰⁶ W. Zhou, K. I. Winey, J. E. Fischer, T. V. Sreekumar, S. Kumar, H. Kataura, *Out-of-plane mosaic of single-wall carbon nanotube films*, Appl. Phys. Lett., 84, (2004), No.12
- ¹⁰⁷ C. Donzel, M. Geissler, A. Bernard, H. Wolf, B. Michel, J. Hilborn, E. Delamarche, *Hydrophilic Poly(dimethylsiloxane) Stamps for Microcontact Printing*, Adv. Mater., 13, (2001), 15
- ¹⁰⁸ L. Hu, D. S. Hecht, G. Grüner, *Percolation in Transparent and Conducting Carbon Nanotube Networks*, Nano Lett., 4, (2004), 12, 2513
- ¹⁰⁹ T.J. Kang, J.W. Yoon, D.I. Kim, S.S. Kum, Y.H. Huh, J.H. Hahn, S. H. Moon, H.Y. Lee and Y. H. Kim, *Sandwich-Type Laminated Nanocomposites Developed by Selective Dip-Coating of Carbon Nanotubes*, Adv. Mater., 19, (2007), pp. 427-432

- ¹¹⁰ H. Young-Geun, Y. Eun-Ah, K. Byung-Jin, C. Jong-Ho, *Fabrication and characterization of OLEDs using MEH-PPV and SWCNT nanocomposites*, Synth. Met., 153, (2005), pp. 205-208
- ¹¹¹ T. M. Barnes, J. van de Lagemaat D. Levi G. Rumbles T. J. Coutts C. L. Weeks D. A. Britz I. Levitsky, J. Peltola and P. Glatkowski, *Optical characterization of highly conductive single-wall carbon-nanotube transparent electrodes*, Physical Review B, 75, (2007), 23
- ¹¹² M.A. Hamon, M.E. Itkis, S. Niyogi, T. Alvaraez, C. Kuper, M. Menon, R.C. Haddon, *Effect of Rehybridization on the Electronic Structure of Single-Walled Carbon Nanotubes*, J. Am. Chem. Soc., 123, (2001), pp. 11292-11293.
- ¹¹³ S. De, P.E. Lyons, S. Sorel, E.M. Doherty, P.J. King, W.J. Blau, P.N. Nirmalraj, J.J. Boland, V. Scardaci, J. Joimel and J.N. Coleman, *Transparent, Flexible, and Highly Conductive Thin Films Based on Polymer–Nanotube Composites*, ACS Nano, 3, (2009), 3, pp.714-720
- ¹¹⁴ H. Peng, *Aligned Carbon Nanotube/Polymer Composite Films with Robust Flexibility, High Transparency, and Excellent Conductivity*, J. Am. Chem. Soc., 9, (2008), 43, pp.130
- ¹¹⁵ G. Fanchini, S. Miller, B.B. Parekh and M. Chhowalla, *Optical Anisotropy in Single-Walled Carbon Nanotube Thin Films: Implications for Transparent and Conducting Electrodes in Organic Photovoltaics*, Nano Lett., 8, (2008), 8, pp. 2176-2179

Chapitre II : Réalisation et caractérisations

électriques et morphologiques de films de nanotubes de carbone obtenus par la méthode de filtration

I. CARACTERISTIQUES TOPOGRAPHIQUES ET ELECTRIQUES DES FILMS DE NANOTUBES DE CARBONE

Nous cherchons à optimiser l'utilisation des films de nanotubes de carbone pour des applications dans des dispositifs électroniques plastiques. L'étude consiste à réaliser des dispositifs électroniques mettant en jeu ces films en tant qu'électrodes: pour des cellules solaires, des diodes électroluminescentes ou des phototransistors. Puis grâce à des caractérisations (I(V), longueur de diffusion des excitons, mobilités, niveaux d'énergies, natures des pièges, etc.), nous pouvons optimiser l'élaboration de ces dispositifs novateurs tout en approfondissant nos connaissances et notre compréhension de ce type de couche mince métallo-organique.

En ce qui concerne la forme du chapitre, nous avons pris le parti de présenter successivement pour chaque étude la partie théorique et expérimentale.

I.1. Propriétés et transport électroniques dans les SWNTs

Les mesures les plus récentes sur les SWNTs montrent qu'ils se comportent comme des fils quantiques, dans lesquels la conduction semble se produire par sauts d'énergie quantifiés, en bon accord avec les prédictions théoriques [1]. Il existe donc plusieurs techniques pour produire des nanotubes. Dans notre cas, les nanotubes de carbone sont fabriqués suivant la méthode d'arc électrique. Le produit brut est nommé AP-SWNT (As Prepared Single Wall Nano Tube), à ce stade il y a dans le matériau 2 fois plus de SWNT semi conducteur que métallique. Les nanotubes sont produits à l'aide d'un catalyseur de nickel/yttrium. Ils sont ensuite purifiés, c'est grâce à la présence des groupes d'acide carboxylique que ce matériau devient hydrophile, puis solubles dans l'eau et d'autres solvants. Et cela le rend également plus compatible avec plus de produit chimique. Les SWNTs purifiés ont une densité comprise entre 1.2 et 1.5g/cm³. La longueur des SWNTs va de 0.5 à 3µm et leur diamètre moyen est de 1.4 nanomètre. Toutefois les SWNTs tendent à s'agglomérer en paquets sous l'interaction des forces de Van der Waals [2]. La longueur moyenne de ces paquets varie de 1 à 5µm et leur diamètre moyen varie de 2 à 10 nm. Les nanotubes que l'on utilise ont été sélectionnés de

façon à avoir des longueurs comprises entre 200 et 500nm, pour un diamètre de 1.4 nm, puis pour les rendre soluble ils ont été fonctionnalisés, greffés sur 70% de la surface.

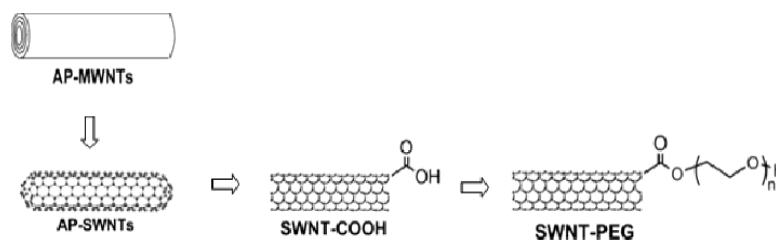


Figure 28: Étapes de la synthèse de la fonctionnalisation SWNT-PEG

Pour la synthèse de la fonctionnalisation, on part du produit brut après la synthèse par arc électrique. Dans ce matériau brut on retrouve 6% de group d'acide carboxylique (COOH), ces groupes se retrouvent attachés au bout des SWNTs, c'est pour cette raison que le matériau de base pour la fonctionnalisation est nommée SWNT-COOH. Pour la fonctionnalisation du copolymère PEG (PolyEthylène Glycol), 1.5g de SWNT-COOH sont mélangés dans 800mL de DMF durant 2 heures jusqu'à ce que la solution devienne homogène. Ensuite on ajoute goutte à goutte 20 mL de chlorure d'oxalyle (COCl_2) à cette solution à 0°C sous une atmosphère de diazote. Le tout est mélangé à 0°C durant 2 heures puis à nouveau mélangé durant 2 heures à température ambiante. Enfin la solution est chauffée à 70°C durant 17h pour faire disparaître l'excès de COCl_2 . On ajoute 15g de PEG (Aldrich, MW=600) à la suspension obtenue, le tout est mélangé à 100°C durant 5 jours. Après on refroidi la solution à la température ambiante, la solution est filtrée avec une membrane de $2\mu\text{m}$ de diamètre de pores et rincé ensuite avec de l'éthyl alcool puis de l'eau déionisé. Le matériau SWNT-PEG 1.2g est ensuite récupérer de la membrane puis secher sous vide.

Dans le lot reçu, entre 80% et 90% des NTCs sont ainsi fonctionnalisés avec le copolymère PEG *Figure 28*. Ce copolymère est soluble dans l'eau et de nombreux surfactants. Les groupes fonctionnels sont présents aux extrémités et le long des murs latéraux des nanotubes. Le formamide diméthylque (DMF) est le solvant le plus commun pour disperser les SWNTs obtenus par la technique de décharge électrique. Mais on peut également les disperser dans l'eau, en utilisant des agents tensio-actifs tels que le SDS (sulfate dodécylque de sodium, $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NaO}_4\text{S}$) dans un bain à ultrasons. La stabilité de la dispersion dépend alors de plusieurs paramètres dont notamment la concentration.

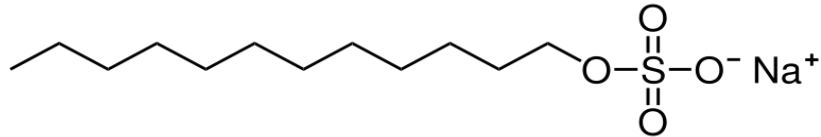


Figure 29: Molécule de Dodécyl Sulfate de Sodium (SDS)

Dans un premier temps nous avons choisi de réaliser nos films de SWNT en utilisant la technique de dépôt par filtration. Le paragraphe suivant détaille la mise en œuvre de cette étude.

I.2. Réalisation des films de SWNT

Plusieurs étapes sont nécessaires à la réalisation de l'électrode de nanotubes SWNT. Pour les étapes, nous nous sommes inspirés du protocole élaboré par l'équipe de W. Z. C. Wu et al. [3] cité dans le premier chapitre. C'est avec cette technique que Du Pasquier et al. [4] ont pu réaliser des cellules photovoltaïques avec des résultats intéressants. Nous séparons ces étapes en deux grandes lignes.

- *Étape 1) filtration des nanotubes*
- *Étape 2) fixation des nanotubes sur le substrat*

La filtration sous vide est une technique rapide pour séparer un solide d'un liquide. L'eau en s'écoulant dans la trompe à eau aspire l'air contenu dans la fiole. Le filtre de MCE (Mixed Cellulose Ester) qui est une membrane d'ester et de cellulose est posée dans le fond de l'entonnoir Büchner. Le film de SWNT se forme sur la surface de la membrane à mesure que la solution s'écoule.

Le joint conique permet d'assurer l'étanchéité du montage, et permet également d'éviter des contraintes physiques (verre contre verre). En ce qui concerne la solution qui est filtrée, les SWNTs sont mélangés avec un solvant, le tout donne un produit aqueux qui doit être le plus homogène possible. Les solvants les plus utilisés sont le Diméthylformamide (DMF), le dodécylsulfate de sodium (SDS) ou le Triton X-100 mais l'eau pure est aussi efficace. Après 20 minutes de filtration de la solution, nous versons dans le Büchner de l'eau pure pour

enlever une bonne partie du surfactant. Puis nous attendons 10 minutes avant de retirer la membrane MCE. C'est de cette manière que nous formons nos films avec l'étape de recuit.

Dans le cadre de notre étude, le graphique que nous montrons ci-dessous présente la quantité en pourcentage de SWNT mis en jeu lors de notre étape de filtration.

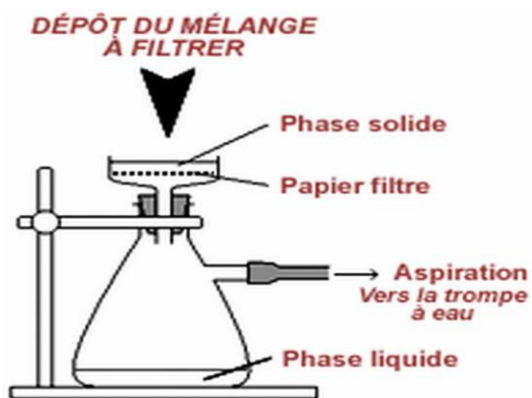


Figure 30: Schéma du montage de filtration

Figure 31: Montage de filtration utilisé

Nous appelons solution A la solution mère que nous avons utilisée pour nos travaux. La concentration de cette solution A correspond à 2 mg SWNT/1L SDS (dilué dans de l'eau pure à 1%). Nous considérons donc que 100% équivaut à filtrer 2 mg SWNT dans 1L dans une solution contenant de l'eau+1% SDS.

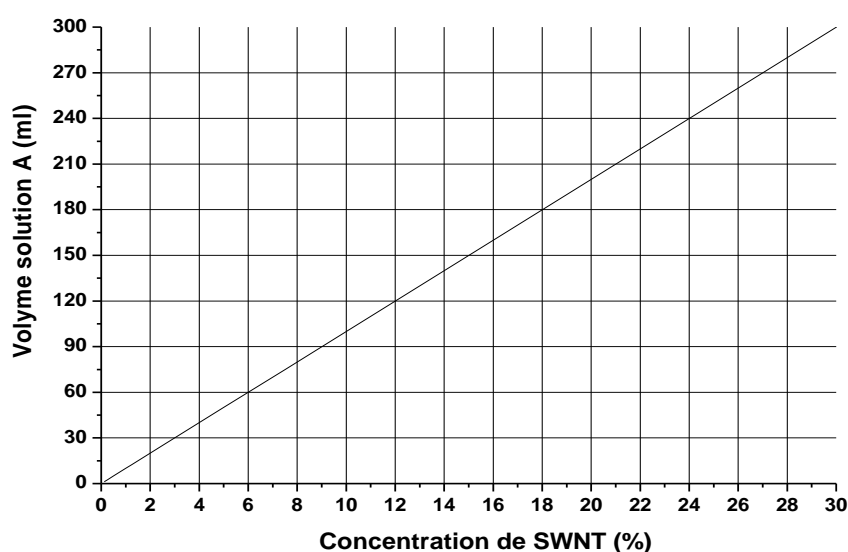


Figure 32: Concentration de SWNT (%) en fonction du volume filtré de la solution A

L'étape suivante consiste à réaliser l'adsorption de la couche de SWNT formée sur la surface d'un substrat. La fixation sur le substrat se fait sous l'effet de la pression exercée. Le greffage doit être suffisamment fort pour constituer un film.

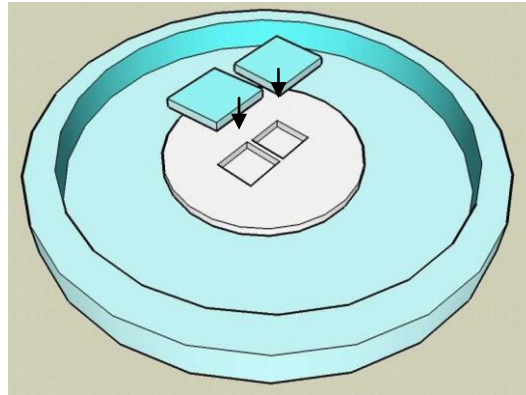


Figure 33: Porte échantillon

Deux substrats nettoyés préalablement sont insérés dans un porte-échantillon qui lui-même est placé dans un « récipient » en verre (Figure 33). Nous ajoutons successivement au dessus du substrat: le film de NTC, un filtre tampon en cellulose, puis une masse Figure 34.

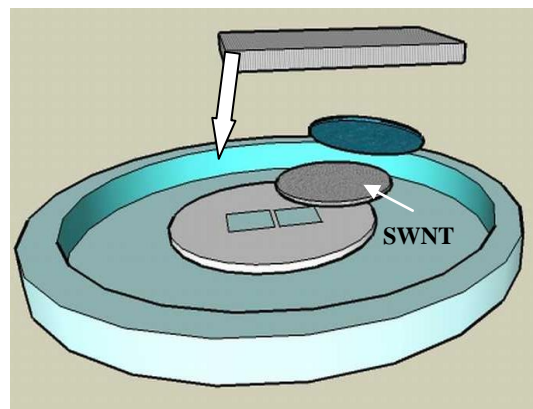


Figure 34: Substrats et système de presse

Le porte échantillon avec son ensemble est transféré dans une étuve, maintenue à 120°C pendant 45 minutes. Nous trempions ensuite le tout dans plusieurs bains d'acétone afin de dissoudre la membrane de MCE. Différents bains successifs sont effectués durant 30 minutes puis les substrats sont rincés à l'éthanol. Pour optimiser la procédure, nous répétons plusieurs fois l'étape.

I.3. Caractéristiques électriques

I.3.1. Principe de mesure de la conductivité et de la résistance carré : méthode des 4 pointes

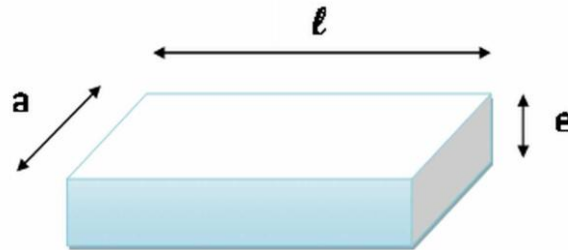


Figure 35: Échantillon d'un matériau

La résistivité d'un matériau, représente sa capacité à s'opposer à la circulation du courant électrique. Elle est exprimée en $\Omega.m$. La résistance R (Ω) d'un matériau d'épaisseur e (m) de forme parallélépipédique, de résistivité ρ ($\Omega.m$), de longueur ℓ (m), de coté a (m) entre deux faces latérales s'écrit:

$$R_{recta} = \rho \frac{\ell}{e \times a} \quad (6)$$

Si $a = \ell$ pour un carré on aura la relation (2) à partir de laquelle pourra être déduite la conductivité.

$$R_{\square} = \frac{\rho}{e} \quad (7)$$

$$\sigma = \frac{1}{R_{\square} \times e} \quad (8)$$

La mesure de la résistivité est faite en appliquant sur l'échantillon quatre sondes dans différentes configurations (ici alignée) (*Figure 36*). Le principe consiste à injecter le courant et à le récupérer au niveau des électrodes des extrémités. On mesure la différence de potentiel entre les deux électrodes du milieu (distance S_2 sur la *Figure 36*). Pour effectuer la mesure, il faut tenir compte de la configuration des 4 pointes. L'expression de la résistivité ρ avec 4 pointes en ligne est:

$$\rho = \frac{V}{I} \frac{2\pi}{\frac{1}{S_1} + \frac{1}{S_3} - \frac{1}{(S_1 + S_2)} - \frac{1}{(S_2 + S_3)}} \quad (9)$$

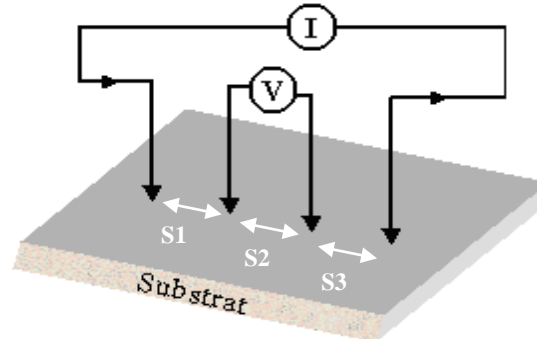


Figure 36: Montage mesure 4 points en ligne

Si l'on considère que nous sommes dans la configuration de la *Figure 36*, c'est-à-dire avec des pointes alignées, alors nous pouvons utiliser les facteurs correctifs de Valdes (1954). Les hypothèses de Valdes sont de travailler dans un volume semi-fini ($S_1=S_2=S_3=S$), ce qui permet d'obtenir l'expression suivante:

$$\rho = 2\pi S \frac{V}{I} \quad (10)$$

Les facteurs correctifs de l'application du postulat de Valdes semblent appropriés pour la mesure de la conductivité dans les couches minces. Si on considère le volume comme ayant une épaisseur e infiniment mince, la somme de toutes les lignes de courant étant parallèle à la surface. Les différences de potentiels associés forment des surfaces de Gauss de hauteur e avec pour axe la ligne du courant I injecté. Sachant que la différence de potentiel entre deux cylindres s'écrit $|dV| = IdR$, on intègre ensuite entre deux points (les deux pointes) de ce cylindre r et $r+dr$, cylindre dont le volume élémentaire est $dR = \rho \frac{dr}{2\pi r e}$. Ainsi on a pour le cas des pointes alignées équidistantes l'expression de la résistivité :

$$\rho = \frac{\pi \cdot e V}{\ln 2 I} \quad (11)$$

Or on sait que la conductivité correspond à l'inverse de la résistivité, d'où en généralisant, pour les quatre pointes en ligne on obtient les relations suivantes :

obtenus par la méthode de filtration.

$$\rho = \frac{1}{\sigma} \quad (12)$$

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = 0,22 \frac{l}{V \times e} \quad (13)$$

Dans la suite nous considérerons l'expression de la conductivité pour les quatre pointes en ligne. En considérant les équations (2) et (7), l'expression de la résistance carrée est donnée par la relation :

$$R_{\square} = \frac{1}{0,22} \frac{V}{l} \quad (14)$$

Finalement la mesure de R_{\square} ne nécessite pas la connaissance de l'épaisseur e . Cependant d'après la relation (20) la connaissance de l'épaisseur e est indispensable pour avoir accès à la conductivité du film.

I.3.2. Mesure de la conductivité et de la résistance carré

Nous avons réalisé des mesures de R_{\square} sur les films de nanotubes de carbone obtenus par la méthode de filtration [3]. Nous utilisons la solution A, 2 mg SWNT/1L d'eau+1%SDS équivalant à 100% de la concentration volumique.

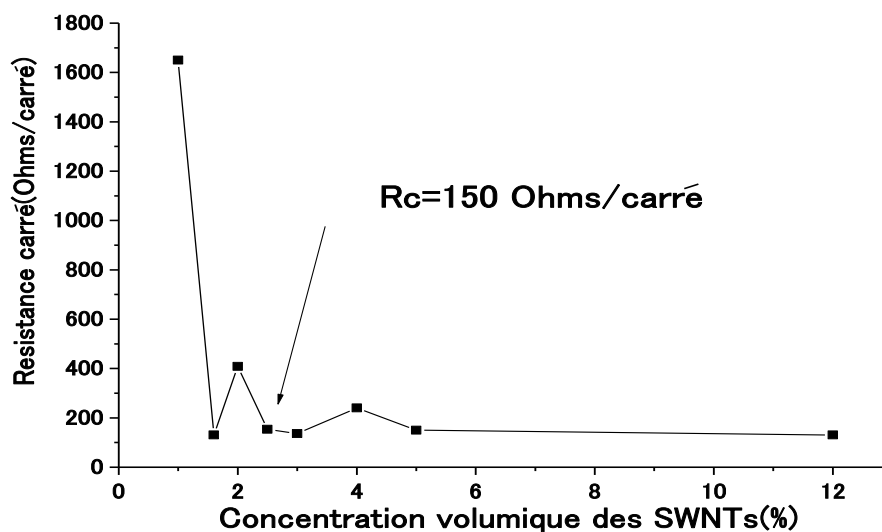


Figure 37: Résistance carré en fonction du pourcentage de SWNT déposé

Nous pouvons voir sur la *Figure 37* que la résistance carré des films minces est fonction de la concentration de SWNT, ce qui est un résultat conforme à ce qui peut se trouver dans la littérature [5]. Nous observons une décroissance exponentielle de la résistance carrée quand la concentration de SWNT augmente. D'autre part nous avons pu atteindre la valeur de $150 \Omega/\square$, avec un protocole semblable au nôtre, cette valeur peut être comparé avec le $R_{\square} = 184 \Omega/\square$ qu'a obtenu Kymakis [5]. Pour une concentration de SWNT supérieure à 1,5 %, nous observons que les variations de la résistance carrée deviennent faibles. Ces résultats montrent qu'il est possible d'obtenir des films de NTC avec des résistances carré très faibles.

La diminution de la résistance carrée est liée au volume croissant de SWNT présent dans le film. L'épaisseur des films dépend de la concentration de la solution filtrée. Ce qui est important lorsque nous avons déposé ces couches minces est de garder le plus « pur » possible le film formé. Cela signifie protéger le film des pollutions extérieures pouvant provenir du montage de filtration, mais il faut aussi refaire plusieurs fois les étapes de rinçage, pour enlever les éventuels résidus de la membrane de cellulose. C'est ainsi que nous pouvons optimiser à minima la résistance carré de nos films.

Pour mesurer la conductivité, les mesures d'épaisseur ont été faites avec le profilometre Dektak IIA (sloan). La résolution de cet appareil est de quelques nanomètres en vertical, il est donc adapté pour mesurer l'épaisseur et la rugosité de la couche mince avec une haute résolution. Malheureusement il nous a été difficile de mesurer les épaisseurs de nos films, les résultats n'étant pas suffisamment cohérents. Nous avons tenté de faire nos mesures d'épaisseur à l'aide d'un microscope à force atomique (A.F.M.) sans succès à cause de la rugosité trop importante de nos films. Par la suite, en réalisant nos films selon le deuxième protocole, nous avons pu déterminer l'épaisseur des films, en utilisant un microscope interférométrique que nous présentons dans le paragraphe suivant.

I.3.3. Principe du microscope interférométrique

Le microscope interférométrique permet l'analyse des états de surface. La technique sert aussi bien dans le monde de la recherche pour l'étude de couches minces [6] ou de topographie de surface [7], que dans le domaine de l'industrie pour l'analyse des microsystèmes [8]. La lumière émise est séparée en deux parties à l'aide d'une lame

séparatrice, une onde se réfléchit sur l'échantillon avant de rejoindre le faisceau de référence en créant des franges d'interférences au niveau de la caméra CCD. L'interférence est analysée par la caméra CCD puis les informations sont transmises et traitées pour affichage avec un système de pilotage.

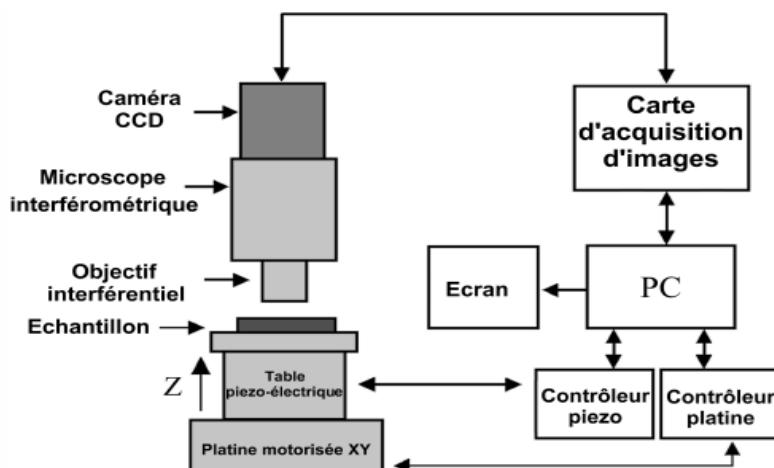


Figure 38: Schéma de principe du microscope interférométrique [9]

Un microscope interférométrique se compose d'un microscope optique couplé à un interféromètre à deux faisceaux, une table piézoélectrique, une table motorisée, une caméra CCD et un dispositif permettant l'acquisition et le traitement des données et des images obtenues.

I.4. Caractérisations optiques

En utilisant toujours la même méthode de filtration pour le dépôt de nos films, nous avons effectué des mesures de transmission aux rayonnements visibles (400-700nm) sur des films de nanotubes de carbone, pour différentes concentrations qui sont fonctions de la solution A (2mgSWNT/1L (eau+1% SDS)) =100% *Figure 39*. Nous les avons réalisées avec un spectromètre SAFAS 200 DES. Ci-dessous quelques concentrations utilisées.

cc du film de 0,4% → 0,002mg/L

cc du film de 1% → 0,02mg/L

cc du film de 2% → 0,04mg/L

cc du film de 6% → 0,12mg/L

cc du film de 12% → 0,24mg/L

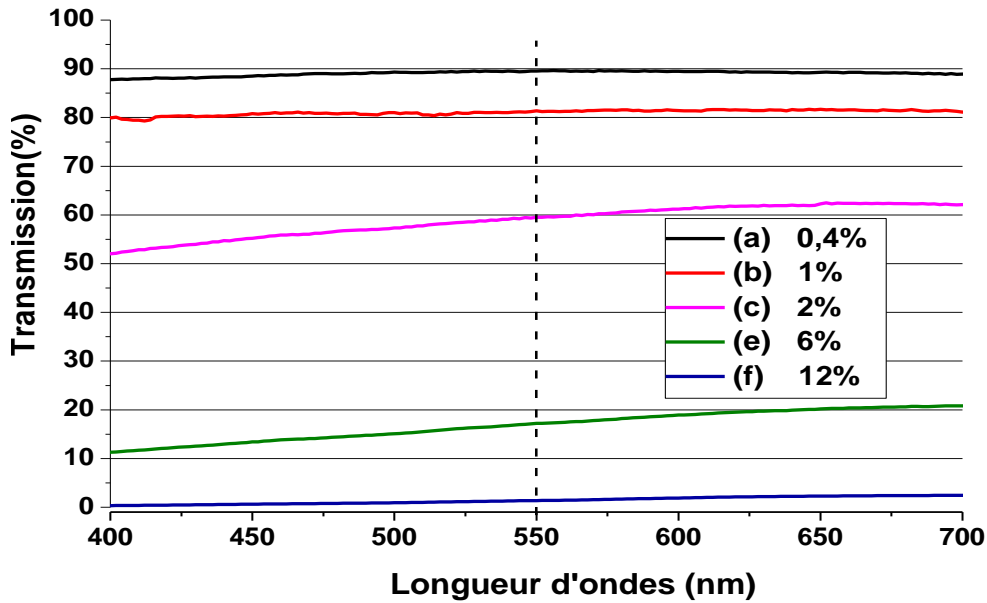


Figure 39: Transmission des films en fonction de la concentration massique des SWNTs(%)

Voici les propriétés optiques que nous obtenons. Nous pouvons clairement voir l'influence de la concentration de SWNT mises en jeu sur la transmission. Notamment en observant la transmission obtenue à 550nm pour les échantillons (a) $T_a=90\%$, (b) $T_b=81\%$ et (c) $T_c=60\%$ sur la *Figure 39*.

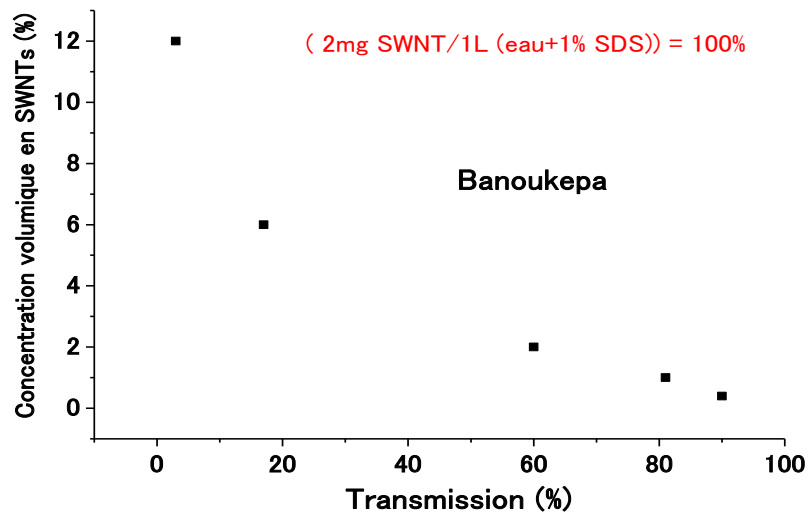


Figure 40: Transmission (à 550nm) en fonction la concentration de SWNT

D'autre part, alors que pour de faibles concentrations (<2%) de SWNT la diminution de la transmission reste modérée, par exemple avec (a) 90% et (b) 80%, nous notons que cette différence s'accroît pour des concentrations supérieures à 2%. Cela est visible avec l'échantillon (e) qui avec une concentration de 6% de la solution A présente une transmission de 18% à 550nm. Ceci illustre le fait qu'au-delà d'une valeur de la concentration de SWNT la

transmission chute très rapidement. En dessous d'une concentration de 2%, la transmission de nos films est fonction de la concentration de SWNT est au dessus 60%.

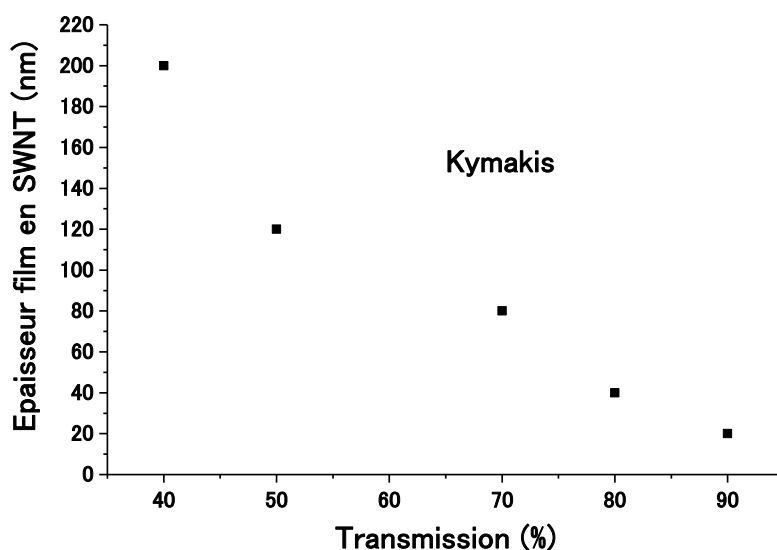


Figure 41: Transmission en fonction de l'épaisseur de film de SWNT

Nous ne pouvons pas comparer directement notre étude de la *Figure 40* à celle menée par l'équipe de Kymakis [5] que nous montrons sur la *Figure 41*, étant donné que les grandeurs sont différentes. Dans leur étude, le groupe de Kymakis a mesuré la transmission des films de SWNT en fonction de leur épaisseur tandis que nous l'avons fait en fonction de la concentration des SWNTs. Pour des faibles concentrations, inférieures à 2% les valeurs de la transmission que nous obtenons sont proches de celles obtenues par l'équipe de Kymakis. En revanche au-delà de 2% de la concentration (solution A) de SWNT, il y a plus de disparité dans l'évolution des transmissions. Toutefois l'évolution dans les deux cas semble suivre une loi exponentielle. Tout comme les films de SWNT mesurés par l'équipe de Kymakis, nous avons trouvé que plus la concentration de SWNT (épaisseur de film) augmentait et plus la transmission optique diminuait. L'idéal étant bien entendu d'utiliser le moins de matière (SWNT) possible afin d'optimiser la transparence du film, dès lors, nous en sommes arrivés à la conclusion qu'un compromis était nécessaire entre la transmission, les paramètres électriques et la concentration des SWNTs utilisés.

I.4.1. Corrélation entre la transmission et les performances électriques des films de NTC

Pour qu'une électrode soit compétitive, elle doit avoir les propriétés optiques et électriques adéquates. Par conséquent il est nécessaire d'optimiser les deux paramètres, en cherchant à identifier une plage intéressante où la transmission et les paramètres électriques pourraient être optimisés.

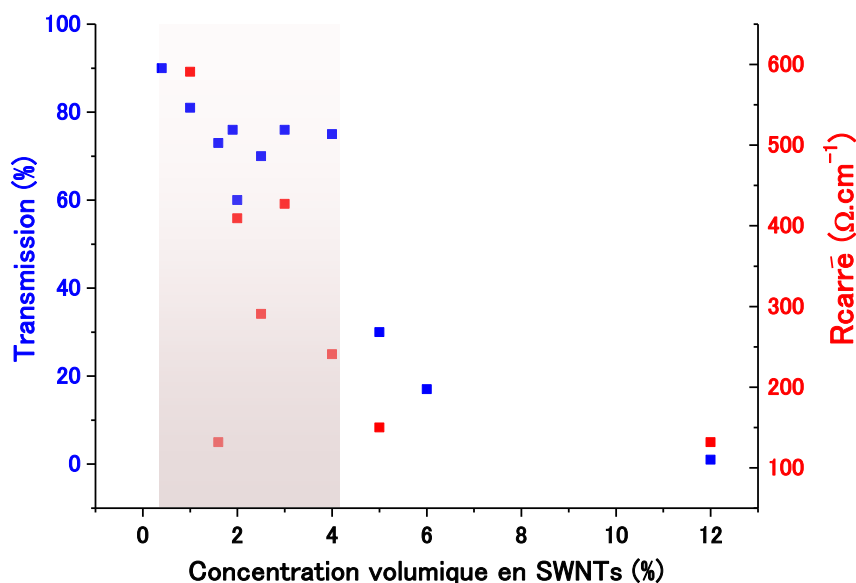


Figure 42: Corrélation entre la transmission, la R_{\square} et la concentration de SWNT

Après analyse de nos premiers résultats obtenus sur les caractéristiques optique et électriques, nous en tirons les premières conclusions. Nos résultats préliminaires *Figure 42* montrent assez clairement la possibilité d'obtenir un bon film conducteur ayant une bonne transmission (75%). Pour cette valeur de transmission, nous pouvons obtenir des résistances carrées de films pas trop élevées $450\Omega/\square$, même si il est nécessaire d'abaisser davantage cette résistance carrée pour avoir un dispositif performant. La technique n'est pas encore suffisamment reproductible, il faut donc améliorer l'efficacité du système, c'est à dire obtenir le film le plus uniforme possible à chaque réalisation d'un film.

Dans le prochain paragraphe nous allons étudier les états de surface de nos films en utilisant un microscope électronique à balayage.

I.5. Films de NTC au Microscope à balayage électronique (MEB)

I.5.1. Principe du MEB

La technique date de 1938, quand M. Von Ardenne [10], [11] construisit un premier microscope électronique à balayage pour lequel un faisceau d'électrons passait à travers un échantillon mince et exposait une plaque photographique. Le faisceau était concentré sur un point très fin de l'échantillon et la surface balayée était examinée point par point. Le faisceau transmis balayait aussi la plaque photographique point par point mais celle-ci était animée d'un mouvement de telle sorte que les distances balayées soient beaucoup plus grandes, ce qui produisait une image agrandie.

I.5.2. Faisceau d'électrons primaires

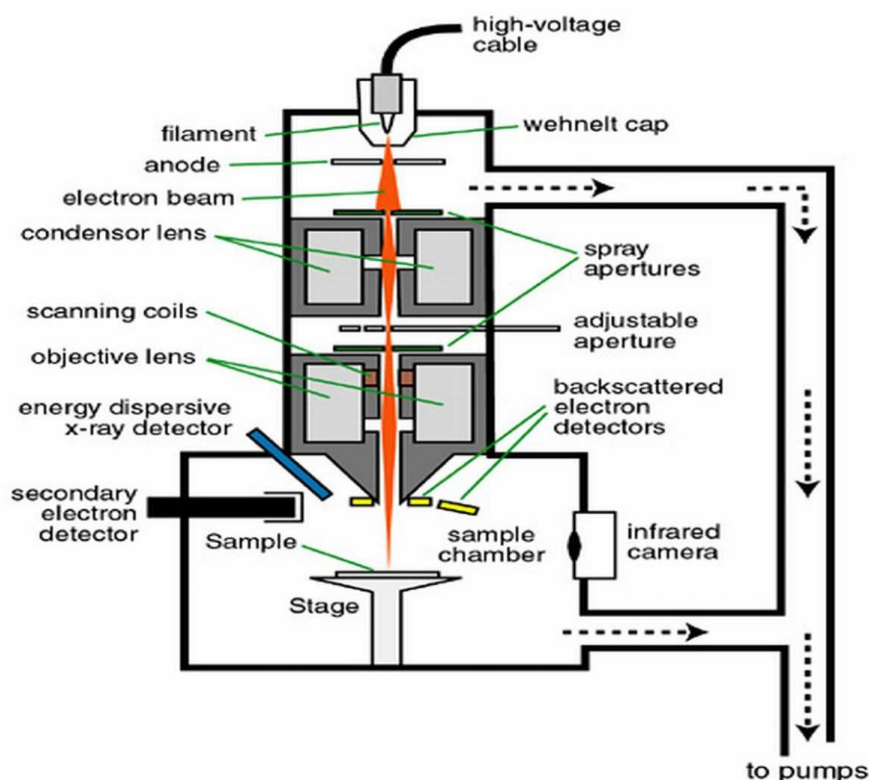


Figure 43: Schéma de principe du MEB

La source est située au sommet d'une colonne *Figure 43*. Les électrons sont produits par l'échauffement d'un filament de tungstène (2800°C) courbé en V pour concentrer l'émission d'électrons à sa pointe. Après leur extraction, les électrons sont accélérés par un champ électrique créé au niveau de l'ensemble filament-Wehnelt (qui constitue respectivement la

cathode et l'anode du système). Le wehnelt est relié au pôle négatif d'un générateur de haute tension réglable de 5 à 60kV. Le wehnelt joue le rôle d'une lentille (fortement convergente) électrostatique, d'où le nom de « canon à électron ». La technique du MEB est traditionnellement dédiée à l'observation tridimensionnelle de surfaces d'échantillon solides. Mais elle permet aussi d'obtenir d'autres types d'informations, notamment sur les éléments chimiques : il existe une liaison entre le numéro atomique de l'élément, et donc de sa masse et le niveau de gris. En effet la quantité d'électrons rétrodiffusés (niveau du contraste) dépend du numéro atomique (atome de l'échantillon) avec lequel l'électron incident est rentré en collision. L'étude de l'analyse du spectre en énergie des rayons X émis par l'échantillon bombardé par le faisceau électronique, permet une analyse qualitative des éléments chimiques, avec toutefois une limitation pour les éléments trop légers qui ne sont pas aisément analysés par cette technique.

I.5.3. Observation des films de NTC

Le microscope à balayage électronique permet uniquement de visualiser une surface conductrice. Il s'agit donc de réaliser des films qui soient suffisamment conducteurs pour visualiser leur état de surface, nous rapellons que (2mgSWNT/1L (eau+1% SDS)) =100% .

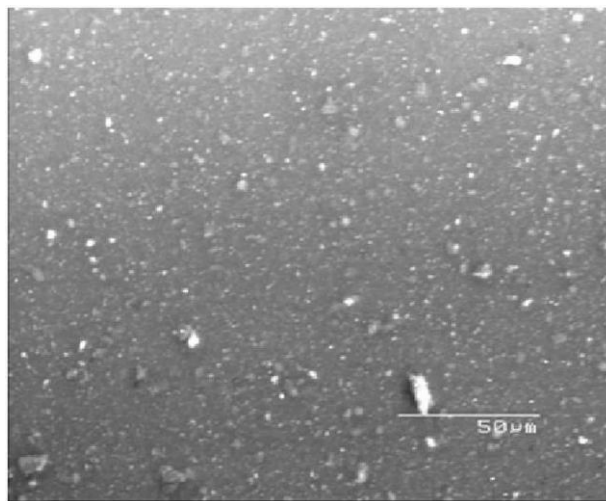


Figure 44: Image1 MEB Dépôt de SWNT à 4% (0,08mg/L)

L'image MEB présentée sur la *Figure 44* à été obtenue dans notre laboratoire, avec un MEB HITACHI S2300N. Nous pouvons voir la surface d'un échantillon avec une échelle de 50 µm. Ce film correspond à une concentration en SWNT de 4% déposé sur un substrat de verre, sa résistance carrée est de 240 Ω/\square pour une transmission de 30 % (0,60mg/L). Ce qu'il

faut savoir concernant cette technique topographique, c'est que les zones les plus sombres correspondent aux endroits qui émettent le moins d'électrons secondaires, donc les surfaces les plus conductrices. D'autre part, les zones les plus blanches correspondent soit à des impuretés moins conductrices (quelques microns en général), soit à des irrégularités de surface de la couche mince. Ces zones blanches sont liées aux zones où les charges s'évacuent le moins bien. En regardant de plus près, nous observons une surface relativement homogène, avec toutefois la présence ici et là de quelques gros amas.

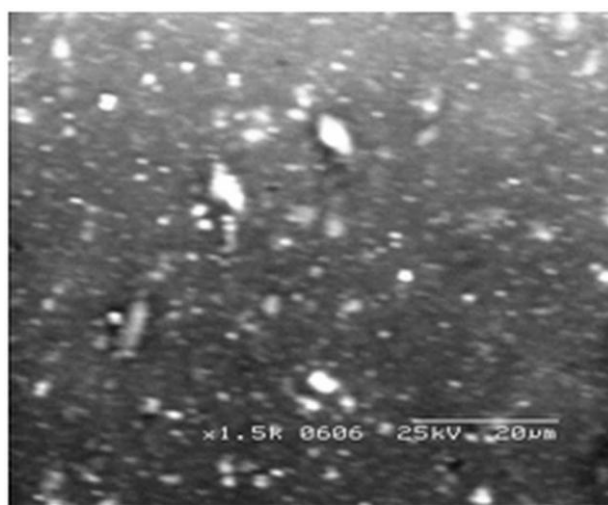


Figure 45: Image2 MEB Dépôt de SWNT à 4%

Sur l'image suivante nous avons changé l'échelle à 20 μm . On distingue un peu plus les détails par rapport à l'image précédente. Nous apercevons des zones blanches non conductrices et des points de poussières. Cela est dû sans doute au fait que la procédure de dépôt est réalisée à l'air libre, malgré l'utilisation partielle d'une hôte aspirante. La surface n'est pas régulière, des aspérités sont présentes. Ces zones, qui pourraient correspondre à des trous dans le film, traduisent une certaine inhomogénéité.

Dans un deuxième temps nous avons réalisé d'autres images de films de SWNT avec un MEB de type F.E.G. (pour Field Emission Gun) du laboratoire SPCTS, le canon est généré par émission de champ, ce modèle de MEB est beaucoup plus performant que le MEB précédent muni d'un canon à émission thermoïonique. Cette fois la tension appliquée pour l'accélération des électrons était de 20kV. Les images sont obtenues avec une plus grande résolution permettant cette fois ci d'observer directement le réseau de nanotubes. Par rapport aux échantillons que nous avons observés précédemment, l'échantillon présenté sur les figures qui suivent à été préparé en chauffant le bain ultrasonique, ce qui a eu pour effet

d'améliorer la séparation des SWNTs en solution. Sur le même film SWNT 4%, nous avons procédé à plusieurs grossissements.

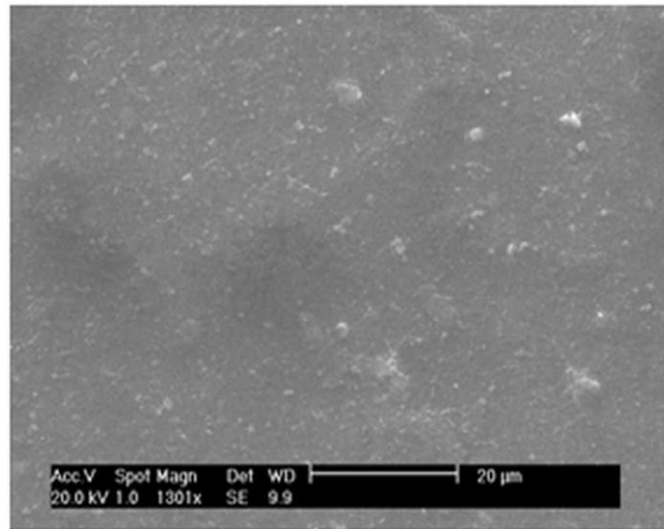


Figure 46: Électrode de SWNT grossissement x 1301

Pour une concentration identique 4% et une échelle de 20µm identique, nous voyons que la surface de l'échantillon est relativement nette comparé l'image de la *Figure 45*. Ce faisant on devine en dessous l'état de surface du substrat.

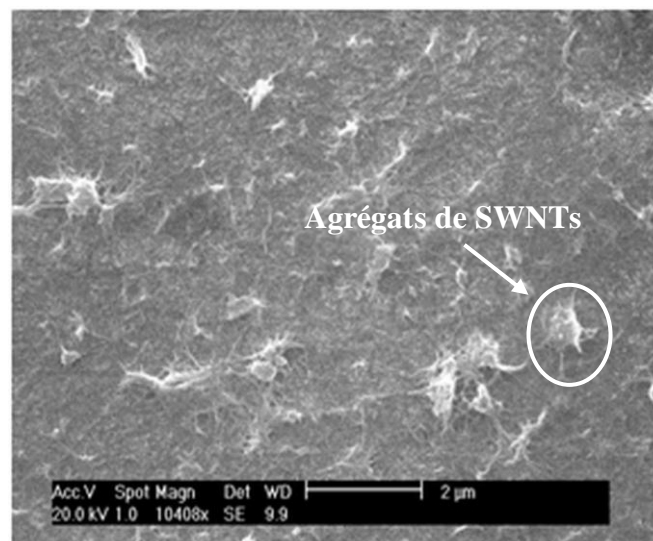


Figure 47: Électrode de SWNT grossissement x 10408

En grossissant l'image d'un ordre de grandeur, *Figure 47* nous distinguons mieux les zones où les nanotubes sont agglomérés. On peut supposer que l'on retrouve dans le volume des agrégats similaires de SWNT.

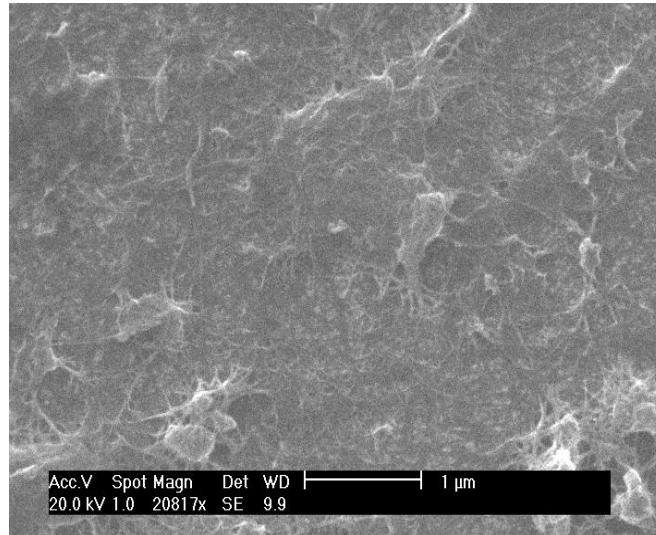


Figure 48: Électrode de SWNT grossissement x 20817

A présent sur cette échelle de 1 μm le point de vue nous permet d'observer la frontière entre l'aspect film mince et le réseau de SWNT constituant un maillage dense.

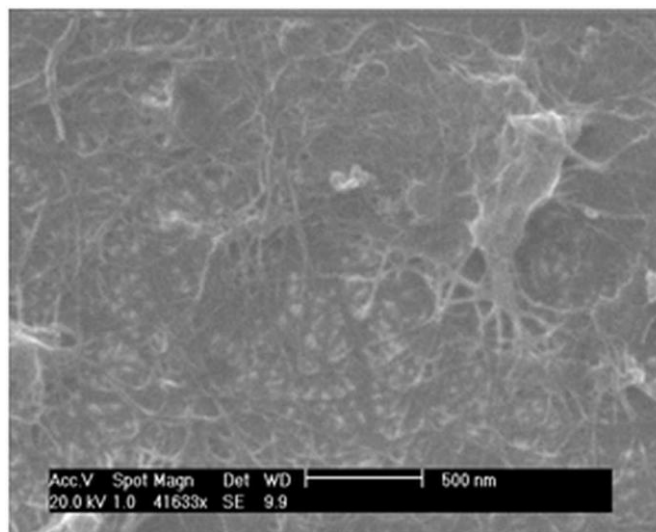


Figure 49: Électrode de SWNT grossissement x 41633

L'échelle de 500nm correspond à la dimension des SWNTs, plus particulièrement la longueur moyenne des nanotubes de carbone qui est de 350 nm. Nous observons les NTCs entrelacés avec par endroit des agrégats plus importants.

Les images observées outre leurs bonnes qualités, nous permettent d'émettre une hypothèse concernant la présence des agrégats dans les films ; elles constituent un handicap pour la qualité de surface du film, notamment à l'interface avec un autre matériau, dans le cas où l'on voudrait effectuer un dépôt en vue de réaliser un composant. Les agrégats demeurent

car le bain à ultrasons ne permet pas de les séparer suffisamment. Également lors de la filtration par la membrane poreuse d'ester de cellulose (MCE), les SWNTs peuvent s'agglutiner dans les pores de $0,22\mu\text{m}$ de la membrane, formant ainsi des fagots, qui se consolideront à nouveau lors du recuit dans l'étuve.

Évidemment on peut imaginer une contribution significative de part et d'autre de tous ces phénomènes. À terme il serait intéressant de quantifier la part d'influence de chacun de ces phénomènes, afin de concentrer nos efforts sélectivement et graduellement. Cependant une partie de la réponse peut se trouver dans cette explication simple qui suit. N'oublions pas que d'après les données constructeur (carbon solution), le lô est constitué de 85% de SWNT dans le meilleur des cas. 70% de la surface de chaque SWNT est fonctionnalisé PEG. Dans les 15% restant, nous savons qu'un peu plus de 5% correspondraient à des résidus de la catalyse [12], essentiellement constitués de fer, de Ni et de Y. Nous savons que lors d'une synthèse de nanotubes plusieurs espèces de nanotubes de carbone sont créés aussi, des nanotubes double parois DWNT, multi-paroi MWNT et encore d'autres résidus graphitiques. Parmi ces traces et ces différentes espèces de nanotubes, les candidats ne manquent pas pour participer à l'agglomération de résidus et ainsi former des agrégats de plusieurs espèces (dont des SWNT). Ces agrégats sont déjà formés pour la plupart à la base, puisque le lot de SWNT est livré après plusieurs opérations de purification qui n'ont pu venir à bout de ces éléments.

I.6. Traitement à l'acide des films de NTC

I.6.1. Accroche des SWNTs et étapes de purification

Une des stratégies menées pour abaisser la résistance carrée des films de SWNT consiste à purifier le plus possible les films de leurs impuretés. Pour cela nous avons quelque peu changé le mode opératoire en ajoutant des étapes de traitement avec des acides [13]. Pour améliorer l'accrochage des SWNTs sur la surface et assurer un meilleur contrôle du procédé, nous avons fabriqué une presse afin d'augmenter la pression exercée sur le film.

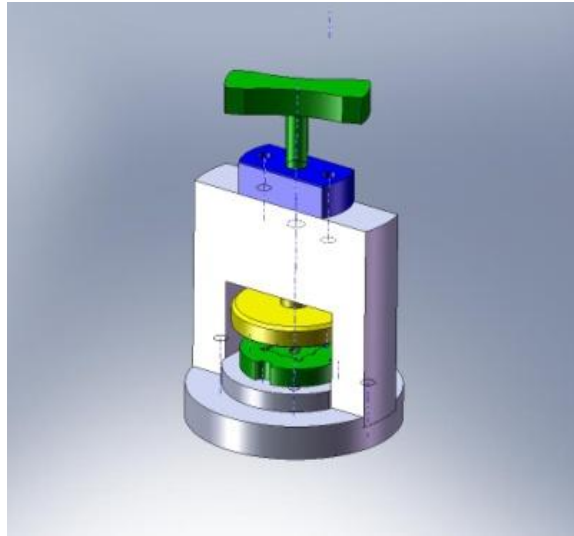


Figure 50: Presse pour l'accroche du film de SWNT

La *Figure 50* présente la nouvelle presse utilisée pour améliorer l'accrochage des nanotubes à la surface des échantillons. Avec cette presse, la pression d'appui sur le film est uniformément répartie ce qui permet d'améliorer la reproductibilité des films. Contrairement au HCl qui attaque la structure du SWNT, le traitement à l'acide nitrique HNO_3 ne modifie pas l'intégrité des SWNTs. En revanche, l'acide nitrique est souvent utilisé dans les étapes de purification (durant la synthèse) pour sa capacité à neutraliser les espèces carbonées et autres résidus issu de la catalyse [14], [15]. Le nouveau protocole pour réaliser les films est le suivant :

- Élaboration de la solution de SWNT dans le SDS (Ultrasons)
- Nettoyage des échantillons (Ultrasons, eau pure, acétone, éthanol, UV)
- Filtration de la solution de SWNT à travers la membrane de MCE
- Phase d'accroche du film de SWNT avec la nouvelle presse (étuve à 120°C)

1ere étape de purification du film de SWNT :

- Dissolution de la membrane MCE, plusieurs bains successifs d'acétone et d'éthanol

2eme étape de purification du film de SWNT :

- Neutralisation et élimination des résidus de la catalyse, bain d' HNO_3 (4heures)
- Neutralisation du HNO_3 avec une base SOCl_2 (1h)

I.6.2. Effet de la concentration des solutions mère sur la couche mince

Dans le paragraphe qui suit l'étude porte sur l'influence de la concentration de la solution mère sur les performances électriques. Pour cela nous réalisons deux solutions mères distinctes que nous nommons solution 1 et solution 2. Pour dégager l'influence que peut avoir la concentration initiale de la solution sur les films de NTC, nous réalisons pour une solution donnée, plusieurs échantillons en variant le volume filtré pour changer la concentration massique et puis nous recommençons la même chose avec l'autre solution. Ainsi plusieurs échantillons sont réalisés selon le protocole 2 et nous comparons les résistances carré de tout ces échantillons.

- Solution 1 : 2,5 mg SWNT/ 1L SDS
- Solution 2 : 4,0 mg SWNT/ 1L SDS

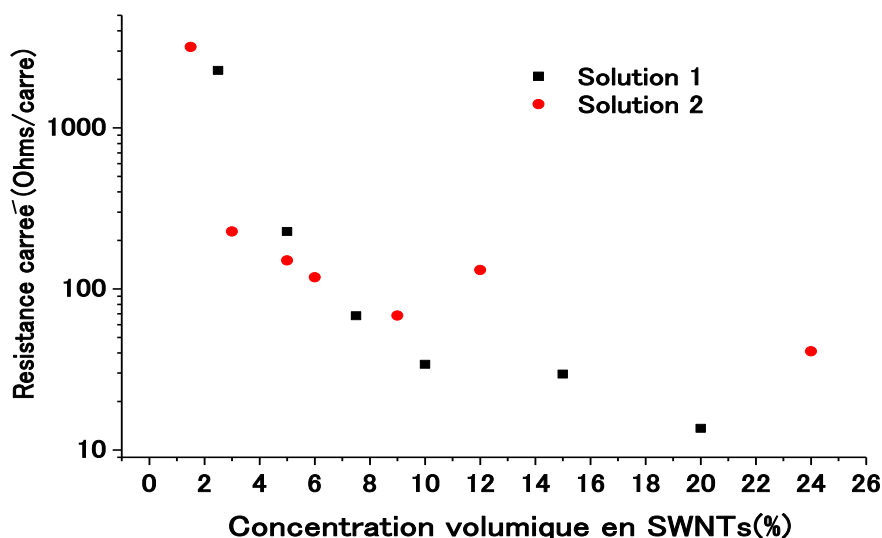


Figure 51: Effet du changement de la solution mère sur la résistance carrée des films de SWNT

Pour les deux solutions 1 et 2, nous voyons sur la *Figure 51* que les valeurs de la résistance carrée évoluent à la baisse très rapidement dès que l'on dépasse 2% de concentration en SWNT. Les plus faibles valeurs sont toutefois atteintes avec la solution 1 qui est la moins concentrée. Pourtant si l'on considère des concentrations inférieures à 8% les valeurs de R_{\square} sont identiquement les mêmes, et ce n'est qu'à partir de 10% que nous observons une certaine différence. Cette différence est confirmée quand nous voyons que la

valeur proche de $35\Omega/\square$ est atteinte à 10% pour la solution 1 et à 24% pour la solution 2. Globalement les écarts ne sont pas importants car on ne change pas d'ordre de grandeur. D'autres études comprenant d'avantage de concentrations différentes seraient à réaliser pour dégager une plus large statistique. Il n'est pas possible de conclure sur les effets de la concentration de la solution mère avec deux solutions uniquement, par contre on peut noter que le fait d'augmenter la concentration de la solution mère n'a pas eu comme effet d'améliorer la performance électrique du film de SWNT.

I.6.3. Transmission et résistance carrée après purification

Les étapes de purification et l'emploi de la nouvelle presse a significativement modifié la résistance et la transmission des films de SWNT. Comme nous pouvons le voir sur la *Figure 52*, la résistance carrée a fortement chuté après le traitement à l'acide fort.

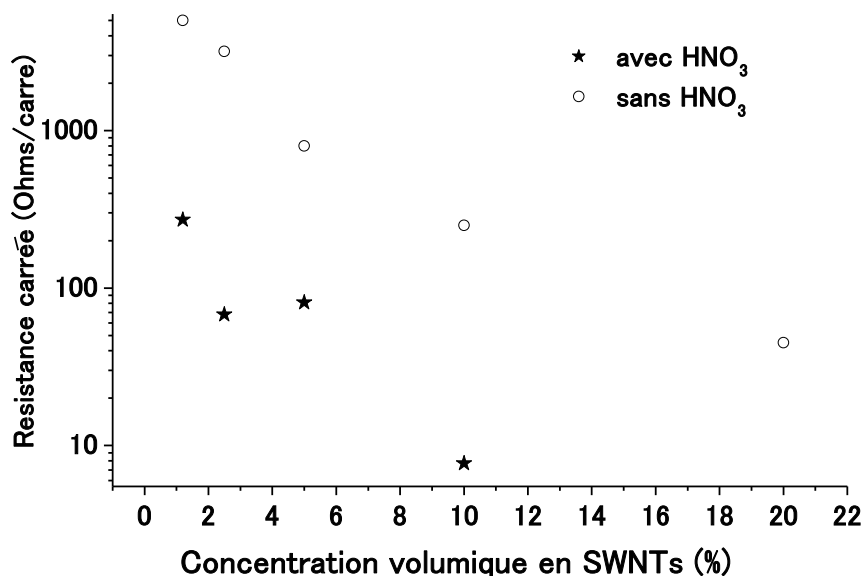


Figure 52: Protocole 2, R_{\square} avec et sans traitement HNO₃

La *Figure 52* nous montre très clairement le gain obtenu avec le traitement d'acide fort. Nous notons que pour une quantité de SWNT donné, le gain est de 10 à 40 fois meilleures avec le traitement d'acide fort. Ainsi nous avons pu atteindre des valeurs de R_{\square} proche de $1\Omega/\square$ pour un film utilisant 20% de SWNT de la masse total de la solution initiale A. Pour les films réalisés sans le traitement HNO₃, la zone où la résistance carrée croît brutalement correspond au seuil de percolation $\sim 5\%$. Cette zone est à peine visible sur la courbe des films réalisés avec le traitement HNO₃, elle pourrait se situer aux alentours de 2%.

Ces résultats conformes à ceux de la littérature [16] montrent les progrès réalisés avec ce traitement de purification, et cela souligne vraiment la nécessité de travailler avec le matériau le plus pur possible pour obtenir les meilleurs résultats.

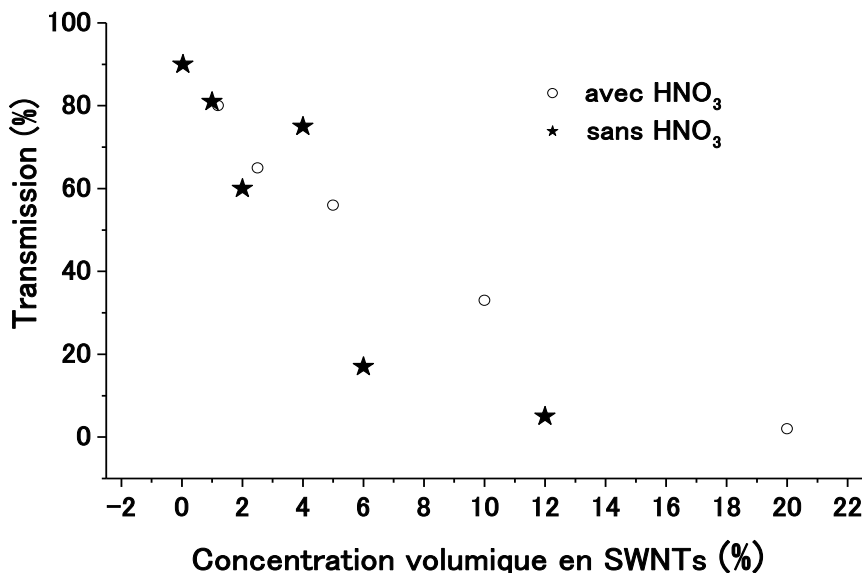


Figure 53: Protocole 2, Transmission avec et sans le traitement HNO₃

Le graphique montre une décroissance constante (droite) de la transmission des films lorsque le traitement avec HNO₃ est utilisé. Toutefois pour les très faibles concentrations il n'est pas sûr que l'effet soit aussi significatif. Nous avons un meilleur contrôle de l'épaisseur et de la transmission de nos films si l'on suit le protocole 2 pour réaliser les électrodes de SWNT. En fin de compte, en plus d'abaisser la résistance carré de nos films, la nouvelle procédure nous a donc aussi permis d'améliorer nos performances en transmission. Dans le paragraphe suivant le contrôle de l'épaisseur des films nous a permis de remonter à la conductivité.

I.7. Mesures des épaisseurs des films de SWNT et détermination de la conductivité électrique des films

Les mesures ont été effectuées dans un des laboratoires de l'École Nationale Supérieure de Céramique Industrielle (ENSCI) de limoges avec la collaboration de Nicolas Tessier-Doyen du Groupe d'Étude des Matériaux Hétérogènes (GEMH). L'interféromètre utilisé est le PhotoMap 3D de la société Fogale (U.S.A.). Cet appareil permet de définir des épaisseurs

de film organique ou inorganique sans connaître l'indice de réfraction des matériaux. De plus, les mesures effectuées n'abîment pas les films de SWNT, contrairement aux mesures du profilomètre dans certains cas. La méthode est bien connue dans le domaine des Micro, et Nano Electro Mechanical Systems (MEMS & NEMS) inorganiques [17] et dans celui des céramiques. Contrairement à l'A.F.M., les mesures optiques de l'épaisseur telles que l'ellipsométrie et l'interférométrie sont parfaitement adaptées pour effectuer des mesures d'épaisseur de films minces organiques et transparents.

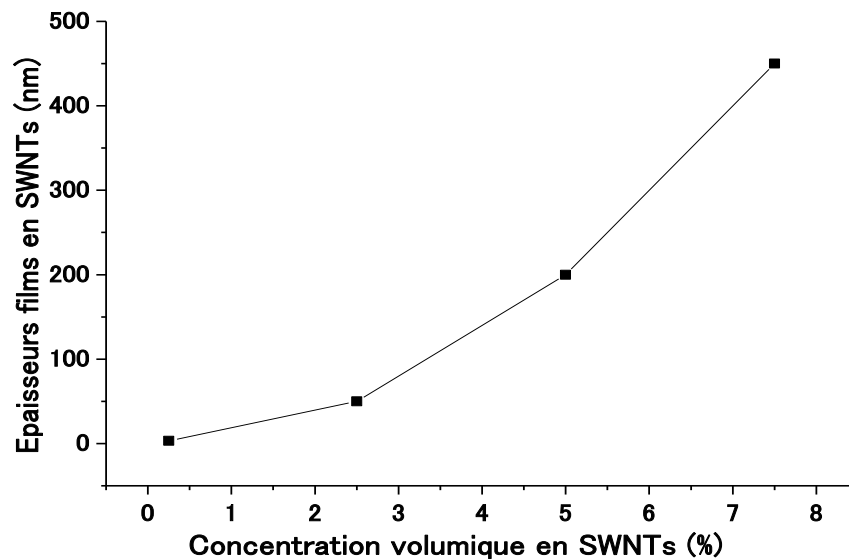


Figure 54: Épaisseur de l'électrode en fonction de la concentration volumique en SWNTs(%)

La Figure 54 représente l'épaisseur des films de SWNT en fonction de la concentration. De façon logique, l'épaisseur des films augmente lorsque la concentration de nanotubes augmente. A partir de l'équation (15) I.3.1, il est possible de calculer la valeur de la conductivité en fonction de R_{\square} et de l'épaisseur.

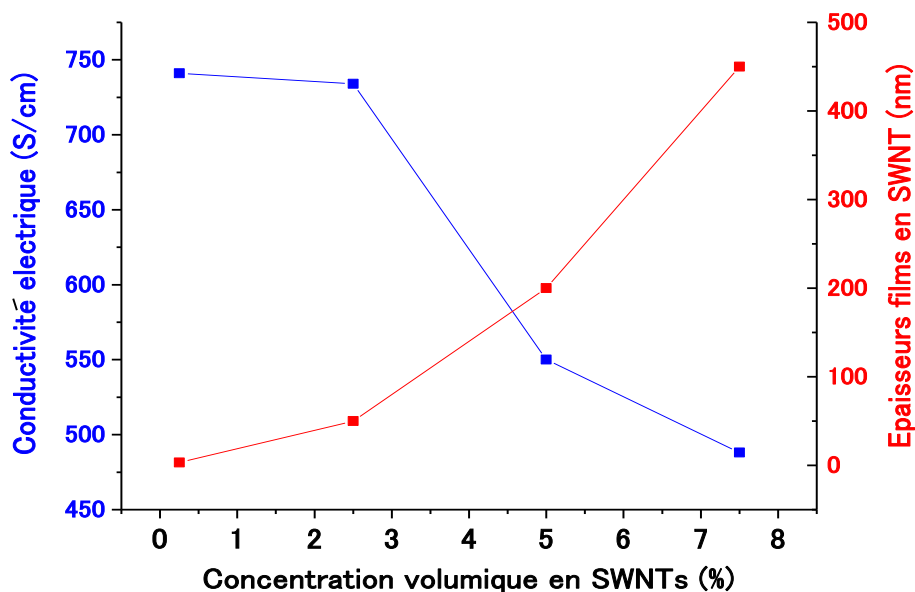


Figure 55: Conductivité électrique et épaisseur en fonction de la concentration en SWNT (%)

L'épaisseur augmente avec la concentration de SWNT, ce qui est un résultat cohérent. D'autre part les valeurs trouvées pour la conductivité sont en accord avec ce que l'on peut trouver dans la littérature [18] avec par exemple 600 S/cm^{-1} pour le groupe de Bekyarova [19], un peu plus faible que les valeurs trouvées par l'équipe de Zhou [20] avec 2000 S/cm . Ces différentes valeurs peuvent s'expliquer par différents facteurs inhérents aux films de SWNT; la pureté du matériau avec le taux des SWNTs métalliques et semi-conducteurs [21], [22], la fonctionnalisation des SWNTs [19] et la résistance aux jonctions tube-tube [23] R_{jet} ainsi que la résistance liée aux défauts des SWNTs $R_{\text{Défaut}}$.

La diminution de la conductivité avec l'augmentation de l'épaisseur des films peut s'expliquer par une augmentation de la porosité dans nos films. Cette élévation de la porosité provient de l'agrandissement du diamètre des agrégats dans le film [24]. En revanche Hecht [21] explique que *dans le cas où on aurait plutôt un rallongement de la longueur des fagots cela aurait pour effet de diminuer les résistances R_{jet} entre tube et donc d'avoir pour effet une augmentation de la conductivité $1/D^2$ où D correspond au diamètre du fagot. De même que la résistance R_{jet} sera très faible si les tubes sont longs.*

L'effet de la concentration des SWNTs sur l'état de surface est critique pour le transport. Si on tient compte de la nature du transport au sein des SWNTs *Figure 56 et Figure*

57, Nous constatons que le transport balistique requiert la meilleure organisation (alignement) possible des SWNTs.

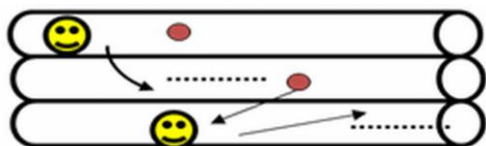


Figure 56: Désordre et agrégats, transfert inter-tube provoqué par les impuretés : transport diffusif

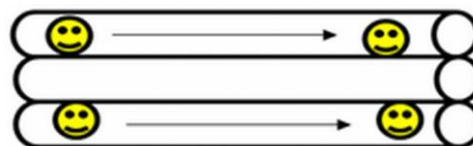


Figure 57: Peu d'agrégat ou agrégats de très faible taille : transport balistique

Nous avons réalisé à nouveau des mesures MEB, car nous voulions savoir si l'effet du traitement à l'acide fort avait modifié la morphologie de surface des films, ou s'ils présentaient des aspects très poreux, ou si l'on pouvait voir une configuration favorable pour une bonne conduction des charges.

I.8. Images MEB des films de SWNT obtenues après le traitement

HNO₃

Pour observer ces films de SWNT au MEB, nous avons dû modifier la méthode de réalisation des films par rapport à celle utilisée pour les observations, présentées au paragraphe I.5.3. En effet le SiO₂ étant un matériau isolant, nous avons remarqué que pour de faible épaisseur de couche de SWNT, les charges du faisceau d'électrons ne parvenaient pas à se dissiper correctement et il n'était pas possible d'observer la surface des échantillons (images pâles) nettement. Pour limiter ce phénomène, nous avons fait un dépôt de 5nm de palladium (Pd) sur les couches minces de SWNT. Ainsi la surface pouvait dissiper le flux de charge d'électrons. Cette technique nous a permis d'avoir une vue beaucoup plus contrastée de la façon dont la couche est structurée à mesure que l'on augmente la quantité (%) de SWNT déposée sur le substrat. Le but de l'étude n'est pas de comparer les images M.E.B. (précédentes) avec et sans le traitement d'acide, mais plutôt d'apprécier l'influence du traitement en fonction de la concentration de SWNT sur la morphologie des films. Les échantillons sont distincts car leur volume de solution est divisé par 2 à chaque fois. Nous rappelons que (2mgSWNT/1L (eau+1% SDS)) =100%. L'échantillon (a) correspond à 5% (0,10mg/L), le (b) à 2,5% (0,05mg/L) et pour l'échantillon (c) la concentration est de 1,25% (0,025mg/L).

obtenus par la méthode de filtration.

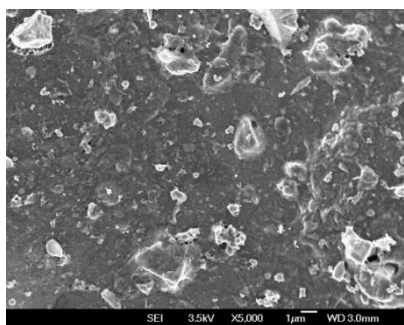


Figure 58: Échantillon (a)
x5000

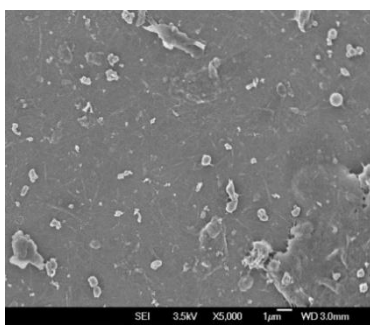


Figure 59: Échantillon (b)
x5000

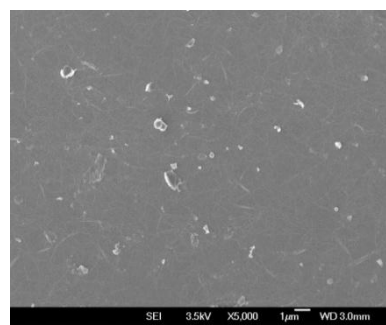


Figure 60: Échantillon (c)
x5000

En observant les images des *Figure 58* à *Figure 60*, il semble qu'après le traitement au HNO_3 de nouvelles espèces se soient formées dans le film. A mesure que la concentration diminue, nous voyons bien que la formation de ces espèces diminue elle aussi, c'est-à-dire que c'est avec les composés de carbone (impureté de départ) que certaines espèces ont réagi pour en former d'autres. Sur l'échantillon (c) il n'y a presque plus aucun type de ces espèces formées sur le film, ce qui va dans le bon sens, étant donné que l'on s'intéresse à la réalisation de couches minces, dans l'optique d'améliorer aussi la transmission. Toutefois nous pouvons limiter la formation de ces espèces par l'utilisation d'une base, le chlorure de thionyle (SOCl_2) par exemple ou même de l'eau pure.

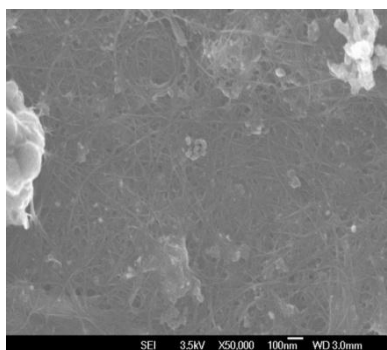


Figure 61: Échantillon (a)
x50000

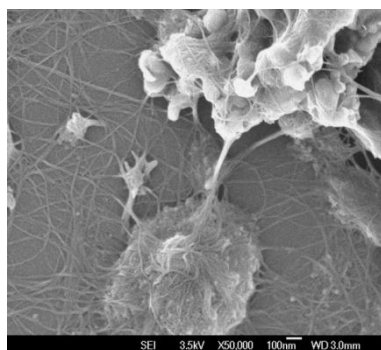


Figure 62: Échantillon
(b)+5nm Pd x50000

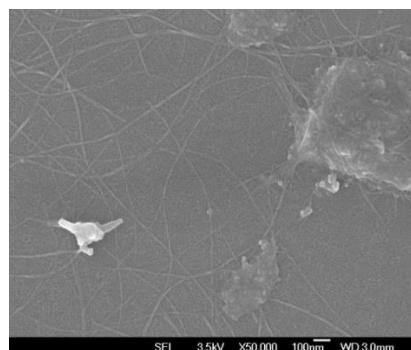


Figure 63: Échantillon
(c)+5nm Pd x50000

Avec le grossissement multiplié par 10 on distingue bien la formation du réseau de SWNT à mesure que la concentration augmente. Cependant pour tous les films nous avons toujours observé l'apparition de ces espèces créés après le traitement HNO_3 .

obtenus par la méthode de filtration.

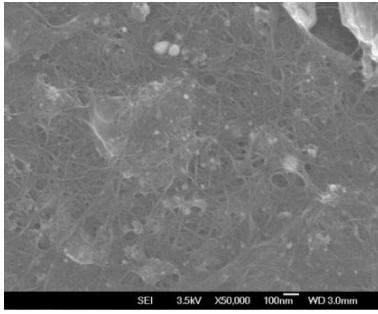


Figure 64: Échantillon (a)
x50000

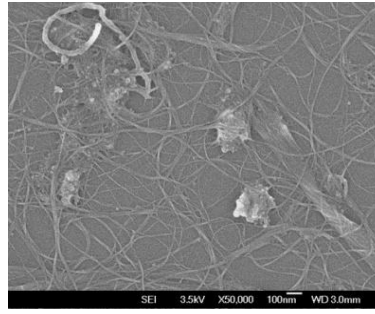


Figure 65: Échantillon (b)
x50000

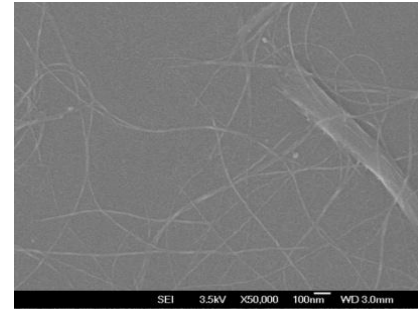


Figure 66: Échantillon (c)
x50000

Sur la *Figure 64* il est plus difficile de voir s'il y a présence d'agrégats ou pas. Par contre les nouvelles espèces non conductrices apparaissent bien avec un fort contraste de blanc, caractéristique des matériaux qui n'évacuent pas bien les charges. Il est également possible de distinguer pour la première fois ce que l'on peut appeler des fagots de SWNT *Figure 65* et *Figure 66*. Ces Faisceaux de nanotubes, ne se sont pas séparés lors de l'étape du bain d'ultrason, d'autres moyens pourraient être utilisés pour parvenir à les séparer. Pour ce faire on peut utiliser une sonde à ultrason par exemple. Cependant si nous suivons la logique de Hecht [21] ces fagots peuvent conduire à une diminution de la résistivité dans le réseau et ainsi conduire à une augmentation de la conductivité électrique. Si on constate que le réseau est dense pour 5% (a), on peut voir que pour 2,5% (b) le réseau de SWNT est clairsemé, et avec 1,25% (c) on obtient des parties sans nanotubes. Dans toutes les figures la dimension et la présence des nouvelles espèces semblent dépendre de la concentration de SWNT mis en jeu. Nous pouvons supposer que les résidus de la catalyse ou d'autres éléments restant à déterminer réagissent avec l'acide nitrique pour former ces espèces, par conséquent plus la quantité de produit (et donc de résidus) est importante plus il y aura formation de ces nouvelles espèces.

I.9. Principe du microscope à force atomique

Le microscope à force atomique ou A.F.M. (Atomic Force Microscope) est un instrument permettant d'analyser le relief d'une surface à l'échelle atomique. Le principe se base sur les forces d'interactions entre l'échantillon et une pointe montée sur un micro-levier.

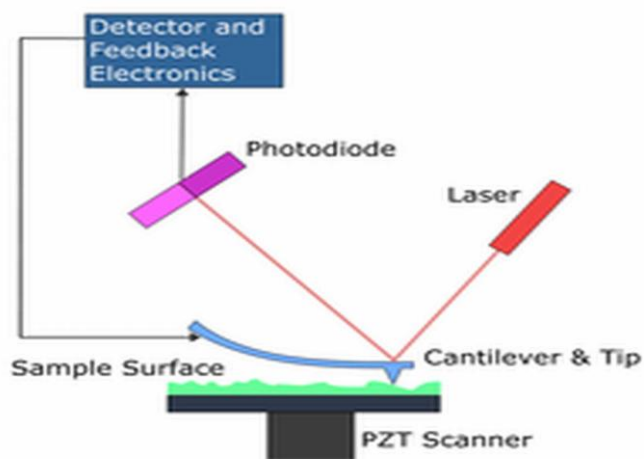


Figure 67: Schéma de principe de l'A.F.M.

Lorsque l'affinité des atomes est grande, ils se lient pour former une molécule ou un cristal, mais dans la plupart des cas, cette attraction est très faible et n'est perceptible qu'à très faible distance, il s'agit de forces de Van der Waals.

À l'inverse, lorsqu'ils sont très proches, leurs nuages électroniques se repoussent mutuellement c'est la force de répulsion électrostatique ou force de répulsion de Coulomb. Les forces couramment mesurées à la jonction mécanique d'un A.F.M. sont de l'ordre du nano newtons en attraction. La conversion de cette force en signal électrique est mécanique. La déflexion du bras levier sur lequel la pointe est fixée est convertie soit en tension, par la mesure de la déviation d'un faisceau lumineux, soit en courant, à l'aide d'une jonction tunnel montée sur la face arrière du bras de levier. La pointe balaie la surface à représenter, et l'on agit sur sa hauteur selon un paramètre de rétroaction. Un ordinateur enregistre cette hauteur et peut ainsi reconstituer une image de la surface. Cette technique permet de caractériser les surfaces des polymères ou des composites. Il existe trois modes de fonctionnement de l'A.F.M.

- Dans le **mode contact**, la pointe appuie sur la surface. Le nuage électronique des atomes se repousse. Le levier est dévié.
- Dans le **mode contact intermittent** (*tapping*), de loin le plus utilisé, le levier vibre à une centaine de kHz. Lorsque la pointe interagit avec la surface, l'amplitude de la vibration décroît parce que la fréquence s'éloigne de la résonance.

- Dans le **mode non-contact**, la pointe est attirée. Les forces attractives étant très faibles, il faut travailler au froid et sous vide pour éviter l'humidité et l'agitation thermique.

I.9.1. Images A.F.M. des films de SWNT

Différents paramètres peuvent influencer sur l'état de surface, ici la variation dépend de la concentration et donc de la masse totale de nanotubes déposés. Les images A.F.M. ont été cartographiées selon deux échelles, la première à $25\mu\text{m}^2$ (images avec l'indication .b) et la seconde d'environ $0,25\mu\text{m}^2$ (images avec l'indication .a). Sur les images indiquées « .a » comme « .b » l'évolution de la surface varie bien comme prévu, en fonction de la concentration, cela caractérise une pseudo-organisation dans le film. Les SWNTs sont même visibles sur les images 3.a) et 3.b). Rappelons les dimensions de ces SWNTs ; longueur de 350 nm pour un diamètre moyen de 1.5nm. Sur l'image « 3.b) », nous voyons les SWNTs mais aussi des amas de SWNT agglomérés et faisceaux de nanotubes.

Dans un cas les SWNTs se regroupent en agrégats, sous l'attraction des forces de Van der Waals et des forces électrostatiques qui les font se repousser. Cela peut être dû en parti à la solution, durant le bain à ultrason, les SWNTs pas suffisamment séparés restent en agrégats et la solution ionique ne suffit pas à maintenir ou à favoriser l'homogénéité de l'ensemble. Dans le deuxième cas lors de la filtration, si des micros bulles d'air se sont formées dans la solution et se sont déposées sur la surface de la membrane cela peut déséquilibrer la répartition des SWNTs sur la surface, provoquant la formation d'amas et des disparités de concentration de SWNT à la surface.

obtenus par la méthode de filtration.

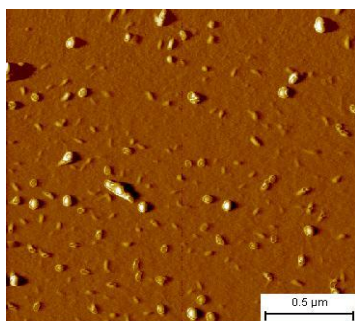


Figure 68: Échantillon 1a)

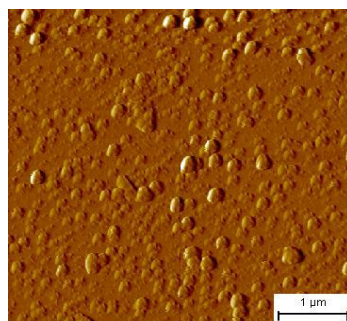


Figure 69: Échantillon 1b)

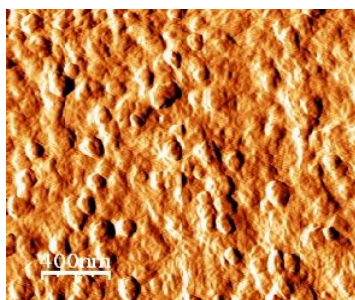


Figure 70: Échantillon 2a)

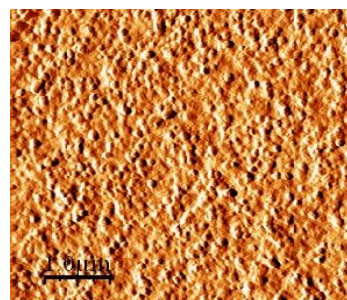


Figure 71: Échantillon 2b)

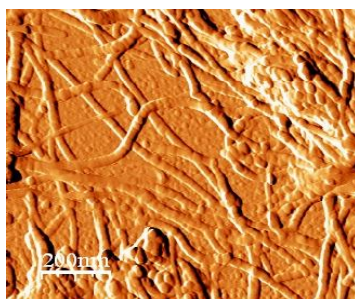


Figure 72: Échantillon 3a)

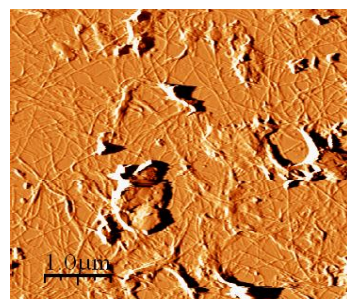
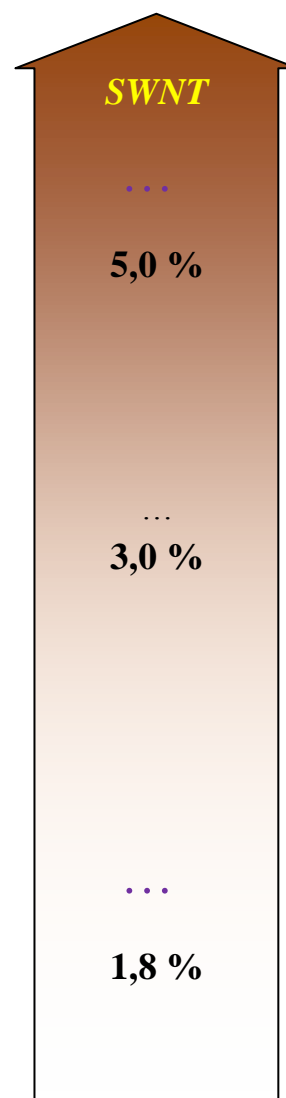


Figure 73: Échantillon 3b)



D'autre part en observant ces images A.F.M., on peut voir que les effets de la formation d'agrégats ou de la formation de micro bulles d'air. Ces effets sont en grande partie responsables de la déformation des états de surface, leur effet dépendant de la concentration de SWNT. L'effet de formation d'agrégats prédomine sur la surface du film «2.a». Cependant sur les images «3.a» et «3.b» nous distinguons bien le réseau de SWNT, ainsi que les espèces formées après le traitement HNO_3 déjà observé *Figure 65* avec les images M.E.B.

Dans le même temps des mesures de rugosité ont également été réalisées. Il s'agit d'une rugosité quadratique, nous reviendrons ultérieurement sur la définition de cette rugosité. Dans le *Tableau 7* on peut voir que la rugosité diminue quand la concentration diminue. A cause des effets d'échelle quand on observe les *Figure 70* et *Figure 72* on pourrait penser que l'effet

du volume lié à la formation d'une structure beaucoup plus dense, amènerait à une rugosité plus faible, or ce n'est pas le cas.

Échantillon	1	2	3
Rg (nm)/25 μm^2	26,4	18	3,45

A partir des images A.F.M. et en tenant compte des images M.E.B. I.8, nous pouvons faire un parallèle entre l'augmentation de la concentration de SWNT, la présence et l'augmentation de la taille des nouvelles espèces créées *Figure 58* (5%SWNT), *Figure 59* (2,5%SWNT) et *Figure 60* (1,25%SWNT).

Les images A.F.M. réalisées nous ont permis de mettre en lumière une partie du mécanisme de formation du film de SWNT déposé par la méthode de filtration. Le traitement HNO₃ à bien permis d'abaisser la résistance carrée des films et d'augmenter la transmission. Cependant nous voyons qu'avec ce traitement, il y a aussi l'apparition de nouvelles espèces. La dimension de ces espèces formées est fonction de la concentration des SWNTs. La mesure de la rugosité à l'aide des images A.F.M. à permis de montrer que plus la concentration en SWNT était élevée et plus ces nouvelles espèces étaient volumineuse, induisant une plus grande rugosité des films.

Devant la nécessité d'approfondir notre compréhension des films de nanotubes de carbone nous nous sommes intéressés à d'autres techniques de caractérisation. Dans le prochain paragraphe nous présentons une nouvelle technique pour caractériser les films de SWNT.

II. NOUVELLE TECHNIQUE DE CARACTERISATION

II.1. Objectifs et problématique

Les caractéristiques de nos films de SWNT sont comparables à celles obtenues par d'autres équipes. Cependant ces différents résultats ne donnent qu'une vision partielle des

caractéristiques des films. De nombreuses questions subsistent : les dépôts sont ils reproductibles ? Le film est-il uniformément déposé ? À partir de quelle concentration ou quel volume peut-on être sûr que notre film présente le caractère métallique bon conducteur attendu?

Plusieurs études ont déjà été menées pour tenter d'apporter une réponse à ces questions de manière indirecte. C'est ce qu'à montré Zhou [25] par diffraction des rayons X, ainsi que Pasquier [4] sur le caractère métallique des SWNTs par ellipsométrie. L'analyse thermogravimétrique (ATG), qui consiste en la mesure de la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température, permet de mettre en évidence la présence des résidus carbonés dans le volume analysé [26].

La spectroscopie proche infrarouge permet de mesurer la pureté du matériau. Elle permet notamment de remonter à une distribution étroite des diamètres des nanotubes de carbone. La spectroscopie de Raman de résonance est utilisée pour l'évaluation du degré de pureté en SWNT dans les couches minces. Par exemple, une comparaison des intensités de la bande RBM (Radial Breathing Mode) ou une comparaison de l'intensité de la bande G à l'intensité, ainsi que la forme de la bande D permet d'obtenir des informations sur la proportion en SWNT dans l'échantillon. Toutefois en raison de la nature résonnante de la réponse des SWNTs en Raman, diverses longueurs d'onde d'excitation doivent être utilisées afin de tenir compte des contributions de SWNT de différents diamètres. Dans ce travail nous avons réalisé une cartographie chimique à partir des réponses Raman de nos films mettant ainsi en évidence leurs caractéristiques physiques et morphologiques.

II.2. Caractéristique Raman des SWNTs

II.2.1.a. Spectres Raman de nos films de SWNT

Ci-dessous sur la *Figure 74* voici le spectre Raman que nous avons obtenu. Ce spectre à été réalisé en deux temps du fait de la gamme de fréquences éloignées entre la bande RBM et les bandes D et G. Pour ce faire nous avons utilisé un laser Kr (647.1 nm). Pour l'échantillon, il s'agit d'un film formé à partir d'une concentration de 4% en SWNT. Ce spectre Raman montre le profil type d'une réponse de SWNT métallique.

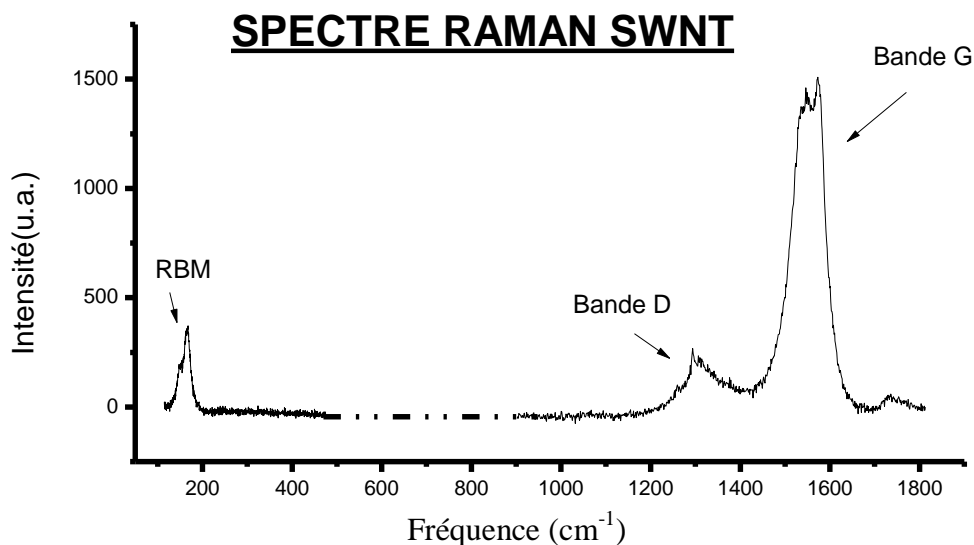


Figure 74: Spectre Raman d'un échantillon de SWNT

Les modes G ($\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$) et D ($\sim 1300 \text{ cm}^{-1}$) ont des profils différents selon la nature électronique des tubes. Ainsi dans le cas des nanotubes semi-conducteurs ces bandes seront étroites et dédoublées, tandis que pour des nanotubes métalliques les bandes sont plus larges et asymétriques (profil de Breit-Wigner-Fano) [29]. La *Figure 75* montre donc un spectre de nanotubes métalliques. D'autre part, Kymakis *et al* [35] précisent que l'intensité de la bande D rend compte du désordre des structures carbonées et que le rapport entre les intensités des bandes G et D est lié à la pureté des nanotubes utilisés : plus le rapport I_G/I_D est grand, plus les nanotubes sont purs. Habituellement, cette valeur pour un matériau de faible désordre se situe aux environs de 30-40 [27], valeur également retrouvée par l'équipe de Kymakis [35]. Dans notre cas, le rapport $R_{G/D}$ vaut 6,5 ce qui est faible, pourtant ce type de valeur est attendu pour des SWNTs fonctionnalisés [32], résultat qui peut s'expliquer par l'utilisation du chlorure de thionyle qui en se fonctionnalisant au SWNT induit déjà des changements dans les propriétés de transport [13].

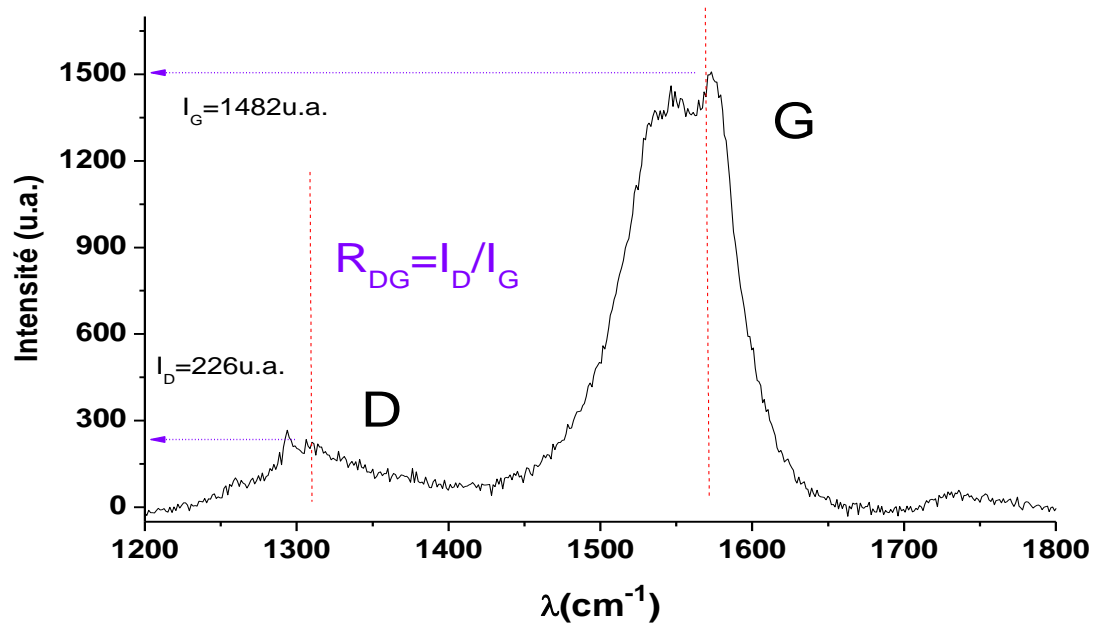


Figure 75: Bandes caractéristiques G et D

II.2.1.b. Bande RBM et diamètre des SWNTs

En procédant à une approximation de la bande RBM du spectre Raman par la méthode de Lorentz, deux pics se distinguent. A partir du graphique *Figure 76*, on peut déduire que dans le film de 4% de SWNT, on a en moyenne pour majorité des diamètres de 1.4 nm et 1,6 nm. Ces valeurs sont en adéquation avec celles retrouvées par E. Kymakis [35] qui était de 1.23 et 1.5 nanomètres, et cela correspond bien aux valeurs annoncées par la société Carbon solution. Cette méthode permet donc de contrôler la qualité du produit reçu si l'on reprend la formule (23) proposé par Bachilo [32].

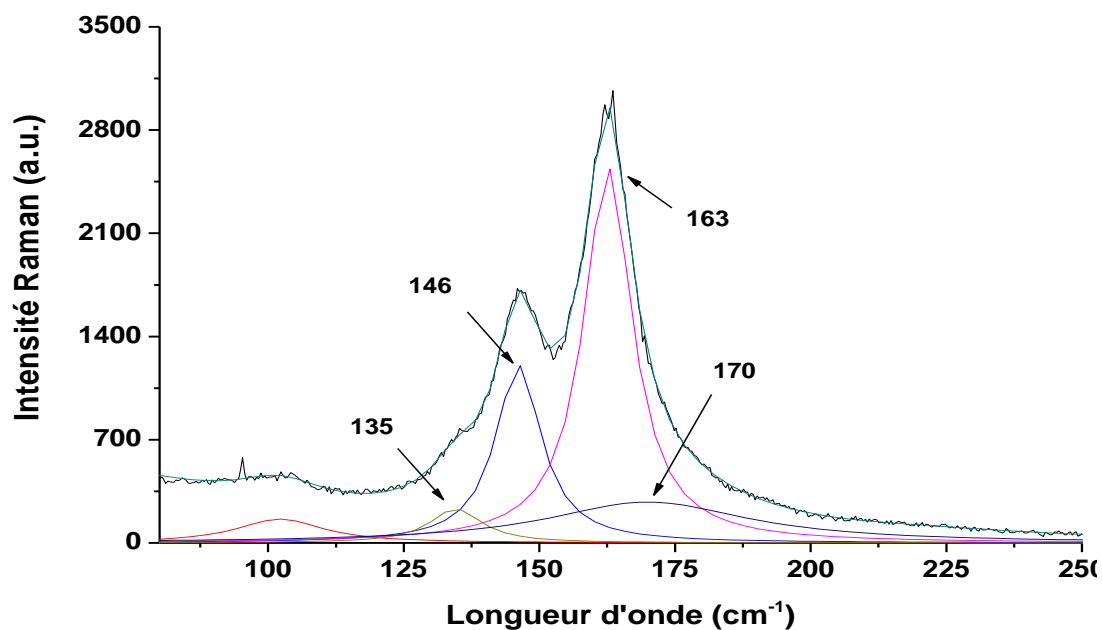


Figure 76: Décomposition de la bande RBM

La décomposition de la bande RBM par des fonctions de type lorentzienne. Permet de mettre en évidence 4 bandes. Nous pouvons négliger les bandes à 135 cm^{-1} et à 170 cm^{-1} et ne tenir compte que des deux principaux pics à 146 cm^{-1} et à 163 cm^{-1} . Ces bandes correspondent au moment où l'énergie d'excitation du laser engendre les transitions associées aux états électroniques de Van Hove soit ici les états E_{11}^M et E_{22}^{SC} [27] caractéristiques des SWNTs métallique et semi-conducteur. A partir de la *Figure 76* et en utilisant l'équation de Bachilo on obtient deux diamètres; $d1(\omega_r = 148) = 1,67\text{nm}$ et $d2(\omega_r = 163) = 1,48\text{nm}$.

II.2.1.c. Spectre RBM avant et après le dépôt

Pour savoir l'influence de la méthode de dépôt sur les propriétés structurales des NTCs, nous avons choisi de comparer les bandes RBM des SWNTs bruts sous forme de poudre ($\sim 2\text{mg}$) tels que nous les avons reçus avec celui d'une couche mince après filtration et dépôt. Nous avons pu remarquer que la bande RBM du spectre Raman pour le matériau brut présentait des différences avec celui de la couche mince. Le résultat obtenu est présenté *Figure 77*. Nous avons un affaiblissement de la réponse en intensité de la bande RBM du matériau brut par rapport à celle du dépôt en couche mince. Cet affaiblissement des pics résulte d'une diminution de la cohérence entre l'énergie d'excitation E_{LASER} du laser $647,1\text{ nm}$ et la réponse Raman spécifique au mode RBM de vibration propre au SWNT.

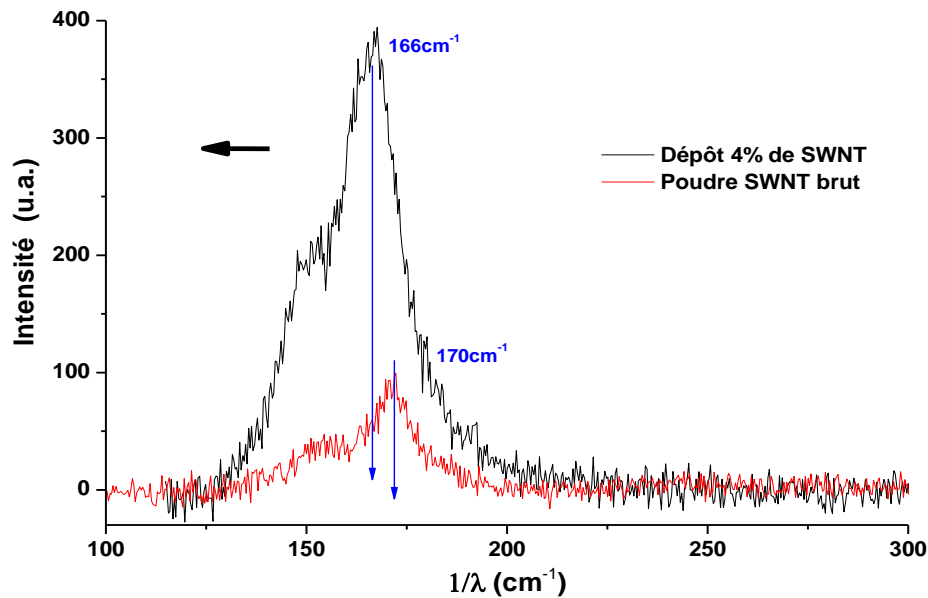


Figure 77: Spectre RBM des nanotubes SWNT avant et après le dépôt par filtration

Tout d'abord dans le matériau brut utilisé, nous retrouvons d'après le fournisseur (carbon solution) environ 10% de résidus carboné et 5% de résidus métalliques liés à la synthèse du produit. Une partie de l'énergie reçue par le laser a donc pu être absorbée par les résidus carbonés ou métalliques. D'autre part l'intensité de la réponse de la bande RBM est liée à la différence qui existe entre l'énergie excitatrice et l'énergie de transition électronique des SWNTs E_{TRANS} , et cette quantité doit être la plus petite possible sans s'annuler. Ainsi quand $|E_{TRANS} - E_{LASER}|$ est petit l'intensité de la bande RBM est grande. D'autre part il est bien connu que la présence de SWNT agglomérés induit des extinctions de signal [28] dans un échantillon entraînant un décalage de la réponse vers le rouge. Cela est dû à l'interaction de Van der Waals liée à la proximité des nanotubes, résultat valable pour le matériau sous forme de poudre [29] mais aussi quand celui-ci a été mis en solution [30], [31]. Tout cela peut expliquer que l'on ait un abaissement du signal dans un cas où les SWNTs sont sous forme de poudre, et un décalage du spectre RBM de $\omega_{RBM} = 170\text{cm}^{-1}$ à $\omega_{RBM} = 166\text{cm}^{-1}$ (Figure 77) dans le cas de la couche mince par rapport au mode propre RBM de la poudre de SWNT. Cela fait un écart d'environ 16cm^{-1} , résultat déjà trouvé dans certains travaux théoriques [32], nous estimons alors que cet écart peut se trouver entre 6cm^{-1} et 20cm^{-1} . Considérant ces informations, nous pouvons affirmer que les nanotubes n'ont pas changé de nature durant la procédure de dépôt de la couche mince. En revanche sous forme de couche mince et après le dépôt on a moins d'agrégats dans notre échantillon.

II.2.1.d. Effets de la concentration en NTC des films sur la bande RBM

Nous avons réalisé 3 films à partir de la solution A (2mgSWNT/1LSDS=100%). La *Figure 78* présente des spectres de la bande RBM réalisés sur des films ayant différentes concentrations en SWNT à partir de la solution A: 3% (0,06 mg/L), 30% (0,60 mg/L) et 300% (6 mg/L). Dans le contexte d'un dépôt en couche mince, la réponse décroît à mesure que la concentration diminue (le pourcentage de SWNT). Aucun déplacement significatif des pics n'est remarqué.

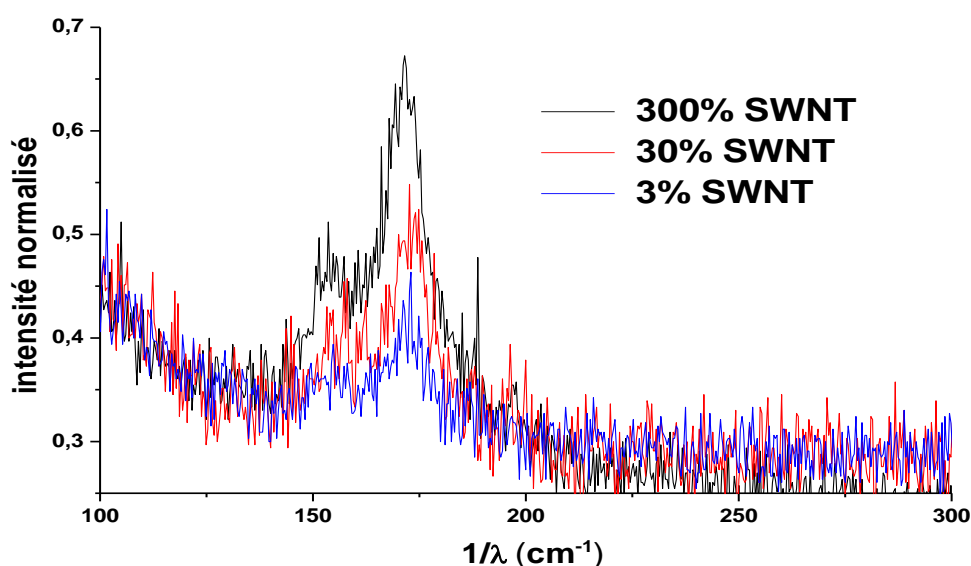


Figure 78: Intensité Intensité de la bande RBM en fonction de la quantité de SWNT

Dans un second temps afin d'avoir une idée de la dynamique lié à la diminution de l'intensité de la bande RBM en fonction de la concentration des SWNTs, nous traçons la valeur pondérée de chaque courbe par une intégrale I en utilisant la méthode des rectangles pour chaque concentration. $I = h \sum_{i=0}^{n-1} f(x_i)$ ou f est une fonction à n niveau où $h = x_{i+1} - x_i = c^{ste}$, de hauteur $f(x_i)$. De cette façon plus la réponse RBM sera intense et plus la valeur de l'intégrale le sera. La *Figure 79* montre la zone intégrée pour une concentration donnée (300%). Le calcul à été fait pour les trois courbes de la *Figure 78*.

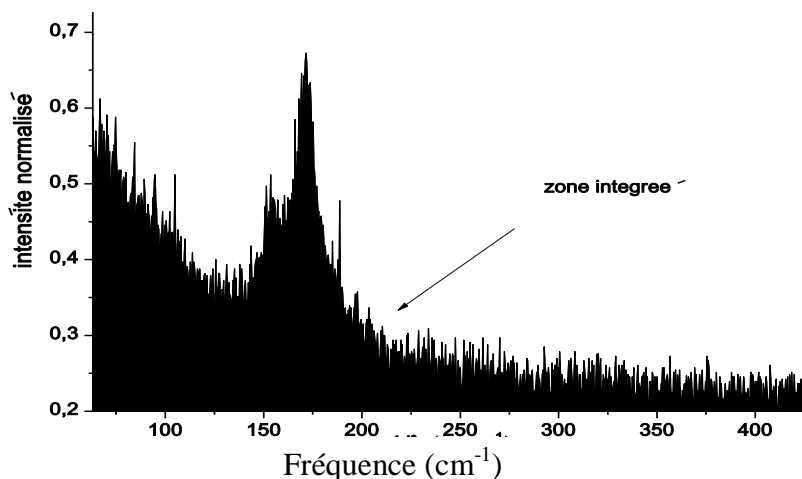


Figure 79: En noir la zone intégrée de 125 à 225 cm^{-1} pour la concentration de 300% de SWNT

Le résultat apparaît sur la *Figure 80*, montrant l'évolution de l'intégrale sous la bande RBM en fonction de l'épaisseur. Elle nous montre que la réponse en fréquence en fonction de la concentration n'a pas un comportement linéaire, ce qui semble logique étant donné l'évolution des épaisseurs de films en fonction de la concentration qui présente une allure similaire. La réponse RBM est donc fonction du volume de NTC utilisés. D'autre part nous voyons clairement sur les spectres de la *Figure 78* que l'allure de la réponse reste inchangée, ce qui indique une même proportion des différentes espèces de NTC quelle que soit la concentration impliquée.

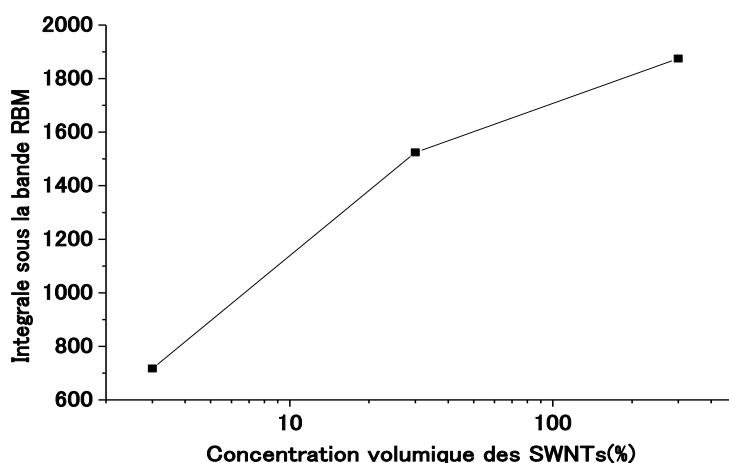


Figure 80: Comportement non linéaire de l'intensité de RBM fonction de SWNT(%)

Un abaissement voire une disparition de la bande RBM plus marqué aux faibles concentrations signifierait que l'on n'aurait plus de nanotubes SWNT métallique dans notre milieu, en tout cas que leur concentration est devenue faible dans le film. C'est pourquoi il est

important de contrôler les concentrations pour lesquelles ce seuil critique sera atteint. Il est en effet important pour des applications en tant qu'électrode d'avoir une bonne proportion en NTC métalliques. Ainsi l'idée générale avec cet outil serait de pouvoir déterminer avant chaque étude les concentrations critiques de SWNT métallique pour une solution mère initiale donnée. Pour la concentration de 2mg (SWNT)/L (eau+SDS) cette limite se situe en dessous de 3% (0,06mg/L) de la concentration massique. Dans la prochaine étude, nous utiliserons à nouveau la spectroscopie Raman. Nous analysons la morphologie de surface des films en faisant une corrélation avec la présence de SWNT métallique.

II.3. Nouvelle méthode de caractérisation des films de NTC

II.3.1. Principe

Le principe de la méthode est très simple : à partir d'une moyenne pondérée sur plusieurs spectres de la même bande, on obtient une cartographie (image) de l'intensité de la réponse spectrale correspondant à la surface de l'échantillon. Pour réaliser cette carte, il faut réaliser le spectre Raman de tous les points d'une surface donnée. Nous avons réalisé plus de 30000 spectres sur une surface de $2500\mu\text{m}^2$. L'intensité de la réponse spectrale étant associée à chaque point de la surface balayée, cette intensité variable est convertie en contraste de couleurs. A l'aide d'un logiciel de traitement d'images, on retranscrit ensuite une cartographie de la surface. Par exemple, les *Figure 81* et *Figure 82* représentent une surface observée au M.E.B. et la même surface cartographiée à partir des spectres Raman et des intensités des pics RBM obtenus.



Figure 81: Image au microscope d'un film de SWNT

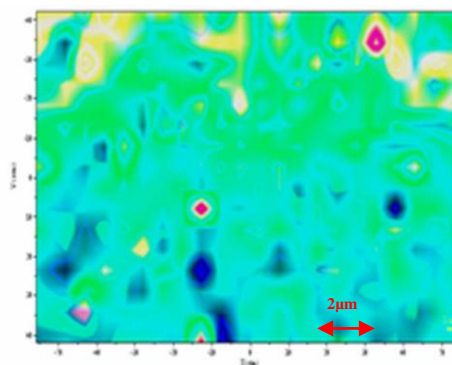


Figure 82: Cartographie Raman d'un film de SWNT

II.3.2. Conditions expérimentales pour la caractérisation

Les mesures Raman ont été réalisées sur le spectromètre Raman in via Reflex prêté par la société Renishaw. Les spectres ponctuels ont été réalisés à 785 nm en mode « synchroscan » de 100 à 2000 cm^{-1} sur un temps de 10s par point, avec un réseau de dispersion de 1200 traits/mm. La puissance laser était de 1% de la puissance nominale (300mW) de la diode, avec un objectif de grossissement x50 ». Les images Raman ont été réalisées en mode « streamline », objectif x50 à 10% de la puissance laser nominale, avec le centrage correspondant à la zone à étudier. Environ 33000 spectres ont été enregistrés pour reconstruire les images Raman.

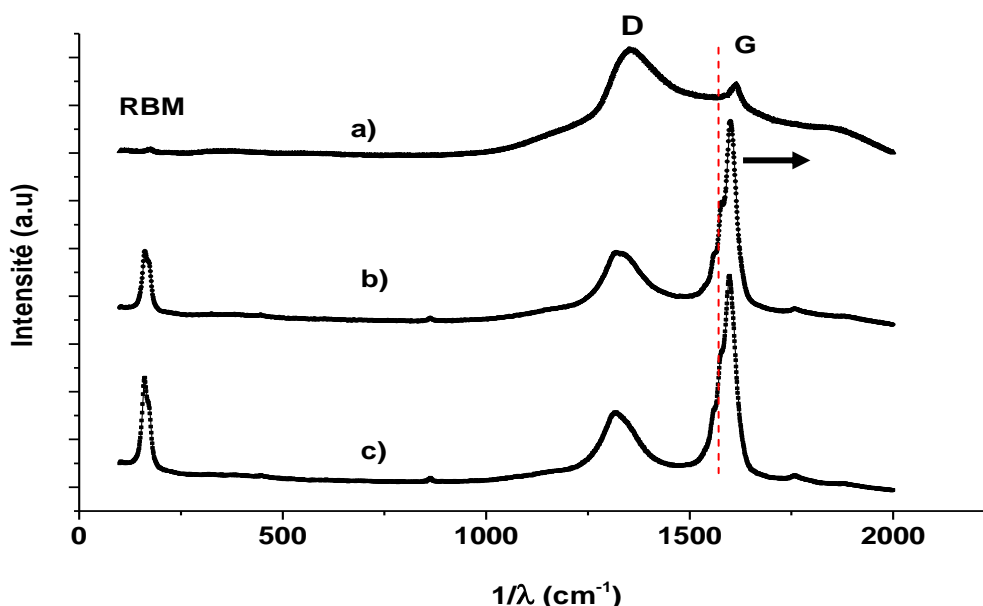


Figure 83: Spectres Raman des couches minces de SWNT, a) 1,5% b) 3% et c) 6%

Les images ont été obtenues à partir des intensités intégrées par rapport à la ligne de base des bandes considérées (D, G et RBM). Ci-dessus *Figure 83* différents spectres Raman effectués pour trois concentrations différentes a) 1,5%, b) 3% et c) 6%. Les bandes RBM, G et D sont nettement visibles. Dans cette nouvelle approche, avant d'étudier la morphologie de nos films, nous prenons à nouveau des spectres en faisant varier la concentration mais pour des concentrations beaucoup plus élevées. Le but est de pouvoir faire des corrélations entre ces différents types d'informations par la suite.

Sur la *Figure 83* comme attendu, on a une forte diminution de l'intensité des bandes RBM et G, à mesure que la concentration de SWNT diminue, surtout entre et 3% et 1,5%.

Nous observons également un léger décalage de la bande G vers le rouge. Le décalage vers les basses fréquences du mode de vibration associé à la bande G signifie qu'on a une diminution des interactions tube-tube ou agrégat-agrégat de SWNT de type Van der Waals [31]. Cela montre que même si en apparence on a toujours un film, la population de SWNT métalliques conducteurs a diminuée. A partir d'un certain seuil, l'affaiblissement drastique des bandes RBM et G est prévisible, puisqu'elles sont fortement dépendante de la densité des SWNTs.

Nous savons que la bande D est caractéristique du désordre dans le matériau et que le rapport des bandes G et D (II.2.1.a) donne une indication sur le niveau de pureté en SWNT dans les films [27]. D'après la *Figure 83* le rapport G:D varie entre 31,5 pour la plus forte concentration à 2,9 pour la plus faible. A la lumière de ces résultats nous pouvons par exemple constater que malgré le fait que les pics des bandes RBM, D et G des échantillons a) et b) aient des intensités comparables, au niveau microscopique ils ne sont pas du tout comparables. Tandis que la valeur de 31,5 pour le film a) indique une grande pureté au niveau de la population de SWNT [35], la chute du ratio G/D de 31,5 à 3,1 traduit une augmentation importante du désordre dans le film b). Cette chute signifie également une baisse significative de la pureté du film en SWNT [33]. En dessous d'un rapport de 1, nous pouvons considérer que la quantité de SWNT est minoritaire dans la couche. Ces résultats montrent qu'à mesure que la couche mince de SWNT diminue en épaisseur, elle perd son caractère SWNT à partir d'un certain seuil. Ce seuil est identifiable à partir de notre méthode de caractérisation.

II.3.2.a. Cartographie Raman des films de SWNT

Les images de la cartographie Raman présentent une morphologie de surface et de profondeur sur de grandes étendues ($150 \times 150 \mu\text{m}^2$). Les cartographies ont été réalisées sur les échantillons a) 1,5% (0,03mg/L) et c) 6% (0,12mg/L). Les zones les plus rouges indiquent une réponse maximale tandis que les zones noires indiquent les réponses les plus faibles.

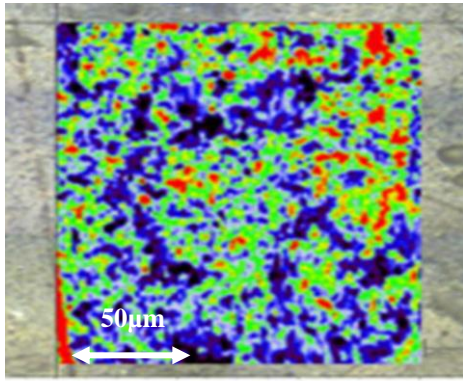


Figure 84: Bande RBM échantillon 6%

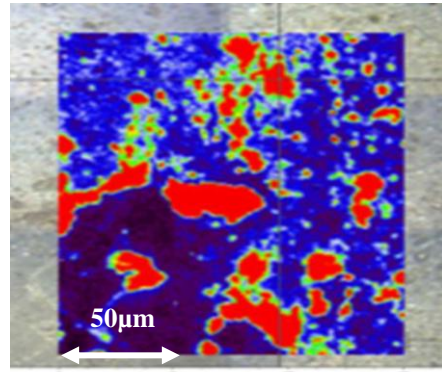


Figure 85: Bande RBM échantillon 1,5%

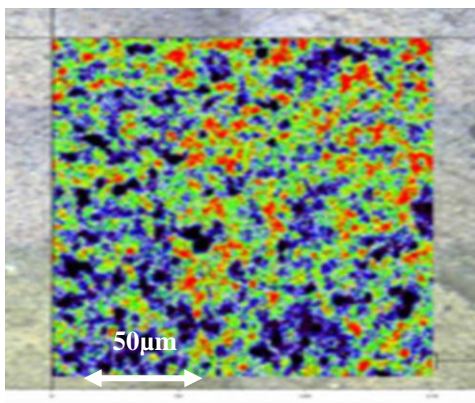


Figure 86: Bande G échantillon 6%

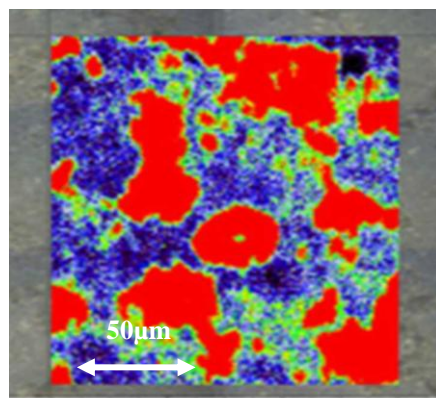


Figure 87: Bande G échantillon 1.5%

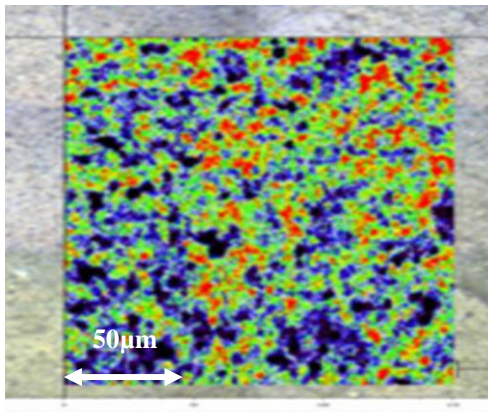


Figure 88: Bande D échantillon 6%

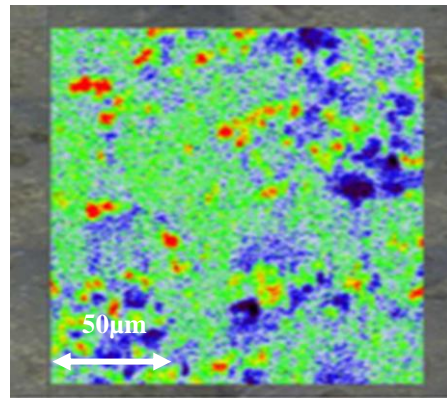


Figure 89: Bande D échantillon 1,5%

Des études ont montré qu'en fonction de la densité de nanotubes dans les films de SWNT, la conduction pouvait être dominée soit par les nanotubes métalliques ou les nanotubes semi-conducteurs [34]. Nous pouvons par la cartographie avoir accès aux données de la densité du réseau et avec des mesures électriques il sera possible de corrélérer ces deux informations.

II.3.2.b. Éléments de morphologie

Dans le domaine des dispositifs optoélectroniques, la qualité des couches minces est primordiale pour limiter les pièges pour les charges, l'idéal étant d'obtenir le film le plus uniforme et le plus homogène possible. Cependant, compte tenu de la composition et de la pureté des films liés à la production des SWNTs, il n'est pas simple de contrôler la qualité des couches [4]. Le microscope électronique à balayage permet d'observer uniquement la partie conductrice du film, de plus cette technique ne donne pas d'information sur le relief. Dans notre approche, nous tenons compte de la réponse Raman (RBM, D, G) proportionnelle à l'intensité intégrée sur un volume de $1\mu\text{m}^3$. C'est-à-dire que nous obtenons une information sur tout le volume du film et non uniquement la surface. Nous en déduisons donc les zones de plus grande densité. Sur la *Figure 85* les zones isolés en rouges représentent des parties plus densément peuplé en SWNT, le film n'est donc pas uniforme. Le film de 6% *Figure 84* est uniforme en surface et en volume, et on a donc la possibilité d'avoir un réseau de SWNT métalliques interconnectés. Nous avons observé que le rapport G/D était passé de 31,5 pour le film c) 6% à 2,9 avec le film a), cela est synonyme de désordre, avec la cartographie Raman on vérifie bien cette réalité.

II.3.2.c. Éléments physicochimiques

Contrairement à d'autres techniques de caractérisation comme l'analyse chimique [35] ou optique [36], la mesure Raman permet de remonter à une information de nature physique (interaction non mécanique) associée aux modes de vibrations des éléments recherchés, c'est-à-dire la nature des liaisons chimiques (Chapitre IVI.1.11). Avec la cartographie Raman, il est possible de juger de la qualité de la pureté des films de SWNT. Dans notre cas le produit brut reçu par carbon solution contient 85% de SWNT, cela laisse 15% d'impuretés essentiellement composé d'espèces carbonée et de résidus de la catalyse. La *Figure 87* montre que dans le film le moins concentré (0,03mg/L) à 1,5% nous avons un agrandissement des zones rouges en comparaison à la *Figure 86*. Sachant que la bande G est inhérente à tout matériau graphitique, nous avons donc une augmentation des impuretés du type matériaux carboné, alors que les cartographies correspondant aux bandes RBM, G et D du film c) 6% sont quasiment identiques et montrent une grande cohérence entre l'homogénéité et la nature du film caractérisé par une repartition uniforme des SWNTs. Finalement nous avons dans le film

a) une élévation de la proportion des impuretés sur tout le film *Figure 89*, car nous savons avec la *Figure 85* qu'il ne s'agit pas de SWNT. La proportion de SWNT dans le matériau est inhomogène.

A partir de ces cartographies nous pouvons prévoir que les caractéristiques du film le plus concentré (0,12mg/L) à 6% seront favorables à une meilleure délocalisation des charges. Compte tenu de son réseau de SWNT bien repart, cela doit se traduire par de meilleures performances électriques. Par conséquent dans la partie qui suit nous avons réalisé des mesures électriques pour connaître la résistance carrée des couches minces ainsi que des mesures de transmission optique pour compléter cette étude.

III. CARACTERISATION, METHODES CLASSIQUE ET NOUVELLE

III.1. Stabilité de la couche mince de SWNT en fonction du temps

La *Figure 90* présente l'évolution de la résistance carrée en fonction de la concentration de SWNT dans les films. Les films sont réalisés en suivant le deuxième protocole qui inclut le traitement avec l'acide nitrique. Les concentrations utilisées sont : 1,5% ; 3% ; 6% ; 9% et 24% de SWNT. Nous avons effectué la mesure de la résistance carrée des films, puis les échantillons ont été conservés dans les mêmes conditions à l'air ambiant, durant 2 mois, pour étudier leur stabilité. Au bout de 2 mois nous avons à nouveau fait la mesure de R_{\square} et tandis que certains films ont montré une bonne stabilité d'autres ont vu leur résistance carrée augmenter légèrement.

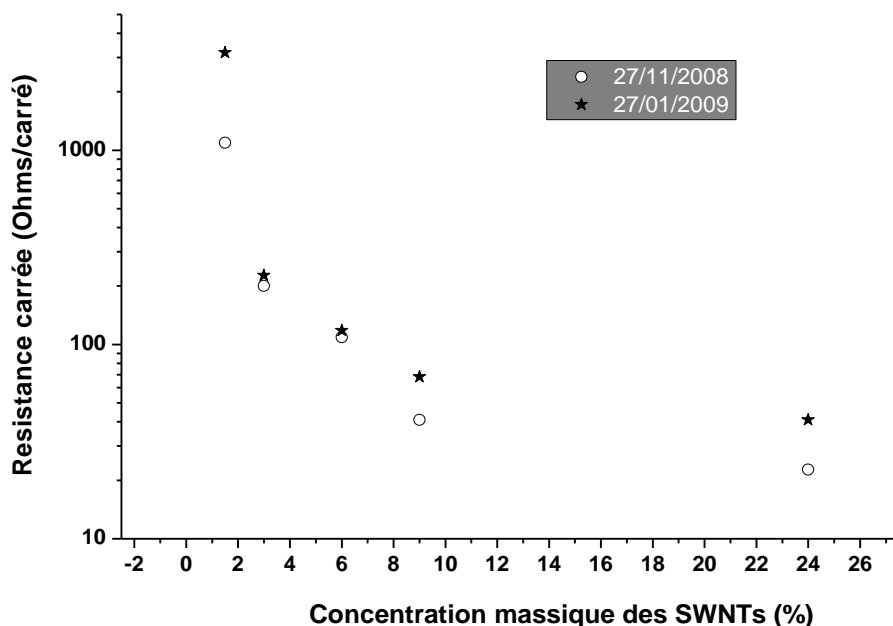


Figure 90: Évolution de la résistance carrée en fonction de la concentration de SWNT et en fonction du temps

Sur la *Figure 90* parmi les films réalisés les résistances carrées des échantillons de concentrations à 3% et à 6% n'ont quasiment pas bougées, tandis que celles des échantillons avec des concentrations à 1,5%, 9% et 24% se sont élevées significativement. Il est possible de faire le lien entre le résultat des résistances carrées des concentrations à 1,5%, 3% et 6% avec les résultats des spectres Raman de la *Figure 83* et des cartographies Raman (II.3.2.a). Pris séparément ces résultats indiquent bien que les films de 3% et 6% sont stables, homogènes et ont de bonnes performances électriques. Si nous regroupons ces informations il n'y a pas de contradiction mais les informations sont complémentaires. Nous validons ainsi l'analyse de la cartographie Raman pour l'étude des films minces de SWNT. Les spectres et la cartographie Raman montrent que la limite à partir de laquelle le film n'a plus intrinsèquement de caractère métallique se situe entre les concentrations 1,5% et 3%. Nous passons alors d'un film à caractère métallique à un film à caractère semi-métallique ou non métallique lié à la disparition de la bande RBM.

Dans le dernier paragraphe de ce chapitre, nous présentons une synthèse des résultats obtenus avec toutes les différentes techniques de caractérisation utilisées.

III.2. Nouvelles techniques et perspectives

A partir des différentes techniques utilisées pour caractériser nos films, ont a pu comparer, vérifier et élargir notre capacité d'analyse. Ci-dessous trois images d'un seul film de SWNT réalisés avec 5% de concentration de la solution initiale (2mg/L) SWNT/SDS.

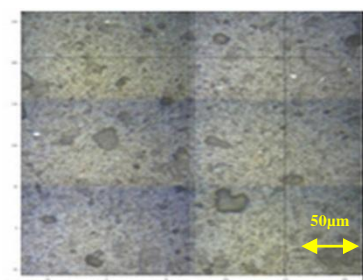


Figure 91: Photo microscope échantillon à 5%

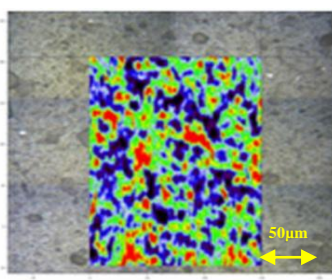


Figure 92: Cartographie Raman échantillon à 5%

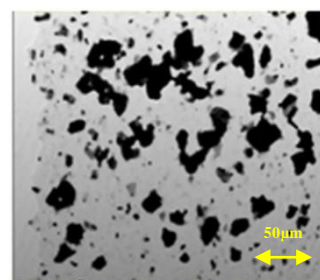


Figure 93: Contraste inversé, interférométrie échantillon à 5%

Les images des Figure 91, Figure 92 et Figure 93 montrent plusieurs points de vue sur la présence des agrégats dans le film. La mesure par microscopie interférométrique abordé au paragraphe I.3.3 confirme la présence d'amas de matériaux non visibles à l'œil nu. Ces agrégats sont également visibles avec la nouvelle technique de cartographie Raman en utilisant les pics caractéristiques des SWNTs. Nous avons ainsi une approche à 3 niveaux;

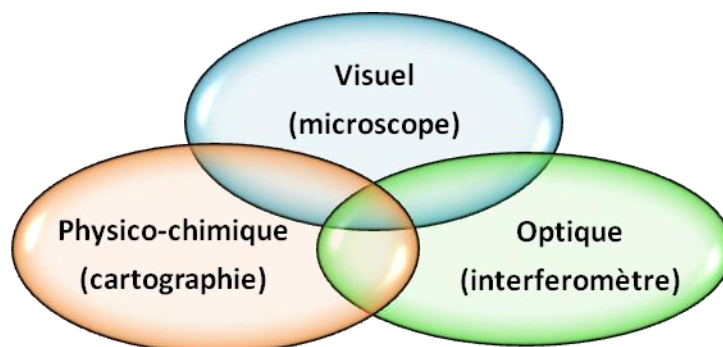


Figure 94 : Approches caractéristiques pour les films de SWNT

Ces approches sont complémentaires, ainsi leur juxtaposition permet de faire une bonne analyse sur la qualité des films de SWNT.

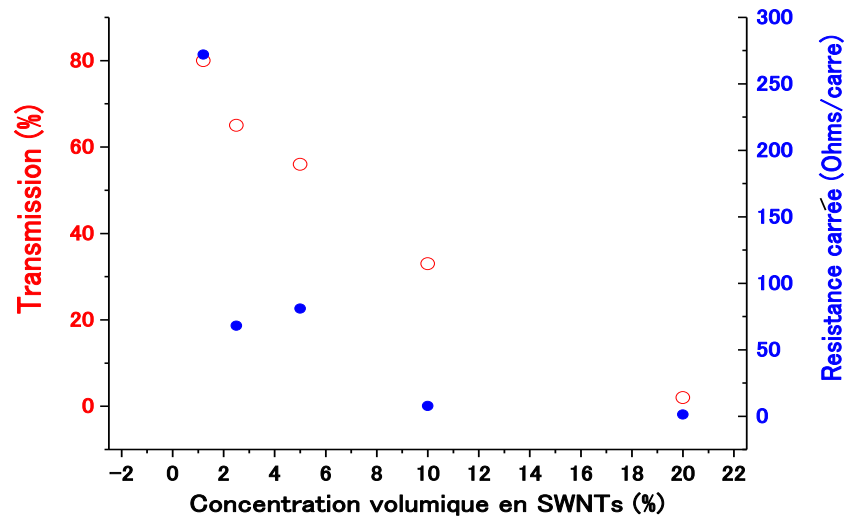


Figure 95: Transmission et résistance carrée des films en fonction de la concentration massique de SWNT

Nous avons pu corrélérer à partir d'études préliminaires spectroscopiques et topographiques quels effets pouvait avoir la concentration massique sur les couches de SWNT. Une corrélation des états de surface avec les performances électriques nous a permis de prédire que notre film sera optimisé (transport électronique, bonne transparence) dans notre système pour des dépôts compris entre 2% (0,04mg/L) et 3% (0,06mg/L) de la concentration total de SWNT, l'optimum étant une Transmission de 65% et $R_{\square} = 250\Omega/\square$ Figure 95. Un traitement d'acide est bénéfique pour les performances électriques et optiques. Cela diminue R_{\square} et augmente l'homogénéité au niveau de la percolation du film. Ces deux paramètres favorisent le type de transport balistique (diminution du désordre) souhaité. Toutefois cet optimum résultant du compromis transmission-conductivité montre que l'on est encore loin d'avoir une électrode idéale pour réaliser des dispositifs.

- ¹ S.J. Tans, M.H. Devort, H. Dai, A. Thess, R.E. Smalley, L.J. Geerligs, C. Dekker, *Individual single-wall carbon nanotubes as quantum wires*, Nature, 386, (1997), 474
- ² E. Hernández, P. Bernier, A. Rubio, *van der Waals interaction in nanotube bundles: Consequences on vibrational modes*, Phys. Rev. B, 60, (1999), pp. 8521-8524
- ³ Z. Wu, Z. Chen, X. Du, J.M. Logan, J. Sippel, M. Nikolou, K. Kamaras, J.R. Reynolds, D.B. Tanner, A.F. Hebard, A.G. Rinzler, *Transparent, Conductive Carbon Nanotube Films*, Science, 305, (2004), 1273
- ⁴ A.D. Pasquier, H.E. Unalan, A. Kanwal, S. Miller and M. Chhowalla, *Conducting and transparent single-wall carbon nanotube electrodes for polymer-fullerene solar cells*, Appl. Phys. Lett., 87, (2005), 203511
- ⁵ E. Kymakis, E. Stratakis, E. Koudoumas, *Integration of carbon nanotubes as hole transport electrode in polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells*, Thin Solid Films, 515, (2007), 8598-8600
- ⁶ K. Seung-Woo and K. Gee-Hong, *Thickness-Profile Measurement of Transparent Thin-Film Layers by White-Light Scanning Interferometry*, Applied Optics, 38, (1999), 28, pp. 5968-5973
- ⁷ B. Bhushan, J.C. Wyant and C.L. Koliopoulos, *Measurement of surface topography of magnetic tapes by Mirau interferometry*, Applied Optics, 24, (1985), 10, pp. 1489-1497
- ⁸ C. Quan, C. J. Tay, T. Wu, S. H. Wang and H. M. Shang, *Optimal use of dynamic range of a white light video measurement system*, Optics Communications, 237, (2004), 243-250
- ⁹ A. Benatmane, *Développement de la microscopie interférométrique pour une meilleure analyse morphologique des couches minces et épaisses des matériaux semiconducteurs et optiques*, Thèse de l'Université Louis Pasteur, Strasbourg I, (2002)
- ¹⁰ V. Ardenne, Manfred, *Das Elektronen-Rastermikroskop, Theoretische Grundlagen*, (in German). Zeitschrift für Physik, 108, (1939), 9-10, pp. 553-572
- ¹¹ V. Ardenne, Manfred, *Das Elektronen-Rastermikroskop. Praktische Ausführung*, (in German). Zeitschrift für technische Physik, 19, (1938), pp. 407-416
- ¹² B. Zhao, H. Hu, A. Yu, D. Perea and R.C. Haddon, *Synthesis and Characterization of Water Soluble Single-Walled Carbon Nanotube Graft Copolymers*, J. Am. Chem. Soc., 127, (2005), pp. 8197-8203
- ¹³ B.B. Parekh, G. Fanchini, G. Eda and M. Chhowalla, *Improved conductivity of transparent single-wall carbon nanotube thin films via stable postdeposition functionalization*, Appl. Phys. Lett., 90, (2007), 121913
- ¹⁴ C. Journet, V. Micholet, P. Bernier, W. K. Maser, A. Loiseau, M. Lamy de la Chapelle, S. Lefrant, R. Lee, J. E. Fischer, *Electronic properties of novel materials - progress in molecular nanostructures*, AIP, Woodbury, New York., vol. 442, (1998), pp. 3-11
- ¹⁵ S. R. C. Vivekchand, A. Govindaraj, Md. Motin Seikh, and C. N. R. Rao, *New Method of Purification of Carbon Nanotubes Based on Hydrogen Treatment*, J. Phys. Chem. B, 108, (2004), 22
- ¹⁶ E. Kymakis and G. A. J. Amaratunga, *Electrical properties of single-wall carbon nanotube-polymer*

composite films, Journal of Applied Physics, 99, (2006), 084302

¹⁷ M. Hernández, A. Juárez, R. Hernández, *Interferometric thickness determination of thin metallic films*, Superficies y Vacío, 9 ,(1999), pp. 283-285

¹⁸ L. Hu, G. Gruner, J. Gong, C.J. Kim and B. Hornbostel, *Electrowetting devices with transparent single-walled carbon nanotube electrodes*, Appl. Phys. Lett. 90, (2007), 093124

¹⁹ E. Bekyarova, M.E. Itkis, N. Cabrera, B. Zhao, A. Yu, J. Gao and R.C. Haddon, *Electronic Properties of Single-Walled Carbon Nanotube Networks*, J. Am. Chem. Soc., 127, (2005), 16, pp. 5990-5995

²⁰ Y. Zhou, L. Hu and G. Grüner, *A method of printing carbon nanotube thin films*, App.Phys. Lett., 88, (2006), 123109

²¹ D. Hecht, L. Hu and G. Grüner, *Conductivity scaling with bundle length and diameter in single walled carbon nanotube networks*, Appl. Phys. Lett., 89, (2006), 133112

²² J.E. Fischer, H. Dai, A. Thess, R. Lee, N.M. Hanjani, D.L. Dehaas and R.E. Smalley, *Metallic resistivity in crystalline ropes of single-wall carbon nanotubes*, Phy. Rev. B, 55, (1997), 8

²³ M. Stadermann, S. J. Papadakis, M. R. Falvo, J. Novak, E. Snow, Q. Fu, J. Liu, Y. Fridman, J. J. Boland, R. Superfine and S. Washburn, *Nanoscale study of conduction through carbon nanotube networks*, Phys. Rev. B, 69, (2004), 201402

²⁴ P.E. Lyons, S. De, F. Blighe, V. Nicolosi, L.F.C. Pereira, M.S. Ferreira and J.N. Coleman, *The relationship between network morphology and conductivity in nanotube films*, Appl. Phys. Lett., 104, (2008), 044302

²⁵ W. Zhou, K. I. Winey, J. E. Fischer, T. V. Sreekumar, S. Kumar, H. Kataura, *Out-of-plane mosaic of single-wall carbon nanotube films*, Appl. Phys. Lett., 84, (2004), 12

²⁶ S. Arepalli, P. Nikolaev, O. Gorelik, V. Hadjiev, W. Holmes, B. Files and L. Yowell, *Protocol for the Characterization of Single-Wall Carbon Nanotube Material Quality*, Carbon, 42, (2004), pp. 1783-91

²⁷ Z. Guo, F. Du, D. Ren, Y. Chen, J. Zheng, Z. Liuc and J. Tian., *Covalently porphyrin-functionalized single-walled carbon nanotubes: A novel photoactive and optical limiting donor acceptor nanohybrid.*, J. Mater. Chem., 16, (2006), 3021 3030

²⁸ M.J. O'Connell, S.M. Bachilo, C.B. Huffman, V.C. Moore, M.S. Strano, E.H. Haroz, K.L. Rialon, P.J. Boul, W.H. Noon, C. Kittrell, J. Ma, R.H. Hauge, R.B. Weisman, R.E. Smalley, *Band Gap Fluorescence from Individual Single-Walled Carbon Nanotube*, Science, 297, (2002), 5581, pp. 593-596

²⁹ S. Giordani, S. Bergin, V. Nicolosi, S. Lebedkin, W. J. Blau and J. N. Coleman, *Fabrication of stable dispersions containing up to 70% individual carbon nanotubes in a common organic solvent*, Phys. Stat. Sol. (b), 243, (2006), 13, pp. 3058-3062

³⁰ C. Fantini, A. Jorio, M. Souza, M. S. Strano, M. S. Dresselhaus and M. A. Pimenta, *Optical Transition Energies for Carbon Nanotubes from Resonant Raman Spectroscopy: Environment and Temperature Effects*, Phys. Rev. Lett., 93, (2004), 14, pp. 147406-1

- ³¹ A.M. Rao, J. Chen, E. Richter, U. Schlecht, P. C. Eklund, R. C. Haddon, U. D. Venkateswaran, Y.-K. Kwon and D. Tománek, *Effect of van derWaals Interactions on the Raman Modes in SingleWalled Carbon Nanotubes*, Phys. Rev. Lett., 86, (2001), 17, pp. 3895-3898
- ³² U.D. Venkateswaran, A.M. Rao, E. Richter and M. Menon, A. Rinzler and R. E. Smalley, P. C. Eklund, *Probing the single-wall carbon nanotube bundle: Raman scattering under high pressure*, Phys. Rev. B, 59, (1999), pp. 10928–10934
- ³³ K.E. Hursta, A.C. Dillonb, D.A. Keenana and J.H. Lehman, *Cleaning of carbon nanotubes near the π -plasmon resonance*, Chemical Physics Letters, 433, (2007), 4-6, pp. 301-304
- ³⁴ V. Skakalova, A.B. Kaiser, Y.-S. Woo, and S. Roth, *Electronic transport in carbon nanotubes: From individual nanotubes to thin and thick networks*, Phys., Rev. B 74, 085403 (2006).
- ³⁵ S. Arepalli, P. Nikolaev, O. Gorelik, V.G. Hadjiev, W. Holmes, B. Files and L. Yowell, *Protocol for the characterization of single-wall carbon nanotube material quality*, Carbon, 42, (2004), pp. 1783.
- ³⁶ M.E. Itkis, D.E. Perea, S. Niyogi, J. Love, J. Tang, A. Yu, C. Kang, R. Jung and R.C. Haddon, *Optimization of the Ni–Y Catalyst Composition in Bulk Electric Arc Synthesis of Single-Walled Carbon Nanotubes by Use of Near-Infrared Spectroscopy*, J. Phys. Chem. B, 108, (2004), 34, pp. 12770-12775

**Chapitre III : Conception et analyse de nouveaux
films à multi-structures nano-composites
PEDOT:PSS-SWNT**

I. LE POLYMER PEDOT:PSS

I.1. Introduction

Le poly (3,4-ethylenedioxythiophene) poly (styrenesulfonate) PEDOT:PSS est connu depuis longtemps comme un bon polymère transporteur de trou. Il est utilisé comme couche tampon ou comme électrode organique dans des cellules photovoltaïques et dans les diodes électroluminescentes organiques. Dans ces structures, sa conductivité vaut alors $\sim 10^{-2} \text{S/cm}$ [1]. Pourtant il est possible d'augmenter la conductivité de ce copolymère en le dopant avec des solvants organiques. Le PEDOT:PSS pour ces excellentes propriétés thermiques, mécaniques et physico-chimiques est un bon candidat pour servir de matrice composite aux SWNT. C'est pourquoi, nous proposons de caractériser le nano-composite PEDOT:PSS-SWNT afin d'obtenir un film ayant de bons paramètres optoélectroniques (conductivité, transmission, structure..) et permettant de réaliser une électrode souple organique au grand potentiel.

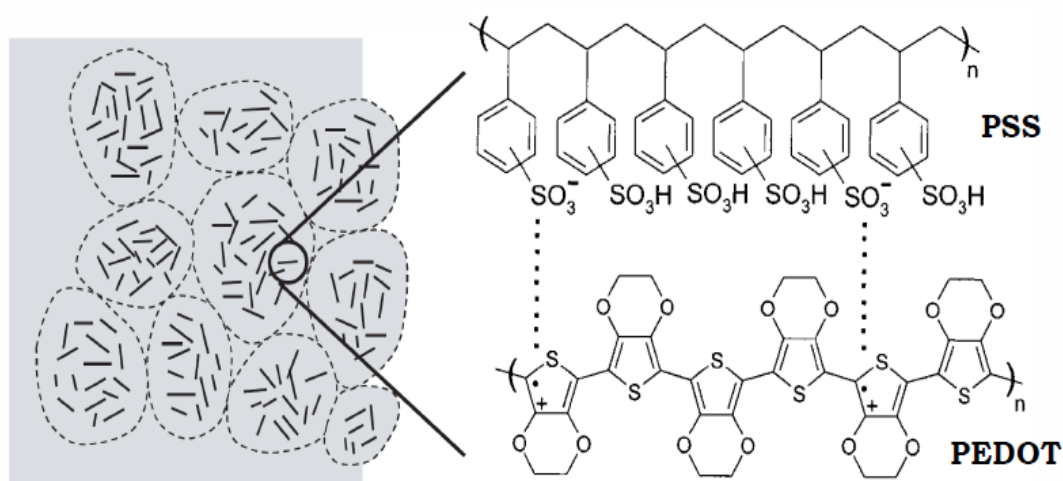


Figure 96: Structure et morphologie du film de poly (3,4-ethylenedioxythiophene): poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS) [2]

Nous distinguons sur la partie gauche de la *Figure 96* une vue imagée de la morphologie du PEDOT:PSS. Sur l'image ce qui apparaît dans les pointillés symbolise les particules de PEDOT:PSS entourés par une couche fine de PSS. Les tiges représentent les chaînes de PEDOT. La rugosité des films sera en partie conditionnée par la dimension des agrégats de PEDOT:PSS.

I.2. Le PEDOT:PSS en tant que matrice pour les SWNTs

Les cellules photovoltaïques organiques et les composants optoélectroniques réalisés avec le PEDOT:PSS en tant que couche tampon, permettent d'améliorer le rendement [3]. De plus comme recommandé par le fournisseur (HC **Starck**), lorsque nous mélangeons le PEDOT:PSS avec du diméthylsulfoxyde (DMSO) ou d'autres Solvants Aprotiques Polaires (**SAP**), c'est-à-dire qui possèdent une forte constante diélectrique, il est possible d'abaisser la résistivité du PEDOT:PSS. Pour ne pas diminuer les performances électriques, il est nécessaire d'utiliser un PEDOT:PSS très conducteur pour servir d'hôte au SWNT, et espérer augmenter l'injection des charges du système considéré. Un photo-courant drainé dans un mélange SWNT et PEDOT:PSS dopé et très bon conducteur, apporterait un gain au niveau du transport des trous, en revanche le drainage de ce même photo-courant serait limité de toute façon par le transport des électrons.

I.2.1. Effet des solvants sur le PEDOT:PSS

Les constantes diélectriques des SAP que sont le DMSO, DMF et THF sont 46.7, 37 et 7.6. A l'échelle atomique, cette constante diélectrique résulte du moment dipolaire propre de la molécule. Les solvants polaires qui possèdent une forte constante diélectrique comme le DMSO facilitent la dispersion des sels tels que le PEDOT:PSS.

Pour Inganäs [4] les SAP modifient la plasticité du polymère, c'est-à-dire une réorientation de la chaîne du polymère sous l'action d'un recuit pour avoir une bonne réaction intra-chaîne. Timpanaro a proposé l'idée suivante : l'ajout de SAP tel que le sorbitol favorise la formation d'agrégats ou d'unités beaucoup plus importantes, augmentant dans le même temps la longueur des chaînes pour la délocalisation des polarons [5]. Friend et all a observé une augmentation de la conductivité en présence du glycérol : il l'attribue à un agrandissement et à une agrégation des particules colloïdales du PEDOT, ce qui constituerait un plus grand réseau de conduction [6]. De son côté Jonsson a suggéré que le PSS peut être retiré de la surface du PEDOT:PSS par l'ajout de sorbitol durant la formation du film durant l'étape de recuit : cela permettrait ainsi un meilleur maillage entre les unités plus conductrices de PEDOT [7]. Enfin Crispin avance l'idée que l'éthylène glycol (EG) aurait le pouvoir de

réduire les grains de PEDOT:PSS entraînant un amincissement de la couche de PSS à la surface, ce qui a pour effet d'augmenter la conductivité à travers le réseau d'unité de PEDOT.

I.2.2. Morphologie et conduction dans le PEDOT:PSS

Le film de PEDOT:PSS est constitué de chaînes de polymère très conductrices. La taille des particules de PEDOT peut mesurer environ 20 nm [8], ces particules sont inhibées dans une matrice beaucoup moins conductrice composée essentiellement du PSS qui est un mauvais conducteur. Les charges dans le système PSS se déplacent dans un réseau irrégulier de zone très conductrice et de zone faiblement conductrice. La conductivité de la partie supérieure du film semble être beaucoup plus faible que dans le volume du film. La baisse de conductivité dans la partie supérieure du film est attribuée à la grande concentration d'excès de PSS qui entoure les grains de PEDOT [9] et forme un film fin de PSS à la surface [10]. Dans ses travaux sur la nature de la conductivité dans le PEDOT:PSS, Liam [11] utilise une cartographie de courant à l'aide d'un microscope à force atomique (AFM). Durant son expérience il met en évidence l'incidence et l'influence du changement macroscopique sur le transport local des charges. Plus précisément cela revient à dire que le réseau est constitué de petites zones très conductrices mesurant 20 nm de diamètre et entourées d'une zone beaucoup moins conductrice voir isolante. Ces zones fortement conductrices voient leur domaine croître lorsque l'on prolonge le temps du recuit après le dépôt. Le recuit permet donc de diminuer la concentration de PSS.

Le dépôt à la tournette du PEDOT:PSS présente une structure lamellaire ellipsoïdale constituée de PEDOT séparée par une couche de particules isolantes de PSS. Dans la direction orthogonale l'épaisseur du PSS peut atteindre 3-4 nm [9], ce qui isole d'autant plus les grains de PEDOT conducteur. Le mélange de PEDOT:PSS contient alors des chaînes de PEDOT d'une longueur de 10 à 50 nm séparées par le PSS [5]. La conductivité dans ce système est donc fortement anisotropie et la fine couche de PSS recouvrant les parties riches en PEDOT favorisent la conduction latérale et a pour effet de diminuer la conduction dans la direction normale [9].

Dans le but d'utiliser la matrice PEDOT:PSS pour accueillir les SWNTs, la prochaine étape relatée dans la partie suivante sera d'augmenter la conductivité de cette matrice en choisissant le meilleur solvant possible.

II. REALISATION DES FILMS

II.1. Méthode générale pour obtenir des films sans SWNT

Comme nous l'avons montré dans la partie I.2.1, il est possible d'augmenter la conductivité du PEDOT:PSS en le mélangeant avec certains solvants polaires. Plus précisément, il s'agit des solvants aprotiques polaires (**SAP**) et des Solvants Protiques Polaires (**SPP**) : cela signifie qu'ils possèdent tous un moment dipolaire. Ces solvants ont la particularité de tous posséder une constante diélectrique et une température d'évaporation élevées. Les Figure 97 à Figure 101 ci-dessous présentent les différents solvants utilisés.

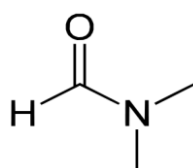


Figure 97: Dimethylformamide DMF
(CH₃)₂NC(O)H

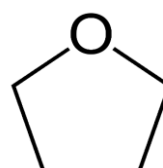


Figure 98: Tetrahydrofuran THF
C₄H₈O

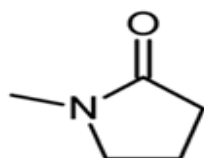


Figure 99: N-Methyl-2-pyrrolidone
NMP C₅H₉NO

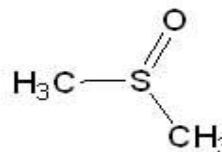


Figure 100: Dimethyl sulfoxide
DMSO (CH₃)₂SO

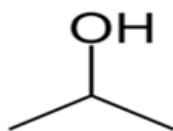
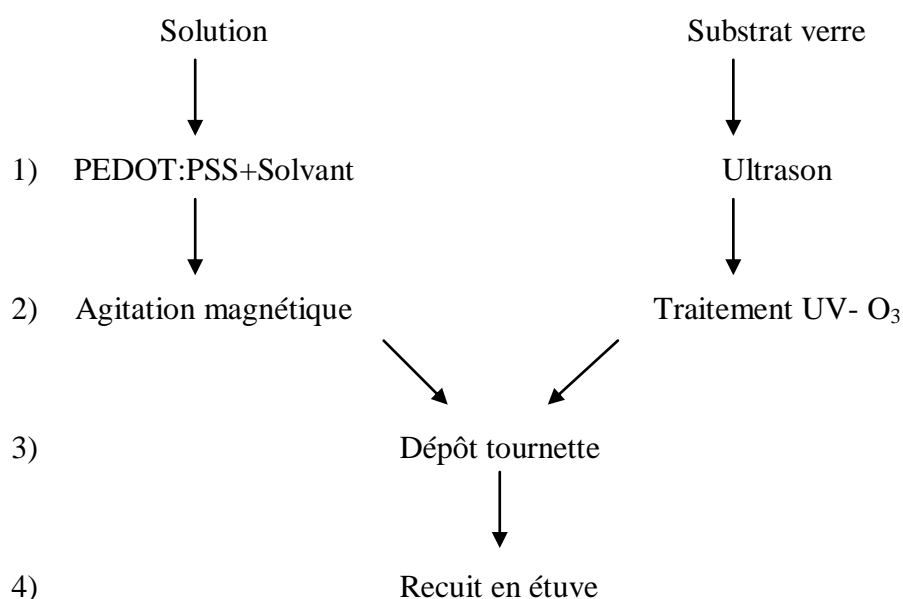


Figure 101: Isopropanol IPA CH₃CH(OH)-CH₃

Dans un premier temps, nous avons donc réalisé des solutions (PEDOT:PSS/solvant) avec les différents solvants sans incorporer de SWNT. Le dépôt des films se fait par la méthode de la tournette. Le mode opératoire peut se décliner en 4 grandes parties ;



Nous avons optimisé les 4 étapes pour obtenir les meilleures performances électriques, optiques et morphologiques pour chaque solution. Il nous faut donc préparer la solution et le substrat sur lequel le dépôt sera effectué.

1) le PEDOT:PSS est mélangé dans un premier temps avec le solvant (ml/ml).

2) la solution est placée sur une table magnétique durant 24h pour un bon mélange.

Le substrat de verre est nettoyé avec de l'acétone et plusieurs bains d'alcools, éthanol, isopropanol durant 15 minutes à chaque fois.

Puis nous enlevons les derniers polluants organiques par traitement UV ozone. Après le dépôt à la tournette le film déposé sur le substrat de verre est (éventuellement gravé) placé dans une étuve sous vide primaire durant 30 min pour faire évaporer le solvant.

II.2. Mesures d'épaisseurs des films

II.2.1. Profilomètre mécanique et optique

Le profilomètre « Alpha-Step 500 surfaces profilées » a été utilisé pour mesurer l'épaisseur des échantillons. Il nous a permis de faire des mesures d'épaisseur, qui ont servi à

déterminer la conductivité des films. La précision était bonne pour des épaisseurs supérieures à 80 nm. Pour déterminer des épaisseurs plus faibles, nous avons utilisé un ellipsomètre.

Pour faire les mesures d'épaisseur des couches très minces, inférieures à 80 nm, nous avons utilisé un profilomètre optique. Il s'agit de l'« Optical profiler Xi-100 Spécifications » de la société Ambios Technology's. Tout comme l'Alpha-step 500, cet appareil est adapté pour la mesure d'épaisseur de matériaux inorganiques et organiques. Avec un pas vertical de 0.2 nm, la précision est suffisante pour déterminer l'épaisseur de nos couches minces.

Pour la mesure d'épaisseur, nous avons gravé des marches. Ce sont des bandes continues. Les franges d'interférences sont également visibles sur les images, ce sont les bandes discontinues.

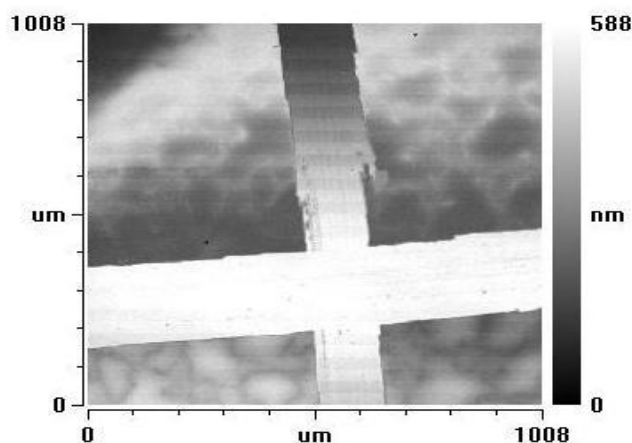


Figure 102: Mesures de l'épaisseur d'un film de PEDOT:PSS+solvant prises à l'aide de la camera CCD du profilomètre optique utilisé

II.2.2. Épaisseurs de multicouches

En utilisant ce protocole nous avons pu procéder à la sélection des meilleurs films. De plus à la suite d'un dépôt, en répétant l'opération du dépôt à partir de l'étape 3) nous avons réalisé des multicouches qui nous ont permis de diminuer la résistance carré des films. La *Figure 103* montre l'évolution de l'épaisseur en fonction du nombre de dépôts réalisés.

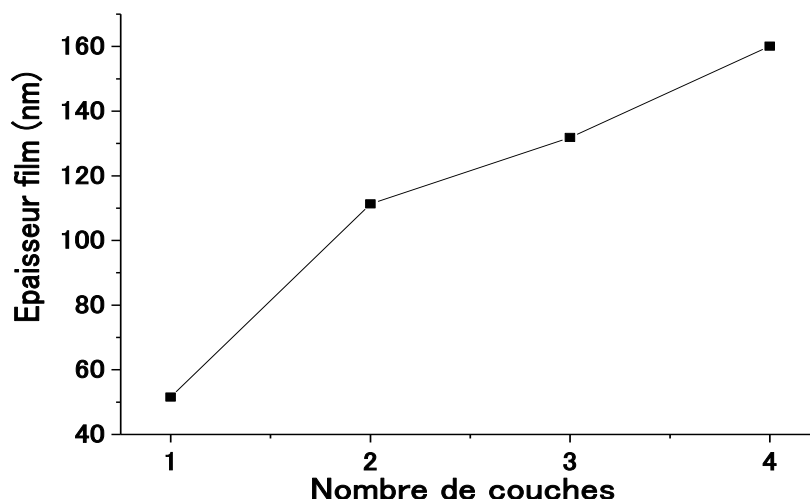


Figure 103: Épaisseur film en fonction du nombre de couche déposé

Les mesures d'épaisseur sont importantes, car en utilisant la méthode des 4 points déjà vue dans le chapitre II pour la mesure de la résistance carrée, nous allons pouvoir déduire la conductivité.

II.3. Méthode utilisée pour obtenir des films avec SWNT

Pour optimiser le mélange nous avons aussi utilisé deux types de PEDOT:PSS différents. Le PEDOT:PSS PH 500(PH) et le PEDOT:PSS PAG grade (Baytron[®]) que l'on nommera PH et PAG pour simplifier.

Ci-dessous dans le *Tableau 8* nous montrons les principales caractéristiques de ces deux PEDOT:PSS PH et PAG fourni par le constructeur.

Tableau 8: Caractéristiques du PEDOT:PSS PH et PAG

Type	PH	PAG
Résidu solide	1-1,4%	1,2%
Viscosité (à 20°C)	30 mPa.s	60 mPa.s
Densité	~ 1 g/cm ³	~ 1 g/cm ³
Proportion PEDOT:PSS	1:2,5	1:2,5
Conductivité avec +5% de DMSO	300 S/cm	200 S/cm

Dans le cas où nous utilisons les SWNTs, en premier lieu à l'aide d'un bain d'ultrasons, nous mélangeons d'abord la solution 1 = SWNT+solvant durant 1h, afin de séparer au mieux les agrégats de SWNT. Ensuite sur une table magnétique nous mélangeons la solution 2 = solution 1+PEDOT:PSS durant 24h. Cela va aider à l'obtention d'une solution beaucoup plus homogène et stable. La suite de la procédure ne change pas.

Le paragraphe suivant présente nos résultats obtenus. Pour avoir une bonne statistique des performances de chaque solution (PEDOT:PSS+solvant), nous avons fait varier plusieurs paramètres. Parmi les solvants nous avons choisi d'essayer dans un premier temps le DMSO, le DMF et l'isopropanol pour des raisons de disponibilité.

III. CHOIX DU MEILLEUR SOLVANT

III.1. Caractéristiques PEDOT:PSS+Solvant

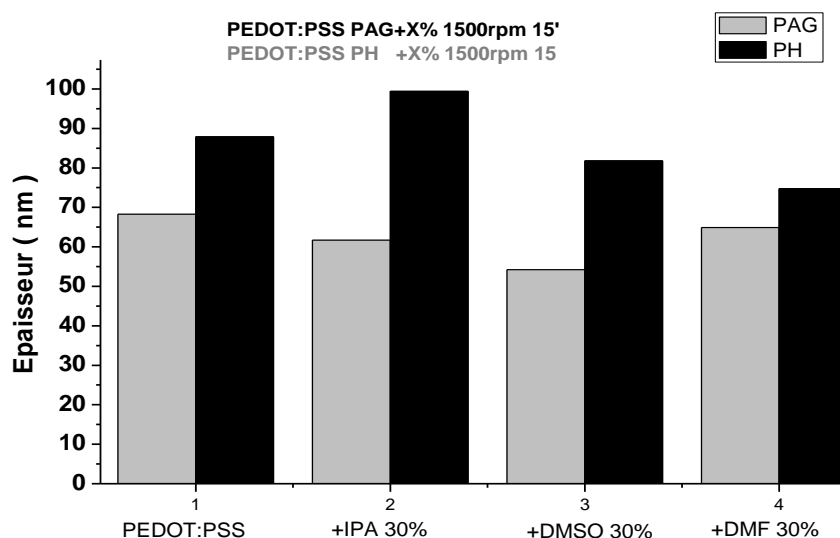


Figure 104: Épaisseur en fonction du solvant

Afin de comparer les effets des différents solvants, nous avons, pour une concentration volumique de 30% [12] du mélange (PEDOT:PSS):solvant, évalué l'épaisseur d'une couche et la conductivité de chaque film avec les deux types de PEDOT:PSS. On peut constater sur la *Figure 104* que les épaisseurs de film réalisés avec le PAG étaient en moyenne plus faibles que ceux réalisés avec le PH, cela pour n'importe quel solvant utilisé. Ce résultat peut s'expliquer par la viscosité du PAG plus élevée que celle du PH.

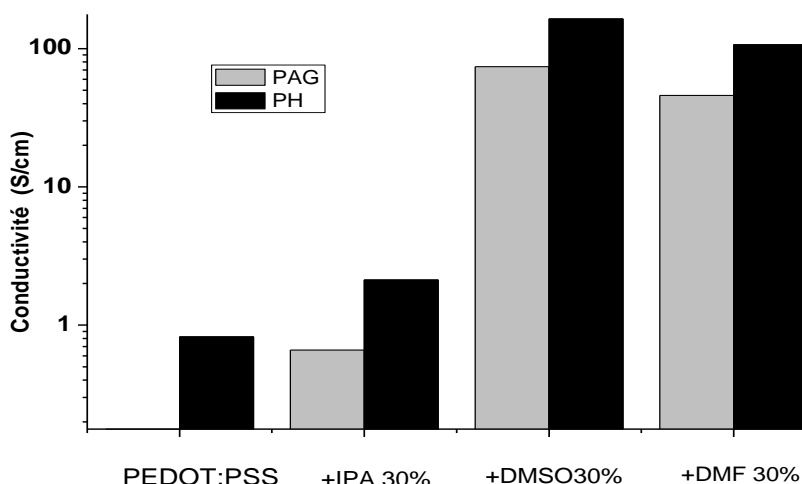


Figure 105: Conductivité en fonction du solvant

D'autre part, après les mesures d'épaisseur, nous avons déterminé la conductivité électrique de chaque film en utilisant la méthode des 4 pointes pour avoir la résistance carrée. Comme nous pouvons le voir sur la *Figure 105*, il existe de grands écarts entre certain mélange, ce qui laisse à penser que des modifications importantes dans la structure du film peuvent se produire. La réorganisation ou la modification interne des particules de PEDOT et de PSS dépendent fortement du solvant utilisé, cette modification interne dans le film peut être favorable ou défavorable pour la conductivité [13]. Ce sont les solvants DMSO et DMF qui donnent les meilleurs résultats tant avec le PAG qu'avec le PH. L'augmentation de la conductivité est assez spectaculaire. Avec tous les solvants utilisés sauf pour l'isopropanol, la conductivité a augmenté d'un à 2 ordres de grandeur. Nous avons atteint une valeur de 165 S/cm avec le film de 30% DMSO+PH.

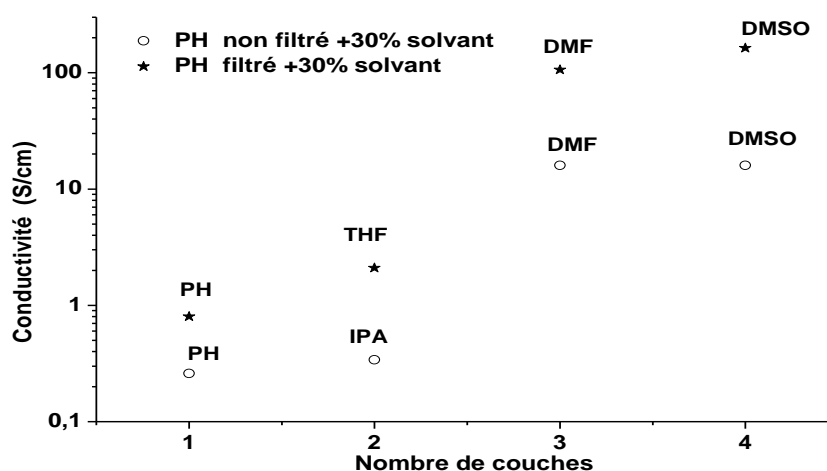


Figure 106: Conductivité pour le PEDOT:PSS PH + 30% en fonction du nombre de couche

Après avoir réalisé une étude comparative avec des solutions filtrées (filtres à pores) et non filtrées avant le dépôt *Figure 106*, nous montrons qu'avec le DMF et le DMSO pour la proportion 3:1 (PH : solvant) il vaut mieux filtrer la solution avant de la déposer. Cette étude n'est pas strictement rigoureuse, au lieu de comparer identiquement chaque film, notre but est de démontrer ici le potentiel de ces films qui sont faits de différentes compositions et de différentes structures. Nous vérifions au passage que le fait de filtrer le PH avant son dépôt améliore d'un facteur 3 la conductivité. Compte tenu de ces résultats les mélanges PEDOT:PSS+solvant, seront toujours filtrés.

En comparant nos résultats *Figure 106* avec ceux obtenus par Colsmann [14] il apparaît qu'il est non seulement possible d'augmenter la conductivité du PEDOT:PSS en utilisant des solvants, mais la stratégie qui consiste à superposer les couches permet aussi d'accroître la conductivité. Cette élévation de la conductivité est d'abord attribuée aux différents types de solvants utilisés et à une modification de la surface de contact ce qui entraîne une diminution de la résistivité [14]. Pour les mêmes raisons de modification d'états de surface, seul le mélange avec le DMSO nous a permis de réaliser 4 couches de films superposés. Il était donc prévisible d'obtenir les meilleures conductivités avec ce mélange. A nouveau nous pouvons nous apercevoir que le meilleur résultat est obtenu avec le DMSO, c'est donc le solvant que nous allons privilégier par la suite.

Toutefois le pourcentage d'échec pour avoir un film bien étalé sur la surface du substrat étant non négligeable nous avons décidé de faire varier les paramètres dans la procédure du dépôt pour résoudre ce problème.

III.2. Optimisation des paramètres de dépôt

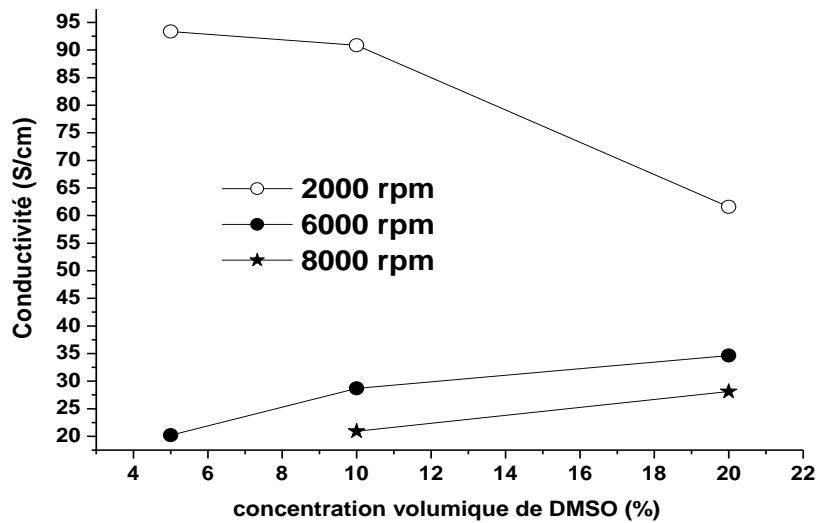


Figure 107: Effet de la vitesse de dépôt du film PH+solvant sur la conductivité σ

Le choix du solvant s'étant porté sur le DMSO, nous avons fait varier successivement plusieurs paramètres afin d'observer l'évolution de la conductivité. Nous avons varié la concentration volumique du DMSO de l'association (PEDOT:PSS):DMSO pour optimiser le mélange. Dans le même temps nous avons réalisé cette étude pour plusieurs vitesses de dépôt afin de constater son influence sur la conductivité. Pour le dépôt, l'accélération 4000 rpm/s et le temps de centrifugation de 50 secondes ne changent pas.

Sur la *Figure 107* nous montrons l'effet de la vitesse de dépôt sur la conductivité des films (1 couche), pour plusieurs concentrations du DMSO. Les meilleures conductivités sont obtenues avec la vitesse de dépôt 2000 rpm/s. Cependant les films réalisés avec la vitesse de dépôt 2000 rpm/s voient leurs conductivités diminuer à mesure que la concentration de DMSO augmente, tandis que l'on observe le phénomène inverse sur les films déposés aux vitesses les plus élevées 6000 rpm/s et 8000 rpm/s. Nous choisissons donc de réaliser des films avec une concentration de 5% de DMSO dans le PEDOT:PSS.

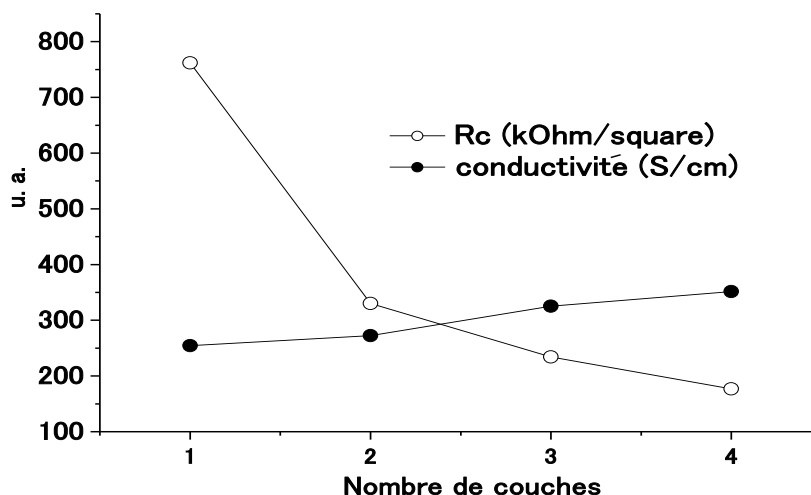


Figure 108: Diminution de R_{\square} et augmentation de σ en fonction du nombre de couche déposée

Après avoir choisi la concentration de DMSO et les paramètres adéquats du dépôt à la tournette, nous nous sommes intéressés à l'effet du nombre de couche de film sur R_{\square} et σ . Comme nous l'avons déjà observé sur la *Figure 106*, plus le nombre de couches augmente et plus la conductivité est importante. La différence est que cette fois-ci (*Figure 108*) avec une concentration de DMSO de 5% nous avons augmenté jusqu'à 350 S/cm contre 160 S/cm avec la concentration de 30% de DMSO, ce résultat est en accord avec la donnée constructeur (Baytron®). D'autre part la modification de la conductivité en fonction du nombre de couches déposées doit s'accompagner d'une modification de la morphologie du film.

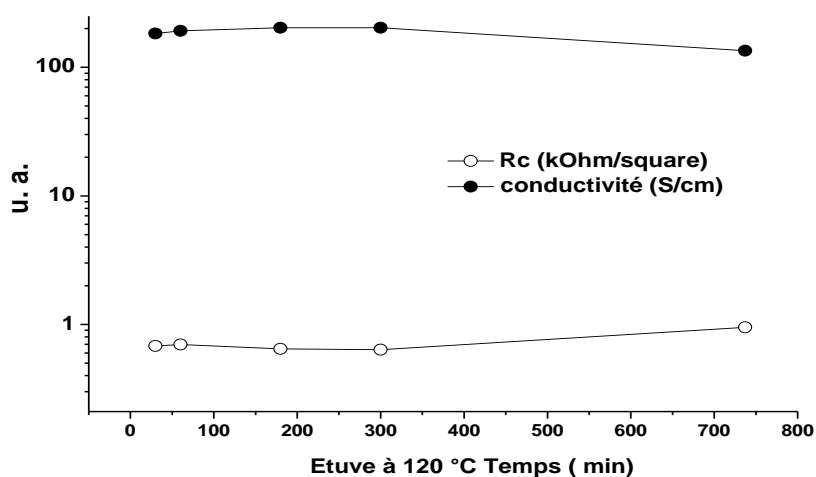


Figure 109: Effet du temps de recuit sur les paramètres

Sur la *Figure 109* nous avons représenté simultanément l'évolution de R_{\square} et σ en fonction du temps. Aux imprécisions de mesure près, R_{\square} et σ ne dépendent pas de la durée du recuit d'après la *Figure 109*. Toutefois *Liam et al ont observé la dépendance entre*

la durée du recuit et la conductivité dans le PEDOT:PSS, ce résultat étant alors attribué à une modification de la morphologie. Cette augmentation de la conductivité est dû à un agrandissement des grains de PEDOT [11]. Toutefois dans notre cas après 300 min environ, nous avons observé une diminution de la conductivité corrélée avec une augmentation de R_{\square} . Nous pensons que cela correspond à une dégradation dans le film dû à l'exposition prolongée du recuit.

En faisant varier les paramètres à chaque étape de la réalisation de film sous atmosphère contrôlée, nous avons optimisé la caractéristique électrique de notre film. Des études similaires ont été menées avec d'autres solvants et en utilisant aussi le PEDOT:PSS PAG. Comme nous avons décidé d'utiliser la solution 1 : PEDOT:PSS+5%DMSO, nous présenterons le cas échéant à titre comparatif ces autres résultats. Les paramètres optimums pour le dépôt des films sont:

- 1) PEDOT:PSS+5%DMSO
- 2) agitation magnétique avec barreau aimanté 24h
- 3) vitesse: 2000rpm/s; accélération: 4000 rpm/s; temps: 20s
- 4) recuit à 120 ° durant 30 min

Nous avons observé une augmentation importante de la conductivité dans nos films, cela doit se manifester par une modification de la morphologie. Pour le vérifier, nous allons présenter dans le paragraphe suivant quelques résultats sur la morphologie corrélée des caractéristiques électriques de nos films.

IV. CARACTERISATIONS DES FILMS

IV.1. Caractérisations des films sans SWNT

IV.1.1. États de surface des films sans SWNT

Les images suivantes proviennent de mesures réalisées avec l'A.F.M. SPI-3800. Dans cette première partie nous présentons des images de la surface des structures verre/ITO,

verre/ITO/PH, du mélange PH+DMSO sur le verre directement dans un cas et sur de l'ITO dans l'autre, cela change la morphologie. Les images en trois dimensions ont été réalisées avec le logiciel (SPIP 4.83). L'épaisseur de l'ITO a également été mesurée avec le profilomètre Alpha-Step 500. Nous avons effectué des mesure de rugosité, il s'agit de la rugosité moyenne quadratique moyenne définie par la relation (24), en abrégé *RMS* pour root mean square value : c'est la valeur moyenne des hauteurs mesurées, rugosité moyenne quadratique moyenne définie par la relation qui suit.

$$R_{rms} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (z_i - z_m)^2} \quad (15)$$

Dans cette expression le « n » correspond au nombre de point et z_i la hauteur associé à chaque point i et z_m étant la surface de référence. Si nous prenons 10 points, le programme calcul une moyenne quadratique à partir de 5 points les plus haut et les plus bas autour de la ligne médiane parcouru par la tête de la pointe qui balaye la surface de l'échantillon. Cette technique est donc bien adapté pour les surfaces relativement homogènes, en revanche elle est beaucoup moins précise et efficace avec des surfaces présentant des ondulations macroscopiques par rapport à la surface de référence. Dans ce cas, nous aurions une bien meilleure précision en calculant la rugosité moyenne arithmétique.

$$R_a = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |z_i - z_m| \quad (16)$$

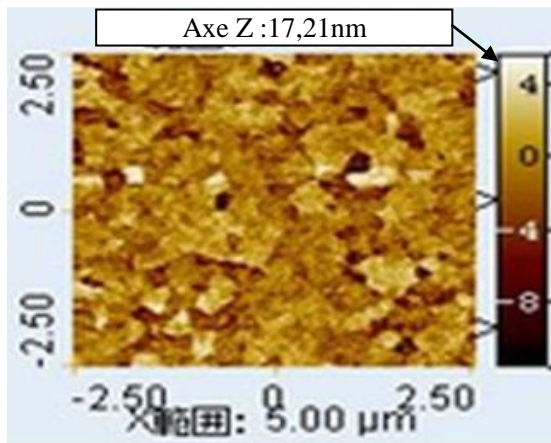


Figure 110: Image de l'ITO seul, rugosité de 2,1nm pour une épaisseur de 120 nm

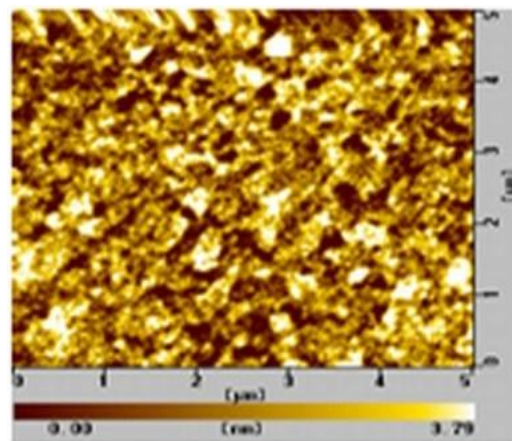


Figure 111: Image de la structure 1) Verre/ITO/PH (1 couche), rugosité de 1,4 nm pour une épaisseur de 207 nm

Comme attendu, la rugosité diminue après le dépôt de la couche de PH sur la couche d'ITO *Figure 110*. Cependant après avoir mélangé le DMSO au PH *Figure 112* la surface devient aussi rugueuse qu'avec l'ITO tout seul. Le mélange du DMSO au PH change la structure interne et la morphologie du film PH tout seul. Nous avons obtenu une surface beaucoup plus régulière avec l'échantillon Verre/PH+5%DMSO. Cette régularité n'est pas traduite par la Rrms puisqu'on obtient des valeurs plus importantes qu'avec l'ITO ou ITO/PH+5%DMSO, cela provenant probablement du type de rugosité (Rrms) choisi et de la probable présence d'ondulations macroscopiques de la surface des films.

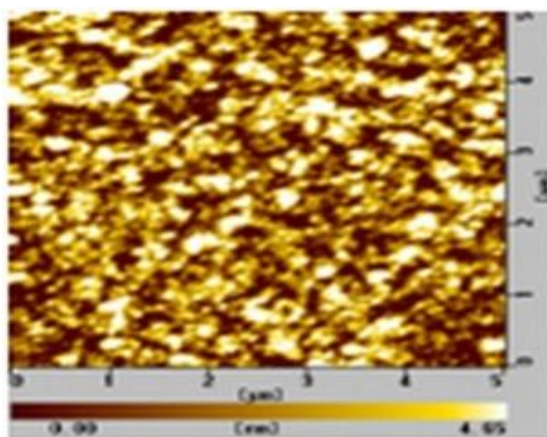


Figure 112: Image de la structure 2) Verre/ITO/PH+5%DMSO, rugosité de 2,1nm pour une épaisseur de 120 nm

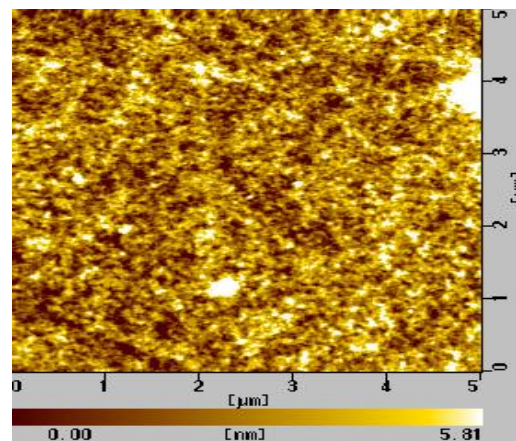


Figure 113: Image de la structure 3) Verre/PH+5%DMSO, rugosité de 3,5nm pour une épaisseur de 67 nm

Nous savons que l'ajout de SAP (solvant aprotique polaire) dans le PEDOT:PSS modifie la morphologie du film en entraînant un allongement des grains de PEDOT et une diminution de la couche de PSS limitant le courant selon les travaux de Crispin [10]. De plus cette modification de la morphologie peut s'accompagner d'une légère élévation de la rugosité comme cela a pu être montré [15]. Sur la *Figure 113* où l'échantillon n'a pas de couche d'ITO, nous voyons la formation de petits grains mais il y a aussi des amas beaucoup plus importants qui apparaissent en blanc. La taille des grains entre les images *Figure 112* et *Figure 113* peut s'expliquer par les différentes surfaces de contact du verre et de l'ITO, mais aussi par l'épaisseur des films qui a quasiment triplé avec la structure verre/ITO/PH+5%DMSO.

Nous montrons ensuite les images du film PH sur du verre, du film PH+5%DMSO déposé successivement 2 fois et 4 fois par la même procédure. La *Figure 114* représente

l'image du film de PH déposé directement sur le verre, selon les paramètres optimisés du protocole, son épaisseur est inférieure à celui PH+5%DMSO *Figure 113*. Cela s'explique par la modification importante subie par le mélange PH+DMSO qui n'était encore pas optimisé.

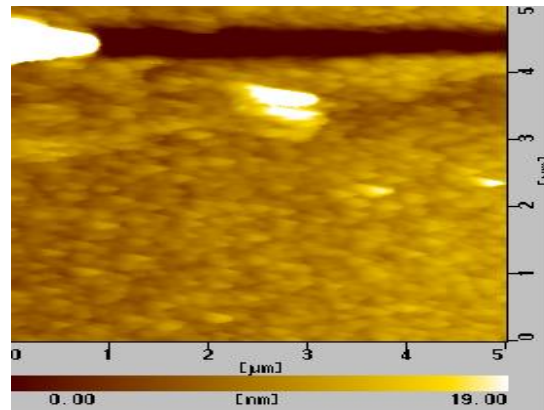


Figure 114: Image de la structure 4) Verre/PH, rugosité de 2,5 nm pour une épaisseur de 51 nm

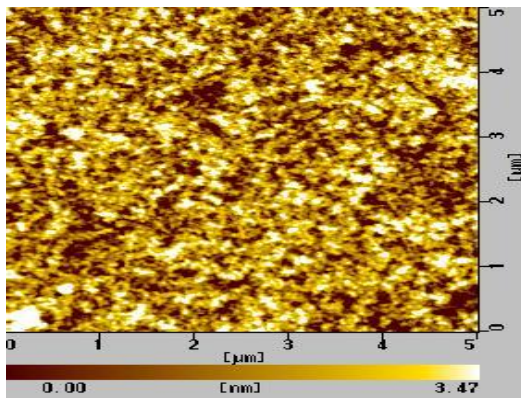


Figure 115: Image de la structure 5) Verre/(PH+5%DMSO) x2, rugosité de 2,7nm pour une épaisseur de 103 nm

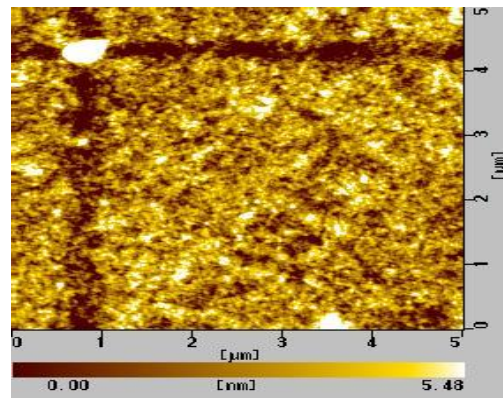


Figure 116: Image de la structure 6) Verre/(PH+5%DMSO) x4, rugosité de 1,96 nm pour une épaisseur de 212 nm

La morphologie des films contenant le DMSO est bien différente de celle du PH seul. Quand nous avons déposé 1 couche, 2 couches ou 4 couches successives nous avons pu voir le même type de motif, c'est-à-dire la formation de grains que l'on pense être du PEDOT séparé par l'excès de PSS au vu de la morphologie déjà observée dans d'autres travaux [2]. Nous notons une diminution de la rugosité cohérente avec une augmentation de l'épaisseur des films multicouches dans les *Figure 115* et *Figure 116*.

IV.1.2. Caractérisations électriques des films sans SWNT

Nous avons réalisé les mesures des R_{\square} des films présentés dans le paragraphe précédent pour déterminer leurs conductivités électriques. Nous avons utilisé pour cela la méthode des 4 pointes alignées mentionnées dans le chapitre II. Avec une R_{\square} de $287k\Omega$, la conductivité initiale du PH est de $0,37\text{ S/cm}$ ce qui correspond à la valeur constructeur.

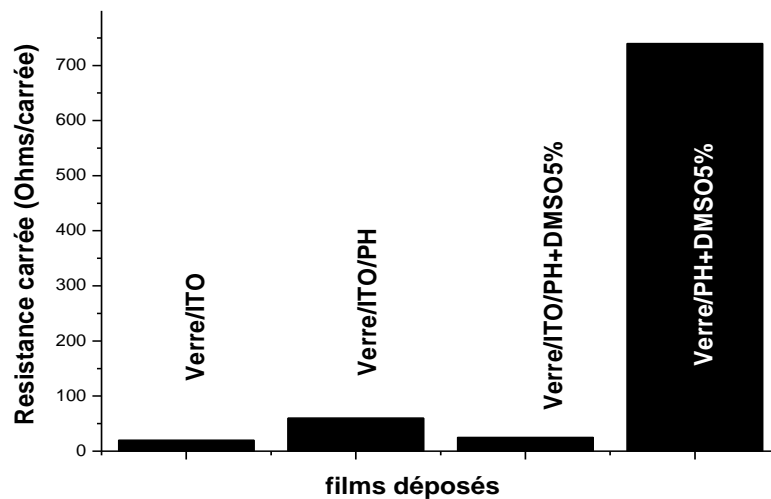


Figure 117: R_{\square} de différents films réalisés sans SWNT

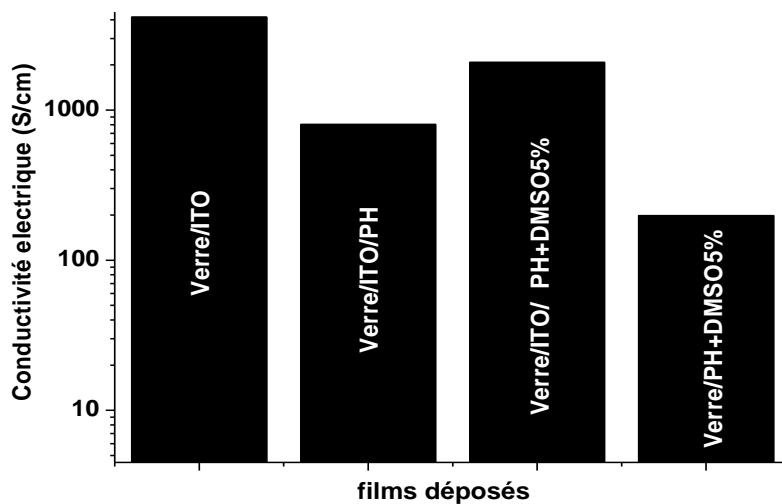


Figure 118: σ de différents films réalisés sans SWNT

Nous avons mesuré une conductivité électrique de l'électrode d'ITO d'environ 4000 S/cm . Nous observons *Figure 117* que, lorsqu'on dépose une couche de PH sur l'ITO, la résistance carrée augmente, et la conductivité à la surface *Figure 118* descend à 800 S/cm , cela fait une **baisse de 80%**. En ajoutant du DMSO au PH, nous avons pu abaisser la résistance carrée par rapport au dépôt de PH seul sur l'ITO. Ainsi **avec le mélange DMSO**

plus PH la conductivité est remonté à 2000 S/cm soit 50% de la valeur initiale mesurée avec l'ITO. Sans l'ITO nous avons déposé le mélange 5%DMSO+PH sur du verre. La résistance carrée obtenue pour ce film mince est très faible 650 Ω/\square , comparée à celle du PH seul déposé directement sur le verre (287 k Ω/\square). Nous mesurons en fin de compte une conductivité assez importante de 200 S/cm qui peut favoriser le déplacement des charges dans ce matériau organique.

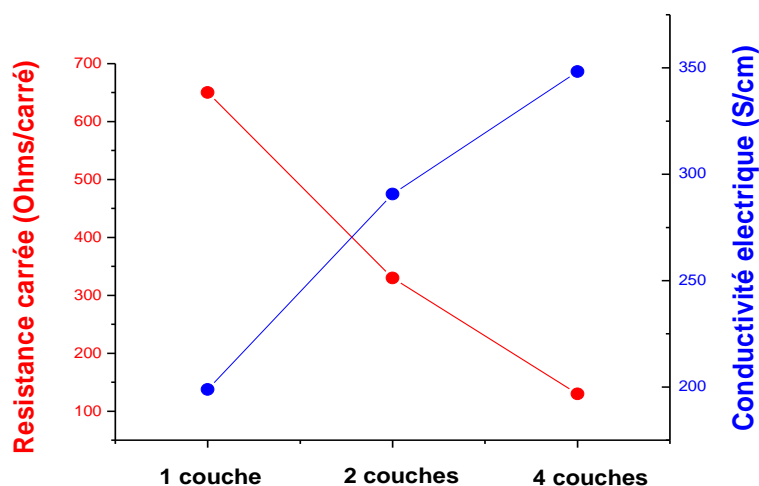


Figure 119: Effet des films multicouches PH + 5% DMSO sur R_{\square} et σ

Les courbes de la *Figure 119* montrent l'influence des couches déposées successivement sur R_{\square} et σ . La résistance carrée du PH diminue avec l'ajout du DMSO, et cette valeur décroît lorsque nous multiplions le nombre de couches déposées. Cette procédure nous a permis d'atteindre des conductivités de l'ordre de **350 S/cm**. En conclusion, nous retiendrons qu'un des effets de ce type de procédé est la diminution notable de la résistance carrée pour les films mélangés avec 5% de DMSO. Pour la 1^{ère} couche nous avons mesuré 740 Ω/\square et pour le film à 4 couches 135 Ω/\square soit une amélioration substantielle par rapport à la valeur initiale.

Dans la suite de notre recherche nous présentons des films contenant des SWNTs. Nous utiliserons toutes les méthodes et les paramètres optimisés précédemment pour trouver les meilleures configurations pour le dopage des SWNTs dans les différentes structures, afin d'optimiser les performances optoélectroniques de nos films minces nano-composites.

IV.2. Caractérisations des films avec SWNT

Quand nous avons inclus les SWNTs dans le mélange PH+DMSO nous avons utilisé plusieurs concentrations. Il s'agit d'un dopage et ces concentrations sont donc faibles comme nous avons pu nous-mêmes le constater dans la littérature [16].

- **Solution A**= 50ml DMSO + 12,5mg SWNT \rightarrow 0,025%
- **Solution B**= 4ml DMSO + 4mg SWNT \rightarrow 0,1%
- **Solution C**= 1ml DMSO + 4mg SWNT \rightarrow 0,4%

Ces concentrations indiquent le taux de SWNT utilisé pour le dopage. Pour le mélange avec le DMSO nous avons suivi le protocole indiqué au paragraphe II.3. Des mesures préliminaires nous ont incité à choisir deux concentrations, PEDOT:PSS+1% Solution X et PEDOT:PSS+5% Solution X pour utiliser le mélange PEDOT:PSS+solvant optimisé. Nous nommons les solutions A, B et C avec les abréviations SA, SB et SC respectivement. Tous les films étant réalisés sur des substrats de verre nous ne l'indiquerons plus dans la structure des couches. Dans le Tableau 9 ci-dessous, un recapitulatif des solutions réalisées pour faire les films. La notation PH:**Xw.t.% SWNT** indique le taux de dopage dans le PEDOT :PSS PH, elle sera utilisée ainsi que sa notation simplifiée **Xw.t.%**. La même notation reste valable pour le PEDOT :PSS PAG en échangeant juste PH par PAG.

Tableau 9: Notation des films contenant des SWNTs

SWNT(w.t.)/DMSO	Dopage	Dopage SWNT (w.t.%)	Notation simplifiée
0,025	1%SA+PH	PH:0,00025 w.t.% SWNT	0,00025 w.t.%
0,025	5%SA+PH	PH:0,00125 w.t.% SWNT	0,00125 w.t.%
0,1	5%SB+PH	PH:0,005 w.t.% SWNT	0,005 w.t.%
0,4	5%SC+PH	PH:0,02 w.t.% SWNT	0,02 w.t.%

IV.2.1. États de surface des films avec SWNT

IV.2.1.a. Effet de la couche tampon dans les films avec SWNT

Lors de nos premiers essais avec les SWNTs, nous avons eu du mal à obtenir des films homogènes sur toute la surface du substrat, c'est pourquoi nous avons décidé de diminuer à 1% la concentration de la solution solvant+SWNT dans le PH. Cela nous a donné de meilleurs résultats mais les performances des films n'étant pas satisfaisantes, nous avons opté pour l'utilisation d'une couche tampon. Les images suivantes, AFM et reconstitué en 3 dimensions montrent la comparaison entre une structure simple et une structure utilisant une couche tampon de PH.

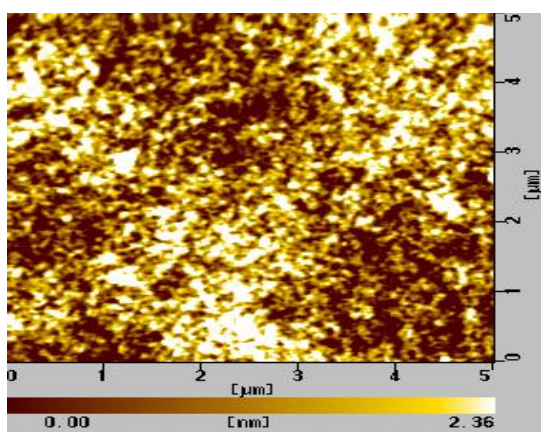


Figure 120: Image de la structure 7) PH/0,00025w.t.%, rugosité de 1nm pour une épaisseur de 101 nm

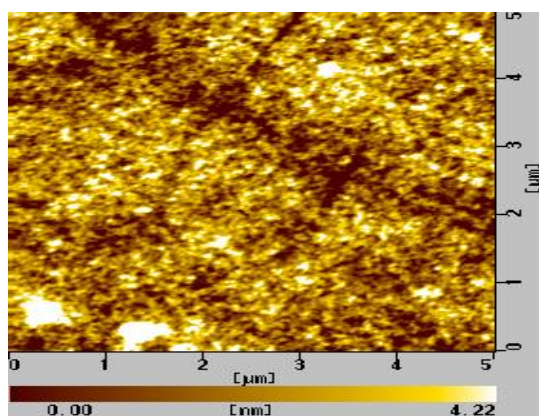
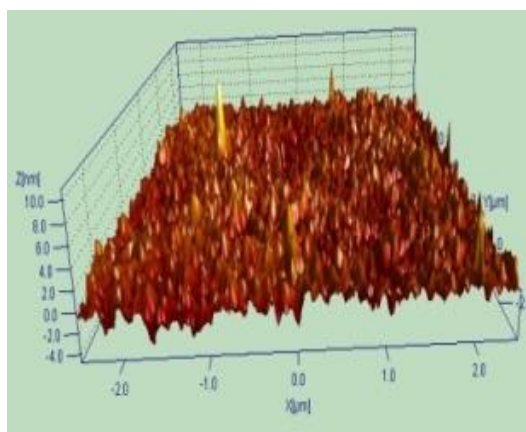
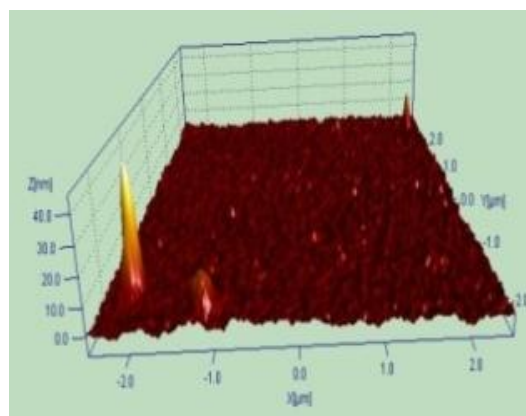


Figure 121: Image de la structure 8) 0,00025w.t.%, d'une épaisseur de 63 nm



En comparant les images A.F.M. exploitées en 3D *Figure 120* et *Figure 121* des films 7) PH/0,00025w.t.% et 8) 0,00025w.t.%, nous pensons que le film 7) est beaucoup plus

rugueux que le film 8). Comme nous n'avons changé aucun autre paramètre, nous attribuons cet effet à la présence de la couche tampon. D'autre part comparé aux images sans SWNT, nous voyons que des zones à contraste plus faible apparaissent sur les images A.F.M. classiques, nous pensons que ce contraste peut s'expliquer par la présence des SWNTs.

IV.2.1.b. Effet de la concentration sur une structure multicouche avec des SWNTs

Pour les films incluant des SWNTs, nous avons obtenu de bons résultats en utilisant une couche tampon. Nous avons par la suite réalisé des structures multicouches intégrant les SWNTs. Nous avons choisi un film de 3 couches identiques contenant 0,00125 w.t.% de SWNT. Afin de voir l'effet de la concentration de la solution SA sur les structures des films, nous avons choisi de réaliser deux films de structures tricouches. La seule différence entre ces deux films est la concentration de la solution SA. Une structure comporte pour chaque épaisseur déposé 5% de SA (0,00125 w.t.%) tandis que dans l'autre cas chaque épaisseur déposé ne comporte que 1% de la solution SA (0,00025 w.t.%).

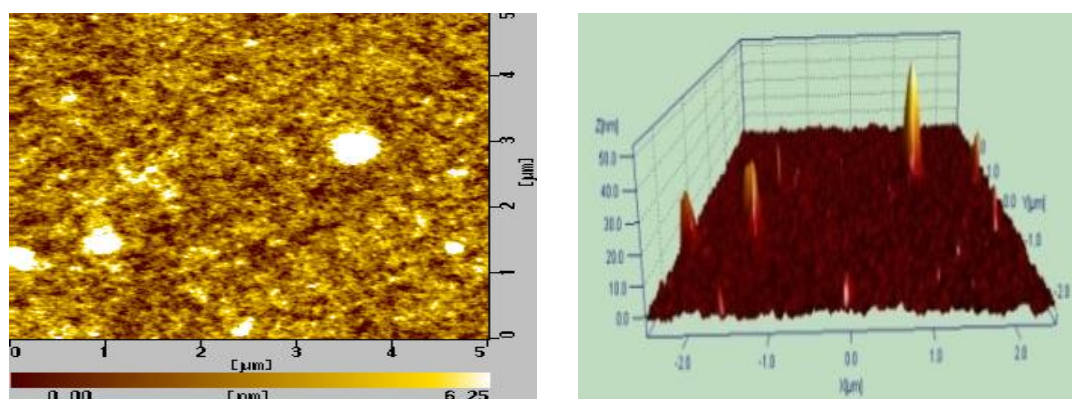


Figure 122: Image de la structure 9) (0,00125 w.t.%) x3, rugosité de 2,8 nm pour une épaisseur de 181 nm

Comme déjà vu sur l'image du film 6) Verre/(PH+5%DMSO) x4 (4 couches sans SWNT) la surface du film 9) (0,00125 w.t.%) x3 présente un contraste global faible, même si nous voyons apparaître de gros grains pouvant mesurer jusqu'à 50nm (image 3D). Les films contenant les SWNTs déposés sur 3 couches sont très similaires de part leur morphologie au film 6), cependant la rugosité du film contenant les SWNTs est plus grande. Cette rugosité est plus proche de celle du film 5) Verre/(PH+5%DMSO) x2 (2 couches sans SWNT).

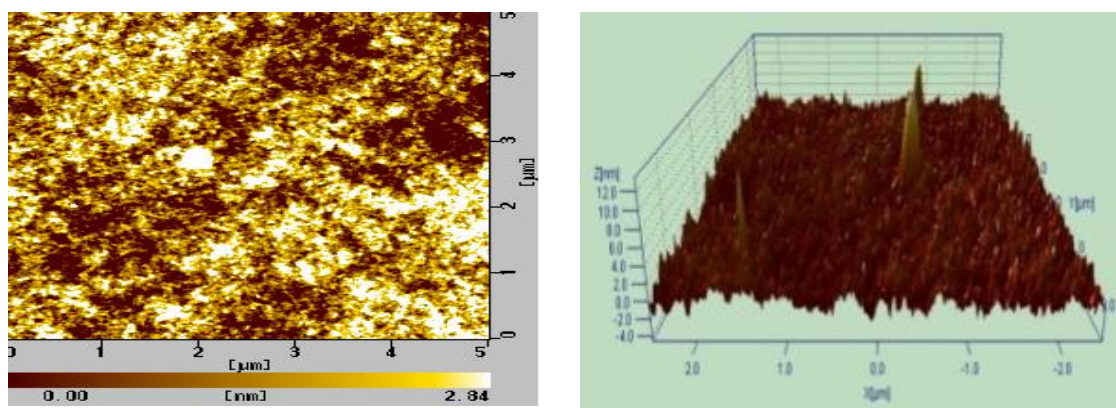


Figure 123: Image de la structure 10) (0,00025 w.t.%) x3, rugosité de 1,3 nm pour une épaisseur de 166 nm

Nous avons donc réalisé le film 10) (0,00025 w.t.%) x3 strictement dans les mêmes conditions que le film 9), la seule différence étant la concentration de SWNT. Le film 10) est moins épais que le film 9), pourtant le taux de solvant restant le même, le seul paramètre qui a changé est la concentration de SWNT qui est plus importante dans le film 9). On peut donc penser assez naturellement qu'il y a plus de matière contenue dans le film 9) que 10). Nous remarquons que l'épaisseur diminue en même temps que la rugosité. La diminution de la rugosité peut signifier que les zones riches en PEDOT (agrégats) diminuent dans les structures pauvres en SWNT. Cependant sans faire de mesure électrique, il est difficile de tirer des conclusions sur ce point. Pour affirmer si oui ou non l'ajout de SWNT a un effet positif, nous devons réaliser des mesures électriques pour déterminer leurs effets dans la matrice de PEDOT:PSS.

IV.2.2. Caractérisations électriques des films avec SWNT

A la suite des données recueillies sur les caractéristiques morphologiques, nous avons réalisé plusieurs films en faisant varier successivement les paramètres suivants : Solution (concentration) ; structure multicouche (structure avec couche tampon PH) ; PEDOT:PSS PH et PAG, car nous avons pu voir dans l'étude électrique réaliser sans les SWNT qu'en changeant ces paramètres nous pouvions modifier les paramètres électriques des films.

Pour répondre aux interrogations soulevées dans nos précédentes études, seuls les résultats concernant les structures de 3 couches successives et les films utilisant la couche

tampon PH sont présentés. Nous avons par conséquent choisi de présenter les résultats relatifs au mélange SA (DMSO:0,025 w.t.% SWNT) incluant des variations de concentration de 0,00025 w.t.% à 0,00125 w.t.% dans le PEDOT:PSS PH et PAG, c'est à dire PH ou PAG:0,00025 w.t.% SWNT et PH ou PAG:0,00125 w.t.% SWNT.

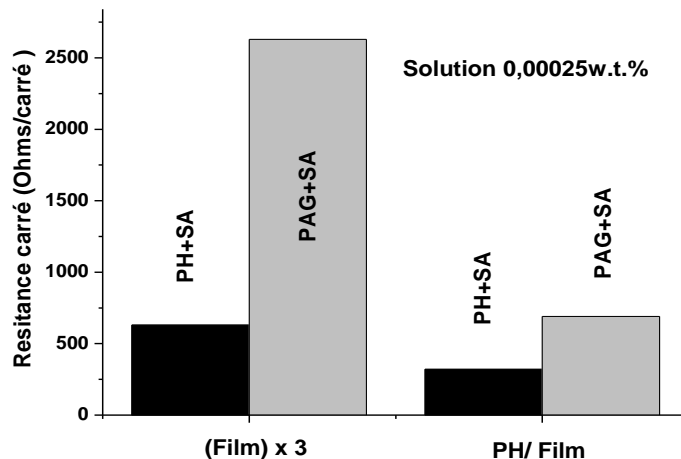


Figure 124: R^2 de différents films réalisés avec 0,00025 w.t.% de SWNT

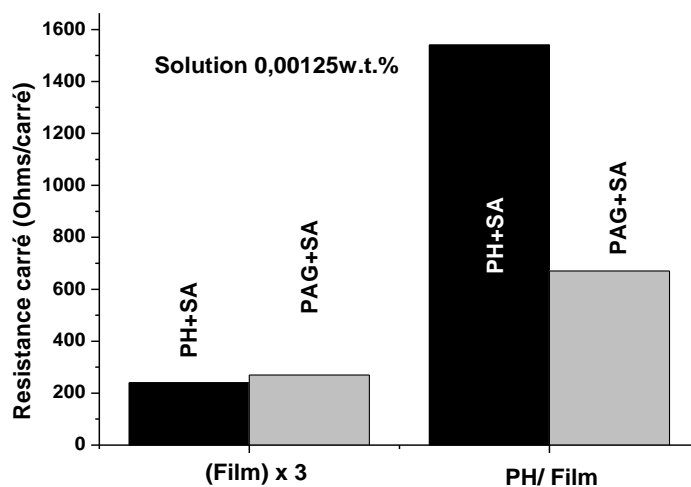


Figure 125: R^2 de différents films réalisés avec 0,00125 w.t.% de SWNT

Dans le système des 3 couches de film superposées, nous pouvons observer *Figure 124* et *Figure 125* l'effet de la concentration de SA pour les deux types de PEDOT:PSS. Pour la concentration à 0,00025w.t.% nous voyons un grand écart entre les films de PH et PAG. Tandis qu'avec une concentration de 0,00125w.t.% les deux R^2 diminuent, et à présent l'écart entre le PH et le PAG est très faible. Quand nous passons aux structures PH/film, nous voyons qu'avec la concentration de 0,00025w.t.% les valeurs de R^2 sont faibles et proches à la fois. Nous avons constaté un deuxième changement par rapport au film de 3 couches, à 0,00125w.t.% de concentration la R^2 des films PH/film est au moins trois fois plus élevée, en

plus nous avons remarqué que le film PH/PH+SA était beaucoup plus résistif que le film PH/PAG+SA. Ce résultat est surprenant étant donné que le PH est intrinsèquement plus conducteur que le PAG selon les caractéristiques données par le fournisseur. Nous pensons que ce résultat pourrait être le fait d'une modification de la morphologie favorable dans le cas du mélange avec PAG et défavorable dans le cas du PH, cependant nous devons réaliser un plus grand nombre d'échantillons pour pouvoir confirmer cette hypothèse.

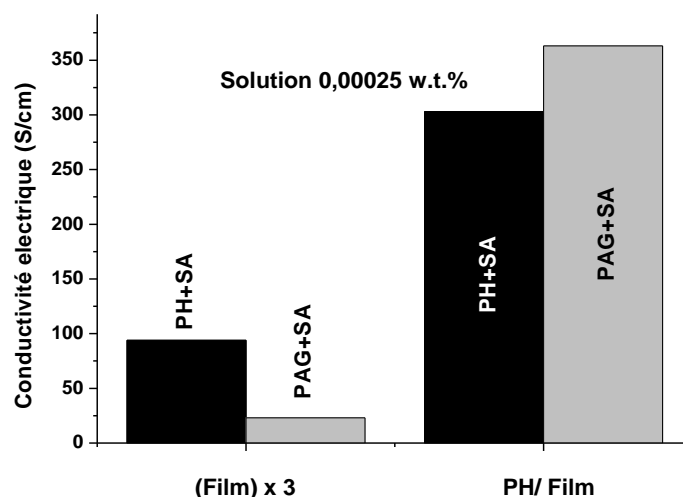


Figure 126: σ de différents films réalisés avec des SWNTs

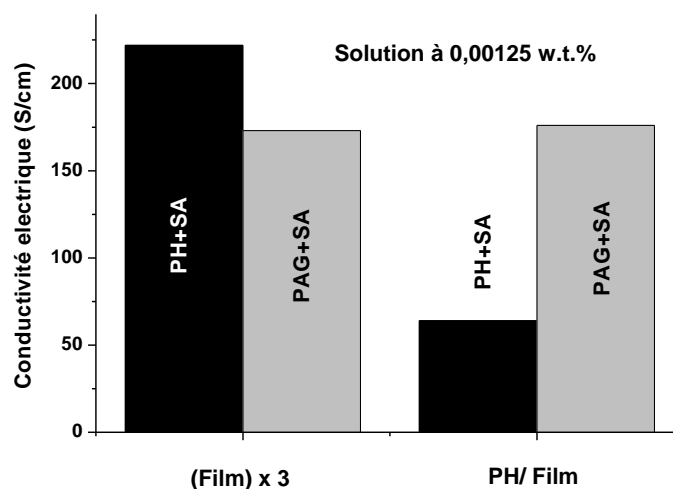


Figure 127: σ de différents films réalisés avec des SWNTs

Les conductivités des films de 3 couches nous montrent une évolution cohérente avec les valeurs trouvées de R_{\square} dans la *Figure 124* et la *Figure 125*. C'est à dire que nous observons une augmentation de la conductivité avec la concentration de SA. L'élévation significative de la conductivité du film avec PAG ne peut être expliquée que par l'élévation de la concentration des SWNTs, car nous n'avons pas observé une telle augmentation dans le film PH avec pourtant la même concentration de DMSO. Dans les films PH/film la

conductivité des films avec le PAG est toujours supérieure à celle des films réalisés avec le PH.

Nous expliquons ce résultat par une modification favorable de la morphologie dans les films avec le PAG, ainsi qu'une contribution des SWNTs que nous ne sommes pas en mesure de quantifier dans cette configuration. Nous avons aussi observé de manière surprenante que l'augmentation de la concentration a eu pour effet d'abaisser la conductivité par rapport au film à 0,00025 w.t.%.

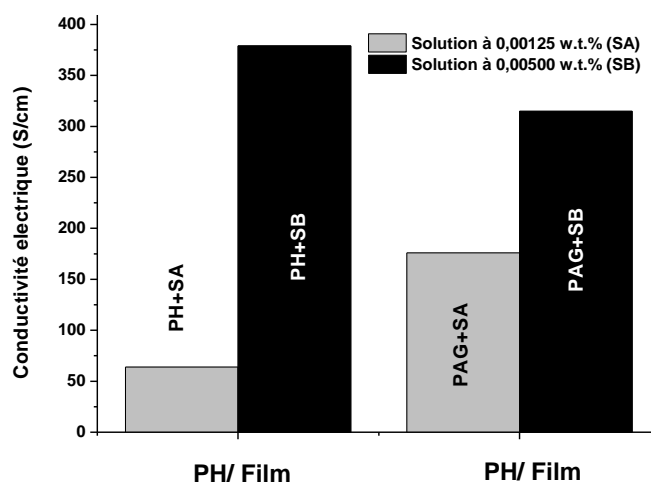


Figure 128: σ de structures PH/film réalisé avec 0,00125 w.t.% et 0,005 w.t.%

Par la suite nous avons voulu voir l'effet de l'augmentation des SWNTs dans la concentration de la solution, ceci en changeant juste la solution SA (DMSO:0,025w.t.% SWNT) en SB (DMSO:0,1w.t.% SWNT) qui contient 4 fois plus de SWNT (Figure 128). Si nous comparons les résultats pour les films PH/film c'est à dire PH:0,00125w.t.% SWNT et PH:0,005w.t.% SWNT, nous nous apercevons que la conductivité a augmenté pour les deux mélanges avec PH et PAG. Dans cette configuration c'est le film avec PH qui présente la conductivité la plus haute.

- Concernant les films multicouches l'augmentation de la concentration de la solution SA ; 0,00025 w.t.% \rightarrow 0,00125 w.t.% a permis d'augmenter la conductivité.
- Dans le cas des films PH/film, de bons résultats sont obtenus avec une concentration 0,00025 w.t.% avec SA. Cependant si l'on augmente la quantité de DMSO pour passer à 5% comme recommandé par le constructeur pour augmenter la conductivité du

PEDOTPSS, alors il faut augmenter la concentration de SWNT en utilisant la solution SB avec 0,005 w.t.%.

L'intégration et l'augmentation de SWNT dans les films de PEDOT:PSS+solvant ont donc permis d'augmenter la conductivité électrique. Cette augmentation s'accompagne d'une modification de la morphologie des films avec une augmentation de la rugosité et de l'épaisseur des films.

Nous avons pu voir que le fait d'augmenter la quantité de SWNT pouvait avoir un effet positif sur la conductivité électrique des films de PEDOT:PSS. Pourtant nous ne sommes pas en mesure de quantifier de manière formelle quelle part des SWNTs dans le mélange SWNT+DMSO joue un rôle important. Pour le déterminer, nous allons utiliser dans notre étude suivante la cartographie Raman pour caractériser la présence des SWNTs dans nos films nano - composites.

IV.3. Cartographie Raman des films PEDOT:PSS-SWNT

IV.3.1. Spectres Raman et profil du film PEDOT:PSS-SWNT

Dans notre chapitre précédent, nous avons utilisé cette technique pour caractériser nos films de SWNT déposés par la technique de filtration. Grâce aux bandes caractéristiques des SWNTs (RBM, G et D) il est possible d'identifier et de localiser la répartition spatiale des SWNTs à la surface et dans le volume de l'échantillon. Nous avons pu voir précédemment combien les caractéristiques morphologiques et électriques pouvaient être changeantes par rapport à la concentration des SWNTs. Le PEDOT:PSS et les structures multicouches réalisées ont aussi un effet sur ces caractéristiques. Nous utilisons donc également cette technique afin de recouper quelques informations susceptibles de mettre en évidence le seuil de percolation, par rapport à la quantité de SWNT et à leur effet dans les structures. Nous avons vu également que l'augmentation de SWNT améliorerait les performances électriques, cela sous entend une augmentation de la population de SWNT dans le film. C'est pourquoi avec la cartographie Raman, nous avons choisi d'utiliser la solution SC (DMSO:0,4w.t.% SWNT) qui contient 16 fois plus de SWNT que SA (DMSO:0,025w.t.% SWNT) pour

pouvoir mieux visualiser les SWNTs, grâce à une réponse du signal Raman beaucoup plus fort. La structure utilisée est une bicouche (PH:0,02 w.t.% SWNT) x2.

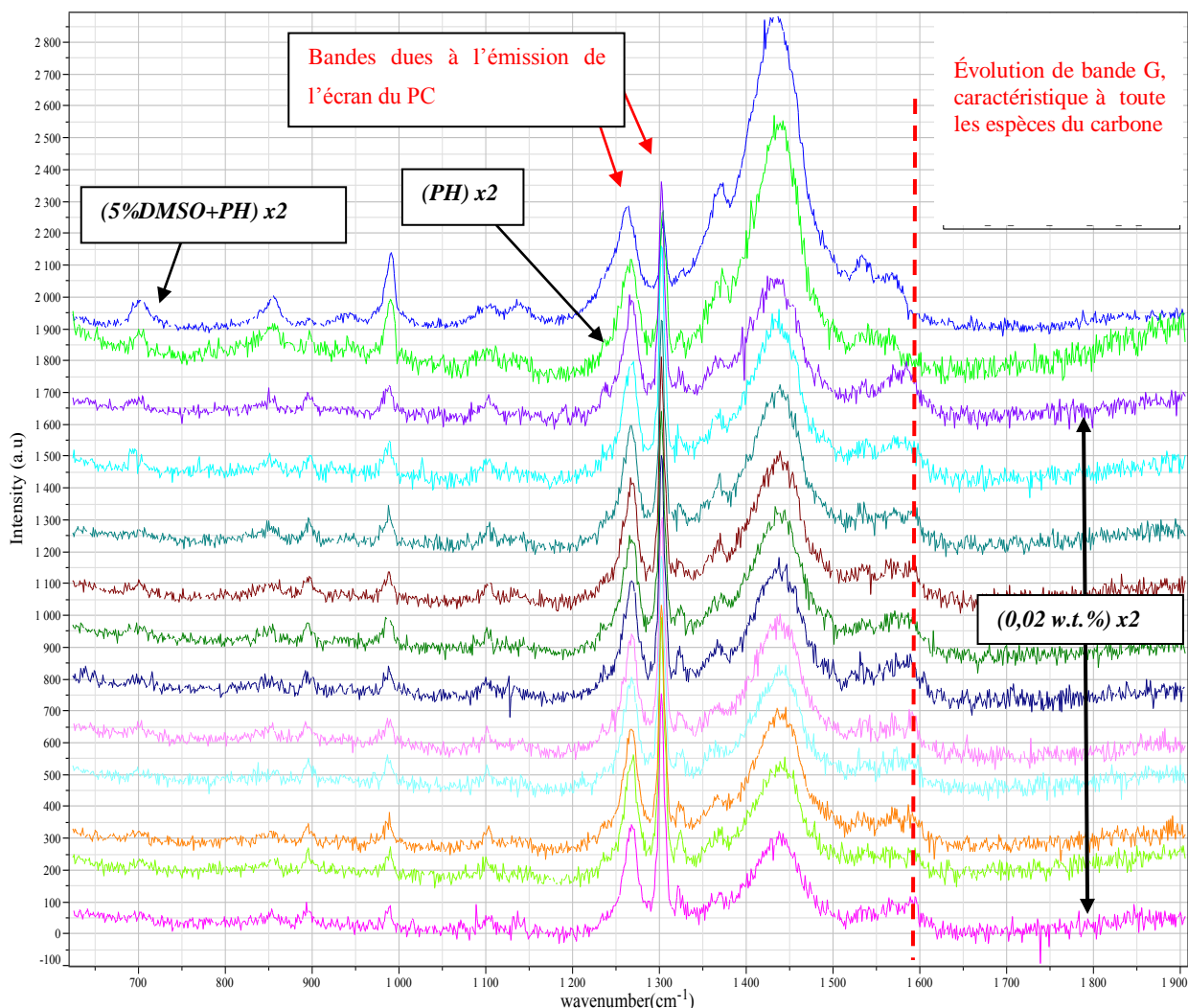


Figure 129: Spectre Raman de la structure 11) (PH) x2, structure 12)(%5DMSO+PH) x2 et spectres Raman du profil de la structure 13) (0,02 w.t.%) x2 par pas de 1mm

Pour visualiser la présence des SWNTs sur une grande étendue du film, nous avons réalisé un profil des spectres Raman de la structure 11) (PH) x2 *Figure 129*. Sur une longueur de 12 mm par pas de 1 mm, un spectre a été réalisé de façon à obtenir un profil de la réponse Raman du film 11). Pour comparer les pics du profil du film 13) (0,02 w.t.%) x2, nous avons relevé le spectre Raman des films bicouches (PEDOT:PSS PH) x2 et 12) (5%DMSO+PH) x2. Les spectres sont réalisés avec les mêmes paramètres que dans l'étude précédente, nous avons réalisé les spectres Raman entre 624cm^{-1} et 1904cm^{-1} pour mettre en évidence les bandes D et G propres aux SWNTs. Dans les spectres Raman réalisés dans le Chapitre II, les bandes D et

G sont attendues vers 1300cm^{-1} et 1580cm^{-1} . Sur la *Figure 129* nous voyons en partant du haut le spectre du film 12), celui du 11) puis les spectres du profil du film 13). Le signal le plus fort à 1445cm^{-1} est attribué au PEDOT:PSS [17]. Nous attribuons les pics à 701cm^{-1} , 991cm^{-1} , 1255cm^{-1} , 1367cm^{-1} , 1539cm^{-1} et 1569cm^{-1} au PEDOT [18]. Le pic à 1040cm^{-1} du DMSO lié à la vibration C=O n'est pas attendu car le DMSO s'est évaporé durant l'étape du recuit. Le pic à 1300cm^{-1} ne peut pas être la bande D car la largeur de la bande est trop étroite, ce pic (avec le pic à 1270cm^{-1}) est attribué à un artefact d'expérience provenant de l'émission de l'écran du PC de contrôle non éteint durant l'expérience. Comme nous le verrons ci-dessous une fois l'écran de l'ordinateur éteint ces pics ne sont plus présents. Nous observons qu'il n'y a pratiquement aucune différence avec le spectre du film 11) et 12) et qu'après l'évaporation du DMSO dans le film 12) il ne doit rester que du PEDOT:PSS. En ce qui concerne les nanotubes de carbone sur la *Figure 129* nous distinguons pour les fréquences autour de 1590cm^{-1} l'évolution de la bande G, bande caractéristique des SWNTs. Cette bande n'apparaît pas vraiment sur les autres spectres sans SWNT puisque le PEDOT possède un pic à 1570cm^{-1} que nous pouvons clairement voir sur les spectres des films 11) et 12). Cette bande G est visible tout le long du profil lié aux spectres Raman. Au final nous montrons que sur de longue distance sur le film 13), nous pouvons avoir une répartition cohérente en intensité avec la bande G, cela implique que nous pouvons avoir une répartition homogène des SWNTs dans le film.

Ensuite nous avons voulu savoir si l'augmentation des SWNTs dans la structure des films pouvait avoir un effet sur cette bande G et éventuellement la bande D que nous ne distinguons pas car le signal du PEDOT est trop fort. D'autres spectres ont donc été réalisés. Le film (%5DMSO+PH) x2 sert de référence, un film PH/film 14) PH/(0,02 w.t.%) x2 car la structure utilisant une couche tampon présentait de bonnes caractéristiques électriques pouvant être attribuées aux SWNTs, le film bicouche 15) (0,02 w.t.%) x2 pour comparer les structures PH/film et film/film. Le film tri-couche 16) (0,02 w.t.%) x3 pour voir l'effet d'augmentation des couches en comparant les structures (film) x2 et (film) x3.

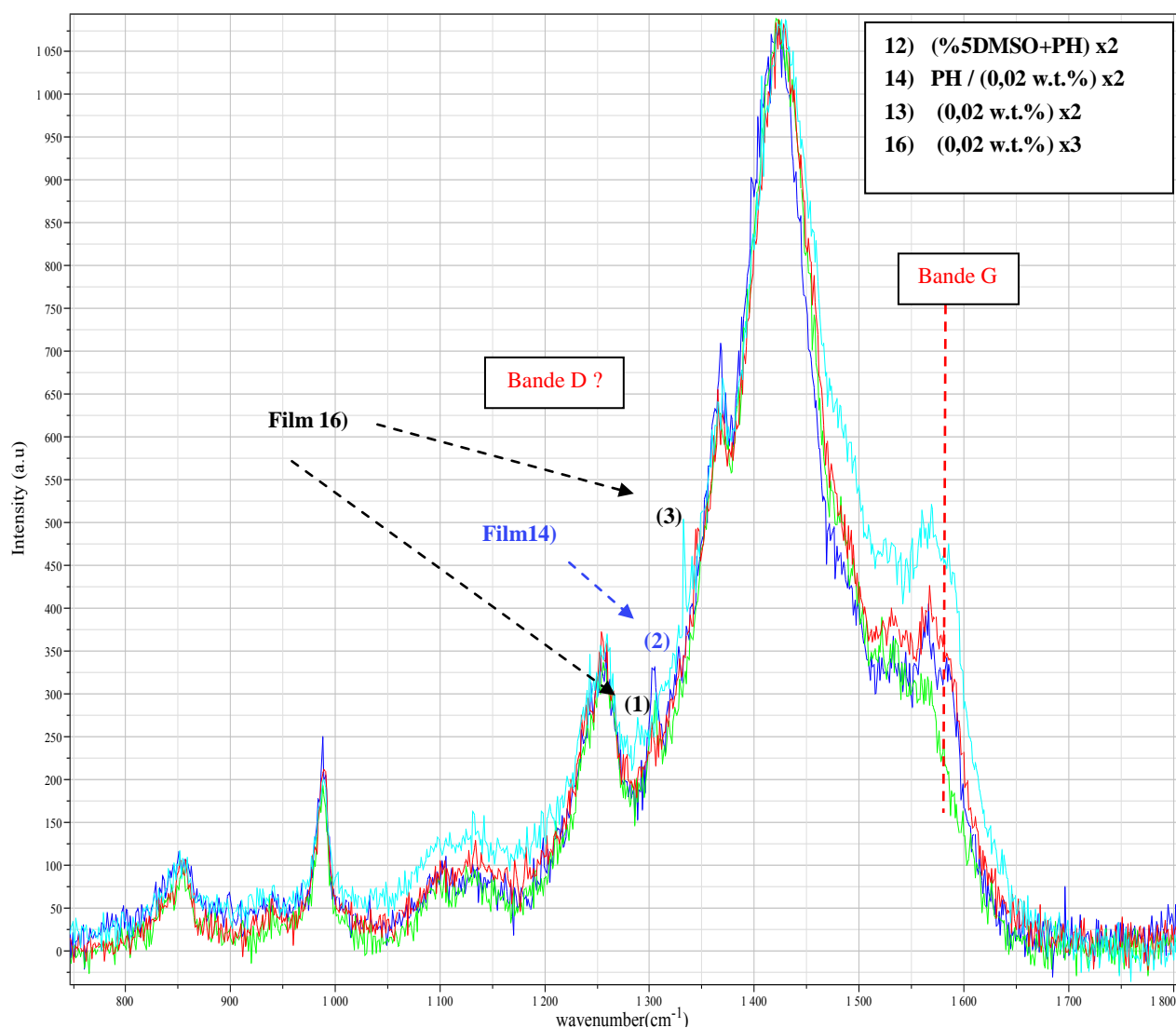


Figure 130: Spectre Raman des films 12) (%5DMSO+PH) x2,

14) PH/(0,02 w.t.) x2, 13) (0,02 w.t.) x2, et de la structure 16) (0,02 w.t.) x3

A nouveau, nous observons nettement les pics liés du PEDOT:PSS sur la *Figure 130*. Nous distinguons bien également l'évolution du pic de la bande G à travers toute la structure sauf pour le film 12) qui ne contient pas de SWNT. Le pic de la bande G en 1590cm^{-1} forme un coude avec le pic en 1569cm^{-1} du PEDOT:PSS visible sur les spectres des films 15) et 16). Néanmoins le pic de la bande G du film 14) est bien différentiable du pic du PEDOT:PSS, cela indique une réponse plus forte des nanotubes de carbone dans cette structure.

Si nous distinguons bien le pic de la bande G, en revanche il ne nous est toujours pas évident de définir la bande D. Parmi les trois possibilités (1), (2) et (3), ce sont les bandes (2) et (3) qui peuvent correspondre au mieux aux caractéristiques de la bande D. Le (2) car nous

venons de voir que la bande G correspondante est la plus facile à voir, le (3) car la bande D située généralement entre 1300cm^{-1} et 1400cm^{-1} peut se situer au milieu [19] à 1350cm^{-1} . Cependant la bande D caractéristique des défauts des SWNTs et des impuretés est présente au alentour 1300cm^{-1} dans notre cas, lors de la caractérisation des films de SWNT dans le Chapitre I. Par conséquent la possibilité (3) est à exclure. Pour le choix (2) du film 14) nous observons que ce pic existe également dans le film 13) et le film 12) qui ne contient pas de SWNT, nous attribuons cette bande à un artefact de mesure puisqu'elle ne correspond pas à une bande du PEDOT:PSS. La seule possibilité reste la bande du (1) qui appartient au film 16) de triple épaisseur. La bande D n'est visible que pour des grandes quantités de SWNT.

IV.3.2. Spectres Raman et cartographies de film PEDOT:PSS-SWNT

Nous avons montré que le profil du film 13) (0,02w.t.) x2 indiquait un signal relativement uniforme de la bande G. Ensuite, nous avons réalisé des cartographies Raman pour savoir si ce signal était uniforme sur une plus grande surface étendue supérieure à $1600\ \mu\text{m}^2$. En effet dans l'étude du profil du film associé aux spectres Raman, nous avons réalisé l'expérience sur une distance de 12 mm mais il s'agit principalement d'une mesure unidimensionnelle. La distance parcourue est 3 fois plus importante et nous balayons dans deux directions à présent, ce qui va nous permettre d'obtenir une cartographie Raman de notre film, qui sera directement corrélé à l'intensité du signal de la bande G dans le film 13).

Avec les spectres Raman que nous avons réalisé, nous faisons aussi une comparaison entre la cartographie Raman pour identifier les zones où le signal Raman de la bande G est le plus intense. De cette façon nous allons avoir une idée de la dispersion des SWNTs dans notre film.

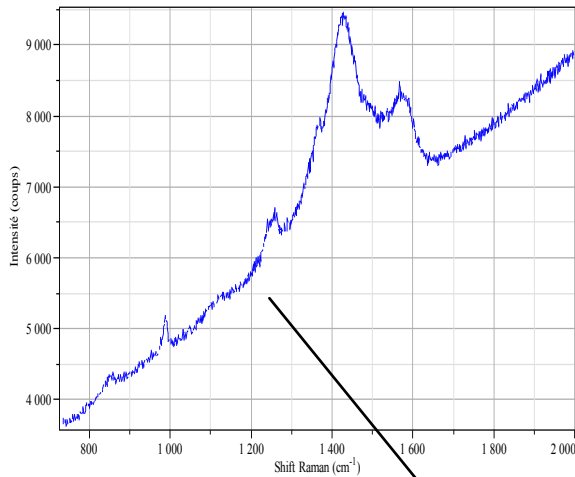


Figure 131: Spectres Raman du film 13), présence de la bande G dans les zones vert-bleu clair

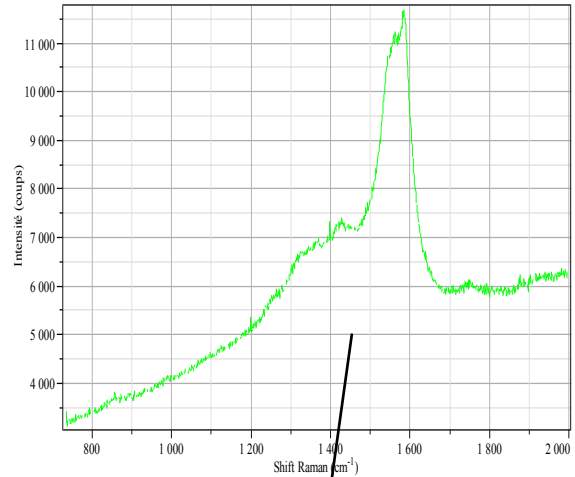


Figure 132: Sur un agrégat de SWNT, le signal de la bande G des SWNTs est plus intense que celui du PH

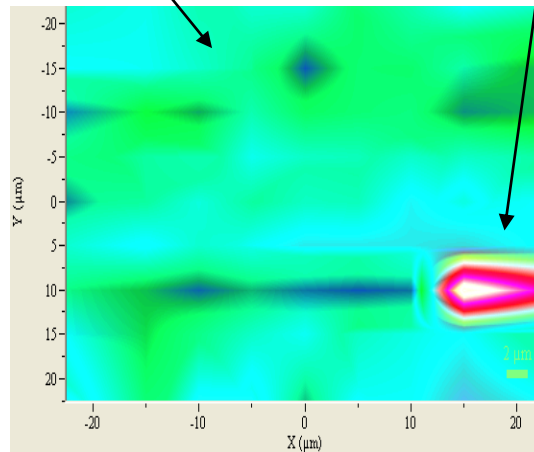


Figure 133: Cartographie Raman du film 13)

Sur la cartographie de la *Figure 133* l'intensité de la réponse Raman est proportionnelle au contraste de la couleur. Les intensités les plus faibles sont représentées en vert, puis ensuite graduellement vient le bleu, le rouge et puis le jaune qui correspond au signal de la réponse la plus forte de l'intensité intégrée de la bande G. Dans le film 13), la quantité de SWNT est suffisante pour être détectée par notre technique. Le signal est suffisamment intense comparé à celui du PEDOT:PSS.

La zone en vert indique la réponse de la bande G, cela est le signe de la présence de SWNT car, le signal de la bande G n'était pas présent sur les spectres du PEDOT:PSS. Les zones contrastées en bleu correspondent à des zones où il y a une augmentation de SWNT. Ces images ont une moins bonne définition que les précédentes car ces cartographies ont été obtenues à point par point sur un spectromètre T64000 et non en cartographie ultra rapide

comme précédemment. Nous observons la présence d'un agrégat de SWNT sur la *Figure 133*, le spectre correspondant montre une augmentation très forte du signal la bande G. La bande du PEDOT:PSS en 1569cm^{-1} est noyée au bruit du signal comparée à cette réponse. Ce pic très fort de la bande G indique bien la présence d'agrégat de SWNT dans le film 13). Cet agrégat mesure $10\mu\text{m}$ de long, cela correspond à la dimension des agrégats que nous avons déjà mesurés dans les films de SWNT (chapitre II). En dehors de cet agrégat, sur l'ensemble du film nous observons que la répartition des SWNTs est relativement homogène. Dans le film 13), nous avons donc une répartition relativement homogène des SWNTs bien dispersés, cependant les SWNTs non dispersés (par les ultrasons) forment des agrégats ponctuels dans le film.

Pour observer l'évolution de l'augmentation de la quantité de SWNT dans le film, nous avons réalisé une cartographie Raman sur le film 16) de triple épaisseur (0,02 w.t.%) x3. Nous montrons le résultat de la cartographie sur la *Figure 134*. Nous observons sur cette nouvelle cartographie Raman que la zone bleue s'est agrandie. Cela est en corrélation directe avec l'ajout de la 3eme couche du film 16), donc de l'augmentation de SWNT dans la structure finale du film. La cartographie nous permet donc d'observer l'augmentation de SWNT dans les films. Les zones bleues sont plus nombreuses dans le film 16), elles représentent des petites zones où les SWNTs sont présents, ces zones sont plus régulières sur la surface du film 16) que celle du film 13). Nous observons entre autre à nouveau un agrégat de SWNT dans le film, sa taille est de $5\mu\text{m}$ environ soit deux fois plus petit que sur la cartographie précédente. Enfin, nous distinguons trois types de zones sur les cartographies de nos films. Ces zones peuvent être corrélées avec l'intensité de la bande G des spectres Raman.

- *Zone 1 en vert - bleu clair signalant la présence de SWNT corrélé au spectre de la Figure 137*
- *Zone 2 en bleu - foncé indiquant une zone dense de SWNT corrélé au spectre de la Figure 135*
- *Zone 3 en rouge – jaune qui montre la présence d'un agrégat de SWNT corrélé au spectre de la Figure 136*

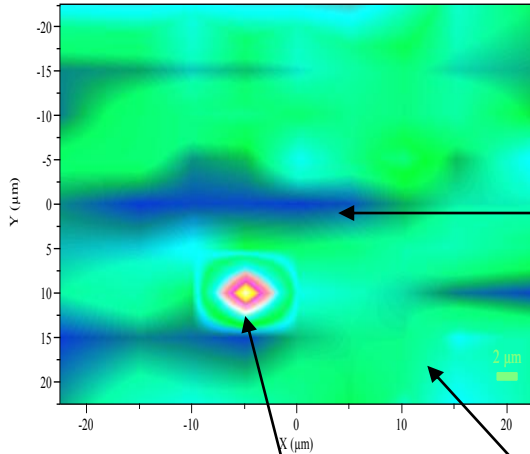


Figure 134: Cartographie du film 16)

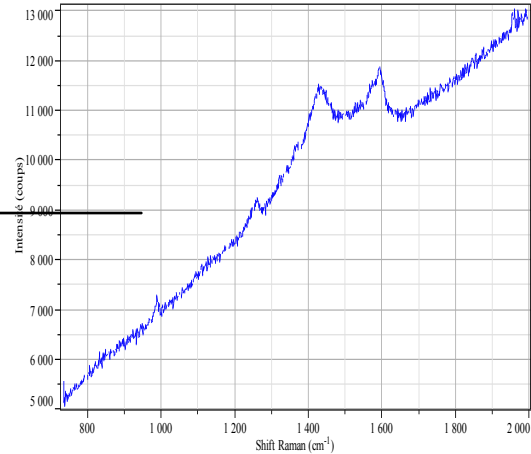


Figure 135: Zone bleu, plus dense en SWNT d'où une intensification de la bande G

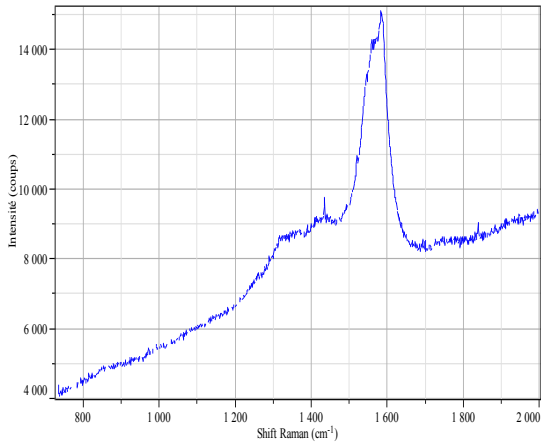


Figure 136: La présence d'agrégat de SWNT intensifie le signal de la bande G du film 16)

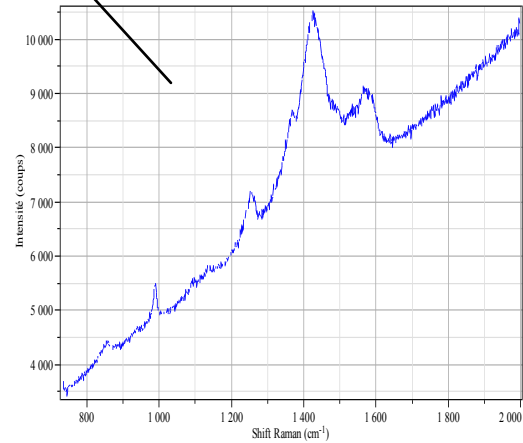


Figure 137: Intensité de la bande G plus mesuré dans les zones verte du film 16)

L'ajout de SWNT permet une augmentation de la zone de percolation des SWNTs, zone 1 et 2. Mis à part les agrégats qui sont déjà formés dans la solution SC avant le dépôt, cette dernière information est importante car, elle signifie que les SWNTs (non agrégés) se dispersent de façon convenable dans le film. Il se forme des canaux dans la matrice de PEDOT:PSS qui tendent à se rejoindre à mesure que la quantité de SWNT augmente. Cette augmentation des zones de percolation est un point favorable pour le transport de charge au sein du matériau.

Toujours, dans le but de caractériser les films PEDOT:PSS-SWNT, nous avons effectué des mesures MEB pour visualiser la morphologie de la surface conductrice de ces films.

IV.4. Images M.E.B. des films PEDOT:PSS-SWNT

Nous avons réalisé les images avec le MEB HITACHI, model S-3000N. Nous n'avons pas pu changer la tension d'accélération des électrons secondaires qui a été de 20kV pour toute cette expérience. Toutefois nous avons préféré réaliser ces mesures avec une tension d'accélération inférieure à 5kV car, cette tension convient pour bien distinguer les SWNTs [20]. Nous visualisons la surface du film 10) (0,00125 w.t.%) x3 *Figure 138*. La conductivité de ce film est de 94 S/cm et son épaisseur est de 166 nm.

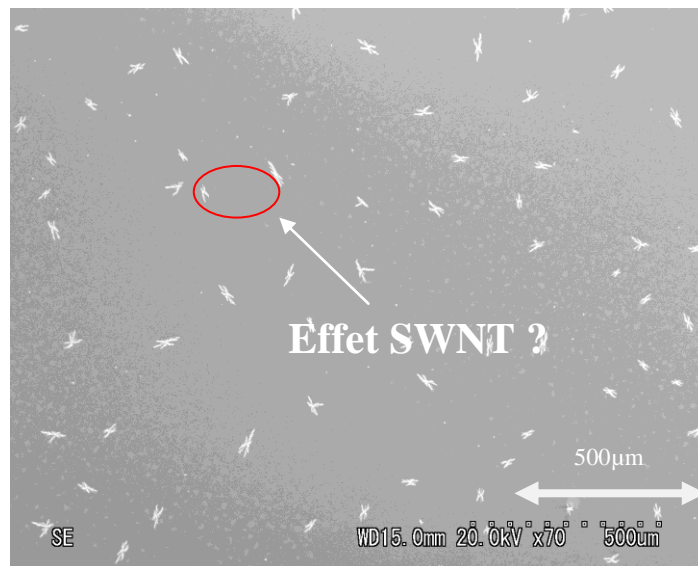


Figure 138: Image MEB du film 10) (0,00125 w.t.%) x3

Le contraste du fond de la surface du film 10) est de couleur uniforme, nous voyons de petites particules de couleur blanches, éparpillées sur toute la surface du film. N'ayant pas observé un tel phénomène sur les films de PEDOT:PSS, nous avons d'abord pensé que ces particules pouvaient être des SWNTs et que ces formes seraient liées à la modification de la morphologie du film. En plus de la nécessité d'avoir un matériau suffisamment conducteur, à cause du principe de la mesure du microscope électronique à balayage, ce sont les atomes les plus lourds (numéro atomique) qui réémettent le plus d'électrons. C'est pourquoi, il n'est pas aisé de distinguer le contraste sur les surfaces de composé organique même s'ils sont conducteurs, car leur nombre d'électrons délocalisés est limité en comparaison des composés inorganiques. Le contraste est donc dépendant du nombre atomique des éléments présents dans l'échantillon. Malheureusement les agrégats de PEDOT ne sont pas suffisamment

conducteurs pour évacuer le flux d'électrons incidents. Dans ce cas, la technique MEB ne permet pas de visualiser distinctement le système PEDOT:PSS-SWNT.

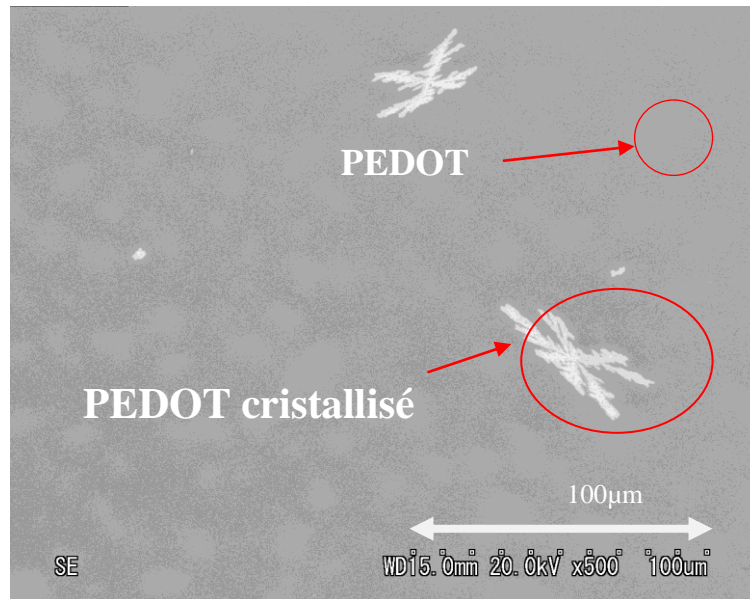


Figure 139: Grossissement x500 de l'image MEB du film 10)

Comme il nous a été difficile de conclure à partir de la *Figure 138*, nous avons fait un grossissement de l'image. Cet agrandissement apparaît sur la *Figure 139*. Vu de plus près l'aspect de ces pointes fait penser à des amas de PEDOT cristallisé comme cela a déjà pu être observé dans les travaux de Kim *et al.* [21]. La forme des agrégats est relativement similaire sur tout le film.

Les images du MEB nous ont permis d'observer des formes singulières sur les films PEDOT:PSS-SWNT. Ces formes font penser à des amas de PEDOT cristallisés, cette cristallisation peut être favorisée par la présence des SWNTs dans la structure du film. Ces formes se présentent sous l'aspect de pointes ou d'agrégat au motif répété mais repartis de façon homogène sur tout le film 10) qui contient des SWNTs. Pour confirmer notre hypothèse nous avons pensé à réaliser des mesures MEB sur un film contenant davantage de SWNT, en réalisant un film plus concentrée en SWNT que le 0,00125 w.t.% comme le 0,02 w.t.% qui contient 16 fois plus de SWNT.

V. CARACTERISTIQUES OPTIQUES ET ELECTRIQUES

V.1. Diffraction des rayons X

Le principe de la diffraction à rayon X est détaillé dans la partie de l'annexe du manuscrit. Nous espérons pouvoir observer la signature des fagots de SWNT dans le spectre XRD des films nano-composites qui correspond au plan (10) attendu vers $2\theta \sim 6^\circ$ [22]. La quantité des SWNTs étant inférieure à 1% par rapport à la concentration totale de matériau, nous nous attendons à voir des signaux de faible intensité. C'est pourquoi nous avons réalisé des spectres XRD de film ne contenant que des SWNTs, déposé par la technique de filtration (chapitre I) afin d'avoir une référence. La concentration en SWNT du film déposé est de 7,5% de la solution A (2mgSWNT/1LSDS) (voir Chapitre II, paragraphe I.2). Les structures des films 13) (0,02 w.t.) x2 et 16) (0,02 w.t.) x3 ont été caractérisés pour observer l'influence du dopage des SWNT. Les résultats sont présentés sur la *Figure 140*.

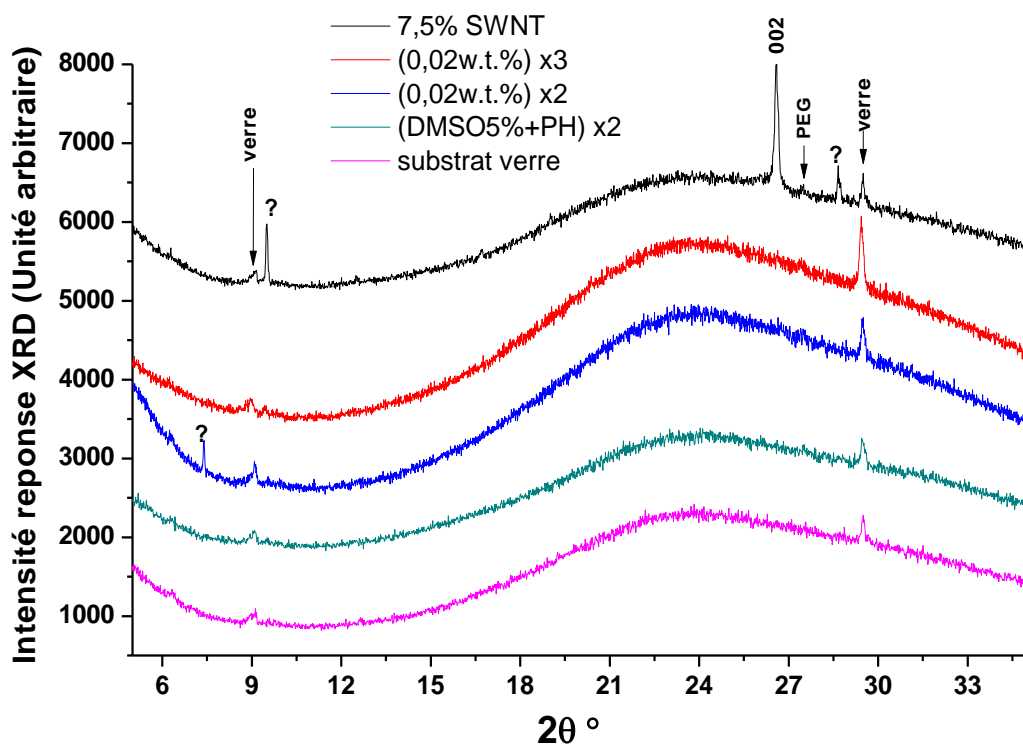


Figure 140: Mesures XRD du substrat de verre, de la structure du film 12) (5%DMSO+PH) x2, du film 13) (0,02w.t.) x2 et du film 16) (0,02w.t.) x3

La superposition des résultats *Figure 140* nous permet de voir les pics relatifs au substrat de verre (indiqué d'une flèche), mais également celui du PEG [23] à $27,5^\circ$. Le pic des impuretés de graphite associé au plan 002 est présent aux environs de $26,8^\circ$. Nous n'avons pas pu distinguer le plan 10 typique des fagots de SWNT même dans le film à 7,5% de SWNT. Comme nous avons le pic du graphite, nous avons cherché à voir l'influence de la concentration des films composés uniquement de SWNT, pour cela nous avons refait la mesure XRD sur un film 6 fois moins concentré que le premier.

Nous mettons bien en évidence l'influence de la concentration de SWNT sur la structure des films déposés par filtration. Plus la concentration est élevée et plus le signal est intense, cela s'explique par le nombre beaucoup important de SWNT et d'impuretés graphitiques qui produisent des interférences. Nous distinguons alors le pic du plan 002 attribué aux espèces graphitiques, en revanche nous ne distinguons pas vraiment le pic à $2\theta=6^\circ$ caractéristique des SWNTs. Ce pic peut être confondu dans le bruit, c'est le cas quand les SWNTs sont fonctionnalisés (PEG dans notre cas, ce signal des agrégats de SWNT faiblit comme cela a déjà pu être observé [24]).

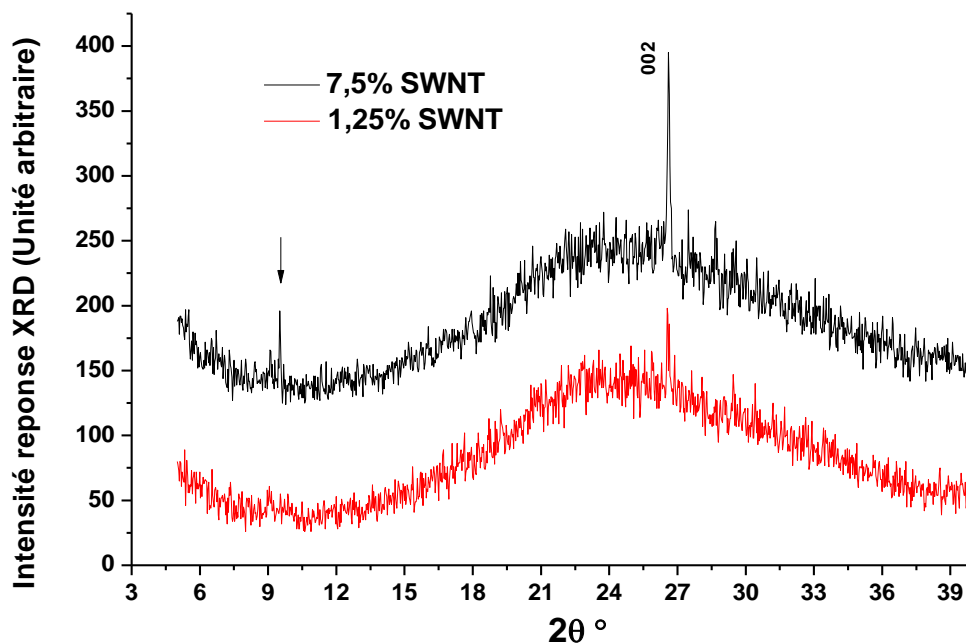


Figure 141: Mesures XRD des films à 1,25% et 7,5% en concentration de SWNT de la solution A déposé par la méthode de filtration

L'influence de la concentration des SWNTs étant critique pour visualiser le plan 10 des SWNTs dans les films déjà très concentré (7,5%), nous avons décidé de changer la méthode

de l'analyse, en changeant les paramètres de la mesure XRD. Pour avoir des pics plus distincts et moins de bruit dans le spectre final, le temps d'acquisition de chaque point est passé de 50 secondes à 220 secondes. Les prochains spectres XRD sont réalisés sur 30h contre 7h pour les spectres de la *Figure 192* et *Figure 140*.

Nous comparons sur la *Figure 142* les films 16) (0,02w.t.%) x3 et celui à 7,5% de SWNT. Dans un premier temps nous comparons les deux films entre les angles 2θ de 25° à 30° pour repérer la raie du plan 002 caractéristique du graphite et des impuretés métalliques [25]. Dans un deuxième temps nous effectuons la mesure entre 5° et 11° pour voir la raie du plan 10 caractéristique des fagots de SWNT présents dans le film. Tandis que nous avons obtenu une belle raie pour le film à 7,5%, en revanche pour le film 16) qui est quasiment un des films les plus concentré dans les structures nano-composites, malgré le temps plus long pris pour l'acquisition des points nous ne distinguons pas la raie du plan 002 qui apparaît bien dans le film à 7,5% de SWNT.

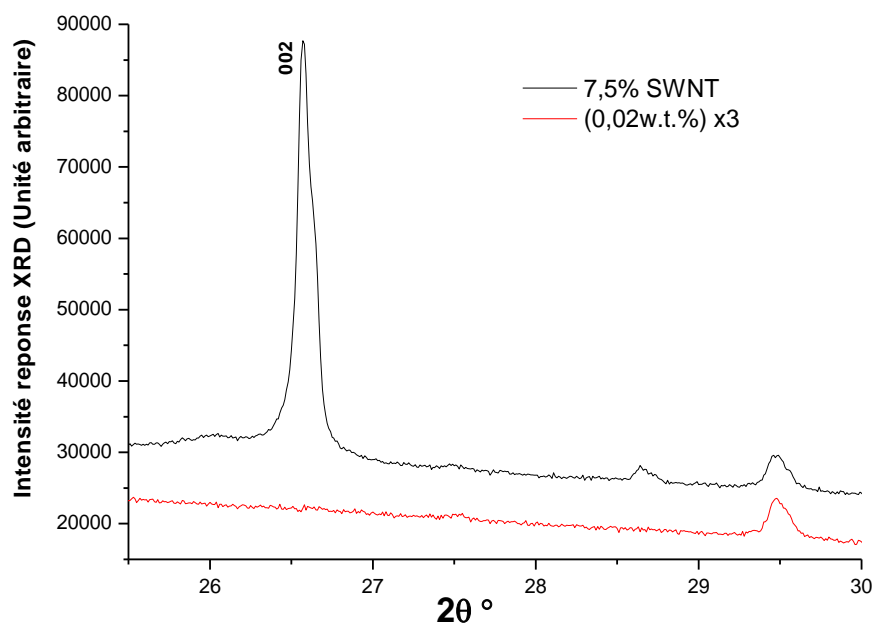


Figure 142: Mesures XRD entre $25,5^\circ$ et 30° des films 16) (0,02w.t.%) x3 et du film à 7,5% de concentration de SWNT déposé par filtration

Pour la deuxième partie, sur la *Figure 143* deux pics sont nettement visibles à $6,3^\circ$ environ. Nous pensons que ce pic pourrait correspondre au plan réticulaire (10) du réseau hexagonal 2-D des fagots de SWNT. Nous distinguons à présent le pic à $2\theta=9,5^\circ$ pour le film 16), ce pic était déjà visible sur le film à 7,5%. Le fait que l'intensité du pic en $2\theta=9,5^\circ$

augmente et celui en $2\theta=6,3^\circ$ aussi, sans que les pics liés au substrat de verre ne bouge montre l'influence de la concentration de SWNT.

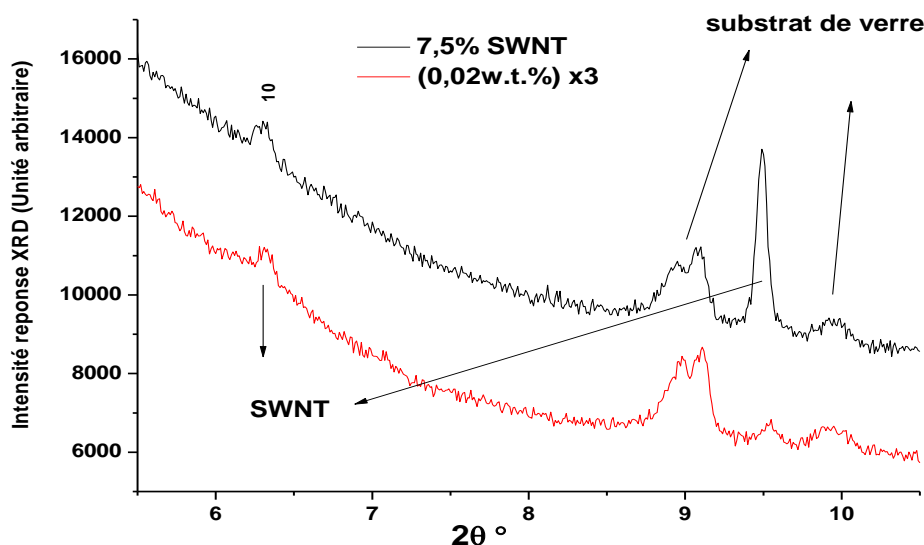


Figure 143: Mesures XRD entre $25,5^\circ$ et 30° des films (0,02w.t.) x3 et du film à 7,5% de concentration de SWNT déposé par filtration

Nous avons par la suite réalisé une étude de la transmission optique des films, pour observer l'effet du dopage de SWNT mais aussi pour comparer la transparence des films selon leur structure.

V.2. Transmission

Dans ce paragraphe, nous présentons et nous comparons les courbes de transmission optique de tous les types de films que nous avons réalisés. L'enjeu est d'avoir le meilleur compromis entre les performances électriques et les transmissions optiques des films. Nous utilisons pour cela le Spectrométrie UV- visible SAFAS 200 DES, la plage du spectre observé va de 300 à 800 nm. La longueur d'onde 550nm étant traditionnellement utilisée pour la comparaison, c'est à cette longueur que seront présentées les valeurs dans nos tableaux. Nous rappelons les solutions contenant des SWNT utilisées.

- PH:0,00125 w.t.% SWNT → 0,00125 w.t.%
- PH:0,005 w.t.% SWNT → 0,005 w.t.%
- PH:0,02 w.t.% SWNT → 0,02 w.t.%

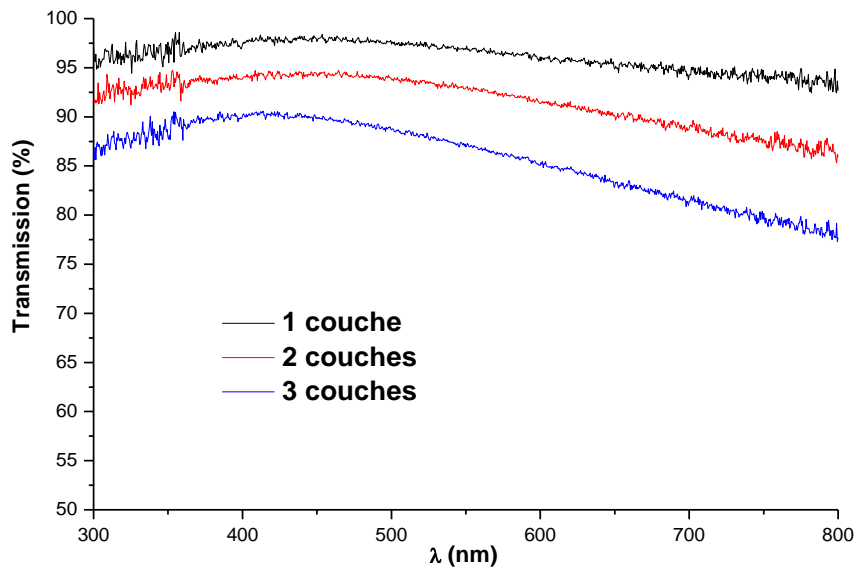


Figure 144: Transmission des couches 5%DMSO+PEDOT:PSS PH 500

Tableau 10: Caractéristiques du film 5%DMSO+PEDOT:PSS PH 500

Films	1 couche	2 couches	3 couches
Épaisseur (nm)	51	111	131
Transmission (%)	96,87	92,94	86,93

Tout naturellement la transmission des films *Figure 144* diminue à mesure que l'épaisseur augmente. Il s'agit de la transmission du film uniquement, celle du substrat étant soustraite. Par la suite, pour comparer les structures avec SWNT, la transmission est celle du film avec le substrat. Les films sans SWNT sont donc très transparents mais pour ce type de structure, au-delà de 2 couches, la transmission optique diminue de manière significative. Nous notons que selon le constructeur une forte absorption du PH entre 900 nm et 2000 nm existe.

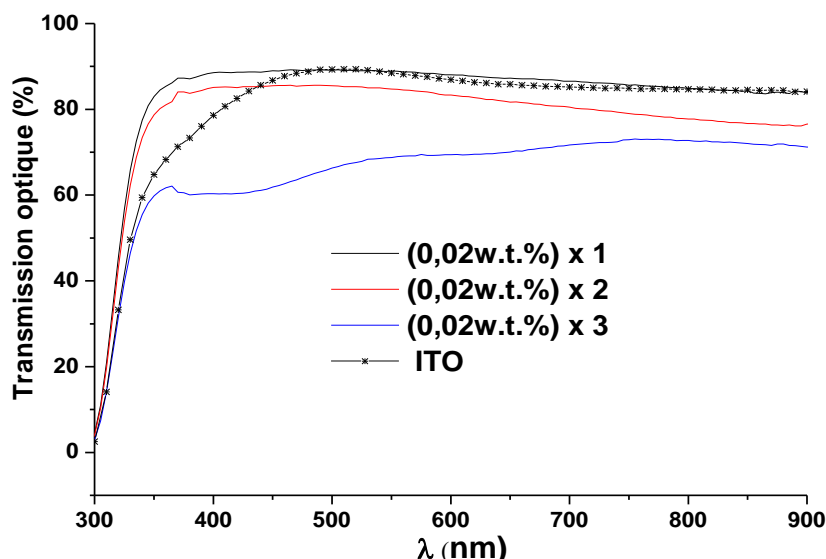


Figure 145: Transmission optique de l'ITO avec celui des films les plus concentrés en SWNT, film 15) (0,02w.t.) x1, le film 13) (0,02w.t.) x2, le film 16) (0,02w.t.) x3

Dans les structures multicouches, lorsque la concentration de SWNT est très importante, la transmission diminue très vite dans les structures multicouches. L'absorption est forte entre 300nm et 700nm, mais l'écart diminue beaucoup également au-delà de 750 nm. La *Figure 145* confirme que les films 13) et 15) de SWNT sont plus transparents dans l'UV que l'ITO [26].

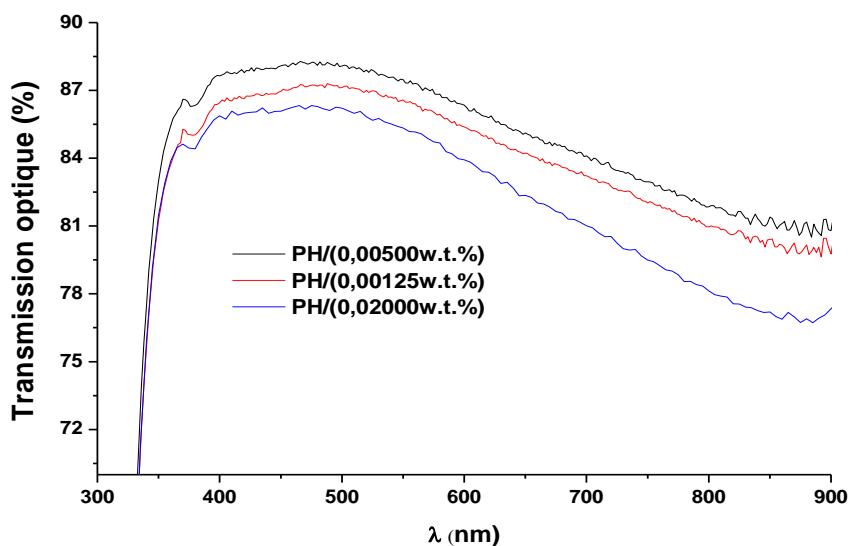


Figure 146: Comparaison de la transmission optique pour les films en PH/film, film 17) PH/0,00125w.t.%, le film 18) PH/0,005w.t.%, le film 19) PH/0,02w.t.%

Nous comparons à partir de la *Figure 146* l'influence des différentes concentrations (0,00125w.t.%, 0,005w.t.%, 0,02w.t.%) avec la structure PH/film. Sur cette figure nous distinguons bien comme attendu l'absorption du PH qui semble atteindre un maxima vers les

900 nm. La structure qui contient le plus de SWNT est celle qui transmet le moins bien, tandis que le fait que le film 18) PH/0,005w.t.% soit plus transparent que le film 17) PH/0,00125w.t.% nous surprend. Les différences ne sont pas importantes, il peut donc s'agir d'un arrangement plus ou moins favorable dans le film. Ce résultat étant surprenant, nous avons réalisé une statistique sur plusieurs structures de film, le résultat est présenté dans le tableau.

Tableau 11: Tableau récapitulatif de la transmission et de l'épaisseur des structures réalisés

Films avec des SWNT	e(nm)	Tr (%) 550nm
SX/PH		
0,00125w.t.%/PH	96	85,7
0,005w.t.%/PH	78	85,5
0,02w.t.%/PH	74	86,1
PH/SX		
PH/0,00125w.t.%	84	85,55
PH/0,005w.t.%	48	87,4
PH/0,02w.t.%	73	86,2
PH/SX/SX		
PH/0,00125w.t.%/0,00125w.t.%	110	81,4
PH/0,005w.t.%/0,005w.t.%	92	83
PH/0,02w.t.%/0,02w.t.%	80	83,1
SX		
0,00125w.t.%	45,5	88,4
0,005w.t.%	41	88,8
0,02w.t.%	36	87,8
SX/SX		
0,00125w.t.%/0,00125w.t.%	93	85,35
0,005w.t.%/0,005w.t.%	77	87,3
0,02w.t.%/0,02w.t.%	81	86,5
SX/SX/SX		
0,02w.t.%/0,02w.t.%/0,02w.t.%	112	68,8

Sur le plan optique, la transmission globale de tous les systèmes est plutôt bonne. Si nous ne considérons que les combinaisons contenant que deux couches SX, leur transmission est systématiquement au dessus de 80%. Le film qui transmet le moins avec 69% de transmission est le film 16) (0,02w.t.%) x3, c'est-à-dire le film le plus concentré en SWNT.

C'est donc un résultat cohérent vis-à-vis du dopage élevé. Dans le *Tableau 11* nous constatons que, lorsque nous avons additionné d'avantage de SWNT dans les films, la transmission n'a pas systématiquement baissé. Au contraire nous remarquons que pour une structure donnée, l'écart entre toutes les concentrations 0,00125w.t.%, 0,005w.t.% et 0,02w.t.% n'excède que très rarement 2% de différences.

En mélangeant au PEDOT:PSS des solvants protiques polaires et les SWNTs, nous avons diminué en moyenne l'épaisseur finale des films. Nous avons constaté que l'augmentation de la concentration des SWNTs entraînait une diminution de la transmission comme nous l'indique la transmission des structures SX/SX/SX et PH/SX/SX. La perte en transmission est compensée par l'abaissement de l'épaisseur des films, comme on le constate pour les films SX/PH. Il est donc possible tout en gardant une bonne transmission optique, d'augmenter la concentration du dopage de SWNT en choisissant de manière judicieuse la structure qui convient le mieux.

V.3. Travail de sortie

Nous expliquons dans la partie de l'annexe du manuscrit le principe de mesure du travail de sortie de nos films. Nous utilisons la spectroscopie photo-électronique UV (UPS).

V.3.1. Travail de sortie des films avec SWNT

Après avoir réalisé des films qui ont présenté une bonne conductivité électrique et de bonnes caractéristiques optiques, il est important de déterminer le travail de sortie de nos films, si nous voulons les utiliser en tant qu'électrode, cette valeur nous permettra d'utiliser des matériaux organiques possédant les gaps appropriés pour l'extraction et le transport des charges. Nous allons présenter quelques valeurs de travail de sortie de nos films nano-composites dans le paragraphe suivant. En premier lieu nous montrons l'évolution du travail de sortie pour des films multicouches ne contenant pas de SWNT, cela nous permettra de mieux distinguer l'effet de l'ajout des SWNTs.

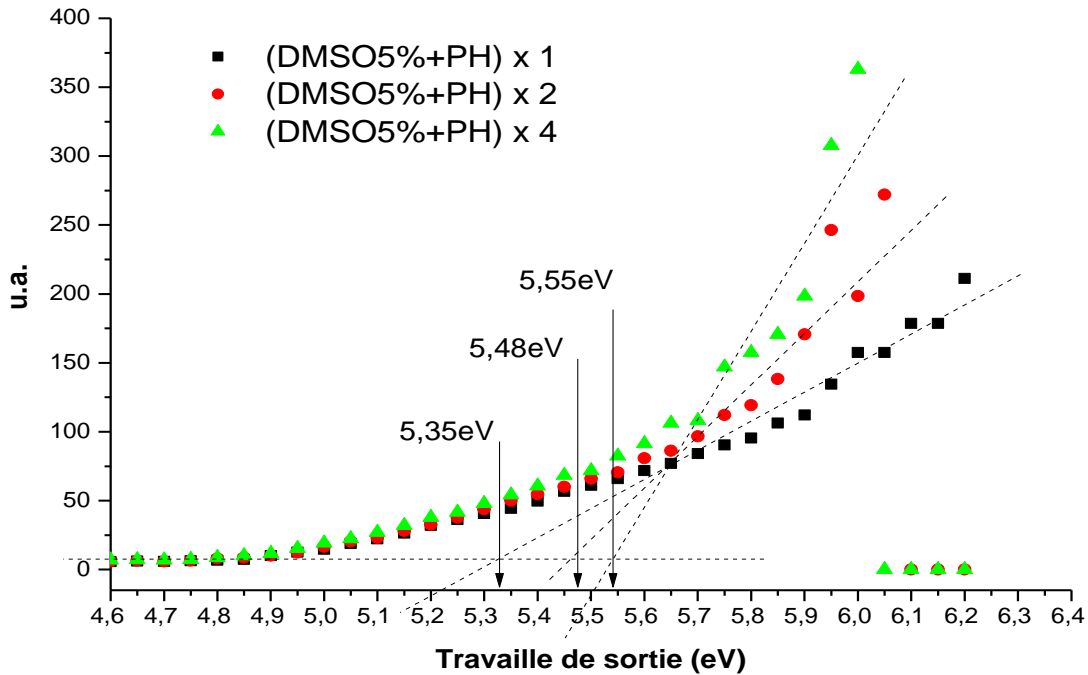


Figure 147: Travail de sortie des films (5%DMSO+PH) x1, (5%DMSO+PH) x2 et (5%DMSO+PH) x4

L'augmentation du nombre d'épaisseur déposée s'accompagne d'une augmentation du travail de sortie, ce phénomène est contraire à ce que l'équipe de Nardes [27] a trouvé: *ils ont observé un décalage du travail de sortie de 5,1eV à 4,8 eV qui était fonction de la concentration de sorbitol, cet effet est attribué à la diminution des zones riches en PSS, notamment la fine couche présente sur la surface du PEDOT:PSS.* Nous pensons que, dans notre cas, le potentiel de surface reste inchangé car malgré une modification dans la morphologie due à l'ajout de DMSO, il subsiste à la surface du film une fine couche de PSS qui ne permet pas de diminuer le travail de sortie. Même si les charges peuvent mieux se déplacer à l'intérieur du film, comme les caractéristiques électriques ont pu nous le montrer, à la surface du film le déplacement des charges reste limité, d'où une augmentation du travail de sortie. Dans notre cas *Figure 147* au final nous avons obtenu un décalage de 5,5eV à 5,2eV entre le film (5%DMSO+PH) x4 et le film (5%DMSO+PH) x1.

Nous avons réalisé une structure PH/film pour comparer l'effet de l'ajout de SWNT sur le travail de sortie. Plus particulièrement il s'agit des films PH/(PH+5%DMSO) qui ne contiennent pas de SWNT et du film PH/0,005w.t.% qui contient des SWNTs.

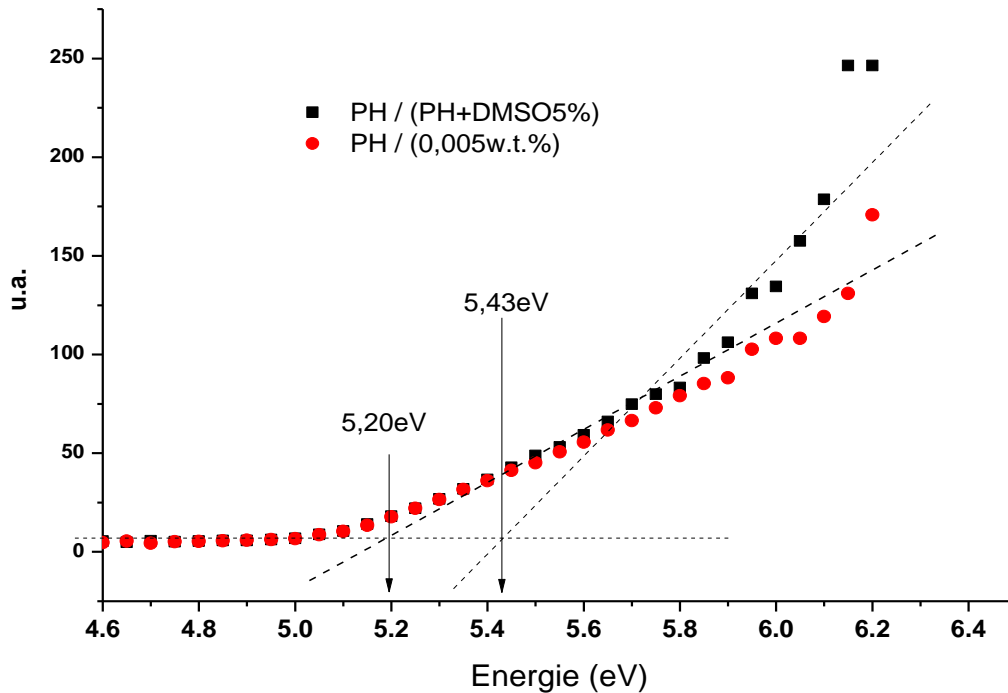


Figure 148: Travail de sortie du film PH/(PH+5%DMSO) sans SWNT et du film PH/(0,005w.t.%) qui contient des SWNTs

Nous distinguons nettement le décalage entre les deux travaux de sortie sur la *Figure 148*. Après l'ajout de SWNT la valeur du travail de sortie a diminué, cela indique une diminution du potentiel de surface ce qui a permis d'arracher plus facilement les électrons de la surface du film contenant les SWNTs. Nous sommes passés de 5,43eV avec la structure sans SWNT à 5,20eV après l'ajout des SWNTs. Ce résultat montre les modifications résultant de l'ajout de SWNT sur le travail de sortie des films. Des résultats théoriques réalisés par Suzuki indiquent que le travail de sortie des SWNTs se situe entre 4,7 et 5,2eV [28]. Nous attribuons la diminution du potentiel de surface au changement de la morphologie du film (grandes zones riches de PEDOT) dû à l'ajout de SWNT mais, aussi au dopage de SWNT dont le travail de sortie pour les nanotubes métallique a été estimé à 5eV par Zhao *et al.* [29].

Tableau 12: Travail de sortie des films réalisés avec et sans SWNT

Films	Épaisseur (nm)	Travail de sortie (eV)
(5%DMSO+PH) x1	67	5,35
(5%DMSO+PH) x2	103	5,48
(5%DMSO+PH) x4	212	5,55
PH/PH+5%DMSO	98	5,43
PH/ 0,005w.t.%	95	5,20

Un travail de sortie élevé est positif pour l'injection de trou dans le cas d'un dispositif optoélectronique organique [30]. Nous avons également besoin d'avoir une conductivité élevée pour un transport plus efficace des charges, le caractère métallique des SWNTs est un atout pour améliorer ce point. Nous avons montré avec l'étude du travail de sortie que nous pouvions élever cette valeur en augmentant la couche des films (5%DMSO+PH), mais nous sommes aussi capable de diminuer le travail de sortie des films en ajoutant des SWNTs dans les structures PH/film. Nous sommes capables de réaliser des films en contrôlant le travail de sortie souhaité, mais ce paramètre doit être apprécié en tenant compte des autres caractéristiques optoélectroniques pour réaliser le film qui convient le mieux pour l'application souhaitée.

Un autre paramètre important pour le transport des charges dans les dispositifs est de pouvoir définir la nature des porteurs de charges. Ainsi dans l'étude qui suit, nous présentons les données obtenues sur les mesures du pouvoir thermoélectrique qui permettent de savoir si le film est un bon conducteur de trou ou non.

V.3.2. Mesure du pouvoir thermoélectrique

Il n'est pas évident de déterminer la nature des porteurs de charge dans un film de SWNT, car cela dépend de la pureté du matériau utilisé, par exemple si, dans le film il y a beaucoup d'impuretés graphitiques ou métalliques, alors nous aurons plutôt des porteurs d'électron alors que les SWNTs purs sont plutôt des porteurs de charges positives donc de trous [31], [32]. Dans cette étude nous montrons l'influence du dopage des SWNTs dans les différents films de PEDOT:PSS. Le PEDOT est un des matériaux organiques qui a la plus

haute conductivité électrique intrinsèque 600 S/cm [33] et un coefficient de Seebeck très bas à température ambiante, $10\mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ d'après les travaux de Kim *et al.* [34].

Lorsque nous établissons un gradient thermique aux jonctions d'un couple de métal, un mouvement collectif d'électrons tend à apparaître. Le pouvoir thermoélectrique consiste en l'apparition d'une différence de potentiel électrique sous l'effet d'un gradient thermique appliqué aux jonctions d'un couple de métaux (T_0 et T_1). Il s'agit de l'effet Seebeck. Nous montrons le principe du montage de manière très simplifiée sur la *Figure 149*.

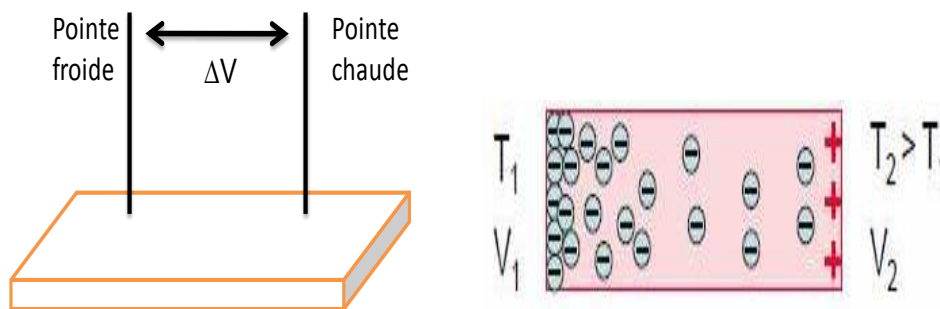


Figure 149: Schéma de mesure et principe de l'effet Seebeck

Les charges vont migrer d'une zone à une autre jusqu'à l'équilibre. Nous en déduisons le coefficient de Seebeck S à partir de cette mesure. Si S est positif, c'est un matériau de type p, si S négatif alors, le matériau est de type n.

(17)

Nous avons utilisé pour réaliser les mesures un scanner Keithley 705, une source de courant Keithley 224, un alternostat Ferrix pour la variation de la température et un électromètre Keithley 617 pour la mesure de la variation de tension en fonction de la température, le tout étant connecté via une interface I.E.E.E. à un ordinateur pour le visuel et le contrôle de la mesure *Figure 150*.

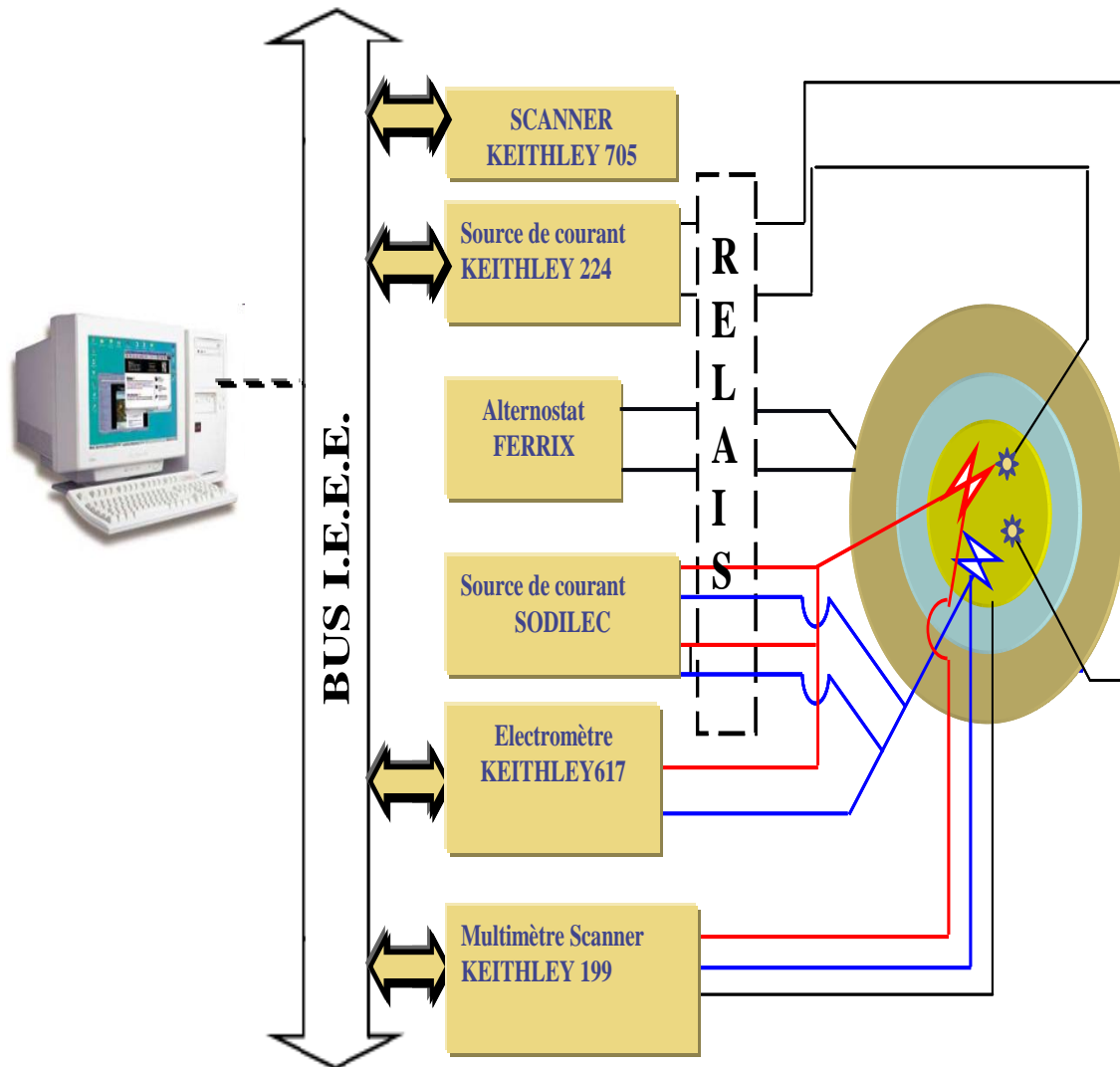


Figure 150: Banc de mesure du système de mesure automatique du coefficient de Seebeck [35]

Plusieurs mesures ont été réalisées afin de vérifier la nature des porteurs au sein des différents matériaux composites réalisés. Nous présentons sous forme de tableaux les résultats des mesures du coefficient de Seebeck et de la conductivité électrique. Nous avons caractérisé les films avec les concentrations suivantes 0,00125w.t.%, 0,005w.t.% et 0,02w.t.%.

Tableau 13: Coefficient de Seebeck et conductivité des films avec et sans SWNT

Films	Seebeck ($\mu\text{V/K}$)	Conductivité(S/cm)
ITO	-10,9	4000

Films	Seebeck ($\mu\text{V/K}$)	Conductivité(S/cm)
PH	12,5	0,13
PH/PH	11,5	0,16
(PH+5%DMSO)x2	13,3	114

Films	Seebeck ($\mu\text{V/K}$)	Conductivité(S/cm)
5%DMSO+PH/ 0,005w.t.%	8,5	220

Films	Seebeck ($\mu\text{V/K}$)	Conductivité(S/cm)
0,00125w.t.%	7	116,4
0,00500w.t.%	40	120
0,02000w.t.%	9	123
0,00125w.t.%/0,00125w.t.%	7,81	292
0,02000w.t.%/0,02000w.t.%	6,33	220

Films	Seebeck ($\mu\text{V/K}$)	Conductivité(S/cm)
0,00500w.t.%/PH	7,8	131
0,00125w.t.%/PH	7,1	353
0,02000w.t.%/PH	7,9	232

Films	Seebeck ($\mu\text{V/K}$)	Conductivité(S/cm)
PH/ 0,00125w.t.%/0,00125w.t.%	6,01	571
PH/ 0,00500w.t.%/0,00500w.t.%	8,74	399
PH/ 0,02000w.t.%/0,02000w.t.%	7,19	437

Les résultats trouvés sont en bon accord avec ceux de la littérature [36]. La mesure du coefficient de Seebeck rend compte du transport intrinsèque dans le matériau. Sa valeur dépend des pièges présents, de l'interaction entre charge et du milieu considéré. Ces différents paramètres sont liés au niveau de Fermi E_F du matériau ainsi qu'à la température [37]. Nous

voyons que sans les SWNTs les films réalisés ont un coefficient de Seebeck d'environ $10\mu\text{V.K}^{-1}$ ce qui est en accord avec les valeurs trouvés dans la littérature [34]. Pour les films contenant des SWNTs, le pouvoir thermoélectrique chute en dessous de $10\mu\text{V.K}^{-1}$, nous mesurons des valeurs de $7\mu\text{V.K}^{-1}$. La meilleure valeur est $6\mu\text{V.K}^{-1}$ avec le film **PH/(0,00125w.t.)/(0,00125w.t.)** pour une conductivité de **571S/cm**. Ce décalage vers les petites valeurs montre que les films contenant les SWNTs sont de très bon conducteur de trou. La faible amplitude du pouvoir thermoélectrique montre surtout le caractère de semi-conducteur dégénéré, assez proche de l'état métallique. L'ajout de SWNT a même permis de diminuer le coefficient de Seebeck du PEDOT:PSS d'un facteur 2. La nature du type de porteur est fonction du dopage de SWNT, même si les expériences menées ne nous ont pas permis d'aboutir à une conclusion entre S et la concentration du dopage de SWNT. En tous les cas, l'ajout de SWNT nous aura permis de voir l'influence sur la concentration des porteurs dans le film nano-composite et nous notons que l'ajout de SWNT améliore le transport de ces porteurs de charges positifs.

Dans le paragraphe suivant, nous allons faire des commentaires sur toutes les données optoélectroniques que nous avons recueillies jusqu'à présent. Cela nous permet de comparer de façon générale et objective tous les films réalisés.

VI. RECAPITULATIFS DES DIFFERENTS RESULTATS OBTENUS

Après avoir réalisé des électrodes entièrement composées de SWNT (par la méthode de filtration), nous avons réalisé des électrodes nano-composites PEDOT:PSS-SWNT. Nous voulons ainsi bénéficier des qualités des deux matériaux tout en limitant les inconvénients pris séparément. Pour cela notre stratégie a consisté à réaliser un grand nombre de structures que nous avons caractérisées. Dans cette dernière partie, nous présentons un résumé de toutes les structures réalisées que nous analysons.

Nous commençons dans ce paragraphe par analyser l'effet de la concentration des SWNTs sur la rugosité des films PEDOT:PSS-SWNT. L'interface des couches pour le dépôt

des matériaux organiques étant crucial dans les dispositifs électroniques organiques, il est impératif de limiter les problèmes liés à l'interface du film.

Sur la *Figure 151*, nous montrons l'image A.F.M. du film (0,005w.t.)/PH dont l'épaisseur est de 70 nm et la rugosité de 0,3 nm. Nous distinguons parfaitement bien les SWNTs dans la matrice de PEDOT:PSS.

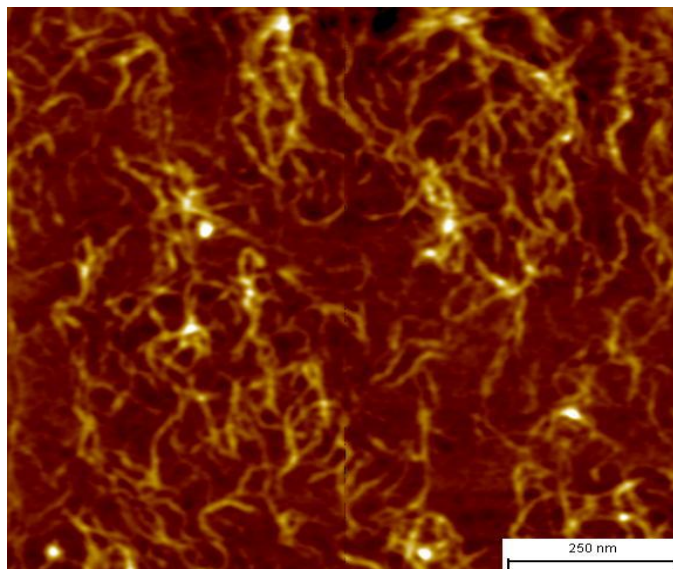


Figure 151: Image A.F.M. du film (0,005 w.t.)/PH, épaisseur de 70nm pour une rugosité de 0,3nm

Le PEDOT:PSS PH a une rugosité de 0,4nm. Le PH et le DMSO+PH ont été utilisés comme couche tampon tantôt pour permettre une meilleure accroche des SWNTs tantôt pour diminuer la rugosité. Nous rappelons la concentration des solutions utilisées :

- PH:0,00125 w.t.% SWNT → 0,00125 w.t.%
- PH:0,00125 w.t.% SWNT → 0,005 w.t.%
- PH:0,02 w.t.% SWNT → 0,02 w.t.%

A partir du *Tableau 14* nous retenons plusieurs enseignements. Globalement, les films présentent une rugosité très faible, inférieure à **1nm**. Contrairement aux films des électrodes tout SWNT (filtré) nous n'avons pas de grande disparité entre la rugosité des différents films. Et puis nous observons qu'aucune tendance ne se dégage par rapport aux différentes solutions

utilisées. Les films les plus concentrés en SWNT (0,02 w.t.%) ne présentent pas les plus fortes rugosités, ce sont plutôt les films à 0,00125 w.t.% qui le sont. Nous expliquons cela par un arrangement favorable au niveau de la dimension des agrégats de PEDOT:PSS et le taux de SWNT *Tableau 14*.

Tableau 14: Rugosité Rms des films en fonction de la concentration initiale de SWNT(%)

Films	Rrms (nm)
SX	
0,00125 w.t.%	0,129
0,005 w.t.%	0,337
0,02 w.t.%	0,250
SX/PH	
0,005 w.t.%/PH	0,558
0,00125 w.t.%/PH	0,446
0,02 w.t.%/PH	0,436
SX/SX	
0,00125 w.t.%/0,00125 w.t.%	1,07
0,005 w.t.%/0,005 w.t.%	0,163
0,02 w.t.%/0,02 w.t.%	0,27
PH/SX	
PH/0,00125 w.t.%	0,267
PH/0,005 w.t.%	0,558
PH/0,02 w.t.%	0,446
DMSO+PH/SX	
5%DMSO+PH /0,00125 w.t.%	0,231
5%DMSO+PH/0,005 w.t.%	0,527
5%DMSO+PH /0,02 w.t.%	0,456

C'est sur les caractéristiques optoélectroniques que nous avons le plus ressenti l'effet des SWNTs dans les structures. Dans le *Tableau 15* nous présentons un récapitulatif de tous les types de films réalisés. Nous avons fait une moyenne des caractéristiques pour chaque film, de cette manière il est plus simple de dégager des tendances. À l'aide de ce tableau nous mettons en évidence les avantages et les faiblesses des films réalisés. Après analyse, nous sommes à même de choisir quel type de film sera adéquat en tant qu'électrode dans les dispositifs électroniques organiques tels que les OLEDs et les cellules photovoltaïques.

Tableau 15: Bilan caractéristiques optiques et électriques

Films	R_{\square} (Ω/\square)	e (nm)	σ (S/cm)	Tr (%) 550nm
PH et DMSO				
PH	1650000	47	0,13	88,4
PH/PH	803029	78	0,16	86,8
PH+5%DMSO	863	47	259,5	88,1
PH+5%DMSOx2	1090	68	114	88,3
PH/ (PH+5%DMSO)	431	106	219	85,1
SX				
0,00125 w.t.%	1886	45,5	116,5	88,4
0,005 w.t.%	2022	41	120,5	88,8
0,02 w.t.%	2295	36	123	87,8
PH/SX				
PH/ 0,00125 w.t.%	932	84	131	85,5
PH/ 0,005 w.t.%	589	48	353	87,4
PH/ 0,02 w.t.%	590	73	232	86,2
SX/PH				
0,00125 w.t.%/PH	909	96	114	85,7
0,005 w.t.%/PH	2500	78	51	85,5
0,02 w.t.%/PH	2045	74	66	86,1
SX/SX				
0,00125 w.t.%/0,00125 w.t.%	627	93	292	85,3
0,005 w.t.%/0,005 w.t.%	636	77	220	87,3
0,02 w.t.%/0,02 w.t.%	478	81	263	86,5
PH/SX/SX				
PH/ 0,00125 w.t.%/0,00125 w.t.%	159	110	571	81,4
PH/ 0,005 w.t.%/0,005 w.t.%	272	92	399	83
PH/ 0,02 w.t.%/0,02 w.t.%	286	80	437	83,1
SX/SX/SX				
0,02 w.t.%/0,02 w.t.%/0,02 w.t.%	227	112	393	68,8
DMSO+PH/SX				
5%DMSO+PH/ 0,00125 w.t.%	681	64	229	85,2
5%DMSO+PH/ 0,02 w.t.%	454	68	323	86,3
5%DMSO+PH/ 0,005 w.t.%	840	86	220	85,9
SX/DMSO+PH				
0,00125 w.t.%/5%DMSO+PH	455	74	297	86,7
0,02 w.t.%/5%DMSO+PH	409	81	302	86,1

Si nous considérons une seule structure donnée à la fois, et que nous l'analysons, nous remarquons qu'il n'est pas aisé de conclure, sur une évolution linéaire des gains après augmentation du dopage de SWNT. À présent si nous considérons les paramètres de toutes les structures entre elles, il est possible de les classer par niveau des performances électriques. Certaines structures vont permettre une meilleure délocalisation des charges grâce à leur haute conductivité électrique par rapport à d'autres. C'est l'exemple des structures PH/SX qui ont globalement une meilleure conduction électrique que les structures SX, toutes concentrations de dopage de SWNT confondues.

D'autre part, nous observons, dans la première partie du *Tableau 15*, que les structures PH/5%DMSO+PH et 5%DMSO+PH/5%DMSO+PH présentent de bonnes conductivités, comparables à celles des films dopés en SWNT. Cependant leur R_{\square} est encore trop élevée en moyenne. Certes, cette même R_{\square} est parfois aussi élevée pour certains films contenant des SWNT, mais il y a un gain d'un facteur 4 possible en fonction du dopage de SWNT dans ces mêmes films. D'ailleurs la R_{\square} est très dépendante de la structure employée. Dans le *Tableau 16* nous voyons très clairement ces différences. Par exemple les performances sont améliorées avec l'emploi de la structure SX/SX.

Tableau 16: Comparaison des structures comprenant des SWNTs

Films	R_{\square} (Ω/\square)	σ (S/cm)	Tr(%)
SX	1800<X<2500	~120	88,3
SX/SX	400<X<650	~250	86,3
PH/SX	500<X<1000	130<X<230	86,3
PH/SX/SX	100<X<300	430<X<600	82,5

Les structures multicouches utilisant une couche tampon PH (PH/film) nous ont permis d'obtenir de bien meilleurs résultats, au niveau des paramètres optoélectroniques par rapport aux structures multicouches homogènes (film/film). Mais la marge d'erreur sur leurs performances électriques est plus importante. La concentration de SWNT permet une modification de l'état électrique et morphologique du film significatif.

Par conséquent au vu des performances globales affichés dans le *Tableau 16*, les structures qui utilisent une couche tampon devrait permettre d'obtenir de bien meilleurs

résultats en tant qu'électrode sur support rigide comme sur substrat souple [38] dans les dispositifs optoélectroniques organiques. Pour avoir des électrodes plus stables et ayant de bonnes performances et une meilleure transparence nous recommandons les films multicouches homogènes films/films.

- ¹ A.M. Nardes, M. Kemerink, M.M. de Kok, E. Vinken, K. Maturova and R.A.J. Janssen, *Conductivity, work function, and environmental stability of PEDOT:PSS thin films treated with sorbitol*, *Organic Electronics*, 9, (2008), pp. 727-734
- ² A.M. Nardes, *On the conductivity of PEDOT:PSS thin films*, these de l'Université d'Eindhoven, Pays-Bas, (2007)
- ³ A. van Dijken, A. Perro, E. A. Meulenkaamp and K. Brunner, *The influence of a PEDOT:PSS layer on the efficiency of a polymer light-emitting diode*, *Organic Electronics*, 4, (2003), pp. 131-141
- ⁴ S. Ghosh and O. Inganäs, *Nano-structured conducting polymer network based on PEDOT-PSS*, *Synth. Methods*, 121, (2001), 1321
- ⁵ S. Timpanaro, M. Kemerink, F. J. Touwslager, M. M. De Koc and S. Schrader, *Morphology and conductivity of PEDOT/PSS films studied by scanning-tunneling microscopy*, *Chem. Phys. Lett.*, 394, (2004), pp. 339-343
- ⁶ H. J. Snaith, H. Kenrick, M. Chiesa and R. H. Friend, *Morphological and electronic consequences of modifications to the polymer anode 'PEDOT:PSS'*, *Polymer*, 46, (2005), pp. 2573-2578
- ⁷ S. K. M. Jonsson, J. Birgersson, X. Crispin, G. Greezyski, W. Osikowicz, A. W. D. van der Gon, W. R. Salaneck and M. Fahlman, *The effects of solvents on the morphology and sheet resistance in poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-polystyrenesulfonic acid (PEDOT-PSS) films*, *Synth. Methods*, 139, (2003), pp. 1-10
- ⁸ A.M. Nardes, M. Kemerink, and R.A.J. Janssen, *Anisotropic hopping conduction in spin-coated PEDOT:PSS thin films*, *Phys. Rev. B*, 76, (2007), 085208
- ⁹ A.M. Nardes, M. Kemerink, R.A.J. Janssen, J.A. M. Bastiaansen, N.M.M. Kiggen, B. M.W. Langeveld, A.J.J.M. van Breemen and M.M. de Kok, *Microscopic Understanding of the Anisotropic Conductivity of PEDOT:PSS*, *Thin Films, Adv. Mater.*, 19, (2007), pp. 1196-1200
- ¹⁰ X. Crispin, S. Marciniak, W. Osikowicz, G. Zotti, A.W. Denier van der Gon, F. Louwet, M. Fahlman, L. Groenendaal, F. De Schryver, W. R. Salaneck, *Conductivity, morphology, interfacial chemistry, and stability of poly(3,4-ethylene dioxythiophene)-poly(styrene sulfonate): A photoelectron spectroscopy study*, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, 41, (2003), pp. 2561-2583
- ¹¹ L.S.C. Pingree, B.A. MacLeod and D.S. Ginger, *The Changing Face of PEDOT:PSS Films: Substrate, Bias, and Processing Effects on Vertical Charge Transport*, *J. Phys. Chem. C*, 112, (2008), 21, 7927
- ¹² J.Y. Kim, J.H. Jung, D.E. Lee, J. Joo, *Enhancement of electrical conductivity of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(4-styrenesulfonate) by a change of solvents*, *Synthetic Metals*, 126, (2002), pp. 311-316
- ¹³ J.H. Huang, D.K., C.W. Chu and K.C. Ho, *Electrochemical characterization of the solvent-enhanced conductivity of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and its application in polymer solar cells*, *J. Mater. Chem.*, 19, (2009), pp. 3704-3712

- ¹⁴ Alexander Colsmann, Florian Stenzel, Gerhard Balthasar, Hung Do, Uli Lemmer, *Plasma patterning of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):Poly(styrenesulfonate) anodes for efficient polymer solar cells*, Thin Solid Films, 517, (2009), pp. 1750-1752
- ¹⁵ H. Yan and H. Okuzaki, *Effect of solvent on PEDOT/PSS nanometer-scaled thin films: XPS and STEM/AFM studies*, Synthetic Metals, 159, (2009), 21-22, pp. 2225-2228
- ¹⁶ E. Kymakis, G. Klapsis, E. Koudoumas, E. Stratakis, N. Kornilios, N. Vidakis and Y. Franghiadakis, *Carbon nanotube/PEDOT:PSS electrodes for organic photovoltaics*, Eur. Phys. J. Appl. Phys., 36, (2007), pp. 257-259
- ¹⁷ J. Ouyang, C.W. Chu, F.C. Chen, Q. Xu and Y. Yang, *Polymer Optoelectronic Devices with High-Conductivity Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene) Anodes*, J.M.S. Part A-Pure and App. Ch., 41, (2004), 12, pp. 1497-1511
- ¹⁸ S. Sakamoto, M. Okumura, Z. Zhao and Y. Furukawa, *Raman spectral changes of PEDOT-PSS in polymer light-emitting diodes upon operation*, Chem. Phys. Lett., 412, (2005), pp. 395-398
- ¹⁹ K.E. Hurst, A.C. Dillon, D.A. Keenan, J.H. Lehman, *Cleaning of carbon nanotubes near the p-plasmon resonance*, Chem. Phys. Lett., 433, (2007), pp.301-304
- ²⁰ H.T. Ham, Y.S. Choi, M.G. Chee, M.H. Cha and I.J. Chung, *PEDOT-PSS/Singlewall Carbon Nanotubes Composites*, Polymer Engineering & Science, 48, (2007), 1
- ²¹ J.Y. Kim, M.H. Kwon, Y.K. Min, S. Kwon and D.W. Ihm, *Self-Assembly and Crystalline Growth of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Nanofilms*, Adv. Mater., 19, (2007), pp. 3501-3506
- ²² S.R.C. Vivekchand and A. Govindaraj, *A new method of preparing single-walled carbon nanotubes*, Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.), 115, (2003), 5 & 6, pp. 509-518
- ²³ D. Shanmukaraj, R. Murugan, *Characterization of PEG: LiClO₄+SrBi₄Ti₄O₁₅ nanocomposite polymer electrolytes for lithium secondary batteries*, J. P. S., 149, (2005), pp. 90-95
- ²⁴ M. Holzinger, J. Steinmetz, D. Samaille, M. Glerup, M. Paillet, P. Bernier, L. Ley and R. Graupner, *[2+1] cycloaddition for cross-linking SWCNTs*, Carbon, 42, (2004), pp. 941-947
- ²⁵ L. Grigorian, K.A. Williams, S. Fang, G.U. Sumanasekera, A.L. Loper, E.C. Dickey, S.J. Pennycook and P.C. Eklund, *Reversible Intercalation of Charged Iodine Chains into Carbon Nanotube Ropes*, Phys.Rev. Lett., 80, (1998), 25
- ²⁶ A.D. Pasquier, H.E. Unalan, A. Kanwal, S. Miller and M. Chhowalla, *Conducting and transparent single-wall carbon nanotube electrodes for polymer-fullerene solar cells*, Appl. Phys. Lett., 87, (2005), 203511
- ²⁷ A.M. Nardes, M. Kemerink, M.M. de Kok, E. Vinken, K. Maturova, R.A.J. Janssen, *Conductivity, work function, and environmental stability of PEDOT:PSS thin films treated with sorbitol*, Organic Electronics, 9, (2008), pp. 727-734

- ²⁸ Satoru Suzukia, Chris Bower, Yoshio Watanabe, Otto Zhou, *Work functions and valence band states of pristine and Cs-intercalated single-walled carbon nanotube bundles*, Appl. Phys. Lett., 76, (2000), 26
- ²⁹ J. Zhao, J. Han and J.P. Lu, *Work functions of pristine and alkali-metal intercalated carbon nanotubes and bundles*, Phys. Rev. B, 65, (2002), 193401
- ³⁰ E.C-W. Ou, L. Hu, G.C.R. Raymond, O.K. Soo, J. Pan, Z. Zheng, Y. Park, D. Hecht, G. Irvin, P. Drzaic and G. Gruner, *Surface-Modified Nanotube Anodes for High Performance Organic Light-Emitting Diode*, Ame. Chem. Soc., 3, (2009), 8, pp. 2258-64
- ³¹ A.K. Sood and S. Ghosh, *Direct Generation of a Voltage and Current by Gas Flow Over Carbon Nanotubes and Semiconductors*, Phys. Rev.Lett., 93, (2004), 8, 086601-4
- ³² J. Hone, I. Ellwood, M. Munro, Ari Mizel, Marvin L. Cohen, and A. Zettl, *Thermoelectric Power of Single-Walled Carbon Nanotubes*, Phys. Rev.Lett., 80, (1998), 5, pp. 1042-5
- ³³ S. Kirchmeyer and K. Reuter, *properties and growing applications of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)*, J. Mater. Chem., 15, (2005), pp. 2077-2088
- ³⁴ J.Y. Kim, J.H. Jung, D.E. Lee and J. Joo, *Enhancement of electrical conductivity of poly (3, 4-ethylenedioxythiophene)/poly (4-styrenesulfonate) by a change of solvents*, Synth. Met., 126, (2002), 311
- ³⁵ F. Hijazi, *Etude des propriétés physiques et de transport dans des films d'ITO et de ZnO (dopé ou non) pour dispositifs optoélectroniques organiques*, Thèse de l'Université de Limoges (2010)
- ³⁶ F.X. Jiang, J.K. Xu, B.Y. Lu, Y. Xie, R.J. Huang, L.F. Li, *Thermoelectric Performance of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):Poly(styrenesulfonate)*, Chin. Hin. Phys. Lett., 25, (2008), 6, 2202
- ³⁷ P. Pichanusakorn and P. R. Bandaru, *The optimal Seebeck coefficient for obtaining the maximum power factor in thermoelectrics*, Appl. Phys. Lett., 94, (2009), 223108
- ³⁸ S. De, P.E. Lyons, S. Sorel, E.M. Doherty, P.J. King, W.J. Blau, P.N. Nirmalraj, J.J. Boland, V. Scardaci, J. Joimel and J.N. Coleman, *Transparent, Flexible, and Highly Conductive Thin Films Based on Polymer Nanotube Composites*, Am. Chem. Soc., 3, (2009), 3, pp. 714-720

**Chapitre IV : Premiers essais d'intégration des
électrodes composites dans des dispositifs
organiques (OLEDs et OPVs)**

Nous avons besoin d'électrodes transparentes et bonnes conductrices dans les composants optoélectroniques. Il existe une grande variété d'électrodes transparentes conductrices communément appelées oxydes transparents conducteurs (TCO). Le point commun entre toutes ces électrodes est qu'elles doivent être suffisamment transparentes pour laisser passer ou sortir la lumière, et aussi capables d'extraire ou d'injecter des charges dans le système considéré.

Le but est de répondre aux besoins du marché, c'est-à-dire être capable de concevoir, de construire et de mettre à disposition des consommateurs un contact performant sur différents supports souples ou rigides et qui soit peu coûteux en investissement.

Pour atteindre cet objectif, nous avons réalisé des films transparents et bons conducteurs avec des matériaux organiques. C'est la raison pour laquelle dans ce quatrième chapitre, nous utilisons ces films en tant qu'électrodes dans des composants électroniques. Nous analysons ces premiers résultats afin de proposer les meilleures conditions d'utilisation de ces électrodes. Finalement notre conclusion se résumera à arrêter *quelques pistes pour l'amélioration des performances de ces électrodes*.

I. CELLULE PHOTOVOLTAÏQUE ORGANIQUE(OPV)

I.1. Rappel sur l'effet photovoltaïque

Nous avons retenu que dans les cellules photovoltaïques une des voies pour augmenter le rendement est d'augmenter la tension de circuit ouvert V_{oc} . Dans une structure de cellule photovoltaïque organique (OPV) quelconque, la valeur théorique maximale que peut avoir le V_{oc} correspond à la différence qui existe entre la bande HOMO du matériau donneur et la bande LUMO du matériau accepteur. C'est pourquoi afin d'augmenter ce V_{oc} plusieurs équipes ont essayé de synthétiser de nouveaux matériaux capables d'agrandir ce gap [1], [2]. Ainsi les équipes de Mario Leclerc et Heeger [3] ont développé des cellules avec un rendement de 6% avec le groupement PCDTBT/PC₇₀BM, avec un $V_{oc}=0,88V$ et avec un $J_{SC} = 10.6 \text{ mA cm}^{-2}$.

Il est incontestable que l'étude des niveaux énergétiques est incontournable avant de réaliser des composants. De plus il doit être tenu compte des niveaux d'énergies des électrodes afin que le contact métal/semi-conducteur ne présente pas de barrière aux interfaces, c'est-à-dire qu'il faut réaliser un contact ohmique.

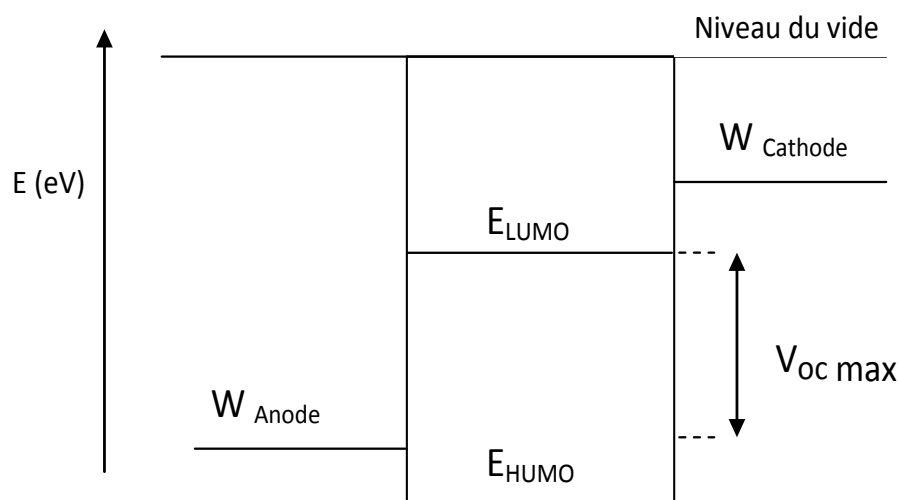


Figure 152 : Schéma simpliste des bandes d'énergie LUMO du matériau accepteur et de la bande HOMO du matériau donneur dans une structure hétéro-jonction

Pour les cellules photovoltaïques, le V_{oc} est dépendant de l'intensité de la puissance d'illumination de la cellule. C'est ce que nous avons représenté sur la *Figure 152*, dans le cas idéal (condition de bande plate) où nous avons un contact ohmique [4]. C'est dire en résumé que si les travaux de sortie à l'anode W_{anode} et de la cathode W_{cathode} sont bien alignés avec les valeurs HOMO du donneur et LUMO de l'accepteur, $V_{\text{oc}} = |E_{\text{LUMO}} \text{ accepteur} - E_{\text{HOMO}} \text{ donneur}|$. En conséquence si $|W_{\text{Anode}}| < |E_{\text{HOMO}}|$ et ou si $|W_{\text{Cathode}}| > |E_{\text{LUMO}}|$ il y aura apparition d'une barrière de potentiel et le V_{oc} sera limité par la position des travaux de sortie à l'anode et à la cathode. Nous montrons sur le diagramme de la *Figure 153* les niveaux d'énergie des molécules et polymères que nous avons utilisés.

(OLEDs et OPVs)

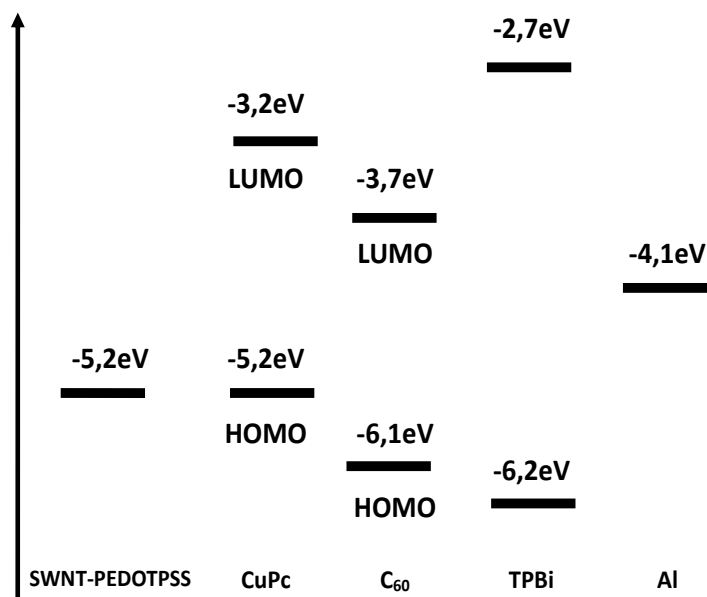


Figure 153: Diagrammes énergétiques d'une des structures de cellules solaire réalisées

I.2. Dépôt sous vide des matériaux organiques

Lors de nos travaux dans le cadre de cette recherche, nous avons fait le dépôt des couches moléculaires organiques à l'aide d'un évaporateur sous vide. Cet évaporateur dispose de 4 creusets, qui nous ont permis de réaliser tous les dépôts de matériaux organiques sans faire de remise à l'air. La sublimation des matériaux est effectuée sous vide secondaire. Pour le vide primaire nous avons utilisé une pompe à palette et pour le vide secondaire c'est avec une pompe turbo-moléculaire que nous sommes parvenu au bout de 2h à un vide de 2.10^{-6} mbar. Un schéma du bâti de sublimation des matériaux est représenté *Figure 154*.

Pour le dépôt des matériaux organiques, 4 échantillons nettoyés et gravés sont placés dans un porte-échantillons. Il faut placer sur chaque échantillon les masques pour cacher les surfaces où le dépôt ne devra pas se faire. Après avoir rempli les creusets de la quantité nécessaire de matériau organique et placé en face du support de masque le cache mobile, nous effectuons le vide. Lorsque le vide secondaire est de l'ordre de 10^{-6} mbar, nous pouvons commencer le dépôt. L'épaisseur de chaque couche organique est mesurée à l'aide d'une micro-balance à quartz.

(OLEDs et OPVs)

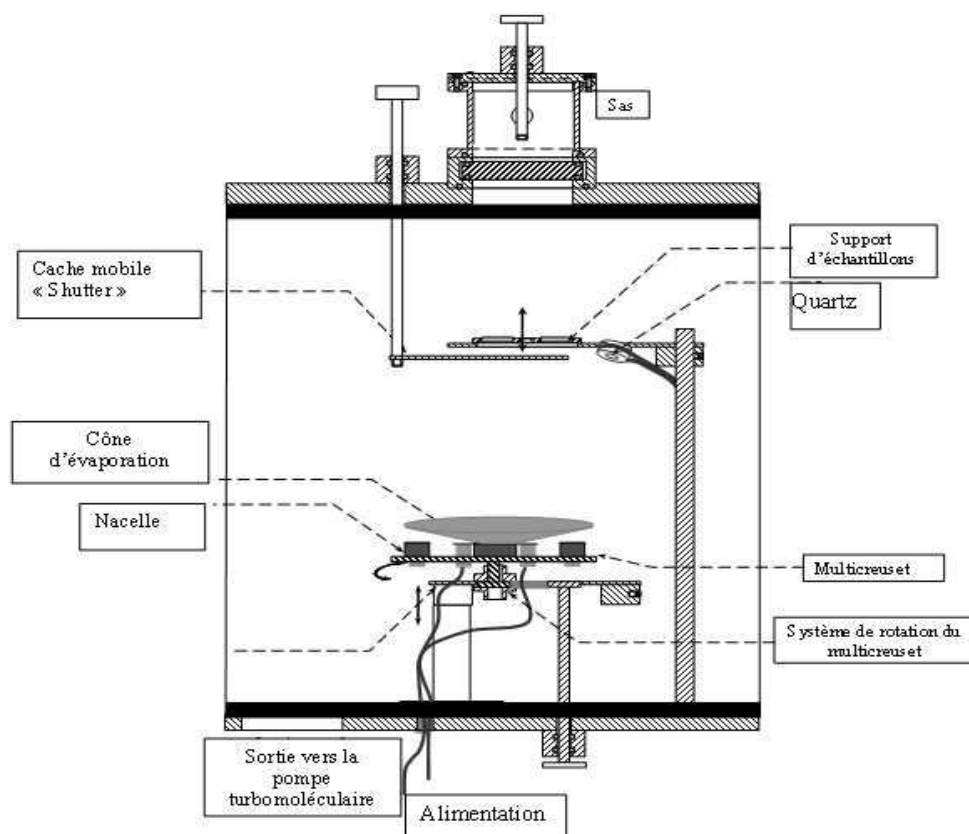


Figure 154: Bâti d'évaporation de molécule de matériau organique

Une fois le dépôt des couches organiques réalisé, les échantillons placés au préalable dans un sas sont transportés dans un autre évaporateur similaire pour effectuer le dépôt de la couche métallique. Le dépôt de couches organique et métallique ne se fait pas dans le même évaporateur pour éviter toute pollution du bâti et des échantillons.

I.3. Caractéristiques I(V)

Nous retenons qu'une fois les couches organiques et la couche métallique déposées, les cellules solaires sont caractérisées en boîte à gants sous atmosphère contrôlée d'azote (moins d'un ppm d'oxygène et de vapeur d'eau). En effet si nous n'encapsulons pas les dispositifs, les matériaux organiques sont sensibles à l'humidité et à l'oxygène, nous contrôlons donc le taux de ces éléments à l'intérieur de la boîte à gants. Enfin, pour caractériser les cellules solaires nous avons utilisé une cellule de caractérisation (*Figure 155*).

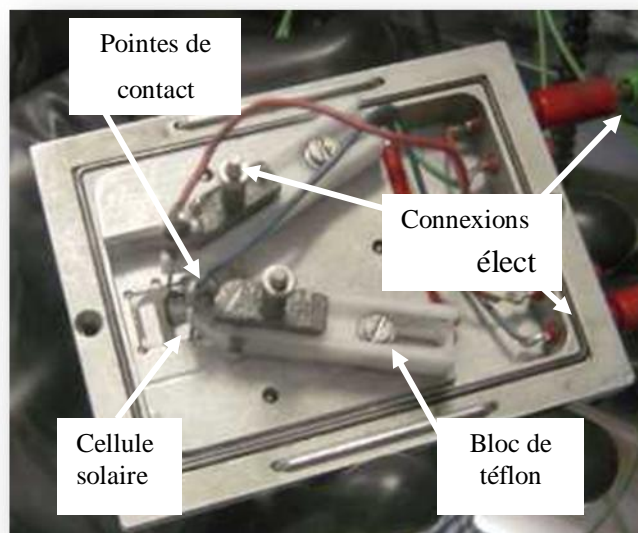


Figure 155: Cellule de caractérisations pour les cellules photovoltaïques dans le noir et sous éclairage

Nous avons utilisé un éclairage AM1,5 ce qui signifie que l'intensité lumineuse incidente vue par la cellule est de 100 mW/cm^2 , valeur calibré dans notre laboratoire.



Figure 156: Banc de caractérisation des cellules photovoltaïques

Figure 156, nous montrons le schéma du banc de caractérisation. C'est de cette façon que nous avons pu obtenir la caractéristique $I(V)$ des cellules photovoltaïques. Le courant photo-généré ainsi que la tension aux bornes de la cellule sont mesurés et analysés à l'aide d'une source-mètre Keithley 2400 qui est lui-même piloté par une unité centrale. C'est ainsi que nous traçons directement la courbe $I(V)$ sur l'écran de l'ordinateur.

Dans le paragraphe suivant nous allons montrer l'ensemble des résultats obtenus avec l'utilisation des films PEDOT:PSS-SWNT.

I.4. ITO/PEDOT:PSS modifié/P3HT : PCBM/Al

Nous retiendrons que de nombreux auteurs ont déjà montré aussi bien dans le cas des cellules solaires à base de petites molécules [5] que de celles à base de polymères [6] que le PEDOT:PSS permet d'augmenter la tension en circuit ouvert V_{oc} en favorisant un bon contact ohmique. Mais pour nous, avant de réaliser des cellules photovoltaïques, nous avons constaté que l'utilisation du PEDOT:PSS PH traité avec le DMSO présentait une conductivité beaucoup plus importante que le PH non traité. Nous avons par conséquent voulu réaliser des OPV avec cette nouvelle couche de PH. Nous présentons, *sur la Figure 157*, la structure des cellules réalisées pour cette étude. Pour la couche active, nous avons utilisé une structure de réseau interpénétré avec le poly(3-hexylthiophène) P3HT comme matériau donneur et le phenyl-C61-butyric acid methyl ester PCBM comme matériau accepteur. L'avantage des structures interpénétrés est que l'absorption des photons et la dissociation des excitons peut se produire dans tout le volume de la couche active, alors que l'absorption ne se faisait qu'à l'interface dans les systèmes à hétérojonctions planaires. Ces matériaux ont été choisis pour leur facilité de mise en œuvre, c'est-à-dire que le dépôt à la tournette des couches organiques est plus rapide que le dépôt par évaporation. Nous utilisons comme anode l'ITO et l'aluminium comme cathode. Le LiF est utilisé comme couche bloquante pour les électrons.

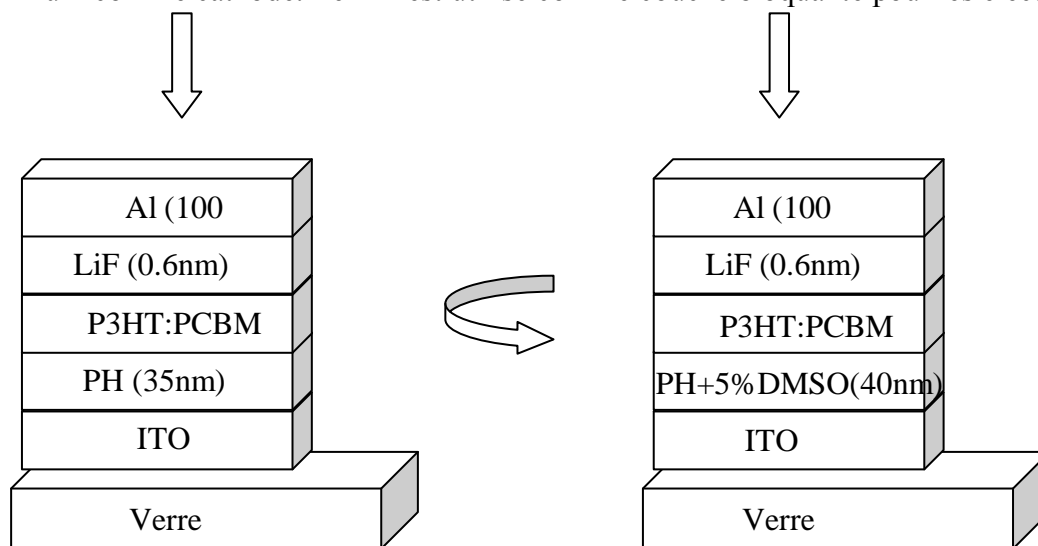


Figure 157: Structure des OPV réalisés avec le PEDOT:PSS modifié et le PH non modifié

Nous avons fait des mesures sous obscurité dans un premier temps. La surface bien que réalisée avec le même masque est à chaque fois mesurée à l'aide d'un microscope et d'une camera CCD pour plus de précision. Cela permet d'obtenir une meilleure précision de la mesure de la puissance incidente P_{inc} de la lumière reçue par la cellule ainsi que de la

(OLEDs et OPVs)

puissance maximum ($P_{max}=V_{max}*I_{max}$) délivrée par la cellule, grandeurs recalculées en tenant compte de cette surface.

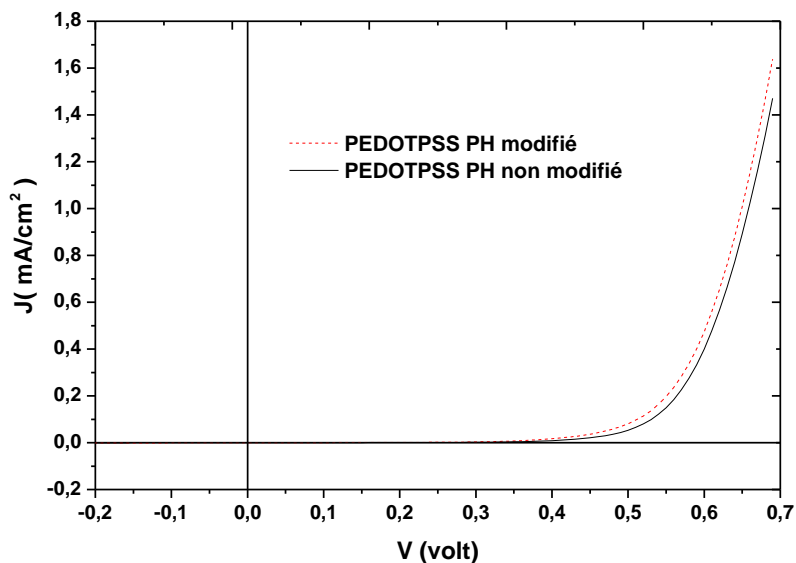


Figure 158: Caractéristiques I(V) sous obscurité de la structure Verre/ITO/PH/P3HT:PCBM/LiF/Al

La Figure 158 représente la caractéristique I (V) de la cellule à l'obscurité. Nous observons un redressement plus rapide de la caractéristique I(V) (jonction p-n établie) dans le cas de la cellule avec le PH modifié.

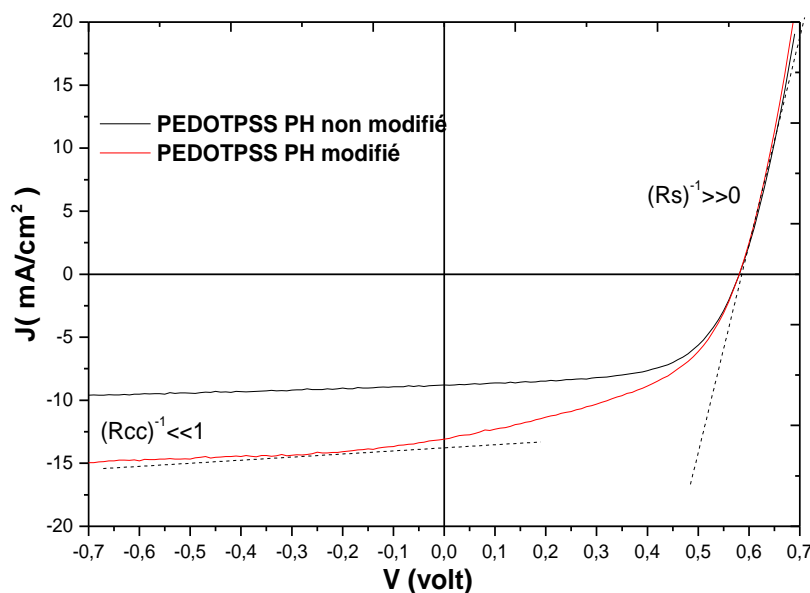


Figure 159: Caractéristiques I(V) sous illumination de la structure Verre/ITO/P3HT:PCBM/LiF/Al avec les pentes liées aux résistances série R_s et résistance shunt R_{cc}

Sous une illumination calibrée à 100 mW/cm², les deux cellules ont présenté un effet photovoltaïque. Ce qui nous amène à indiquer les paramètres des deux cellules OPV dans le *Tableau 17*.

Tableau 17: Caractéristiques des cellules photovoltaïques utilisant avec et sans PH modifié

Verre/ITO/ PH/P3HT:PCBM/LiF/Al								
Voc (V)	Icc (mA)	Pmax (mW)	Pinc (mW)	S(cm ²)	FF	r %	Rserie	Jcc (A/cm ²)
0,59	0,66	0,23	7,57	0,0757	0,61	3	27,8	8,79
Verre /ITO/ PH+5%DMSO/P3HT :PCBM/LiF/Al								
Voc (V)	Icc (mA)	Pmax (mW)	Pinc (mW)	S(cm ²)	FF	r %	Rserie	Jcc (A/cm ²)
0,59	0,98	0,27	6,85	0,0685	0,46	3,94	25.2	14,39

L'utilisation de la couche PEDOT:PSS PH 500+5%DMSO (dimethyl sulfoxide) comme couche tampon a eu pour effet une augmentation des paramètres photovoltaïques, Icc passe de 0,66 à 0,98 mA et Jcc de 8,79 à 14,39 mA/cm². En revanche le facteur de forme FF a baissé de 0,61 à 0,46. De nombreuses équipes de chercheurs [7], [8] ont déjà montré que le facteur de forme FF est influencé par les paramètres du mélange des matériaux, des dépôts et des épaisseurs des couches, de la morphologie ainsi que des résistances série Rs et résistance de court circuit Rcc. Dans des conditions idéales Rs=0, cela indique que la mobilité des charges dans les matériaux donneurs (trou) et accepteurs (électron) est bonne (pièges limités), Rs est aussi fonction de l'épaisseur et tient donc compte de la distance que doit parcourir les porteurs de charges. Rs dépend également de la résistance des électrodes or, nous avons mesuré que dans la structure avec le PH modifié, la résistance carré est de 25Ω/□ contre 60 Ω/□ pour la structure utilisant le PH non modifié. L'effet de la diminution de Rs peut se voir dans le *Tableau 17* mais aussi sur la courbe de la *Figure 159* par un léger redressement de la courbe de la caractéristique I(V) pour les tensions les plus élevées.

Nous retenons que dans la caractéristique de la cellule OPV idéale, Rcc doit être le plus grand possible Rcc>>Rs. Cette résistance traduit la présence de court-circuit ou de recombinaisons dans la cellule. Autrement dit, nous pouvons avoir des recombinaisons qui ont lieu au niveau de l'électrode [7]. L'augmentation d'Icc et de Jcc a entraîné une élévation du rendement de la cellule photovoltaïque, ainsi l'on passe de 3 à quasiment 4%, ce qui est un

résultat important. Il n'est pas fortuit de penser que les améliorations des paramètres photovoltaïques sont dus au fait de l'augmentation de la taille des grains de PEDOT, augmentant et densifiant le réseau de polymère conducteur dans le système du copolymère PEDOT:PSS dans la couche mince.

Par la suite nous avons travaillé avec des petites molécules car, le lot de P3HT que nous avions n'était plus intègre. Nous sommes donc revenus à des structures multicouches à hétérojonctions. Ce qui nous a permis d'effectuer tous les dépôts des couches organiques par évaporation sauf pour les électrodes. De nos recherches, nous sommes en mesure de montrer d'abord les résultats obtenus avec les SWNTs par la méthode de filtration puis les résultats avec les électrodes nano-composites PEDOT:PSS-SWNT.

I.5. Electrode PEDOT:PSS-SWNT/ CuPc/C₆₀/ TPBi/ Al

Nos travaux nous ont amené à tester les couches SWNT dans des cellules photovoltaïques avec des électrodes entièrement en SWNT ou en nano-composite. Nous utilisons une structure classique au niveau de la couche active PEDOT:PSS-SWNT/ CuPc/C₆₀/BPC/TPBi/Al. La *Figure 160* montre le changement dans la structure, l'électrode d'ITO est tout simplement remplacée par celle de SWNT déposée par la méthode de filtration.

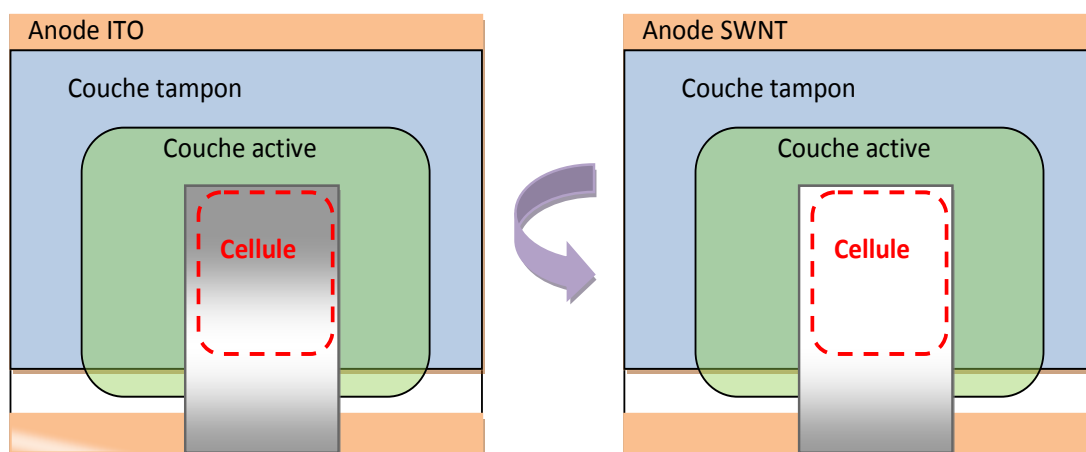


Figure 160: Structure classique anode ITO et nouvelle structure anode SWNT

La concentration du film de SWNT filtrée est de 4% de la solution A (2mg SWNT / 1L SDS). D'après le graphique de la *Figure 161*, nous estimons l'épaisseur de l'électrode de 4% à 100nm d'épaisseur, ce qui reste une approximation étant donné que le contrôle de la

morphologie reste limité. Nous déterminons donc l'épaisseur des films à partir d'une statistique sur la répartition des épaisseurs en fonction d'une concentration donnée de SWNT/SDS.

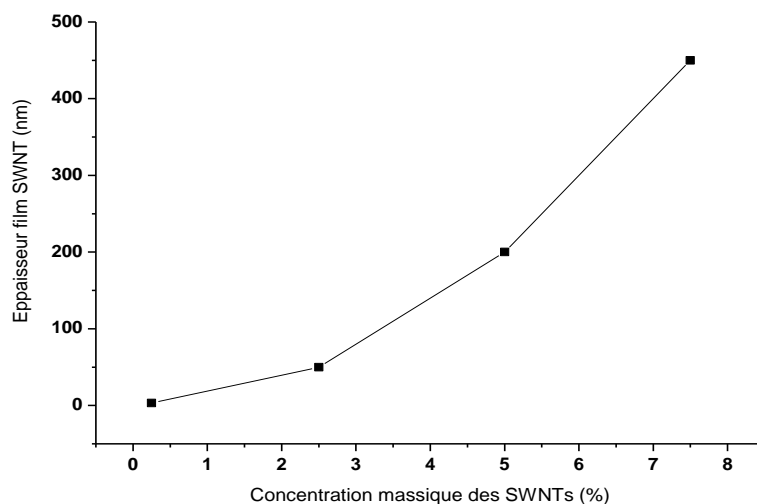


Figure 161: Épaisseur de l'électrode en fonction de SWNT(%)

Structure des cellules OPV réalisées:

Couches: Electrode SWNT/PEDOT:PSS/ CuPc/C₆₀/ TPBi/ Al

Épaisseurs: ~100nm/ 30nm/40nm/2,5nm/ 8nm/ ~200nm

Nous montrons sur la *Figure 162* la caractéristique I(V) de la structure SWNT/PEDOT:PSS/CuPc/C₆₀/BPC/TPBi/Al. Malgré la polarisation, il n'y a pas de redressement du courant. La raison est une mauvaise percolation à l'interface électrode/semi-conducteur entre le film de SWNT et la couche active. La résistance carré d'un film de SWNT proche de 100nm fait 100Ω/□ environ, mais il faut ajouter la résistivité du PEDOT:PSS qui est élevée, par conséquent les barrières de potentiel sont importantes.

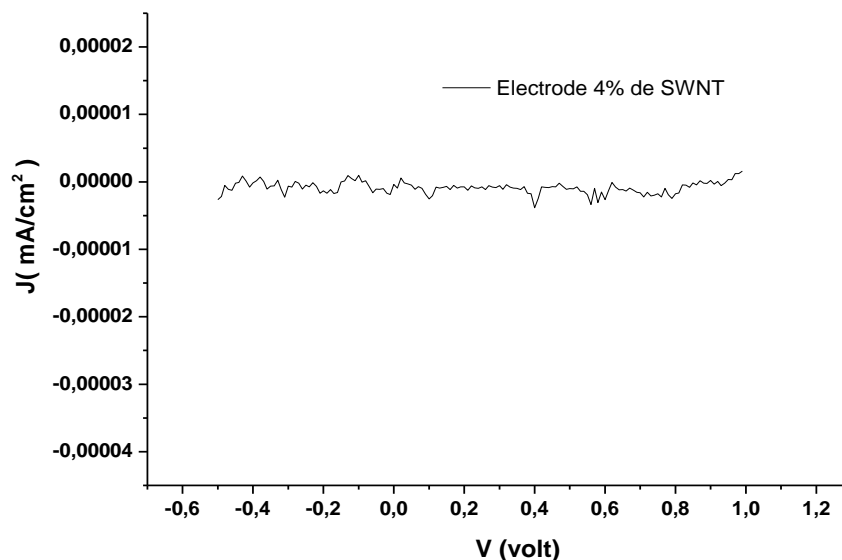
(OLEDs et OPVs)

Figure 162: Caractéristique I(V) de la structure

SWNT/PEDOT:PSS/CuPc/C₆₀/BPC/ TPBi/ Al sous obscurité

Cet échec peut en partie s'expliquer par la morphologie de l'électrode de SWNT. Les problèmes récurrents des agrégats rencontrés dans les films de SWNT peuvent en être la cause. Le défi technologique pour séparer convenablement les SWNTs est ici crucial, c'est pourquoi il est inutile d'espérer améliorer ces résultats sans une bonne séparation des agrégats dans le film.

Nous présentons dans notre étude suivante les résultats des caractéristiques I(V) des cellules OPV obtenues avec les électrodes PEDOT:PSS-SWNT.

I.6. (PEDOT:PSS):SWNT/ CuPc/C₆₀/BPC/ Al

Nous pouvons affirmer que différentes structures utilisant notre modèle d'électrode nano-composite sont possibles. Pour la réalisation de nos cellules OPV, on reprend les concentrations de dopages ci-dessus, et nous aboutissons aux solutions suivantes :

- PH:0,00125 w.t.% SWNT → 0,00125 w.t.%
- PH:0,00125 w.t.% SWNT → 0,005 w.t.%
- PH:0,02 w.t.% SWNT → 0,02 w.t.%

Dans la nouvelle approche utilisant l'électrode PEDOT:PSS-SWNT (Figure 163), l'électrode et la couche tampon ne font plus qu'un. Cela permet d'économiser une étape dans la fabrication des composants.

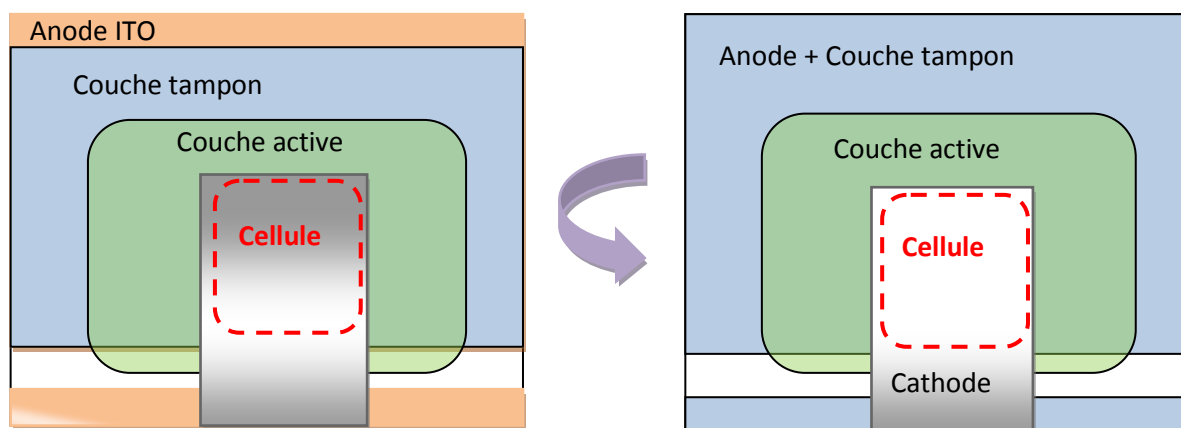


Figure 163 : Structure classique anode ITO et nouvelle structure anode PEDOT:PSS-SWNT

Structure OPV utilisé:

Electrode (~100nm)/CuPc(25nm)/C₆₀(40nm)/BCP(2,5nm)/Al(~200nm)

De plus dans ces structures, nous avons décidé de nous passer du TPBi car la couche de BCP qui joue le rôle de couche bloquante d'électron s'avère suffisante. Nous présentons les résultats dans les caractéristiques I (V) qui suivent.

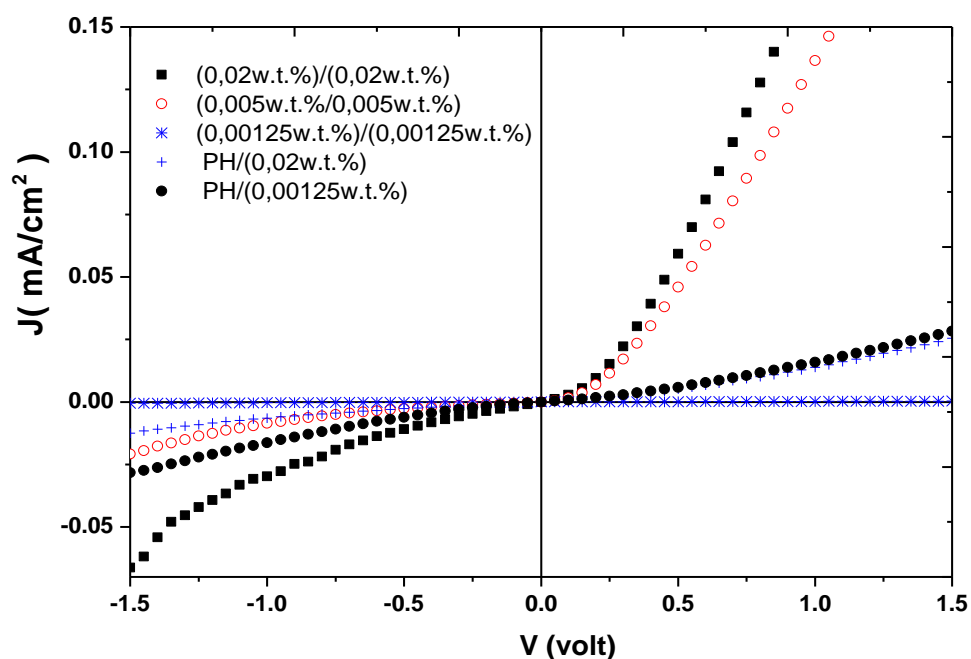


Figure 164: Caractéristiques I(V) serie1 sous obscurité de la structure Verre/
PEDOT:PSS-SWNT/CuPc/C₆₀/BCP/Al

De notre observation, sous obscurité nous voyons trois caractéristiques différentes. À part l'électrode (0,00125w.t.)/(0,00125w.t.) qui n'a pas fonctionné, nous voyons un regroupement de deux types de pentes. Le redressement du courant est plus fort dans le cas des électrodes SX/SX. Les caractéristiques de la *Figure 164* nous indiquent simplement que nous avons un contact au niveau des électrodes avec la couche active. Cependant le fait d'avoir une résistance série plus importante dans les structures PH/SX nous indique que nous avons des contacts beaucoup plus résistif que dans les électrodes SX/SX.

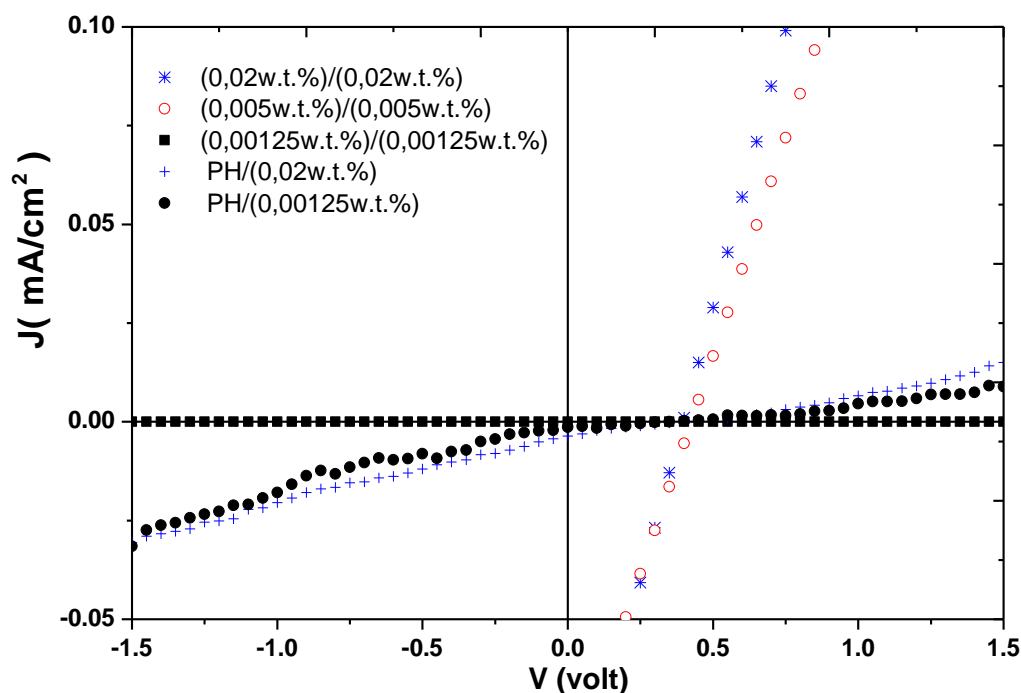


Figure 165: Caractéristiques I(V) série 1 sous illumination de la structure Verre/PEDOT:PSS-SWNT/CuPc/C60/BCP/Al

Nous retenons après étude que sous éclairage AM1.5G, les quatre mêmes structures ci-dessus ont présenté des caractéristiques photovoltaïques différentes. Le V_{oc} se situe aux alentours de 0,4V, c'est un résultat modeste mais fréquemment obtenu dans beaucoup de laboratoires avec ce type de couche active [9]. La caractéristique I(V) suggère qu'un court-circuit fortement probable pour les structures utilisant les électrodes de type SX/SX, sans doute à cause de la forte concentration de SWNT, alors que dans le cas des structures PH/SX, nous n'observons pas d'effet photovoltaïque et nous avons observé également une baisse de la valeur du courant par rapport aux caractéristiques dans l'obscurité, ce qui est caractéristique d'une diminution des porteurs de charge.

Nous tenons pour résultat de nos recherches que des SWNTs soient responsables des courts-circuits au niveau de l'anode, aussi nous avons changé la structure des électrodes, utilisant à nouveau la couche PH comme couche tampon entre l'anode et la couche active. Les résultats sont présentés dans la *Figure 166*.

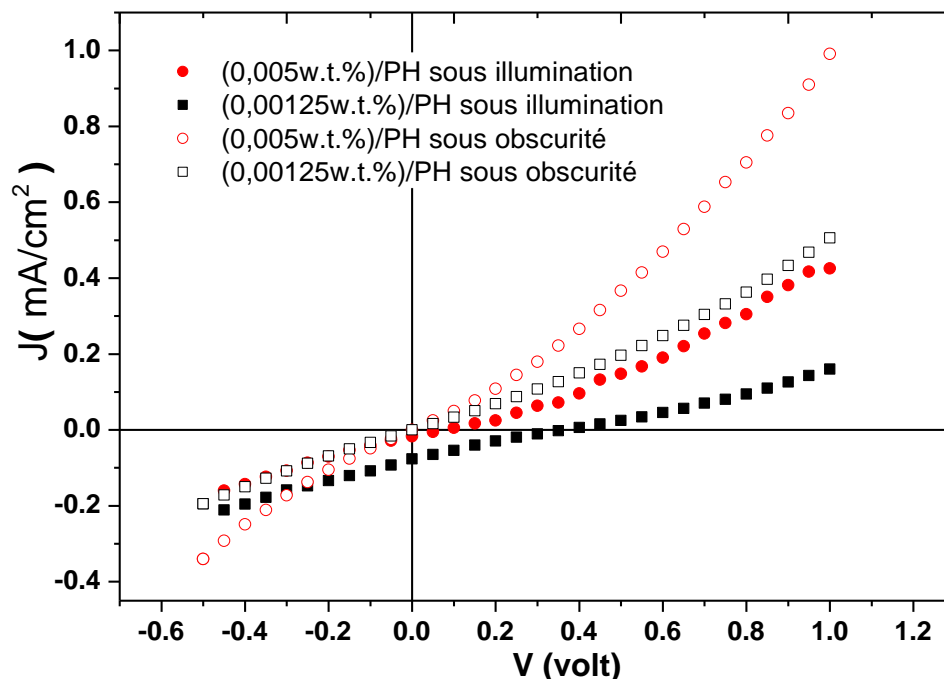


Figure 166: Caractéristiques I(V) série 2 dans l'obscurité et sous éclairage de la structure Verre/PEDOT:PSS-SWNT/CuPc/C60/BCP/Al

D'après les caractéristiques I (V) de la *Figure 166* dans l'obscurité et sous illumination des électrodes SX/PH, nous avons remarqué une « légère amélioration » des performances dans le cas de la structure qui contient le moins de SWNT 0,00125w.t.%/PH. La structure avec l'électrode 0,005w.t.%/PH montre qu'il y a un court-circuit dans la cellule.

En termes de performances, les premiers résultats sont largement en dessous de ceux de l'état de l'art [10] pour ce type de structure même si nous utilisons de grande surface efficace $0,25\text{cm}^2$. Dans le *Tableau 18*, nous constatons que le meilleur rendement qui est de $10^{-2}\%$ est atteint avec les structures SX/SX de la série 1. Cette valeur plus grande du rendement par rapport aux autres structures est attribuée à une augmentation significative de la densité du courant J_{cc} et une diminution de la résistance série. D'autre part quand nous comparons les structures SX/SX, nous nous apercevons que la structure contenant le plus de SWNT montre le courant le plus élevé.

Tableau 18: Résumé des caractéristiques de cellules photovoltaïques réalisées avec les électrodes PEDOT:PSS-SWNT

Électrode	Pmax(mW)	Rendement	FF	Voc(V)	Jcc	Rs(Ω)
PH/0,00125w.t.%	133.10^{-5}	5.10^{-3}	0,21	0,35	74.10^{-3}	23890
0,00125w.t.%/PH	610.10^{-5}	$0,210^{-3}$	0,21	0,35	1.10^{-3}	1290316
0,005w.t.% /0,005w.t.%	248.10^{-5}	10.10^{-3}	0,25	0,43	93.10^{-3}	18183
PH /0,005w.t.%	4.10^{-5}	$0,1.10^{-3}$	0,22	0,06	11.10^{-3}	18923
PH/ 0,02w.t.%	7.10^{-5}	$0,2.10^{-3}$	0,21	0,4	3.10^{-3}	796528
0,02w.t.%/0,02w.t.%	273.10^{-5}	11.10^{-3}	0,25	0,4	110.10^{-3}	14328

De manière générale nous n'avons pas pu observer un effet photovoltaïque dans les cellules photovoltaïques réalisés. Nous avons rencontré des résistances en séries très importantes, ce qui s'est traduit par une valeur du facteur de forme très médiocre. Cela signifie aussi que les potentiels de surface sont encore trop importants pour permettre une bonne collecte des charges provenant de la couche active. Ce résultat nous a montré les performances des électrodes dépendantes de la structure utilisée. Le dopage des SWNTs peut être employé pour augmenter l'injection de charge si, nous nous employons à limiter les courts circuits dans la cellule. Cela peut se faire si nous parvenons à limiter la présence des agrégats et jouer sur les épaisseurs des films réalisés.

En conclusion : notre but est de montrer la possibilité d'utiliser ou non, ce type d'électrodes dans des applications optoélectroniques.

La réponse est que le système est fonctionnel mais, qu'il reste limité encore pour des applications aussi sensibles que les cellules photovoltaïques. Notamment dans ce type de dispositif ou leur fonction est d'extraire des charges sous un faible potentiel (la Voc), les électrodes doivent présenter des caractéristiques beaucoup plus exigeantes que dans le cas où l'on injecte les charges sous un potentiel plus élevé. Nous avons donc décidé d'utiliser ces électrodes pour réaliser des OLEDs. Nous montrons les résultats de ces travaux dans la dernière partie de l'étude.

II. ELECTRODES PEDOT:PSS-SWNT POUR OLED

II.1. Appareils de mesure OLED

En introduction, nous allons faire une présentation succincte des appareils de mesure utilisés, puis nous définirons les notions importantes pour la caractérisation. Nous décrirons ensuite les structures réalisées avant de présenter les résultats obtenus.

Nous avons réalisé les OLEDs en utilisant les mêmes techniques d'évaporation que pour les cellules OPV. Les caractérisations des OLEDs ont été réalisées à l'air libre. Nous montrons ci-dessous le montage que nous avons utilisé pour réaliser les caractérisations optoélectroniques des OLEDs. Les principales mesures réalisées pour caractériser les OLEDs sont les tracés du courant dans la diode I_{et} et de la luminance de la diode L en fonction de la tension appliqué aux bornes du composant.

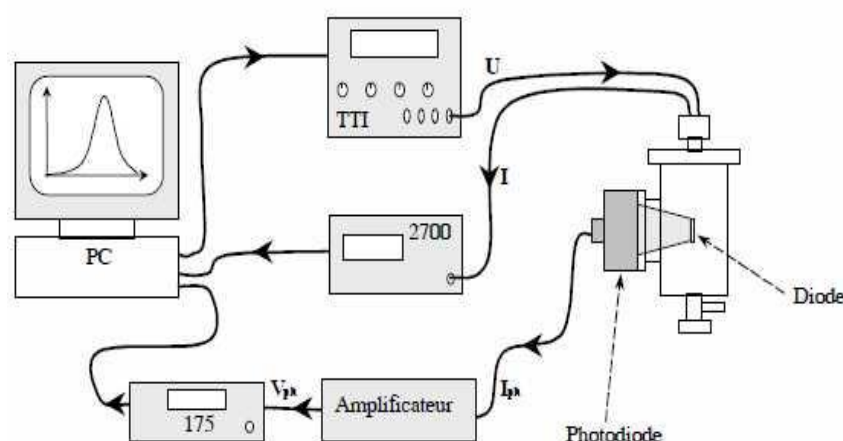


Figure 167: Dispositif de mesure pour les caractéristiques des OLEDs

Le montage utilisé pour réaliser les caractérisations se compose d'un multimètre Keithley 2700 destiné à la mesure de l'intensité I du courant dans la diode, d'un multimètre Keithley 175 pour mesurer la tension V_{ph} en sortie de l'amplificateur couplée à la photodiode. Nous avons également utilisé une source de tension Thurlby Thandar Instruments (TTI) de type PL330P pour l'alimentation de la diode. Un ordinateur permet de contrôler l'ensemble des mesures.

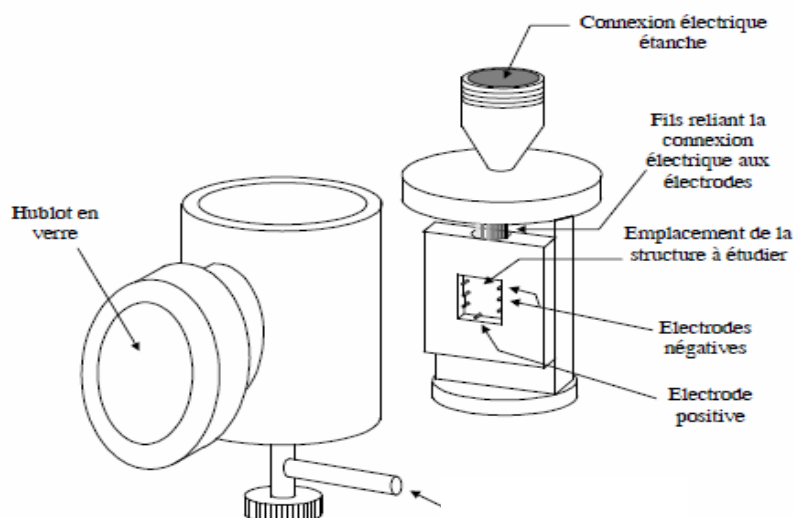


Figure 168: Cellule utilisée pour la caractérisation des OLEDs

Sur la *Figure 168*, nous montrons la cellule de mesure des OLEDs qui permet de caractériser successivement quatre composants distincts.

Les grandeurs mesurées sont donc l'intensité I du courant délivré dans la diode en fonction de la tension appliquée V , ainsi que la luminance visuelle L_v mesurée en candela par mètre carré (cd/m^2) à partir d'une photodiode à grande surface (1cm^2).

$$L_v = \frac{I_v}{S} = \frac{K(\lambda)\Phi}{\Omega S} \quad (18)$$

$K(\lambda)$: constante qui dépend de λ

Ω : angle solide exprimé en stéradian

Φ : c'est le flux énergétique de la source exprimé en watt

S : c'est la surface apparente émettrice de la diode

Nous considérons les OLEDs comme des sources émettrices monochromatiques. A une longueur d'onde, nous associons une valeur de la constante $K(\lambda)$ qui vaut $683 \text{ lm}/\text{W}$. Cette constante permet d'établir la relation entre la luminance visuelle L_v et la luminance énergétique L_e qui s'exprime en $\text{W}\cdot\text{sr}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$.

$$I_v = K(\lambda)I_e \quad (19)$$

Au cours de nos caractérisations, nous avons calculé plusieurs rendements pour les OLED : le rendement quantique externe (%) et le rendement énergétique lumineux (lm/W) définis par les expressions ci-dessous.

$$\eta_{ext} = \frac{N_{nombre\ de\ photons\ émis}}{N_{charges\ injectés}} = \frac{q}{hc} \frac{\pi}{\Omega_{ph}} \frac{\lambda_d}{\sigma(\lambda_d)} I_p I_c \quad (20)$$

$$\eta_L = \frac{flux\ lumineux\ émis}{puissance\ électrique\ consommée} = \frac{\Phi_v}{P_{elec}} \quad (21)$$

q : charge élémentaire ($q = 1.619 \cdot 10^{-19}$ C).

h : constante de Planck $h = 6.62 \cdot 10^{-34}$ J.s

c : vitesse de la lumière $c = 3 \cdot 10^8$ m.s⁻¹

Ω_{ph} : irradiation de la photodiode sous angle solide

λ_d : longueur d'onde émise par la diode

$\sigma(\lambda)$: sensibilité du photo-détecteur à la longueur d'onde λ

I_p : photo-courant correspondant à une irradiation de Ω_{ph}

I_c : courant injecté dans la diode

Φ_v : flux reçu par la photodiode provenant de la diode

P_{ext} : puissance électrique consommée par la diode

Nous présentons dans la suite de ce chapitre, les principaux résultats que nous avons obtenus avec des OLEDs réalisées avec ces électrodes nano-composites.

II.2. Structure des OLEDs utilisant une anode PEDOT:PSS-SWNT

Sur la *Figure 169*, nous montrons la structure des OLEDs que nous avons réalisée avec les électrodes nano-composites. Nous avons utilisé la structure classique Anode/ N, N'-

(OLEDs et OPVs)

diphenylN,N'di(m-tolyl)benzidine(TPD)/Tris(8-hydroxyquinolato) aluminum (III) Alq3/Al qui est bien connue dans la littérature [11], [12].

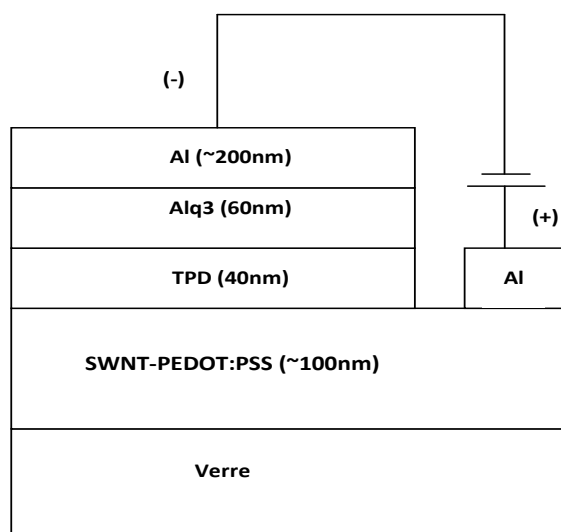


Figure 169: Structure des OLEDs réalisées

Nous avons vu qu'il était possible de réaliser des cellules OPV avec ce type d'électrode (PH-SWNT), mais que la performance des cellules dépendait fortement de la morphologie et des caractéristiques des électrodes utilisées. Certaines équipes de chercheurs ont déjà essayé de réaliser des composants optoélectronique avec le PEDOT:PSS comme celle de Nyberg [13] en Suède avec une structure de photo-diode inversé. Les niveaux HOMO et LUMO des matériaux utilisés sont présentés dans le diagramme de la *Figure 170*. Les recombinaisons des trous et des électrons se font près de l'interface TPD/Alq3. Les trous après injection depuis l'anode, sont transportés dans la couche de TPD avant recombinaison avec les électrons injectés dans la couche d'Alq3.

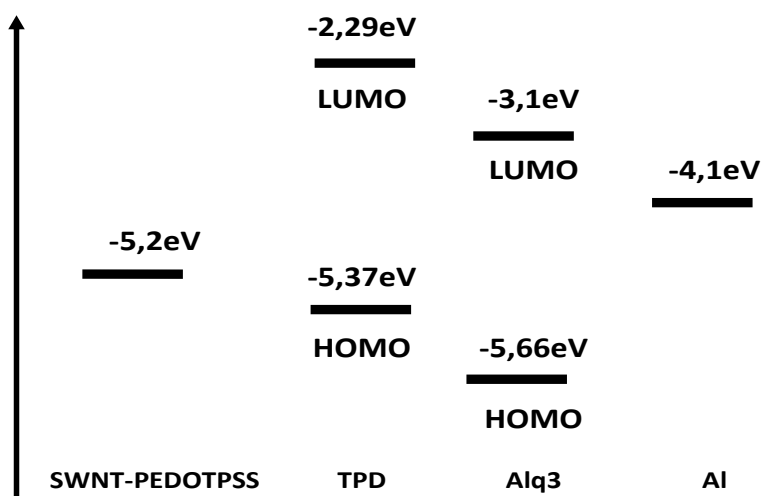


Figure 170: Diagramme énergétique des OLEDs réalisées

Sur la *Figure 171*, nous montrons une OLED en fonctionnement dans la cellule de mesure que nous avons utilisé pour faire les caractérisations optoélectroniques.



Figure 171: OLED dans sa cellule de mesure

II.3. Résultats et analyse des OLEDs avec l'anode PEDOT:PSS-SWNT

En comparaison avec l'ITO, la structure PEDOT:PSS-SWNT a un niveau de travail de sortie plus adapté pour améliorer l'injection des trous dans la couche de transport (4.8 eV, 5.37 eV et 5.2 eV pour respectivement l'ITO, le TPD et le PEDOT-PSS), Dans la caractérisation des OLEDs, nous avons voulu à nouveau faire une comparaison entre les double-couches PH/SX et la double-couche SX/SX utilisées en tant qu'électrode. Nous rappelons les concentrations utilisées.

- PH:0,00125 w.t.% SWNT → 0,00125 w.t.%
- PH:0,00125 w.t.% SWNT → 0,005 w.t.%
- PH:0,02 w.t.% SWNT → 0,02 w.t.%

II.3.1. Effet de l'électrode PH/SX

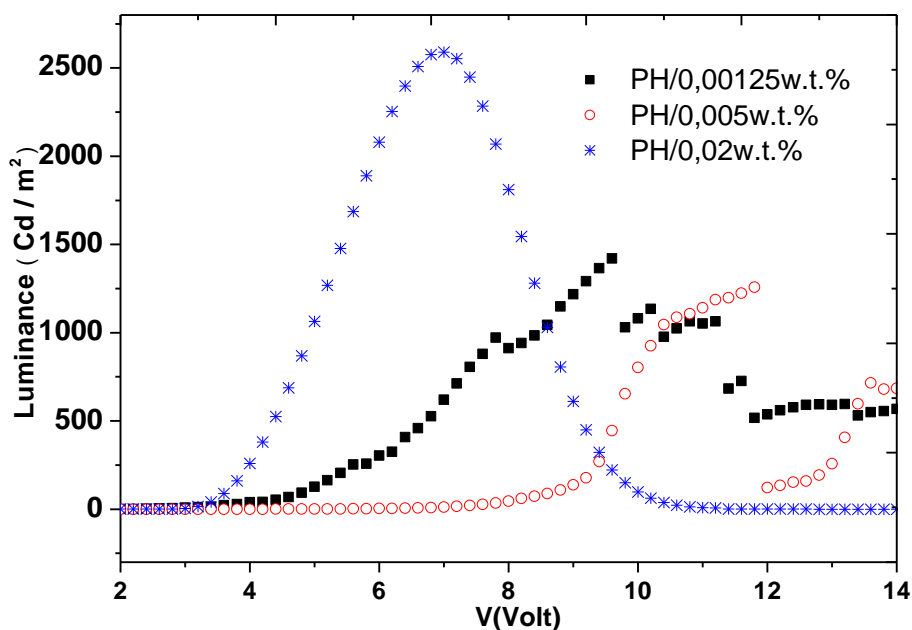


Figure 172: Effet de la concentration de SWNT sur la luminance avec les électrodes de type PH/ SX

La luminance maximale la plus importante (2590 cd/cm^2 pour une tension de 7V) est obtenue avec une OLED utilisant une électrode PH/0,02w.t.%, soit celle qui contient le plus de SWNT.

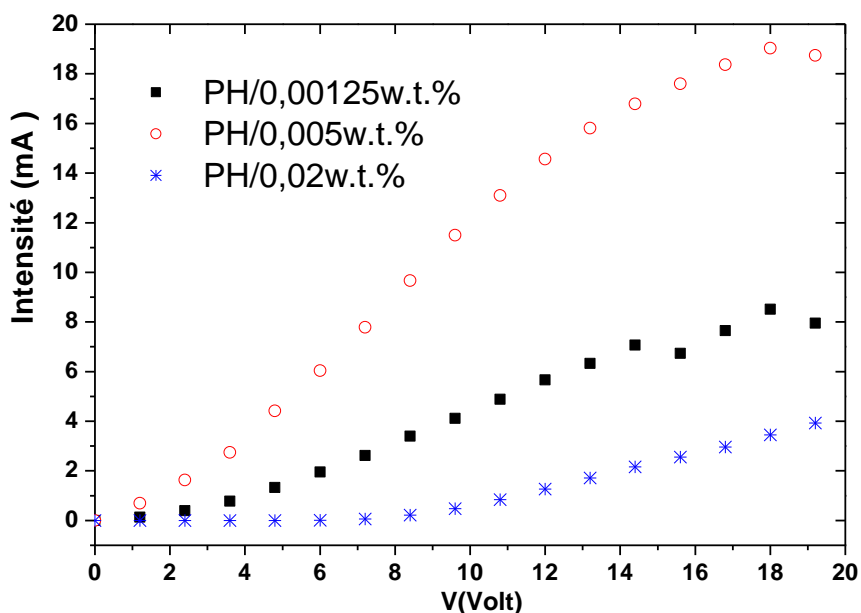


Figure 173: Effet de la concentration de SWNT sur la caractéristique I(V) avec les électrodes de type PH/ SX

La caractéristique I(V) montre que, pour les structures PH/SX le courant augmente progressivement en fonction de la tension, toutefois la tension de seuil pour l'OLED avec l'électrode PH/0,02w.t.% est assez importante (6 V) ce qui traduit moins bonne injection des porteurs via l'électrode en nano-composite. En ce qui concerne les autres dispositifs, l'évolution du courant est presque linéaire en fonction de la tension, cela indique la présence de court-circuit dans le composant.

II.3.2. Effet de l'électrode SX/SX

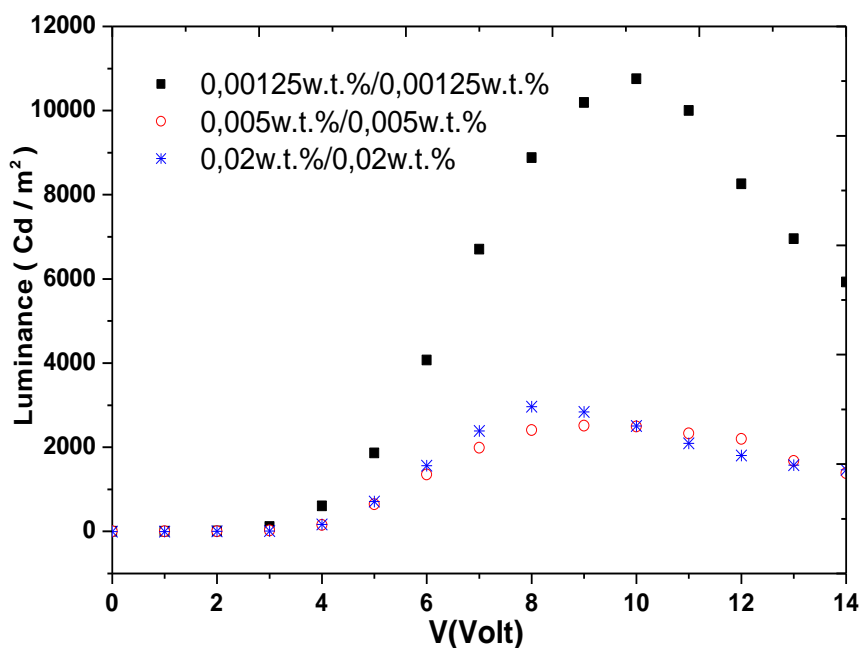


Figure 174: Effet de la concentration de SWNT sur la luminance avec les électrodes de type SX/SX

Avec cette structure d'électrode, nous avons obtenus des luminances comparables à celle que nous pouvons obtenir avec l'ITO sans l'utilisation de PEDOT:PSS. C'est un meilleur résultat que celui obtenu avec les électrodes PH/SX. Une luminance maximale à 10750 cd/cm^2 pour une tension de 10 V a été obtenue avec l'électrode 0,00125w.t./0,00125w.t., soit avec la solution qui était la moins concentrée en SWNT à l'origine. Les deux autres courbes sont quasi identiques avec une luminance maximale voisine de 2500 cd/cm^2 . Nous avons également observé que les tensions de seuil étaient assez faibles, cela s'explique par une meilleure injection des trous due à l'ajustement du travail de sortie des électrodes avec la bande HOMO du TPD.

(OLEDs et OPVs)

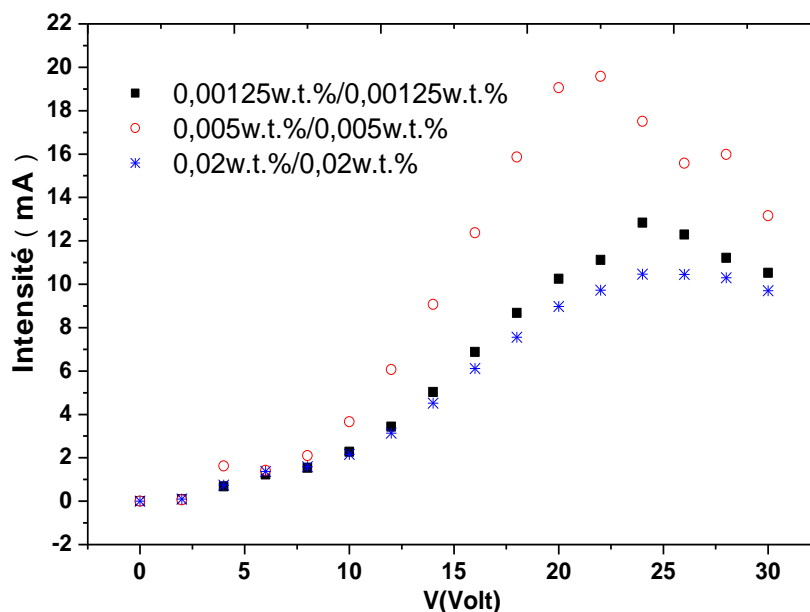


Figure 175: Effet de la concentration de SWNT sur la caractéristique I(V) avec les électrodes de type SX/SX

Les caractéristiques I(V) des OLEDs réalisées avec les électrodes de type SX/SX ne présentent pas de caractère fort résistif. De plus comme nous l'avons constaté la tension d'allumage du courant est assez proche de la tension théorique d'allumage de $\sim 2,3$ V pour le TPD/Alq3 (Figure 175). Toutefois malgré les résultats corrects trouvés pour les structures SX/SX par rapport aux électrodes PH/SX, nous avons plus d'écart dans les performances entre les électrodes SX/SX. Ce résultat confirmé, abonde dans le sens des conclusions fait à la fin de notre 3^{ème} chapitre, à savoir les électrodes PH/SX présentent des performances optoelectroniques plus stables que les électrodes SX/SX.

II.3.3. Resumé des résultats obtenus

Pour conclure sur les résultats obtenus à partir des OLEDs utilisant des anodes nano-composites PEDOT:PSS-SWNT, nous pouvons dire que les performances observées, confirment le résultat que nous attendions en termes de cohérence et de performances des résultats. L'utilisation de matériau adapté en termes de niveau d'énergie HOMO-LUMO a autorisé une bonne injection des porteurs de charge compte tenu de l'électrode PEDOT:PSS-SWNT. Nous résumons l'ensemble des résultats obtenus pendant cette étude dans le Tableau 19. Les valeurs données correspondent à des moyennes sur plusieurs composants réalisés.

Tableau 19: Bilan caractéristiques des OLEDs avec l'anode PEDOT:PSS-SWNT et ITO

Électrodes	SX _{SWNT} (%)	U _T (v)	η _{ext} (%)	Lm/W	Cd/m ²
ITO	0	4,2	1	0,80	14166
ITO/PH	0	4	1,29	1.2	25311
DMSO+PH/SX					
5%DMSO+PH/ 0,00125w.t.%	0,025	2,8	0,08	0,07	2477
5%DMSO+PH/ 0,005w.t.%	0,1	3.5	0,23	0,28	3996
5%DMSO+PH/ 0,02w.t.%	0,4	5	0,01	0,02	510
PH/SX					
PH/ 0,00125w.t.%	0,025	3,6	0,05	0,04	1420
PH/ 0,005w.t.%	0,1	2,5	0,03	0,02	1257
PH/ 0,02w.t.%	0,4	6	0,81	1,32	2590
PH/SX					
0,00125w.t.%/PH	0,025	2,9	0,36	0,67	2672
0,005w.t.%/PH	0,1	2,6	0,17	0,37	1164
0,02w.t.%/PH	0,4	5,9	0,96	1,71	1084
SX/SX					
0,00125w.t.%/0,00125w.t.%	0,025	4,5	0,61	0,63	10752
0,005w.t.%/0,005w.t.%	0,1	3,2	0,20	0,39	2546
0,02w.t.%/0,02w.t.%	0,4	5,2	0,29	0,32	2962

Dans l'ensemble nous remarquons qu'avec les électrodes PEDOT:PSS-SWNT, il a été possible d'abaisser la tension de seuil (U_T) jusqu'à de très faible valeur autour de 3 volts, ceci grâce à une meilleure injection des porteurs (trous). Malgré des potentiels de surfaces importants liés à l'augmentation des agrégats de SWNT dans le film qui piègent les charges, nous avons pu dans certain cas atteindre un rendement lumineux de 1,71Lm/W qui est supérieur à celui des structures utilisant une anode ITO/PH (1,2Lm/W dans ce cas). Ce résultat a été vérifié à deux reprises sur deux types d'électrodes, le type PH/SX et le type SX/PH qui ne présentent pas beaucoup de différence au niveau de leurs performances électriques en tant que films mais aussi avec les OLEDs en tant qu'électrode (Tableau 19). Malgré un bon rendement lumineux, nous n'obtenons pas une luminance comparable à celle de l'ITO, cela peut venir de deux choses :

- 1) soit le nombre de charges injecté est plus faible que dans la structure avec l'ITO,
- 2) soit il y a un grand nombre de recombinaisons radiatives.

Nous avons pu observer que les performances électriques des films PEDOT:PSS-SWNT ne s'amélioreraient pas nécessairement à mesure que nous augmentions le dopage en SWNT. L'influence des SWNTs se ressent quand la modification morphologique des films est adéquate, et permet un transfert de charges entre les SWNTs et les agrégats de PEDOT, ce qui augmente alors les performances électriques. Si, nous comparons les conductivités obtenues en fonction de la performance de la luminance, nous observons dans la plupart des cas que le film qui présentait la meilleure conductivité est celui qui a permis d'obtenir les meilleurs caractéristiques d'OLED. Cela se vérifie avec l'étude des électrodes SX/SX. C'est le film 0,00125w.t./0,00125w.t.% qui présente la meilleure conductivité (290S/cm), alors que le film 0,005w.t./0,005w.t.% a la conductivité la moins importante (220S/cm). Cependant les écarts ne sont pas très importants : cela implique une organisation plus favorable à la délocalisation de charge dans le premier film.

Ces premiers résultats ont montré que nous sommes en mesure de réaliser des électrodes nano-composites performantes en tant qu'électrodes pour des OLEDs. De même que nous avons démontré que nous pouvions contrôler les caractéristiques de ces électrodes et prévoir quelles seraient les performances des OLEDs pour un type d'électrode donné, nous pouvons également améliorer les performances optoélectroniques des OLEDs en ajustant la concentration des SWNTs.

¹ P.L.T. Boudreault, A. Michaud, M. Leclerc, *A New Poly (2,7-Dibenzosilole) Derivative in Polymer Solar Cells*, Mac. Rap.Com., 28, (2007), pp. 2176-2179

-
- ² B. Peng, A. Najari, B. Liu, P. Berrouard, D. Gendron, Y. He, K. Zhou, M. Leclerc, Y. Zou, *A New Dithienylbenzotriazole-Based Poly(2,7-carbazole) for Efficient Photovoltaics*, *Macromol. Chem. Phys.*, 211, (2010)
- ³ S.H. Park, A. Roy, S. Beaupré, S. Cho, N. Coates, J.S. Moon, D. Moses, M. Leclerc, K. Lee and A.J. Heeger, *Bulk heterojunction solar cells with internal quantum efficiency approaching 100%*, *Nature Photonics*, 3, (2009), pp. 297 - 302
- ⁴ A Moliton, J-M Nunzi, *How to model the behavior of organic photovoltaic cells*, *Poly. Inter.*, 55, (2006), 6, pp. 583-600
- ⁵ P. Peumans and S. R. Forrest, *Very-high-efficiency double-heterostructure copper phthalocyanine/C60 photovoltaic cells*, *Appl. Phys. Lett.*, 79, (2001), pp.126-8
- ⁶ V. Shrotriya, E.H.E. Wu, G. Li, Y. Yao and Y. Yang, *Efficient light harvesting in multiple-device stacked structure for polymer solar cells*, *Appl. Phys. Lett.*, 88, (2006)
- ⁷ M.S. Kim, B.G. Kim and J. Kim, *Effective Variables To Control the Fill Factor of Organic Photovoltaic Cells*, *appl. Mat. Int.*, 1, (2009), 6, pp. 1264-1269
- ⁸ D. Gupta, M. Bag and K.S. Narayan, *Correlating reduced fill factor in polymer solar cells to contact effects*, *Appl. Phys. Lett.*, 92, (2008), 093301
- ⁹ E. Parbaile, *Contribution à l'optimisation des techniques de dépôts sous vide de cellules solaires organiques*, Thèse de l'Université de Limoges, (2009)
- ¹⁰ M. Vogel, J. Strotmann, B. Johnev, M. Ch. Lux-Steiner and K. Fostiropoulos, *Influence of nanoscale morphology in small molecule organic solar cells*, *Thin Solid Films*, 511, (2006), pp.367-370
- ¹¹ S.K. Kim, D.H. Chung, H.S. Lee, H.N. Cho, J.W. Park, J.W. Hong, T.W. Kim, *Temperature dependent electrical properties in ITO/TPD/Alq3/Al organic light-emitting diodes*, *Synthetic metals*, 137, (2003), 1-3, pp. 1041-1042
- ¹² H. Mu, H. Shen, D. Klotzkin, *Dependence of film morphology on deposition rate in ITO/TPD/Alq3/Al organic luminescent diodes*, *Sol. Stat. Elec.*, 48, (2004), pp. 2085-2088
- ¹³ Tobias Nyberg, *An alternative method to build organic photodiodes*, *Synthetic Metals*, 140, (2004), pp. 281-286

Conclusion Générale

Les enjeux énergétiques et technologiques de ces dernières décennies sont devenus des points incontournables pour la pérennité des sociétés humaines. Les problèmes énergétiques et technologiques sont liés de part les ressources. Dans le domaine des nanotechnologies et composants électroniques l'enjeu consiste à imaginer et valider quels seront les outils de demain. Issus d'une technologie récente, les composants optoélectroniques organiques sont utilisés pour la réalisation d'écrans de petite taille tels ceux des téléphones mobiles, des appareils numériques et des lecteurs mp3. L'ITO qui est le matériau le plus utilisé au niveau de l'électrode de ces composants optoélectroniques, cependant il présente plusieurs inconvénients dont le plus problématique est l'épuisement de la production d'indium. Pour le remplacer il est possible d'utiliser des nanotubes de carbones. Dans cette optique nous avons réalisé et caractérisé des électrodes capables de remplacer les oxydes transparents comme l'ITO. *Nous avons fabriqué des électrodes à base de SWNT. Ces électrodes présentent une conductivité et une transmission optique permettant d'envisager la réalisation d'OLED par exemple.*

Tout d'abord nous avons réalisé et caractérisé des films de SWNT. Nous avons développé pour la caractérisation de ces électrodes une technique innovante qui nous permet de faire des prédictions sur les performances optoélectroniques des films de SWNT. Malgré de bonnes caractéristiques optoélectroniques le premier type d'électrode n'a pas permis d'atteindre les objectifs espérés. Une des raisons a été le problème récurrent des agrégats au niveau de l'interface électrode métallique/matériau organique.

L'autre approche a été de réaliser un film nano-composites PEDOT:PSS-SWNT. Les nanotubes de carbone simple paroi dans une matrice de PEDOT:PSS ont montré de bonnes caractéristiques en tant qu'électrode anode d'OLED.

Le procédé de réalisation peut se résumer en deux grandes parties:

- Solution 1: solvant aprotique polaire + SWNT
- Solution 2: PEDOT:PSS + solution 1

En mélangeant le PEDOT:PSS avec des solvants aprotiques polaires dans les bonnes conditions, il nous a été possible d'atteindre des conductivités de **350 S/cm**. Cela correspond à une **augmentation de 3 ordres de grandeur** par rapport à la valeur initiale 0,3 S/cm du PEDOT:PSS. Lorsque nous avons ajouté à ce mélange les SWNTs, nous avons pu observer en fonction du PEDOT:PSS utilisé, un changement dans le comportement des caractéristiques électriques des films réalisés. Ce changement ne dépend pas uniquement de la concentration des SWNTs, il dépend également des modifications de la morphologie, sous l'effet de l'ajout de SWNT dans la structure des films considérés. En superposant les dépôts de nos films, nous avons pu accroître leurs conductivités. Dans ces films l'augmentation de concentration de SWNT a aussi eu pour effet une diminution de la valeur du travail de sortie grâce aux propriétés très conductrices des SWNTs, de cette façon nous pouvons avoir un contrôle sur le travail de sortie de nos films. Le meilleur mélange avec les SWNTs et le PEDOT:PSS PH 500 nous a donné un film qui a une résistance carrée de **272 Ω/\square** , une transmission de **83%** et une conductivité de **399 S/cm**.

Nous avons également pu fabriquer des composants, les OLEDs montrent clairement le potentiel de nos films organiques conducteurs. Dans le cas des OLEDs réalisées, en jouant sur les différents paramètres de dépôt et sur les différents types de structure (multi-couche), nous avons pu augmenter significativement la luminance des OLEDs ainsi que les rendements lumineux et quantique externe. Avec les bons ratios de SWNT nous avons pu montrer que le rendement lumineux de l'électrode PEDOT:PSS-SWNT pouvait être meilleur que celui de l'électrode d'ITO. Dans le cas des cellules PV les limitations des performances sont dues tout d'abord à une conductivité encore bien trop faible pour une électrode qui extrait des charges sous une faible différence de potentiel, et à un potentiel de surface trop important à l'interface anode/couche active, ce potentiel de surface important pouvant être provoqué par des agrégats de SWNT.

On peut espérer qu'avec une meilleure dispersion (séparation agrégat) des SWNTs, nous pourrions à nouveau améliorer les performances électriques obtenues avec notre électrode. Une étude encore plus statistique et ciblée sur les composants (PV, OLED), les mécanismes de transport de charges, en fonction du dopage de SWNT viendrait compléter nos connaissances sur ce nouveau genre d'électrode organique. Ces électrodes nano-composites étant constituées de matériaux organiques leur utilisation sur des supports souples

contrairement à l'ITO est plus aisée. C'est pourquoi l'application de ce type d'électrode dans des dispositifs électroniques souples est un enjeu technologique, énergétique et ambitieux pour les prochaines générations de composants électroniques.

Annexe

I. Composants optoélectroniques organiques

Les NTCs sont utilisées dans la réalisation de composants optoelectroniques. On peut les retrouver alors dans les différentes couches de ces composants organiques. Les NTCs étant chimiquement stables, ils sont souvent utilisés comme matériaux composites dans la couche active ou support électrode dans les composants. Dans le paragraphe qui suit, nous présentons quelques types de composants dans lequel il est possible d'exploiter le potentiel des nanotubes de carbone.

I.1.1. Rappels sur l'effet photovoltaïque

Les cellules solaires fonctionnent selon un principe « inverse » à celui des OLEDs : elles sont soumises à un éclairage et produisent un courant à partir de la lumière collectée. Cependant entre l'étape initiale où la lumière pénètre dans une cellule photovoltaïque organique et l'étape finale où des charges sont collectées sur les électrodes, plusieurs processus physiques interviennent. Leur optimisation détermine l'efficacité de la photo-conversion. Un bref rappel de ces processus est fait avant de présenter les principales caractéristiques d'une cellule photovoltaïque organique.

I.1.2. Absorption des photons - créations d'excitons

Les photons de la source lumineuse possèdent une énergie caractéristique déterminée par la fréquence de la lumière. Lorsqu'un électron du matériau absorbe un photon et que l'énergie de celui-ci est suffisamment élevée, cette absorption provoque une transition de l'électron du niveau HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) vers le niveau LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) du matériau. Cette transition entraîne l'apparition d'un trou qui reste lié à l'électron par interaction électrostatique. Le couple électron-trou, électriquement neutre, forme alors un exciton qui est lui-même un état excité. Dans les matériaux inorganiques, la valeur de l'énergie de liaison E_L est très faible (14,7 meV pour le silicium) et l'énergie thermique est suffisante, à température ambiante, pour séparer les deux charges liées. Il n'en est pas de même dans les matériaux organiques puisque les valeurs d' E_L sont de l'ordre de plusieurs centaines de meV à cause de la faible permittivité diélectrique des matériaux organiques. Il en résulte une difficulté à dissocier les excitons. Les charges restent

liées à température ambiante. La présence d'un champ électrique local est requise pour qu'il s'exerce une force capable de surpasser l'attraction coulombienne. Faute de dissociation, l'électron rejoint le niveau HOMO en cédant son énergie de manière radiative (photoluminescence) ou non-radiative (chaleur). La réponse à ce problème est l'utilisation de structure à hétérojonction, dans lesquelles nous introduisons deux types de matériaux, que l'on appellera un donneur et un accepteur. Le prochain paragraphe traite l'utilisation de ce type de structure.

I.1.3. Hétérojonction donneur accepteur

Depuis le début de l'utilisation de matériaux organiques pour faire des OPV avec les structure type Schottky [1] qui utilise un semi-conducteur de type P ou N, les cellules ont évoluées pour devenir maintenant des structures à hétérojonction. Un des problèmes limitant les performances dans les structures Schottky est la trop grande recombinaison des charges dûe à la trop faible épaisseur de la zone photo-active. La raison est que la barrière d'énergie n'est pas suffisamment importante pour dissocier efficacement les excitons. Nous sommes alors passés aux structures bi-couches incluant un matériau de type P (cote anode) et N (cote cathode). Avec les structures hétérojonction, nous avons pour la première fois l'introduction de système donneur accepteur [2], [3]. Cela a permis d'améliorer les performances en termes de rendement [4] par rapport à la cellule Schottky [5]. Ensuite afin de diminuer le libre parcours moyen des excitons et, aussi pour augmenter le nombre de charges injectées aux électrodes, ce sont les structures interpénétrées qui ont été privilégiées et exploitées. Dans les structures interpénétrées, il y a une plus grande interface donneur-accepteur (*Figure 176*).

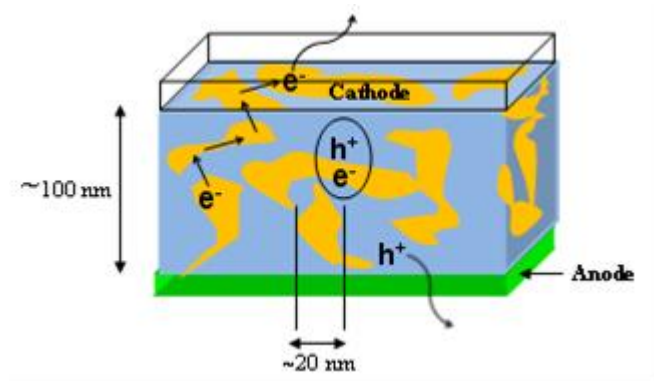


Figure 176: Schéma de la morphologie optimisée d'une cellule à hétérojonction volumique [6]

Que se soit pour les petites molécules de pérylène, comme le phtalocyanines, le fullerène [7], [8] ou les polymères, l'amélioration des performances est très dépendante de la densité de courant délivré par le système. Ce paramètre est intrinsèquement lié à la structure de ces matériaux qui pour mieux drainer le courant doivent être le plus régieoregulier (cristallin) possible. Partant de ce point, les polymères de par leur nature de motif répétitif présentent de bien meilleurs résultats que les cellules faites avec les petites molécules. Récemment dans les cellules photovoltaïques organiques, les meilleurs résultats sont obtenus par l'association des fullerènes et des polymères donneurs d'électrons dans des réseaux interpénétrés. On peut citer par exemple l'utilisation du poly-(3-hexylthiophène) (P3HT) comme donneurs d'électrons et d'un dérivé soluble du Buckminster fullerène (1-[3-(méthoxycarbonyl) propyl]-1-phényl-[6,6]C61, PCBM) comme accepteur d'électrons. L'association de cette ensemble a permis d'atteindre des rendements de 5%, cependant ces performances sont très largement dépendantes des conditions du mélanges et du dépôt [9], [10].

I.1.4. Dissociation des excitons

A cause de la faible durée de vie des excitons, et de la faible mobilité des charges dans les matériaux organiques, une petite partie des paires électron-trou générées par les photons se dissocient pour contribuer effectivement au photocourant. Les conditions de dissociation peuvent être exprimées à partir du diagramme énergétique des matériaux mis en œuvre dans les cellules photovoltaïques. Peumans [11] indiquent que la condition à remplir est la suivante :

$$E_{ex} > I_{pd} - \chi_{EA} \quad (22)$$

Où E_{ex} est l'énergie d'excitation. Cette énergie est inférieure à la différence entre l'énergie de la bande LUMO et celle de la bande HOMO qui équivaut à l'énergie de liaison E_L :

$$E_{ex} = E_{LUMO} - E_{HOMO} - E_L \quad (23)$$

I_{pd} est l'énergie d'ionisation du donneur et χ_{EA} est l'affinité électronique de l'accepteur. « $I_{pd} - \chi_{EA}$ » est la différence entre les niveaux énergétiques de chaque charge juste après la dissociation (*Figure 177*).

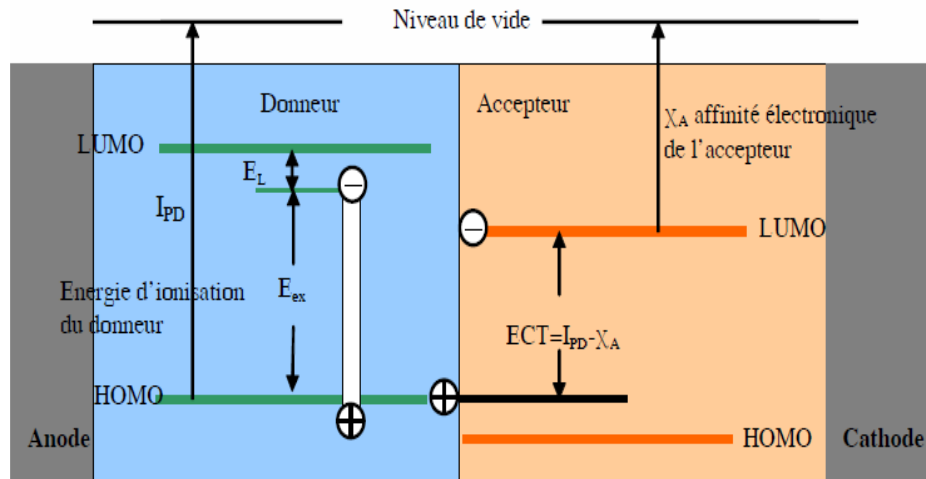


Figure 177: Dissociation des électrons dans une structure à hétérojonction

I.1.5. Collecte des charges aux électrodes respectives

Les porteurs de charges ainsi créés rejoignent les électrodes pour produire le courant. L'optimisation de la collecte des charges est réalisée quand:

- $(E_F)_{\text{cathode}} < (E_{LUMO})_{\text{Accepteur}}$
- $(E_F)_{\text{anode}} > (E_{HOMO})_{\text{Donneur}}$.

Plusieurs processus rentrent en compétition avec la formation des porteurs de charges et contribuent ainsi à la diminution du photocourant. Parmi ces processus, on peut citer la fluorescence, le transfert de charge photo-induit, le piégeage des porteurs et les recombinaisons.

I.1.6. Cellules photovoltaïques organiques

De nombreux avantages sont envisagés quant à la fabrication de cellules photovoltaïques à base de matériaux organiques. L'utilisation de matériaux organiques offre une facilité de fabrication et de manipulation, la possibilité de réaliser ces cellules sur des substrats flexibles, un poids faible des composants et un bas coût de production. Il a été mis en lumière qu'il est tout à fait possible de réaliser des cellules solaires organiques sur de grandes surfaces de substrat flexible sans perte de rendement [12]. Le procédé photovoltaïque actuellement admis est l'absorption d'un photon par la couche organique active qui génère un

exciton, qui est lui-même un état excité. Cette quasi-particule diffuse à travers le matériau aussi longtemps que le processus de recombinaison (de la paire électron-trou qui constitue l'exciton) ne se produit pas. Dans le cas où la longueur de diffusion de l'exciton est suffisamment grande pour rencontrer un champ interne dû aux différences des niveaux d'énergie des matériaux (à l'interface donneur-accepteur (Figure 177), la séparation des charges peut avoir lieu. Trou et électron sont ensuite collectés aux électrodes convenables (respectivement à l'anode et à la cathode) suivant le champ interne de la cellule.

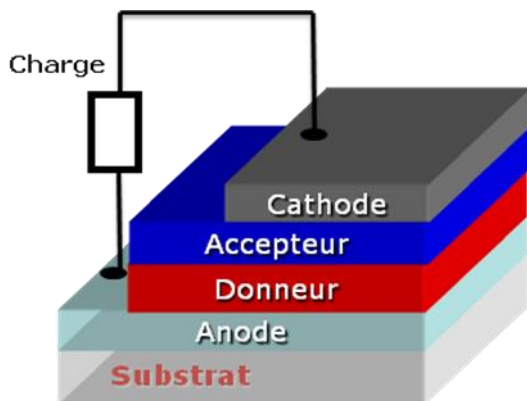


Figure 178: Cellule photovoltaïque à hétérojonction

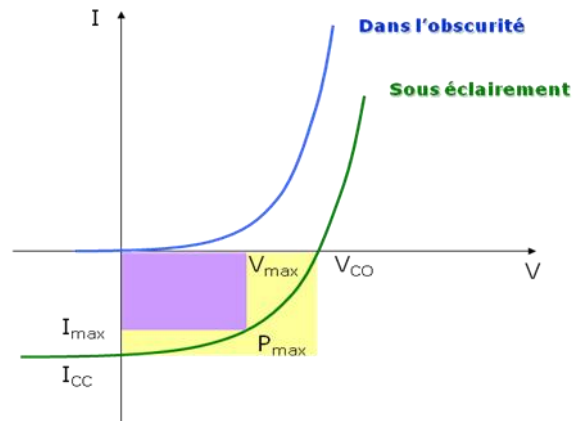


Figure 179: Paramètres photovoltaïques

Des courbes caractéristiques $I(V)$ d'une cellule sous illumination (Figure 179), on peut déduire les principaux paramètres de la cellule photovoltaïque : I_{cc} est le courant de court-circuit, V_{oc} est défini comme étant la tension mesurée lorsqu'aucun courant ne circule dans le dispositif photovoltaïque, I_{max} et V_{max} correspondent au courant et à la tension au maximum de la puissance P_{max} débitée par unité de surface. De ces paramètres de base, on peut déduire le facteur de forme FF qui dépend de la résistance externe placée aux bornes de la cellule, et enfin le rendement de puissance du système η_{ext} .

$$FF = \frac{V_{max} \times I_{max}}{V_{co} \times I_{cc}} \quad (24)$$

$$\eta_{ext} = \frac{FF \times V_{co} \times I_{cc}}{\Phi_{et}} \quad (25)$$

1.1.7. Le rendement d'une cellule photovoltaïque

De manière générale le rendement d'une cellule photovoltaïque serait d'environ 85% si chaque photon pouvait transférer toute son énergie à un électron. Cependant, ce n'est pas le

cas car le transfert d'énergie peut se faire uniquement selon la bande d'énergie propre à chaque semi-conducteur. Ainsi, les photons avec une énergie inférieure à cette valeur type ne pourront participer à l'effet photovoltaïque. De plus, les photons avec plus d'énergie ne peuvent transmettre que l'énergie propre au semi-conducteur et tout excès est dès lors perdu sous forme de chaleur. Dans les cellules actuelles, ces 2 effets limitent le rendement théorique des cellules à 30% [13].

Dans le cas qui nous concerne, celui des cellules photovoltaïque organiques, plusieurs approches sont donc envisagées pour améliorer les performances des cellules. Le rendement quantique, noté EQE pour « external quantum efficiency », est défini par :

$$EQE = \frac{\text{Nombre d'électrons générés par la structure}}{\text{Nombre de photons incidents sur la structure}} \quad (26)$$

Il représente le produit de tous les rendements mis en jeu lors de la conversion photovoltaïque. Ce rendement est aussi nommé IPCE, pour « Incident Photon to Current Efficiency ».

$$E_e(\lambda) = \frac{\Phi_e(\lambda)}{S} \quad (27)$$

$$EQE = 1,24 \frac{J_{cc}(\lambda)}{\lambda E_e} \quad (28)$$

L'intensité de la lumière monochromatique incidente E_e , est exprimée comme le nombre de photons de longueur d'onde λ par unité de temps et de surface. L'unité d' $E_e(\lambda)$ est en W/cm^2 . J_{cc} correspond à la densité de courant en A/cm^2

Le rendement d'une cellule est donc le rapport entre l'énergie électrique produite par la cellule et l'énergie lumineuse reçue à la surface de la cellule. Ce rendement est une caractéristique importante car il va conditionner l'efficacité des modules solaire à terme. Pourtant d'autres paramètres restent tout aussi importants, à commencer par la durée de vie du composant qui est liée à la dégradation du système. C'est pour cela qu'à la base de ces composants optoélectroniques organiques, le choix des matériaux photo actif est un paramètre

crucial. Bien entendu le choix des électrodes pour la bonne collecte des charges est important aussi.

Les matériaux composant la couche active sont donc importants pour permettre une bonne conversion de l'énergie solaire en énergie électrique. Une fois convertie cette énergie doit être transportée avec le moins de perte possible pour être collectée au niveau des électrodes. L'ITO était jusqu'à présent très largement utilisé dans les systèmes d'affichage ultra minces, comme les écrans LCD. Pour palier au manque d'avenir de production d'indium nécessaire à l'élaboration de l'ITO, dans le domaine de l'électronique plastique, on envisage sérieusement l'emploi de nanotubes de carbone en tant qu'électrode [61].

I.1.8. Diodes électroluminescentes organiques

Il est appelé diode électroluminescente (LED) un composant qui émet de la lumière sous la stimulation d'un champ électrique. Les OLEDs (Organic Light Emitting Diodes) sont constituées par un empilement de couches organiques, déposées sur un substrat de verre recouvert d'une couche transparente conductrice d'oxyde (TCO) comme anode, généralement l'ITO (*Figure 180*). On peut séparer en plusieurs étapes le processus qui amène à la production de lumière à partir du stimuli électrique;

- Injections des charges
- Transport des charges
- Recombinaison
- Emission de lumière

A l'intérieur de la structure classique d'une OLED (*Figure 180*), le transport des charges se fait en fonction des niveaux des bandes d'énergies de chaque matériau considéré. Les couches tampon organiques déposées sur l'anode servent à augmenter l'efficacité de l'injection et du transport des charges (positive et négative). La recombinaison des charges injectées aux électrodes a lieu au sein de ces matériaux conjugués. Généralement, la cathode est un métal qui a un faible travail de sortie. Cette cathode peut être en calcium, recouvert d'aluminium pour supprimer ou limiter la réactivité de l'air/ oxygène [14]. Entre les deux électrodes, on a donc en principe plusieurs couches organiques composées d'une couche d'injection des électrons EIL (Electron Injection Layer), une couche de transport d'électrons

ETL (Electron Transport Layer), une couche d'émissions EL (Emitting Layer), une couche de transport de trous HTL (Hole Transport Layer), enfin une couche HIL (Hole Injection Layer) servant à l'injection des trous.

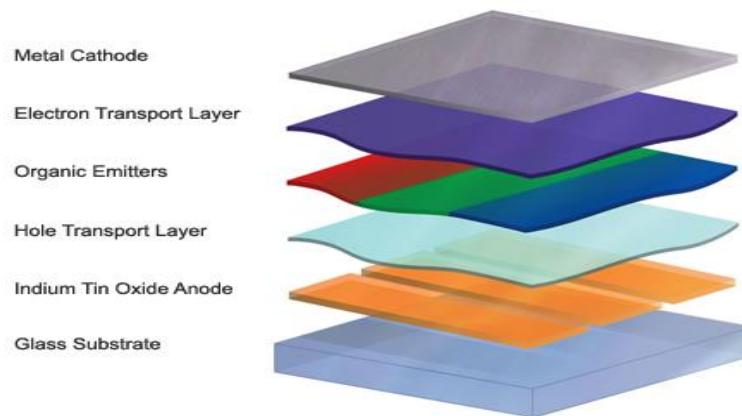


Figure 180: Structure OLED couche à hétérojonction (American Dye Source)

Il existe plusieurs types de structures d'OLED, parmi lesquels on trouve des structures monocouche et multicouche. Dans ces différentes structures, en termes de technologie, on compte les SMOLED (Small Molecules) qui utilise des petites molécules, les PLED (Polymer OLED), les TOLED (Transparent OLED), les SOLED (Stacked OLED) [15].

Dans le cas des petites molécules, parmi les matériaux les plus étudiés, on compte le TPD qui est une diamine et dont le nom appellation complet est N'diphenyl-N,N'-(3-mehtylphenyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine : on utilise souvent le TPD comme matériau transporteur de trou. On utilise aussi le N,N'-diphenyl-N,N'-bis(1-naphthyl)(1,1'-biphenyl)-4,4'diamine ou NPB et le tris-(8-hydroxyquinoline) aluminium (Alq3) utilisé comme matériau émissif. Toutes ces molécules sont déposés par évaporation, tandis que l'on utilise le dépôt à la tournette lorsqu'il s'agit de polymères tel que le Poly(N-vinylcarbazole) PVK. C'est en 1987 que la première OLED a été réalisée [16], grâce notamment à l'utilisation de couche mince [17], qui permettait d'abaisser significativement la tension de fonctionnement de 100 à 10 Volt. Puis c'est en 1990 que J. H. Burroughes *et al.* montrent la possibilité de réaliser des OLED avec des polymères en utilisant le Poly (p-phenylene vinylene) PPV [18]. En élaborant par voie de synthèse des matériaux capable d'émettre dans différentes bandes du spectre du visible, il est possible de modifier la lumière émise des OLED. Ainsi on pourra faire du rouge avec des dérivés de carbazole comme le 3-2-(3,3-dicyanomethylene-5,5-dimethyl-1-cyclohexylidene) vinyl-N-naphthyl-carbazole (NCz-2CN) ou le 3,6-bis(2-(3,3-

dicyanomethylene-5,5-dimethyl-1-cyclohexylidene)vinyl-*N*-phenyl-carbazole (PCz-4CN) [19]. Les couleurs peuvent être obtenues par dopage de la couche émettrice. Par exemple, le dopage de l'Alq₃ avec du 2,5,8,11-tetra-*tert*-butylperylene (TBPe) permet d'obtenir du bleu, tandis que le dopage du même matériau avec du 5,6,11,12-tetraphénylnaphthacene (rubrene) permet d'obtenir une émission jaune [20].

La plupart des matériaux organiques utilisés dans les OLED sont de bons conducteurs de trous. Il est important de noter que, dans les matériaux organiques, la mobilité des trous est beaucoup plus grande que celle des électrons. Par conséquent, il est souvent nécessaire de ralentir ces dernières afin de permettre une bonne recombinaison des charges (electron-trou) à l'interface. Pour cette raison dans les structures classiques, on insère systématiquement une couche HTL tandis que l'emploi d'une ETL n'est pas immédiate. Le niveau de la bande HOMO du matériau HTL doit être assez proche du niveau de Fermi de l'ITO (l'anode) si on se limite à regarder le fonctionnement en structure bicouche d'une OLED classique comme celle de la *Figure 181* (ITO/TPD/Alq₃/Al). La *Figure 181* représente le principe général du mécanisme de déplacement des charges par rapport au niveau des bandes d'énergie de chaque matériau.

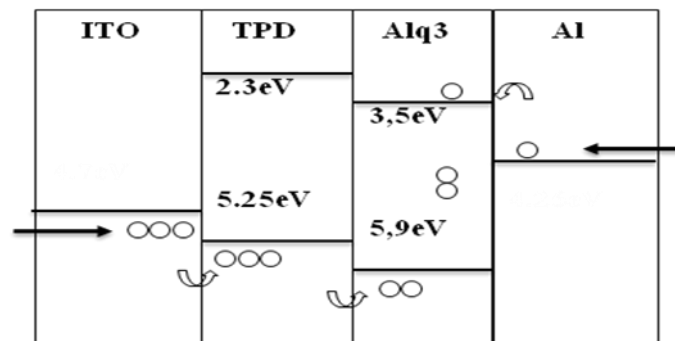


Figure 181: Schéma et mécanisme d'injection des charges dans les structures de bande énergétique de l'OLED ITO/TPD/Alq₃/Al

Plus récemment une nouvelle voie prometteuse celle de la phosphorescence est très plébiscitée. Le principe consiste à doper les matériaux organo-metalliques avec des complexes de métaux de transition telle que l'iridium [21]. Cela ouvre la possibilité d'avoir un rendement interne de conversion de 100% [22] contre 25% avec les matériaux phosphorescents. Ce taux de conversion est permis grâce à un transfert (état triplet-singulier) d'énergie par résonance de type Förster, ce processus était déjà prédit en 1959 [23]. Le transfert d'énergie se fait du matériau phosphorescent vers le matériau fluorescent.

Les OLEDs sont actuellement performantes au niveau de leurs capacités électriques et optiques. L'émission de la lumière dans les OLEDs est étendue grâce à la dimension des matériaux utilisés, tandis qu'elle est ponctuelle dans les LEDs. A terme l'intégration des technologies OLED doit conduire à un abaissement des coûts de fabrication, notamment dûs au fait de l'utilisation de couches minces et de la flexibilité des dispositifs. Néanmoins de grand effort reste à produire pour augmenter la durée de vie et la stabilité des OLEDs. En effet, les OLEDs sont fragilisées par l'introduction de molécules d'air et d'eau qui vont accélérer la dégradation des matériaux organiques. Il est toutefois possible de diminuer cet effet pour augmenter la durée de vie des OLEDs en réalisant un dépôt assisté par faisceau d'ion pour obtenir la cathode [24]. Cette technique a été bien étudiée et développée au laboratoire Xlim.

I.1.9. Principe de la spectroscopie Raman

De manière simple, la diffusion de la lumière est un phénomène général qui dépend de la taille des particules diffusantes et de la longueur d'onde de la radiation incidente. Pour une radiation incidente monochromatique, si il y a un changement de longueur d'onde de la lumière diffusée alors cela s'appelle l'effet Raman, découvert par Sir Chandrashekhara Venkata Raman [25], [26] en 1928 et lui valu le prix Nobel.

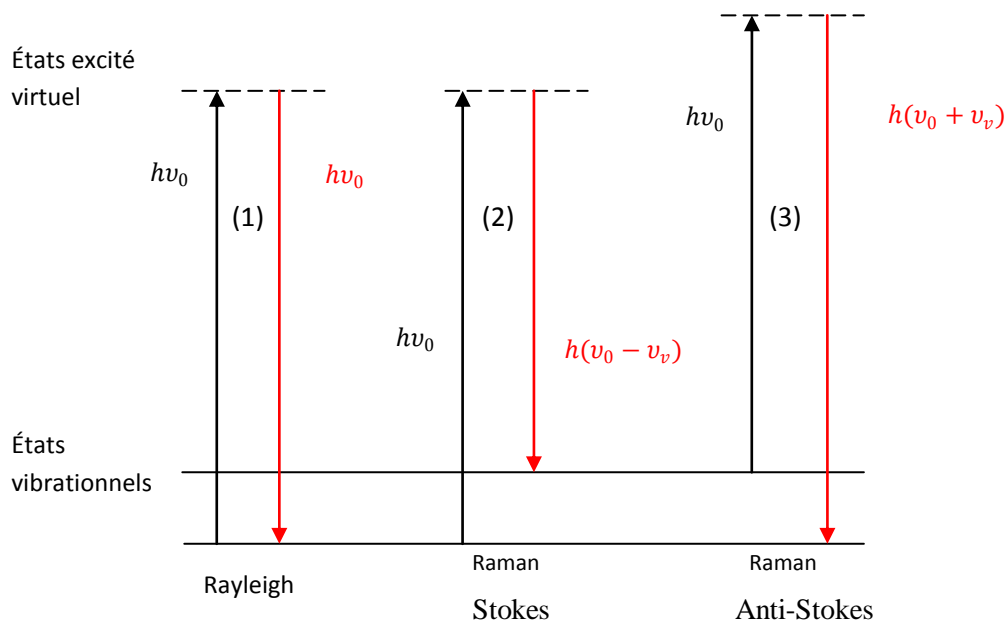


Figure 182: Principe de la spectroscopie Raman

L'effet Raman est le résultat de l'interaction entre un photon et une molécule. Lors de cette interaction 3 types de diffusions peuvent être observés.

- (1) la diffusion Rayleigh : les photons conservent leur énergie initiale $h\nu_0$
- (2) la diffusion Raman Stokes : les photons cèdent de l'énergie aux molécules en les portant à un niveau vibrationnel plus élevé; ils ont alors une énergie $h(\nu_0 - \nu_v)$
- (3) la diffusion Raman Anti-Stokes : les photons prélèvent de l'énergie en portant les molécules à un niveau vibrationnel moins élevé; leur énergie est donc $h(\nu_0 + \nu_v)$

I.1.10. Diagramme de Kataura

Découvert en 1991 par Iijima, les nanotubes de carbone ont fait l'objet de nombreuses études en spectroscopie Raman. La méthode est basée sur l'excitation de niveaux d'énergies via plusieurs longueurs d'ondes, pour mettre en évidence le caractère semi-conducteur ou métallique des SWNTs.

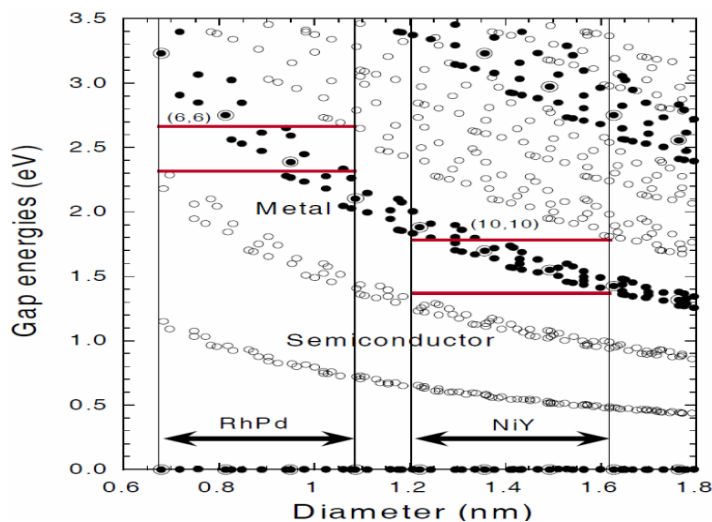


Figure 183: Diagramme de Kataura [27]

En effet, si l'on se réfère au « diagramme de Kataura [27] », il est possible de représenter sur une même figure l'énergie de toutes les transitions entre singularités de Van Hove en fonction du diamètre des SWNTs pour tous les types de nanotubes. Sur la *Figure 183* les zones en points blanc correspondent aux transitions des nanotubes semi-conducteurs $E_{11}^{SC}, E_{22}^{SC}, E_{33}^{SC}, E_{44}^{SC}, E_{55}^{SC}$. Les zones en points noir correspondent aux transitions des nanotubes métalliques E_{11}^M, E_{22}^M .

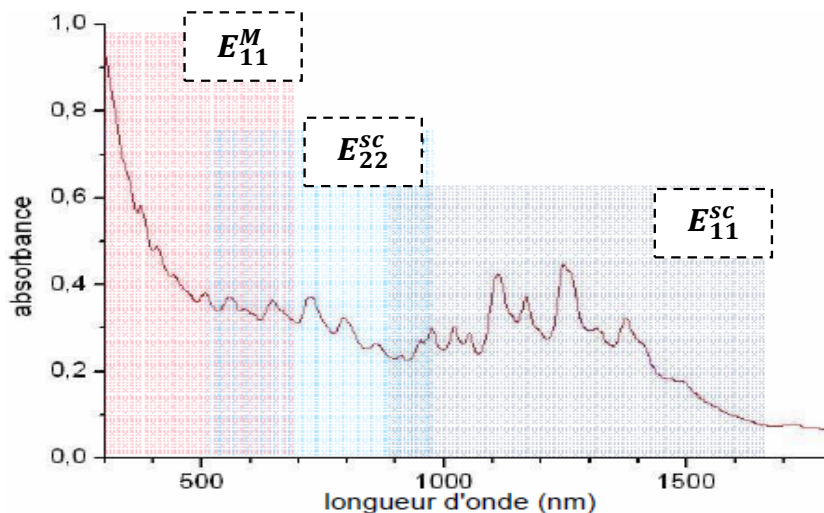


Figure 184: Spectre d'absorption optique des SWNTs [28]

Il existe différents diagrammes de Kataura dans la littérature, cela dépend alors de la valeur de l'énergie de recouvrement choisie dans le calcul par le modèle de liaisons fortes de la structure électronique des nanotubes. Les diagrammes de Kataura calculés par un modèle de liaisons fortes ne sont valables que dans le cas de nanotubes de diamètre classique, environ 1,4 nm [29], ce qui correspond à l'énergie d'interaction entre deux atomes de carbone adjacents $\gamma_0 = 2,75\text{eV}$.

Plus précisément l'excitation laser entre sélectivement en résonance avec les transitions optiques permises (sans les provoquer). Sur la

Figure 184 par exemple, on montre le spectre d'absorption de SWNT issus d'une synthèse par HIPco. Ce spectre fait apparaître les bandes d'absorption des nanotubes semi-conducteurs E_{11}^{SC} et E_{22}^{SC} de même que la bande E_{11}^M des nanotubes métalliques. Pour la spectroscopie Raman, nous utiliserons les excitations laser de 514 ou 647,1 nm pour faire entrer en vibration le mode radial des nanotubes (RBM). Ce mode de vibration radial est caractéristique des SWNTs métalliques comme nous allons le voir dans le paragraphe qui suit. Toutefois comme nous pouvons le constater avec la

Figure 184 les transitions E_{11}^M et E_{22}^{SC} seront les seules permises.

I.1.11. Caractéristiques fondamentales, bandes G, D et RBM

Sur la *Figure 185* nous présentons les caractéristiques principales du spectre Raman associé au SWNT. D'une part, rappelons que c'est le recouvrement des orbitales π dans une hybridation sp^2 (combinaison d'une orbitale $2s$ avec trois orbitales $2p$ du carbone) qui provoque deux bandes Raman :

La bande G, correspond à la plus haute fréquence de vibration obtenue par la vibration des liaisons C=C. Sa fréquence oscille autour de $1500-1600\text{ cm}^{-1}$.

La bande D liée au désordre, se trouve dans la région de $1300-1400\text{ cm}^{-1}$ du spectre.

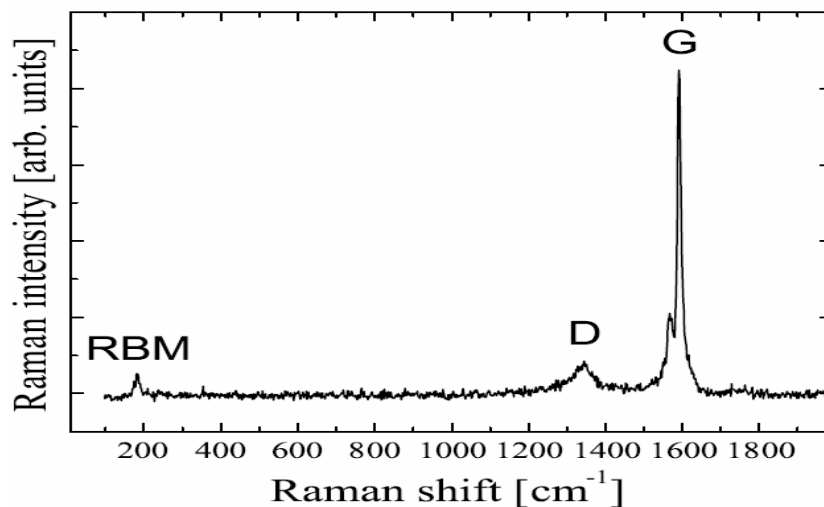


Figure 185: Spectre Raman des bandes caractéristiques SWNT [30]

D'autre part l'énergie des transitions optiques permises est inversement proportionnelle aux diamètres des nanotubes et les bandes d'absorption sont en fait l'enveloppe des bandes individuelles pondérées par leur poids dans les distributions de diamètres. Le mode radial de vibration RBM (Radial Breathing Modes) en basses fréquences est un mode spécifique des SWNTs métalliques. Il permet en principe de déterminer les distributions de diamètres puisque cette fréquence est inversement proportionnelle aux diamètres des tubes, à condition de tenir compte du milieu dans lequel se fait l'expérience.

I.1.12. Détermination du diamètre moyen des SWNT

La fréquence de vibration ω_r (en cm^{-1}) du mode RBM est liée à l'énergie E_{ii} de la résonance de transition optique d'un tube donné. Plusieurs études précédentes ont indiqué également que le mode RBM qui se trouve dans la région des basses fréquences autour de 164

cm^{-1} , dépendait fortement du diamètre moyen des nanotubes. Ainsi ce mode peut être caractérisé en fonction du diamètre d_t des SWNTs [31] par la relation suivante:

$$\omega_{RBM} = \frac{A}{d_t} + B \quad (29)$$

Dans cette expression les constantes A et B semblent être influencées par la technique de synthèse utilisée ainsi que par les forces de Van der Waals présentes dans le système. Par conséquent les valeurs de A et B diffèrent selon le contexte du milieu où se trouvent les nanotubes. Bachilo propose dans son article [32] les approximations suivantes $A=223,5\text{cm}^{-1}$ et $B= 12,5 \text{ cm}^{-1}$ en bon accord avec la théorie [33], [34].

$$\omega_r = \frac{223,5}{d} + 12,5 \quad (30)$$

Les diamètres de SWNT peuvent alors être calculés grâce à la bande RBM.

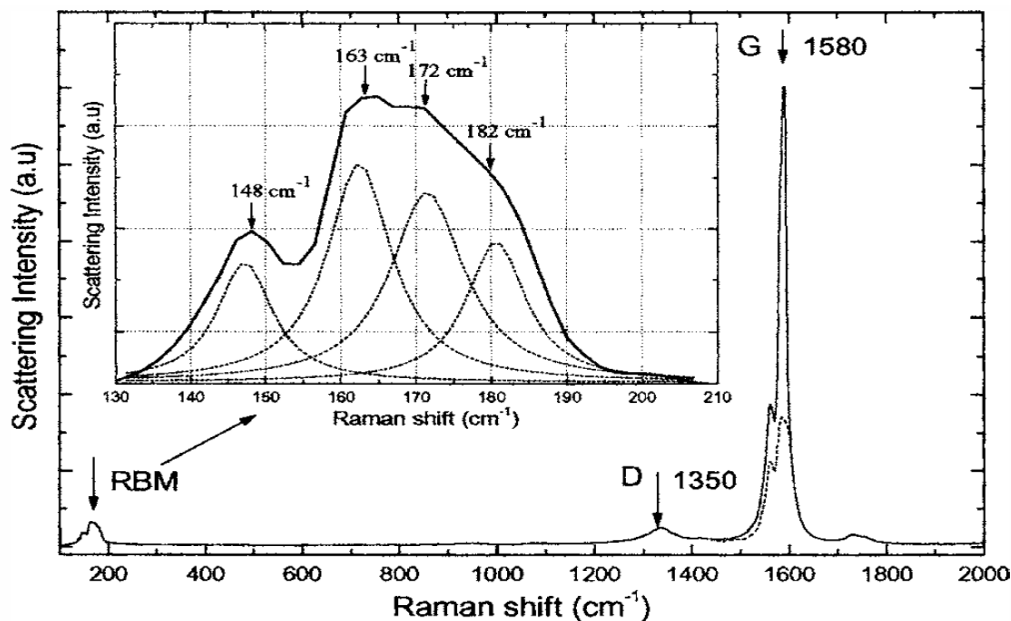


Figure 186: Détermination du diamètre moyen des SWNTs [35]

L'approximation Lorentzienne semble ici adaptée et la déconvolution de la bande RBM (Figure 186 issue des travaux de Kymakis) montre que quatre pics caractéristiques principaux apparaissent dans les spectres de nanotube à 148, 163, 172, et 182 cm^{-1} . En utilisant l'équation (11) les diamètres moyens majoritairement présents de SWNT calculés sont 1.23 et 1.5 nm dans le cas des travaux de Kymakis [35].

I.1.13. Tube à rayons X

Le nom de « rayons X » provient du mystère qui a entouré la nature du phénomène au lendemain de sa découverte (1895) par Würzburg (Allemagne), ce qui lui a valu de recevoir le premier prix Nobel de physique en 1901.

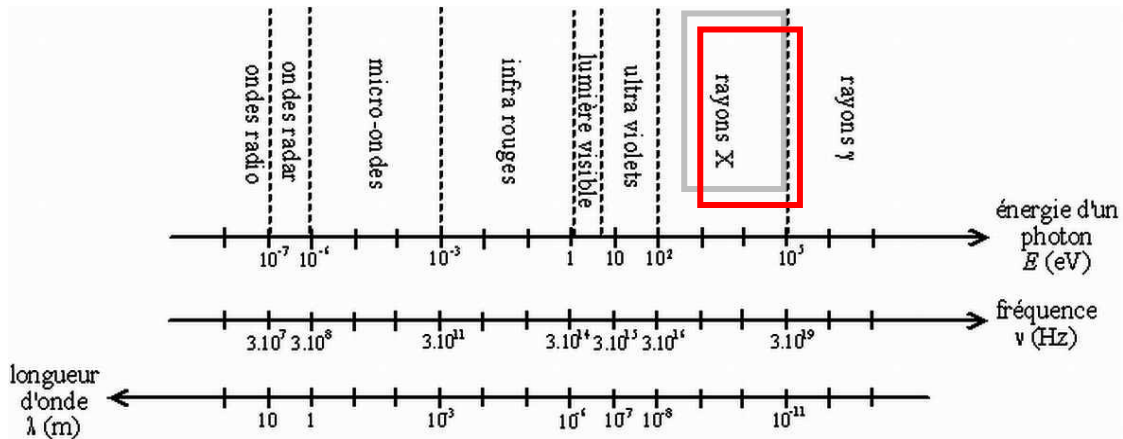


Figure 187: Spectre onde électromagnétique

Il existe deux types de rayonnement X : le rayonnement de type mou de plus faible énergie qui se situe de 100 eV à 10 keV tandis que le rayonnement de type dur se retrouve de 10 keV à 1 MeV. Les rayonnements X couvrent donc la gamme énergétique de 0,1 keV à 100 keV *Figure 187*. A partir des relations classiques, on peut en déduire le domaine de longueur d'ondes couvert par les rayons X.

$$E(eV) = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (31)$$

$$E(keV) = \frac{12,38}{\lambda(\text{\AA})} \quad (32)$$

Le domaine de longueur d'onde couvert par les rayons X va de 0,1 Å à 912 Å.

Le principe de la production de rayons X consiste à bombarder par électrons une cible métallique *Figure 188*. Le principe de fonctionnement de l'X.R.D. est proche de celui du MEB, en ce qui concerne la génération du faisceau d'électron. Les électrons sont produits par l'échauffement d'un filament de tungstène. Ils sont accélérés par un champ électrique créé entre le filament et une anode *Figure 188*. Les électrons n'y pénètrent qu'à une profondeur de

l'ordre du micron: sur cette distance leur vitesse est réduite de quelques $100\,000\text{ km.s}^{-1}$ à celle des électrons libres dans un métal ($1\,000\text{ km.s}^{-1}$). Ils sont donc soumis à une très forte décélération et émettent ce que nous appelons le *rayonnement de freinage*, les rayons X.

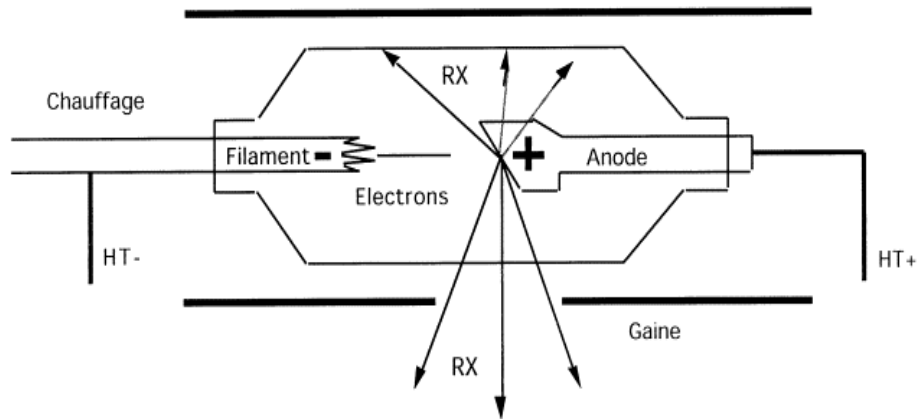


Figure 188: Schéma de principe du tube à rayons X [36]

I.1.14. Diffraction des rayons X

Nous l'avons abordé dans le chapitre de la spectroscopie Raman, la diffusion de la lumière est un phénomène élastique au cours duquel la radiation incidente ne change pas de longueur d'onde mais seulement de direction, ce phénomène est appelé diffusion Rayleigh

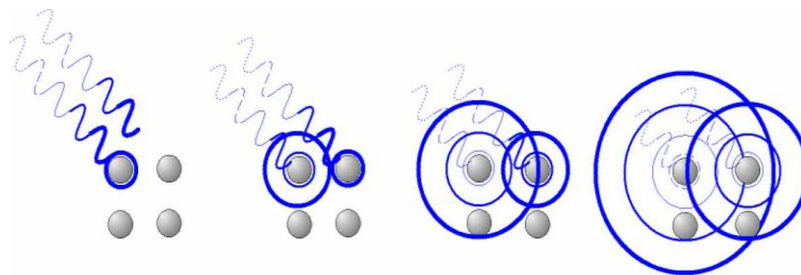


Figure 189: Diffusion Rayleigh et diffraction [37]

Du fait que tous les atomes diffusent un rayonnement de même longueur d'onde, nous nous trouvons en présence d'un nombre pratiquement infini de sources cohérentes. Les interférences qui sont par conséquent prévisibles, peuvent conduire dans certaine direction, par addition, à un rayonnement suffisamment intense pour être observé. C'est le phénomène de diffraction. Les conditions d'apparition ou d'extinction (ou non) peuvent être prédites en suivant la loi de Bragg :

$$2.d.\sin\theta = n.\lambda \quad (33)$$

Les interférences constructives des rayons X apparaissent sous forme de tâches sur un support photographique.

- d distance inter-réticulaire, c'est-à-dire distance entre deux plans cristallographiques
 θ angle de Bragg = demi-angle de déviation
 n ordre de diffraction (nombre entier)
 λ longueur d'onde des rayons X

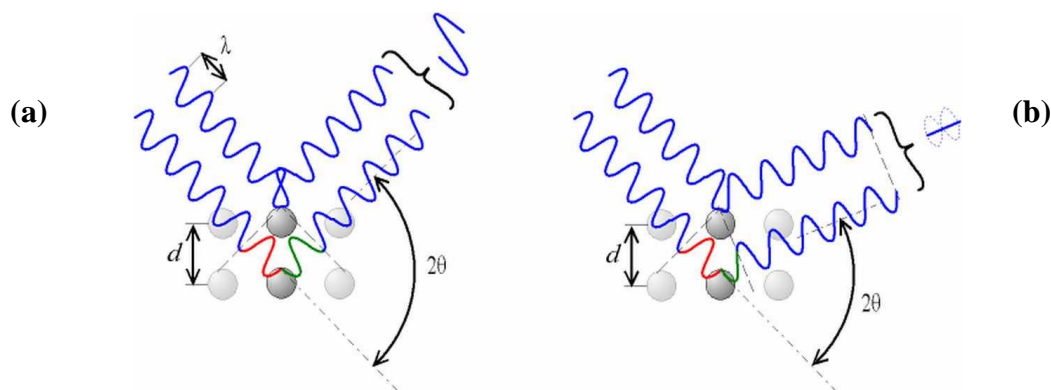


Figure 190: Selon la déviation 2θ , le déphasage cause des interférences constructives (a) ou destructives (b) [38]

I.1.15. Principe de la diffraction des rayons X

La diffractométrie de rayons X (XRD pour X-ray diffraction) est une technique d'analyse basée sur la diffraction des rayons X ($5 \text{ pm} < \lambda < 10 \text{ nm}$) sur la matière. nous détaillons le principe dans l'annexe du manuscrit. L'intérêt de cette méthode est qu'elle permet de distinguer les différentes formes de cristallisation d'un même composé. Cependant, elle ne peut généralement pas permettre d'identifier des composés amorphes. Le SWNT étant un mono-feuillet de graphite replié sur lui-même, nous utilisons ici l'appareil XRD Bragg Brentano afin de déterminer le taux et l'influence du dopage en SWNT dans le film nanocomposite. Le but de cette étude est d'obtenir des informations concernant la dimension réelle des agrégats et les distances inter-tubes des SWNTs [39]. Ci-dessous, nous présentons un tableau récapitulatif des paramètres utilisés lors des mesures.

Tableau 20: Paramètres de mesure de l’XRD

*SCAN_AXIS	$2\theta/\theta$
*MEAS_MODE	CONTINUOUS
*TARGET	29
*XRAY_CHAR	K-ALPHA1
*WAVE_LENGTH1	1.54056
*WAVE_LENGTH2	1.5444
*SCAN_MODE	2theta/theta
*SPEED_DIM	sec./step

I.1.16. Réponses XRD des films PEDOT:PSS-SWNT

Si, nous considérons le SWNT comme un enroulement de feuille de graphite, alors il devient plus facile d’imaginer d’où peut provenir une partie des nombreuses propriétés des SWNTs. Par exemple, la double liaison du carbone d’hybridation sp^2 qui donne l’orientation privilégiée planaire. Le premier pic de diffraction observable dans le diagramme de diffraction des échantillons de graphite est la raie (002) qui correspond à la périodicité perpendiculairement aux plans de graphène. L’orientation $\theta \approx 27^\circ$ du plan réticulaire (002) se retrouve dans toutes les formes de graphite. Le diamètre d_t des nanotubes « chaise » (armchair) peut s’exprimer à partir des vecteurs d’hélicité (n,n) , l’angle d’enroulement $\theta = 30^\circ$ et à un paramètre de la maille. La grandeur a_{C-C} représente alors la longueur de la liaison C-C qui vaut $1,42\text{Å}$ [40].

$$d_{t(n,m)} = a \frac{\sqrt{n^2 + m^2 + nm}}{\pi} \quad d_{t(n,n)} = a_{C-C} \frac{\sqrt{3n^2}}{\pi} \quad (34)$$

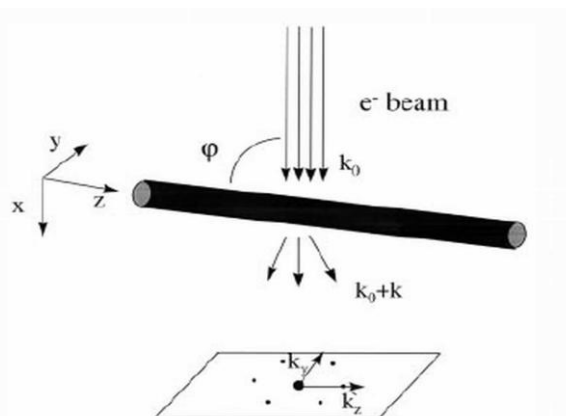


Figure 191: Schéma de principe de la diffraction électronique sur un SWNT [41]

Les SWNTs sont disposés en nano-cristallites, appelés fagots, présentant un arrangement bidimensionnel hexagonal. Si le fagot est bien cristallisé, les nanotubes présentent un ordre périodique, l'alignement des nanotubes formant alors des plans réticulaires. Ces plans peuvent diffracter le faisceau électronique incident s'ils lui sont tangentiels *Figure 191*. L'espacement entre les plans réticulaires des fagots est variable, il dépend notamment du diamètre d_t des nanotubes et de la famille de plans réticulaires que l'on considère. Cependant, les plans réticulaires des fagots de SWNT sont plus espacés que les plans d'un cristal classique.

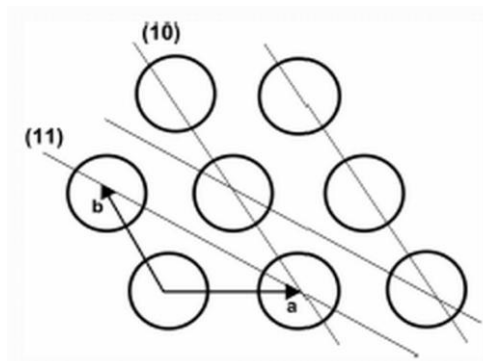


Figure 192: Plans réticulaires (10) et (11) dans un fagot de SWNT [42]

Typiquement, la distance réticulaire pour les plans réticulaires du réseau hexagonal 2-D (10, 10) d'un fagot de nanotubes, de diamètre 1,4 nm, est égale à 15 Å. Cette distance se calcule simplement avec les paramètres de la maille.

Si nous tenons compte de ces conditions alors les faisceaux sont diffractés avec un angle de $8,3 \cdot 10^{-4}$ radians [42]. Ces faisceaux diffractés vont être transmis par le microscope, et former une figure d'interférences sur le plan d'observation. Lorsque le faisceau arrive perpendiculairement à l'axe du fagot, l'image d'interférences formée présente des franges, dont l'espacement correspond à la distance réticulaire des plans du réseau correspondant. Avec la distance inter-plan (dip_t), nous pouvons déterminer le diamètre d_t moyen des nanotubes dans le fagot. La longueur de la distance dip_t était identique à la distance entre les feuillets du graphite dans le réseau direct, soit 3,4 Å. Le paramètre de mail « d » est lié à cette distance, nous pouvons utiliser la relation $d = d_t + dip_t$ [41]. Cette technique (XRD) peut donc être utilisée pour déterminer la distance inter tube des SWNTs dans le milieu ainsi que le diamètre moyen des nanotubes présents dans les fagots du film. Pour un nanotube de type chaise comme celui de la *Figure 192*, la théorie prévoit des pics pour $\theta = 3^\circ, 9^\circ$ et 12° [43].

Il est également possible de faire des prédictions analytiquement sur les distances réticulaires du réseau réciproque en utilisant des fonctions de Bessel cylindrique [43] d'ordre 0, $J = (\pi d_z R)$. A partir de ces fonctions, il est possible de déterminer l'intensité de la distribution des électrons du faisceau diffracté. Cette fonction sera alors dépendante de l'angle d'hélicité des SWNTs présent dans l'échantillon. Nous n'utilisons pas cette fonction dans nos travaux.

I.1.17. Spectrométrie de photoélectrons

La spectrométrie de photoélectrons X appelée XPS ou ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) a été développée à partir des années cinquante par l'équipe du professeur K. Siegbahn [44]. Ces travaux furent récompensés par le prix Nobel de physique en 1981. L'intérêt de la technique résulte de la variation des énergies de liaison des atomes photo-ionisés en fonction de leurs environnements chimiques [45], [46].

L'énergie relativement élevée du rayonnement incident $h\nu$ provoque l'émission d'un électron appartenant à une couche intérieure de l'atome. L'électron ainsi éjecté prend la totalité de l'énergie du photon incident. Il se libère de l'atome, puis de la matière et se déplace grâce à une énergie cinétique. En XPS, les photons incidents possèdent généralement une énergie de 1 à 2 keV. Les sources X fréquemment utilisées sont le magnésium et l'aluminium, qui émettent respectivement à 1253,6eV et 1486,6 eV.

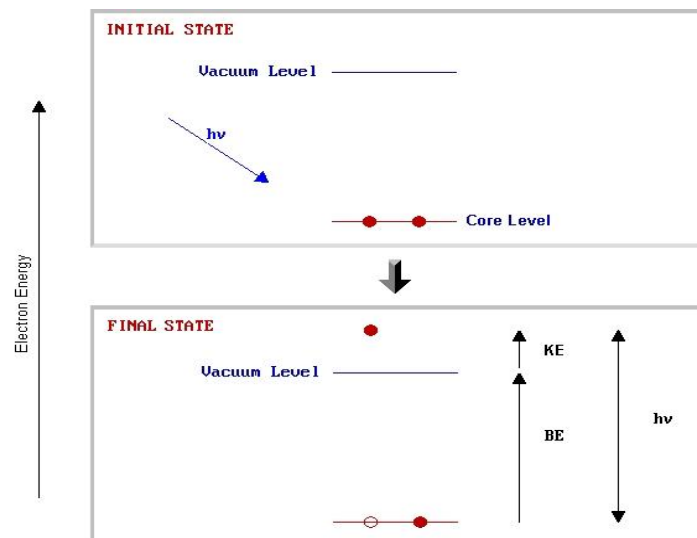


Figure 193: Principe de la photo-excitation d'un électron est l'énergie incidente du faisceau de rayon X, KE pour « Kinetic energy » est l'énergie cinétique, BE pour « Binding energy » est l'énergie de liaison [47]

Après ce type d'émission, il va rester des atomes ayant une vacance sur l'orbitale d'origine du photoélectron. La désexcitation de cet état ionique peut s'effectuer par émission radiative (fluorescence) ou par transition Auger. Le principe de la conservation de l'énergie permet d'écrire le bilan énergétique suivant, lors de l'absorption d'un photon d'énergie $h\nu$:

$$h\nu = E_{\text{cinétique}} + E_{\text{liaison}} + \Phi_{\text{travail de sortie}} \quad (35)$$

I.1.18. Spectroscopie photo-électronique UV

Partant du même principe que l'XPS., la spectroscopie photo-électronique UV (UPS) est utilisée pour étudier la valence d'un gaz ou d'un matériau. La méthode UV est limitée aux niveaux d'énergie de la couche de valence, mais elle les mesure avec une meilleure précision que la méthode employant des rayons X (la précision est de l'ordre du 0,01eV). Nous voulons donc étudier le niveau de valence de nos films en fonction du dopage de SWNT et des structures réalisées. L'analyse de l'énergie cinétique permet de déterminer le travail de sortie. Elle est particulièrement sensible à la région superficielle, jusqu'à la profondeur maximale d'où les électrons peuvent être émis qui est de l'ordre de 0,1 à 1 nm. L'appareil utilisé pour

nos mesures de travail de sortie est le RIKEN KEIKI. Cet appareil délivre une faible énergie d'excitation (3.40 - 6.20eV)

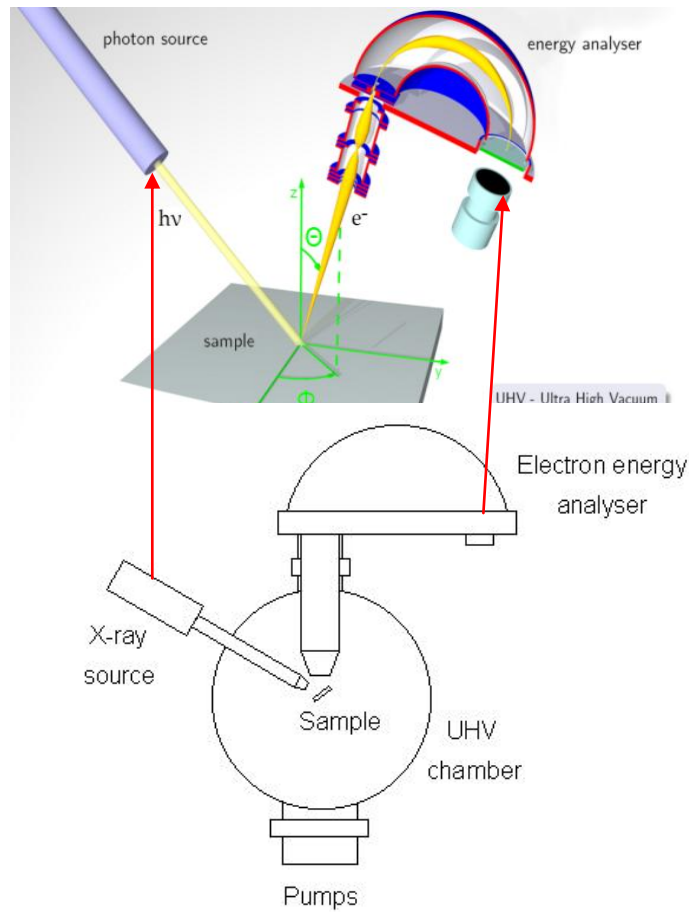


Figure 194: Schéma de principe mesure UPS [47]

Un système de lentille attire l'électron vers un analyseur hémisphérique. Cet analyseur est constitué de deux plaques, elles mêmes portées à un potentiel. L'électron, en entrant dans l'analyseur, est soumis à un champ électrique dont les forces résultantes lui font décrire une trajectoire répondant à l'équation :

$$F = q \cdot E = m \left(\frac{v^2}{R} \right) \quad (36)$$

F: Force

V : vitesse

R : rayon de la trajectoire

E : champ électrique résultant du potentiel U

m : masse de l'électron

q : charge de l'électron

D'après cette équation, à un champ électrique donné et donc à un potentiel U , correspond une énergie cinétique. L'analyseur hémisphérique se comporte en filtre d'énergie.

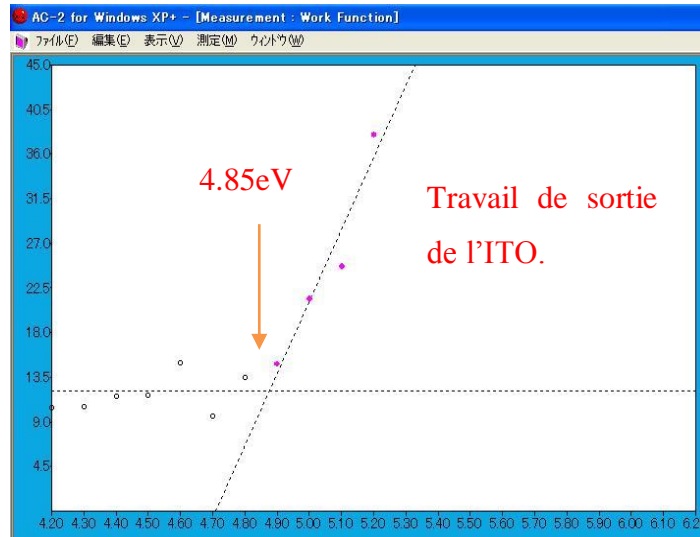


Figure 195: Capture d'une mesure avec l'UPS

Sur la *Figure 195* nous déterminons le travail de sortie d'un échantillon d'ITO. Sur l'axe des ordonnées les valeurs sont proportionnelles à la racine carrée du champ E , tandis que la valeur du travail de sortie se lit sur l'axe des abscisses, déterminées par l'intersection de deux droites. La valeur de 4,85eV est proche des valeurs de la littérature [48].

- ¹ D. L. Morel, A. K. Ghosh, T. J. Feng, E. L. Stogrin, P. E. Purwin, C. Fishman, *High-efficiency organic solar cells*, Appl. Phys. Lett., 32, (1978), 495
- ² H. Meier, *Organic Semiconductors*, Verlag-Chemie, Weinheim, (1974)
- ³ M.S. Kumar, S.H. Lee, T.Y. Kim et al., *DC electric field assisted alignment of carbon nanotubes on metal electrodes*, Solid States Electronics, 47, (2003), pp. 2075-2080
- ⁴ C.W. Tang, *Two-layer organic photovoltaic cell*, Appl. Phys. Lett., 48, (1986), pp. 183-185
- ⁵ Y. Harima, K. Yamashita, H. Suzuki, *Spectral sensitization in an organic p-n junction photovoltaic cell*, Appl. Phys. Lett., 45, (1984), 10, 1114
- ⁶ Thèse de Roshanak Radbeh, *Réalisation et caractérisation de cellules solaires organiques à couches composites polymères incluant des nanotubes de carbones*, Université de Limoges 2008
- ⁷ L. Sicot, C. Fiorini, A. Lorin, P. Raimond, C. Sentein, J-M. Nunzi, *Improvement of the photovoltaic properties of polythiophene-based cells*, Solar Energy Materials and Solar Cells, 63, (2000), 49
- ⁸ J.Y. Kim, A.J. Bard, *Organic donor/acceptor heterojunction photovoltaic devices based on zinc phthalocyanine and a liquid crystalline perylene diimide*, Chem. Phys. Lett., 383, (2004), pp. 11-15
- ⁹ X. Yang, J. Loos, S.C. Veenstra, W.J. H. Verhees, M.M. Wienk, J. M. Kroon, M.A. J. Michels and R.A.J. Janssen, *Nanoscale morphology of high-performance polymer solar cells*, Nanoletters, 5, (2005), pp. 579-583
- ¹⁰ W. Ma, C. Yang, X. Gong, K. Lee, A. J. Heeger, *Thermally stable, efficient polymer solar cells with nanoscale control of the interpenetrating network morphology*, Adv. Funct. Mat., 15, (2005), pp. 1617-1622
- ¹¹ P. Peumans, A. Yakimov, S.R. Forrest, *Small molecular weight organic thin-film photodetectors and solar cells*, J. Appl. Phys., 93, (2003), 3693.
- ¹² M.W. Rowell, M.A. Topinka, M.D. McGeheea, H.J. Prall, G. Dennler, N. S. Sariciftci, L.H. and G. Gruner, *Organic solar cells with carbon nanotube network electrodes*, App. Phys. Lett., 88, (2006), 233506
- ¹³ W. Shockley and H. J. Queisser, *Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells*, J. App. Phy., 32, (1961), pp.510-519
- ¹⁴ A. Moliton, *Electronique & Optoelectronique organiques*, collection technique et scientifique des télécommunications, Springer (2010)
- ¹⁵ S.R. Forrest, P.E. Burrows, Z. Shen, G. Gu, V. Bulovic and M.E. Thompson, *The stacked OLED (SOLED): a new type of organic device for achieving high-resolution full-color displays*, Synth. Met., 91, (1997), 1-3, pp.9-13
- ¹⁶ C. W. Tang and S. A. Vanslyke, *Organic Electroluminescent Diodes*, App. Phys. Lett., 51, (1987), pp. 913-915

-
- ¹⁷ P. S. Vincett, W. A. Barlow, R. A. Hann, and G. G. Roberts, *Electrical conduction and lowvoltage blue electroluminescence in vacuum-deposited organic films*, Thin Solid Films, 94, (1982), pp. 171
- ¹⁸ J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns and A. B. Holmes, *Light-emitting diodes based on conjugated polymers*, Nature, 347, (1990), pp 539 - 541
- ¹⁹ H. Fu, H. Wu, X. Hou, F. Xiao, B. Shao, *N-Aryl carbazole derivatives for non-doped red OLEDs*, Synth. Met., 156, (2006), pp. 809–814
- ²⁰ G.H. Zhang, Y.L. Hua, M.C. Petty, K.W. Wu, F.J. Zhu, X. Niu, J.L. Hui, S. Liu, X.M. Wu, S.G. Yin and J.C. Deng, *Single emitting layer white organic light-emitting device with high color stability to applied voltage*, Displays, 27, (2006), 4-5, pp. 87-190
- ²¹ T. Tsuboi and M. Tanigawa, *Optical characteristics of PtOEP and Ir(ppy)₃ triplet-exciton materials for organic electroluminescence devices*, Thin Solid Films, 438, (2003), pp.301-307
- ²² M. A. Baldo, M. E. Thompson and S. R. Forrest, *Phosphorescent materials for application to organic light emitting devices*, Pure And Applied Chemistry, 71, (1999), pp. 2095-2106
- ²³ Förster, *Transfer mechanisms of electronic excitation*, Th. Discussions of the Faraday Society, 27, (1959), pp. 7-17
- ²⁴ M. Chakaroun, R. Antony, P. Taillepiere and A.Moliton, *Lifetime obtained by ion beam assisted deposition*, Mater. Sc. & Eng. C, 27, (2007), 1043
- ²⁵ C. V. Raman, *A New Radiation*, Indian Journal of Physics, 2, (1928), 387
- ²⁶ C. V. Raman and K. S. Krishnan, *A New Class of Spectra due to Secondary Radiation. Part I.*, Indian Journal of Physics, 3, (1928), 399
- ²⁷ H. Kataura, Y. Kumazowa, Y. Maniwa, I. Umezū, S. Suzuki, Y. Ohtsuka et Y. Achiba, *Optical Properties of Single-Wall Carbon Nanotubes*, Synthetic Metals, 103, (1999), pp. 2555-2558
- ²⁸ R. Marquis, *Conception et Synthèse de Tensioactifs à Corps Aromatiques pour la Séparation Sélective des Nanotubes de Carbone selon leur Hélicité*, thèse de l'université de Louis Pasteur Strasbourg (2007)
- ²⁹ Bertrand CAO, *Diagnostics optiques par LIF au cas de la synthèse de nanotubes monofeuillets : C et BN*, Stage de DEA, Nanostructures, interfaces, couches minces (NICM) Unité Diagnostics Optiques et Plasmas Office National d'Études et de Recherches Aérospatiales, ONERA Paris
- ³⁰ A. Iwasiewicz-Wabnig, *Studies of carbon nanomaterials based on fullerenes and carbon nanotubes*, these de l'université de Umeå en Suede (2007)
- ³¹ M.S. Dresselhaus, A. Jorio, M. Hofmann, G. Dresselhaus and R. Saito, *Perspectives on carbon nanotubes and graphene Raman spectroscopy*, Nano letters, 10, (2010), 3, pp. 751-8
- ³² S.M. Bachilo, M.S. Strano, C. Kittrell, R.H. Hauge, R.E. Smalley R.B. Weisman, *Structure-assigned optical spectra of single-walled carbon nanotubes*, Science, 298, (2002), 5602, pp. 2361-6

- ³³ P.T. Araujo, I.O. Maciel, P.B.C. Pesce, M.A. Pimenta, S.K. Doorn, H. Qian, A. Hartschuh, M. Steiner, L. Grigorian, K. Hata, A. Jorio, *Nature of the constant factor in the relation between radial breathing mode frequency and tube diameter for single-wall carbon nanotubes*, Phys. Rev. B, 77, (2008), 24, 241403
- ³⁴ J. -L. Sauvajol, E. Anglaret, S. Rols and L. Alvarez, *Phonons in single wall carbon nanotube bundles*, Carbon, 40, (2002), 10, pp. 1697-1714
- ³⁵ E. Kymakis and G. A. J. Amaratunga, *Electrical properties of single-wall carbon nanotube-polymer composite films*, Journal of Applied Physics, 99, (2006), 084302
- ³⁶ <http://tpe.bgpr.free.fr/pages/radiographie.htm>
- ³⁷ http://fr.wikipedia.org/wiki/Fichier:Diffusion_rayleigh_et_diffraction.png
- ³⁸ E. Angot, *Étude par diffraction et absorption des rayons X de l'amorphisation sous pression dans des matériaux analogues de la silice*, Institut Charles Gerhardt, Université Montpellier II (2007)
- ³⁹ M. Holzinger, J. Steinmetza, D. Samaillea, M. Glerupa, M. Pailleta, P. Berniera, L. Leyb and R. Graupnerb, *[2+1] cycloaddition for cross-linking SWCNTs*, Carbon, 42, (2004), 5-6, pp. 941-947
- ⁴⁰ J.W.G. Wildöer, L.C. Venema, A.G. Rinzier, R.E. Smalley, C. Dekker, *Electronic structure of atomically resolved carbon nanotubes*, Nature, 391, (1998), pp. 59-61
- ⁴¹ L. Henrard, A. Loiseau, C. Journet and P. Bernier, *Study of the symmetry of single-wall nanotubes by electron diffraction*, Eur. Phys. J. B, 13, (2000), pp. 661-669
- ⁴² N. Izard, *Nanotubes de carbone : systèmes pour la limitation optique*, Thèse de l'Université de Montpellier II
- ⁴³ Z. Liu, L. C. Qin, *Extinction and orientational dependence of electron diffraction from single-walled carbon nanotubes*, Chemical Physics Letters, 412, (2005), pp. 399-405
- ⁴⁴ C. Nordling, E. Sokolowski and K. Siegbahn, *Precision Method for Obtaining Absolute Values of Atomic Binding Energies*, Phys. Rev., 105, (1957), pp.1676-1677
- ⁴⁵ D.W. Turner, M. L. al Jobory, *Determination of Ionization Potentials by Photoelectron Energy Measurement*, J. Chem. Phys., 37, (1962), 3007
- ⁴⁶ M. Bauer, C. Lei, K. Read, R. Tobey, J. Gland, M. M. Murnane, and H. C. Kapteyn, *Direct Observation of Surface Chemistry Using Ultrafast Soft-X-Ray Pulses*, Phys. Rev. Lett., 87, (2001), 025501
- ⁴⁷ http://www.chem.qmul.ac.uk/surfaces/scc/scat5_3.htm
- ⁴⁸ A. Sharma, B. Kippelen, P.J. Hotchkiss and S.R. Marder, *Stabilization of the work function of indium tin oxide using organic surface modifiers in organic light-emitting diodes*, Appl. Phys. Lett., 93, (2008), 163308



Résumé

Les électrodes en nanotubes de carbones (NTC) sont pressenties comme une alternative à l'ITO (Indium Tin Oxyde) pour la conception de composants optoélectroniques. L'étude a porté sur la maîtrise de l'élaboration de ces électrodes dans le but de les utiliser dans des cellules solaire organiques ou des OLEDs. La première technique employée consiste en une simple filtration d'une solution contenant les NTCs suivi d'un simple recuit dans une étuve. Les films ainsi réalisés ont présenté de bonnes caractéristiques optiques et électriques. Nous avons développé une technique de caractérisation de la morphologie des films de NTC en utilisant la spectroscopie Raman qui nous a permis de quantifier la part de NTC métalliques dans les films transparent. De meilleures performances optoélectroniques ont été par la suite obtenues avec des électrodes nano-composites NTC-PEDOT:PSS. La mesure de la conductivité continue σ_{dc} du PEDOT:PSS dopé avec des NTC montre une augmentation de 1 à 3 ordres de grandeur par rapport à la σ_{dc} initiale du PEDOT:PSS.

Ces électrodes présentent une conductivité et une transmission optique qui permet d'envisager la réalisation d'OLED. Avec les bons ratios de SWNTs nous avons pu montrer que le rendement lumineux de l'électrode SWNT-PEDOT:PSS pouvait être meilleur que celui de l'électrode d'ITO et d'une utilisation plus aisée sur des supports souples. C'est pourquoi l'application de ce type d'électrode dans des dispositifs électroniques souples est un enjeu technologique et énergétique ambitieux pour les prochaines générations de composants électroniques.

Abstract

In this work, we have investigated the use of carbon nanotubes (CNTs) as a potential replacement for the ITO (indium tin oxide) electrode in organic optoelectronic devices namely organic light emitting diodes (OLEDs) and solar cells. We used different electrode preparation techniques depending on the type of characterization to be performed. In the first method, the CNT solution was filtered then used to fabricate films which were dried and annealed in a vacuum oven. The resulting films exhibit good optical and electrical characteristics. For morphological studies, we have developed a new characterization method using Raman spectroscopy which allowed us to quantify the metallic CNTs into the transparent film. Our study has shown that CNT-PEDOT:PSS nanocomposite films yield the best optoelectronic performance. Room temperature DC conductivity (σ_{dc}) of the single wall nanotube (SWNT)-based composite is 1 to 3 orders of magnitude higher than that of pristine PEDOT:PSS.

To assess the performance of our optimized electrodes, with respect to electrical and optical characteristics in optoelectronic devices, we fabricated and characterized OLEDs. We demonstrated that the luminous efficiency is better than that of ITO-based devices and more suitable for flexible devices, which thus far proved to be a challenge with ITO.