

UNIVERSITE DE LIMOGES  
ECOLE DOCTORALE Science – Technologie – Santé  
FACULTE des Sciences et Techniques de Limoges  
XLIM – Département MINACOM

Thèse N° 4-2013

Thèse  
pour obtenir le grade de  
**Docteur de l'Université de Limoges**

Discipline : Sciences et Ingénierie pour l'Information (S2I)

Présentée et soutenue par  
**Jaouad MARZOUK**

**Développement de Couches Planaires à base de  
Nanotubes de Carbone pour des applications en  
Optoélectronique**

Thèse dirigée par M. Bernard RATIER et M. Johann BOUCLÉ

Le 11 Février 2013

**JURY :**

**Rapporteurs :**

*M. Denis MENCARAGLIA*      *Directeur de recherche CNRS, LGEP– Paris 6*

*M. Kamal LMIMOUNI*      *Professeur, IEMN – Lille*

**Examineurs :**

*M<sup>me</sup>. Laurence VIGNAU*      *Professeur – IMS Bordeaux*

*M. Arnaud POTHIER*      *Chargé de recherche CNRS – XLIM Limoges*

*M. Johann BOUCLÉ*      *Maître de conférences – XLIM Limoges*

*M. Bernard RATIER*      *Professeur – XLIM Limoges*



# Remerciements

Le travail présenté dans cette **thèse** a été effectué au sein du laboratoire **XLIM-MINACOM** de l'**Université de Limoges**.

Ce travail a été effectué sous la direction de **M. Bernard RATIER** (Professeur), et **M. Johann BOUCLÉ** (Maître de conférences) au laboratoire XLIM-MINACOM de l'université de Limoges. Je tiens à exprimer tous mes remerciements pour leur aide, leur expérience, leur analyse critique de mon travail lors des nombreuses et fructueuses discussions et je leur exprime ma sincère reconnaissance pour leur disponibilité et pour leurs qualités scientifiques et humaines.

Je remercie tout particulièrement **M. Arnaud POTHIER**, chargé de recherche CNRS à l'Institut XLIM à l'université de Limoges, pour son co-encadrement, sa disponibilité, son amabilité. Je lui suis profondément reconnaissant de m'avoir conseillé et de m'avoir aidé.

J'adresse également mes sincères remerciements à **M. Denis MENCARAGLIA** directeur de recherche CNRS (LGEP/SUPELEC), et à **M. Kamal LMIMOUNI** professeur à l'université de Lille (IEMN) pour avoir accepté de juger ce travail en tant que rapporteurs.

Je remercie **M. Pierre CARLES**, Ingénieur de recherche au SPCTS, pour son aide concernant les mesures MEB. Ainsi que **Mme. Catherine DI BIN**, maître de conférences à l'université de Limoges pour son aide concernant les mesures DRX.

D'une manière générale, j'adresse mes remerciements à tous les membres de l'équipe « Optoélectronique plastique », pour leur accueil, leur disponibilité et pour l'ambiance chaleureuse qui y règne.



## Sommaire

<b>Introduction Générale.....</b>	<b>1</b>
-----------------------------------	----------

### **Chapitre I : Etat de l'art sur les dispositifs électroniques et optoélectroniques à base de nanotube de carbone (CNT)**

<b>I. Les nouvelles formes du carbone.....</b>	<b>5</b>
I.1. Les nanotubes de carbone.....	7
I.2. Propriétés des nanotubes de carbone.....	11
I.3. Méthodes de synthèse des Nanotubes de carbone.....	15
<b>II. Dispositifs à base de nanotubes de carbone.....</b>	<b>18</b>
II.1. Nanotubes de carbone utilisés seuls.....	18
II.2. Les nanotubes de carbone utilisés en réseaux.....	21
II.3. Composites incorporant des Nanotubes de carbone.....	24
<b>III. Problématique de la dispersion et de la structuration des NTC.....</b>	<b>36</b>
III.1. Purification, séparation et dispersion des NTC.....	36
III.2. Méthodes de dispersion de NTC.....	38
III.3. Alignement des nanotubes de carbone.....	45
III.4. Alignement de nanotubes de carbone au sein d'une matrice polymère.....	53
III.5. Objectifs de la thèse.....	55

### **Chapitre II : Dispersion et alignement des nanotubes de carbone sous un champ électrique**

<b>I. Introduction.....</b>	<b>75</b>
-----------------------------	-----------

<b>II. Réalisation des dispositifs inter-digités .....</b>	<b>76</b>
<b>III. Choix des nanotubes de carbone et du polymère .....</b>	<b>78</b>
<b>IV. Elaboration et dispersion des solutions solvant/nanotubes .....</b>	<b>79</b>
IV.1. Préparation des suspensions solvant/NTC.....	79
IV.2. Qualité de la dispersion – observations qualitatives par microscopie électronique à transmission (MET) .....	80
IV.3. Procédure de dépôt des composites et d’alignement des NTC sous champ électrique .....	81
<b>V. Effet d’orientation des NTC seuls sous champ électrique – observations par microscopie .....</b>	<b>82</b>
V.1. Notes sur l’observation des clichés obtenus par MEB.....	84
V.2. Effets liés aux paramètres du champ électrique.....	85
V.3. Influence de la concentration en nanotubes dans la suspension initiale .....	96
V.4. Influence de la nature du solvant .....	99
<b>VI. Alignement de NTC dans une matrice de P3HT .....</b>	<b>105</b>
VI.1. Caractérisation par microscopie AFM des composites P3HT/NTC.....	107
VI.2. Influence des NTC sur la structure cristalline de la matrice hôte.....	111
 <b>Chapitre III : Mécanismes d’injection et de transport des charges dans les composites P3HT/NTC</b>	
<b>I. Introduction .....</b>	<b>117</b>
<b>II. Transport de charges dans les matériaux organiques.....</b>	<b>118</b>
II.1. Contact ohmique et courant limité par le volume .....	119
II.2. Contact Schottky (bloquant) et courant limité aux interfaces .....	127
<b>III. Caractérisation électrique des dispositifs.....</b>	<b>130</b>
III.1. Dispositifs à base de nanotubes de carbone seuls.....	131
III.2. Dispositifs à base de composites P3HT/NTC .....	146

<b>IV. Conclusion.....</b>	<b>156</b>
----------------------------	------------

## **Chapitre IV: Propriétés électriques de transistors à effet de champ à base de composites P3HT/NTC**

<b>V. Introduction.....</b>	<b>161</b>
-----------------------------	------------

<b>VI. Transistors à effet de champ à base de P3HT seul.....</b>	<b>162</b>
------------------------------------------------------------------	------------

VI.1. Elaboration et caractérisation électriques des transistors à base de P3HT seul .....	163
--------------------------------------------------------------------------------------------	-----

<b>VII. Elaboration et caractérisation de transistors à effet de champ organiques à couche active incluant des nanotubes de carbone .....</b>	<b>169</b>
-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	------------

VII.1. Elaboration des solutions composites P3HT/NTC.....	170
-----------------------------------------------------------	-----

VII.2. Transistor à effet de champ à couche active P3HT/NTC. Effet de l'addition de nanotubes de carbone .....	171
----------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----

VII.3. Transistors à effet de champ à couche active P3HT/NTC. Effet de la concentration en NTC .....	174
------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----

<b>VIII. Effet de l'orientation de nanotubes sur les transistors à couche active P3HT/NTC .....</b>	<b>178</b>
-----------------------------------------------------------------------------------------------------	------------

VIII.1. Effet de l'orientation sous un champ électrique alternatif et de la concentration en NTC .....	179
--------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----

VIII.2. Influence de la tension d'orientation utilisée .....	186
--------------------------------------------------------------	-----

VIII.3. Influence du solvant .....	188
------------------------------------	-----

VIII.4. Effet d'un recuit thermique .....	191
-------------------------------------------	-----

<b>IX. Conclusion.....</b>	<b>196</b>
----------------------------	------------

<b>Conclusion Générale et Perspectives.....</b>	<b>201</b>
-------------------------------------------------	------------

<b>Annexe A – Méthodes expérimentales.....</b>	<b>205</b>
------------------------------------------------	------------





## Introduction

Depuis plusieurs années, l'intérêt pour le monde nanométrique et les nanosciences ne cesse de croître. Le futur nous promet des produits plus petits, plus légers, plus flexibles, moins onéreux, et cela par le développement de la microélectronique et des nanotechnologies. Ceci passe par la miniaturisation des circuits électroniques, qui commence à rencontrer d'énormes problèmes : dissipation de la chaleur d'abord, puisqu'il devient évidemment de plus en plus difficile d'évacuer la chaleur produite par une densité importante de composants, et surtout problèmes au niveau de la miniaturisation elle-même, dont les technologies conventionnelles commencent aujourd'hui à atteindre les limites. Les semi-conducteurs classiques, sur lesquels toute l'électronique s'est basée depuis des décennies, montrent dans certains cas leurs limitations, en montrant des effets qui étaient négligeables il y a encore quelques années, mais qui deviennent prédominants et gênants au fur et à mesure que les dimensions de ces composants diminuent. Par exemple lorsqu'un composant électronique devient très petit il présente des fuites de courant et il dégage de la chaleur ce qui limite les performances du composant. Poursuivre dans cette voie de miniaturisation nécessite donc la recherche de matériaux ou composites présentant les bonnes propriétés aux petites échelles et capables de remplacer les matériaux conventionnels.

La découverte des nanotubes de carbone (NTC) au début des années 90, et de leur capacité à se comporter comme des métaux ou des semi-conducteurs selon leur structure, a ouvert la voie à une nouvelle façon d'aborder la miniaturisation. Les nanotubes semblent dotés de toutes les propriétés physiques requises (mécaniques, thermiques, électroniques) permettant des possibilités quasi-infinies. Plus spécifiquement, les nano-composites polymère/NTC peuvent jouer un rôle important pour l'électronique de demain. Notamment, de fortes potentialités reposent sur l'association des NTC avec des polymères semi-conducteurs, matériaux clefs à faible coût faisant l'objet d'un intérêt croissant pour l'optoélectronique imprimée dont le marché est estimé à environ 50Md\$ pour la fin de l'actuelle décennie, et aux alentours de 300Md\$ à l'horizon 2030.

Cependant, il reste actuellement plusieurs problèmes majeurs quant à une application éventuelle des nanotubes de carbone à une échelle industrielle. En effet, les techniques de synthèse actuelles ne permettent pas de fabriquer de manière contrôlée des nanotubes ayant des propriétés structurales et électroniques identiques. D'autre part, malgré les progrès importants réalisés pour disperser les NTC dans des matrices polymères d'une manière parfaitement homogène, des efforts importants restent encore à fournir afin d'exploiter de

façon optimisée les propriétés de volume et d'interface associées aux nanocomposites polymère/NTC. En outre, un contrôle fin de la structuration des nanotubes de carbone au sein du composite polymère, notamment par des procédures d'orientation adaptées, est nécessaire afin d'exalter de façon optimale les fonctionnalités envisagées.

Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes intéressés au développement à bas coûts de couches planaires incorporant des NTC de façon contrôlée. Pour ce faire, nous avons développé une nouvelle stratégie de dépôt de couches composites planaires en solution permettant de contrôler la structuration et l'orientation des NTC seuls ou incorporés dans des polymères semi-conducteurs comme le poly(3-hexylthiophène) : P3HT. Pour atteindre cet objectif, nous avons utilisé des nanotubes de carbone fonctionnalisés faciles à disperser dans des solvants organiques ou aqueux variés. Une étape d'orientation simple est proposée par application d'un champ électrique sur le matériau placé entre des électrodes planaires interdigitées. Ce travail de thèse s'appuie sur un ensemble de résultats préliminaires obtenus au sein de l'équipe Optoélectronique Plastique de l'institut XLIM (Université de Limoges/CNRS) de Limoges. Dans cette étude, nous avons ainsi réalisé des transistors à base de composites planaires incorporant des NTC alignés, et nous avons cherché à étudier l'influence des conditions expérimentales d'élaboration et d'alignement sur les propriétés électriques et de transport des couches composites réalisées.

Notre stratégie de développement de composites à NTC orientés permet d'envisager plusieurs applications à fort potentiel en optoélectronique principalement, mais aussi dans d'autres domaines tels que celui des communications hyperfréquences.

Ce mémoire comprend quatre chapitres principaux. Le premier est relatif à une étude bibliographique qui concerne des généralités sur les NTC et leurs fascinantes propriétés, leurs différentes techniques de synthèse, ainsi que leur potentiel important d'applications en nous focalisant sur le domaine de l'optoélectronique. Nous finissons ce chapitre en introduisant la problématique liée à la dispersion et à la structuration des NTC dans des matrices polymères, et les différentes techniques utilisées de façon conventionnelle pour les réaliser.

Le deuxième chapitre est consacré à l'étude de la dispersion des NTC seuls, sans matrice polymère, et de leur orientation par application d'une tension électrique de nature variée. Cette orientation a été réalisée sur des structures planaires à électrodes inter-digitées permettant l'application du signal d'orientation en phase liquide, au cours du dépôt des composites. Ces structures nous permettent aussi les observations morphologiques adaptées,

qui permettent de quantifier le degré d'alignement obtenu en fonction des paramètres physiques pertinents. Notamment, la polarisabilité des NTC sera discutée, ainsi que les mécanismes d'orientation régissant la structuration des nanotubes lors du dépôt. Ces données, évaluées lors de l'orientation des NTC seuls, seront transposées aux composites P3HT/NTC.

Le troisième chapitre présente une étude des mécanismes de transport de charge conditionnant les dispositifs réalisés, que ce soit pour des couches de NTC seuls alignés ou non, ou pour les composites P3HT incorporant des NTC. Pour ce faire, et après une brève synthèse des modèles de transport pouvant être utilisés pour décrire le comportement des composites, nous ferons une analyse des caractéristiques électriques afin d'identifier les mécanismes de volume et/ou d'interface conditionnant le transport des charges entre les électrodes des dispositifs.

Dans le quatrième chapitre, nous discutons finalement les caractéristiques électriques de transistors à effet de champ élaborés à partir des composites P3HT/NTC. Notamment, la mobilité des porteurs sera discutée en fonction de la densité de NTC incorporés dans la matrice, et en fonction de la procédure d'alignement utilisée. Nous démontrons que la procédure d'alignement permet d'augmenter de plusieurs ordres de grandeur les mobilités de porteurs associées au composite, illustrant ainsi les potentialités de notre approche pour des applications variées.

Finalement, l'annexe A détaille les différentes procédures d'élaboration et les différents protocoles de caractérisation utilisés pour réaliser ce travail. Cette annexe comporte également un bref rappel théorique sur le principe de fonctionnement des transistors à effet de champ organiques (OFET).



---

---

# Chapitre I: Etat de l'art sur les dispositifs électroniques et optoélectroniques à base de nanotubes de carbone (CNT)

---

---

Dans ce premier chapitre vont être présentées les principales nanostructures de carbone, qui se caractérisent par un caractère isolant, métallique ou semi-conducteur, tout en nous concentrant plus particulièrement sur les nanotubes de carbone. Pour ce faire, nous discuterons brièvement leurs caractéristiques structurales et leurs propriétés physiques avant de présenter de façon succincte leurs champs d'applications potentiels en nous focalisant sur les applications pour l'optoélectronique. La dernière partie de ce chapitre se concentrera sur la problématique de la dispersion de nanotubes de carbone en solution et de leur mise en forme seuls ou au sein d'une matrice polymère, étapes nécessaires pour exploiter au mieux leurs propriétés exceptionnelles.

## **I. Les nouvelles formes du carbone**

Le carbone est un élément chimique capable de se lier de multiples façons à un grand nombre d'éléments, ce qui permet de l'exploiter *via* des techniques de synthèse multiples. Plus spécifiquement, les atomes de carbone peuvent former entre eux des liaisons de nature variée, conduisant à la démonstration de structures carbonées monodimensionnelles, bidimensionnelles ou tridimensionnelles. Les formes les plus classiques du carbone sont le graphite [1], le diamant [2], ou encore les carbones amorphes.

Depuis quelques décennies, alors que la communauté scientifique pensait avoir mis en évidence les principales structures carbonées, de nouveaux arrangements de carbone ont été découverts. Les propriétés électroniques de ces arrangements ont permis leur utilisation intense dans le domaine de l'électronique et de l'optoélectronique [3]. Ainsi, en 1985, les fullerènes ont ainsi été pour la première fois observés [4]. Le fullerène le plus commun (le « buckminsterfullerene ») contient 60 atomes de carbone formant un icosaèdre tronqué de formule C<sub>60</sub>. Il se caractérise par une structure formée de 12 pentagones et de 20 hexagones à la manière d'un ballon de football. Les fullerènes les plus connus sont ainsi le C<sub>60</sub> et le C<sub>70</sub>. Différentes méthodes sont utilisées pour leur synthèse, telle que l'ablation laser ou la synthèse par décharge d'arc électrique (« arc discharge ») [5]. Des travaux plus récents ont montré la possibilité de synthétiser des fullerènes par des méthodes de chimie organique, ouvrant la voie à une production de masse [6]. Enfin, ces molécules sont souvent formées de liaison sp<sup>2</sup> avec un caractère sp<sup>3</sup>, dû à l'inclinaison des plans. Les électrons libres sur la molécule sont responsables d'une bonne conductivité électrique de cette forme de carbone [7].

Depuis 1990, la communauté scientifique a subi un second choc lorsque le microscopiste Ijima a observé par hasard une nouvelle forme tubulaire de carbone. On la désignera par « nanotube » en référence à leur diamètre de l'ordre du nanomètre [8]. Ces tubes présentent une paroi composée d'une ou plusieurs couches de graphène (défini dans le paragraphe suivant) en disposition concentrique, espacées d'une distance d'environ 3,4 Å. Depuis leur découverte, diverses études ont mis en évidence leurs propriétés physiques variées, souvent qualifiées d'exceptionnelles. Les nanotubes de carbone ont suscité depuis d'intenses activités de recherche, en raison de leur forte potentialité pour des applications variées. Nous présentons en détail ces différents aspects dans la suite de ce chapitre.

Très récemment (en 2004), une nouvelle nanostructure carbonée appelée « graphène » a été découverte par l'équipe du Prof. André Geim (Prix Nobel de Physique en 2010) à l'université de Manchester en Angleterre [9]. Cette dernière forme allotropique du carbone est composée d'une couche unique d'atomes organisés suivant une structure en nid d'abeille. Le graphène constitue la base élémentaire à partir de laquelle sont formés les différents matériaux carbonés cités précédemment, tels que le graphite (empilement de feuillets de

graphène) ou encore les nanotubes de carbone (enroulement de feuillets de graphène). Actuellement, le graphène est un des matériaux les plus plébiscités parmi la communauté scientifique, en raison de ses propriétés physiques surpassant dans certains cas celles des nanotubes de carbones, notamment dans le domaine de l'électronique [10]. Bénéficiant de techniques de synthèse relativement souples par rapport à celles des nanotubes de carbone, le graphène se positionne comme alternative prometteuse au silicium pour l'électronique [11].

## **I.1. Les nanotubes de carbone**

### **I.1.1. Généralités**

Le concept de nanotubes de carbone tire son origine des fibres de carbone classiques, développées pour répondre aux besoins de l'industrie (essentiellement aéronautique) pour un matériau composite très léger et aux propriétés mécaniques améliorées. [12] Les fibres de carbone développées pour ces applications sont constituées de fibres fines d'un diamètre de l'ordre de 5 à 150  $\mu\text{m}$ , composées essentiellement d'atomes de carbone assemblés dans des cristaux microscopiques qui sont alignés plus ou moins dans la direction de l'axe le long de la fibre. La découverte, en 1985, des fullerènes [4], donna une nouvelle dimension à ces recherches. Serait-il possible de créer des fibres de carbone qui conserveraient leurs remarquables propriétés mais seraient d'un diamètre beaucoup plus petit ? La réponse est apportée en 1991, lorsque le japonais Sumio Iijima découvre, sur l'électrode de carbone utilisée pour la synthèse des fullerènes, des molécules composées uniquement de carbone et ayant une longue structure filiforme de quelques nanomètres de diamètre. M<sup>me</sup>. Dresselhaus identifie ces fibres à des enroulements coaxiaux de plans de graphène et les nomme nanotubes car elles ont un diamètre compris entre 4 et 30 nm tandis que leur longueur avoisine le micron [13].

Les nanotubes existent sous plusieurs formes, qui dépendent de la configuration de l'enroulement de la feuille de graphène autour de son axe. Elles sont définies par un vecteur de chiralité noté  $\vec{C}_h$ , exprimé dans la base définie par les vecteurs primitifs du réseau de la feuille de graphène ( $a_1$  et  $a_2$ ), et qui correspond au vecteur  $\vec{AB}$  des deux nœuds qui se

superposent par enroulement, ou bien par un angle d'hélicité  $\theta$  et un diamètre  $d$  (voir Figure 1).

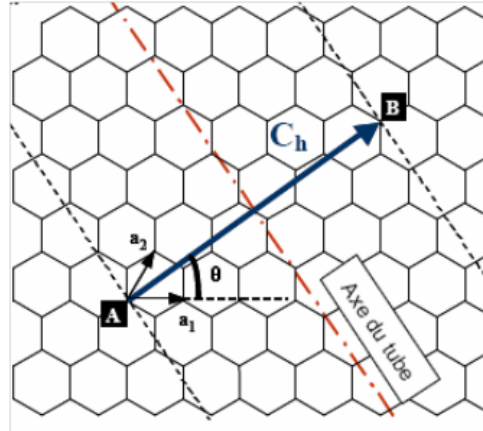


Figure 1: Formation d'un NTC à partir d'une feuille de graphène. [8]

Le vecteur chiral peut se décomposer sous la forme :

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \quad \text{Equation I- 1}$$

Les nombre entiers  $n$  et  $m$  définissent l'hélicité du nanotube et permettent d'identifier sa structure. A partir de ces paramètres entiers ( $n,m$ ) on peut déterminer les caractéristiques du nanotube telles que l'angle d'hélicité  $\theta$  qui définit l'enroulement du plan de graphène [14].

$$\theta = \arctan \left[ \frac{\sqrt{3}m}{(m + 2n)} \right] \quad \text{Equation I- 2}$$

Mais aussi le diamètre du nanotube :

$$d = \frac{a}{\pi} \sqrt{n^2 + m^2 + nm} \quad \text{Equation I- 3}$$

Ou  $a = |a_i| \sim 0.25nm$  est la norme des vecteurs unitaires

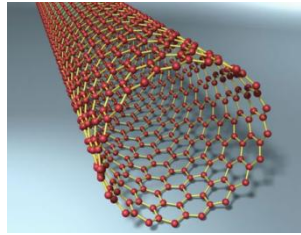
On distingue principalement deux types de nanotubes de carbone :

- Les nanotubes monoparoïs ou monofeuillet (« single wall carbon nanotubes », SWCNT)



- Les nanotubes multiparois ou multifeuillets (« multi-wall carbon nanotubes », MWCNT)

Les nanotubes mono feuillet (SWCNT) se présentent sous la forme d'une feuille de graphène unique enroulée sur elle-même (Voir Figure 2). Nous passons ainsi d'une structure 2D à une structure cylindrique unidimensionnelle. Le nanotube idéal ainsi formé présente deux extrémités qui peuvent être fermées par deux dômes constitués par exemple de demi-fullerènes, mais pouvant aussi comporter des défauts dans le cas d'un nanotube réel. L'enroulement de la feuille de graphène va définir les propriétés du nanotube formé.

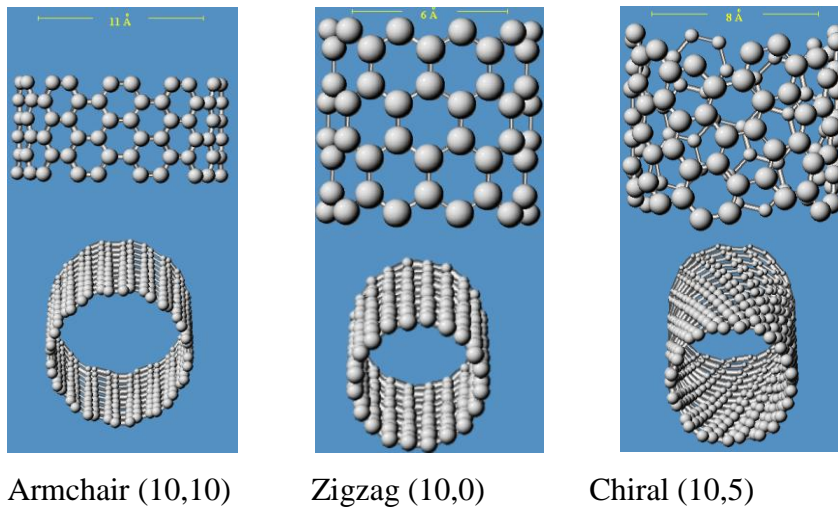


**Figure 2 : Représentation d'un nanotube de carbone mono feuillet (SWCN**

D'un point de vue technique, l'enroulement consiste à superposer deux hexagones du feuillet de graphène. Le choix des deux hexagones détermine le diamètre du nanotube et son hélicité ( $\theta$ ). L'angle  $\theta$  varie de  $0$  à  $30^\circ$  compte tenu de la symétrie du réseau hexagonal. On peut classer les nanotubes de carbone en 3 familles différentes selon leur hélicité, ces familles se répartissant soit dans la classe des nanotubes chiraux, soit dans la classe des nanotubes non-chiraux :

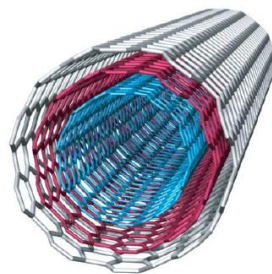
- $\theta = 0^\circ$  ( $m=0$ ), le nanotube est non chiral, de type zigzag
- $\theta = 30^\circ$  ( $n=m$ ), le nanotube est non chiral, de type chaise
- $0 < \theta < 30^\circ$ , le nanotube est chiral

Les deux types de nanotubes non chiraux tirent leur nom (chaise ou zigzag) de la forme suggérée par le dessin d'une couronne d'atomes du nanotube, comme le montre la Figure 3.



**Figure 3: Différentes structures des nanotubes identifiées par les indices de Hamada [8].**

La deuxième classe de nanotubes est constituée par les nanotubes multi feuillets (MWCNT) qui sont formés de plusieurs nanotubes mono parois concentriques séparés par une distance d'environ 0.34 nanomètres (l'épaisseur de Van der Waals) (Figure 4). Cette distance résulte de l'équilibre entre la force d'attraction et la force de répulsion des feuillets entre eux [15]. Le diamètre du plus petit tube interne détermine la taille du canal central du nanotube. Le diamètre interne d'un nanotube multi feuillet est de l'ordre de deux nanomètres, tandis que le diamètre externe est de l'ordre d'une vingtaine de nanomètres et peut aller jusqu'à la centaine de nanomètres. Du fait des différentes structures que nous venons de voir, ces nanotubes de carbone présentent des propriétés physiques différentes.



**Figure 4: Structure schématique d'un nanotube multi-feuillets (MWCNT), où l'on voit bien l'arrangement concentrique des feuilles de graphène**

## **I.2. Propriétés des nanotubes de carbone**

Depuis leur découverte, les nanotubes de carbone ont révélé des propriétés physiques qui ont motivé de très nombreuses études scientifiques. Un grand nombre d'applications ont déjà pu être démontrées, et les potentialités restent encore aujourd'hui importantes dans de nombreux domaines.

### **I.2.1. Propriétés Mécaniques**

La liaison covalente C-C du graphène assure aux nanotubes de carbone des propriétés mécaniques très intéressantes et notamment une forte rigidité. Les calculs montrent qu'un SWCNT possède un module d'Young très élevé de l'ordre du TPa [16], ce qui le rend cinq fois plus rigide que l'acier. Toutefois, cette propriété est très dépendante de la qualité structurelle du NTC. En effet plus le NTC présente des défauts structurels plus son module d'Young sera faible. R. Gao. et al [17] ont mesuré des modules d'Young de l'ordre de 26 GPa seulement pour des MWCNT présentant des défauts structuraux.

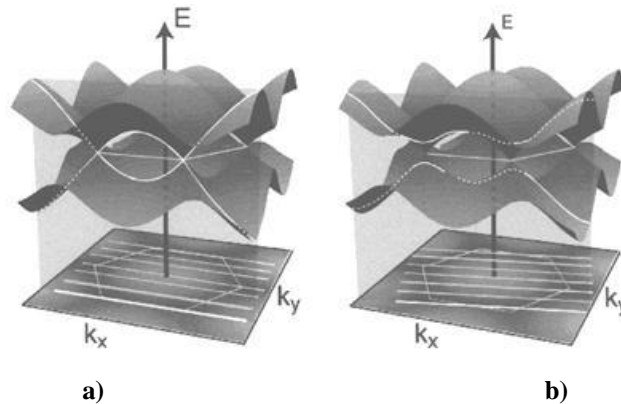
En plus de leur rigidité, les NTC possèdent une grande flexibilité [18,19] qui se caractérise par leur tolérance à des taux de déformation en traction élevés et des torsions importantes sans rupture. Ce comportement de déformations élastiques non-linéaires semble être principalement dû au réarrangement réversible des atomes sous contrainte, par ré-hybridation  $sp^2$ - $sp^3$ , ouvrant la voie à l'utilisation des NTC dans le domaine de l'électronique flexible.

### **I.2.2. Propriétés Electroniques**

En plus de leurs propriétés mécaniques intéressantes, les nanotubes de carbone présentent également des propriétés de conduction électrique particulières. Ces propriétés sont classées en fonction des indices de chiralité (n,m) des nanotubes de carbone, qui peuvent présenter un comportement métallique ou semi-conducteur [20]. Les nanotubes de configuration dite « Armchair » ont des propriétés électroniques comparables à celles des conducteurs métalliques, alors qu'une configuration « Zigzag » ou « Chirale » engendre un comportement semi-conducteur avec des conductivités comprises entre 0,1 et 100 S/cm.

La structure de bande des nanotubes de carbone peut être obtenue à partir de celle du graphène, à l'aide du modèle des liaisons fortes [21] et en imposant des conditions aux limites appropriées suivant la circonférence du nanotube. Typiquement, les diamètres des nanotubes de carbone ( $\approx 1$  nm) sont bien plus petits que leurs longueurs (typiquement de l'ordre de quelques  $\mu\text{m}$ ). Cela entraîne une très grande différence de l'espacement entre les valeurs quantifiées des vecteurs d'onde dans les directions perpendiculaires et parallèles à l'axe du nanotube.

Les propriétés électroniques des nanotubes dépendent de la façon dont est effectué l'échantillonnage des points K dans la zone de Brillouin du graphène [22]. Dans cette zone, les bandes d'énergie  $\pi$  et  $\pi^*$  du graphite convergent aux points K et forment des vallées (figure.5 a et b). La bande interdite du nanotube est déterminée au point K par la différence entre ces bandes d'énergie. si les courbes des deux bandes se croissent ou si la différence est inférieure à quelques dizaines de meV, alors le nanotube possède un caractère métallique. Si au contraire aucune ligne de coupe ne passe par ces points K, un gap s'ouvre autour du niveau de Fermi, alors le nanotube présente des propriétés semi-conductrices.



**Figure 5 : : Schéma des bandes d'énergie d'une feuille de graphène avec les lignes de coupe dans la zone de Brillouin a) cas métallique, b) cas semi-conducteur [22]**

L'obtention d'une structure de bande métallique est conditionnée par la règle de Saito définie en 1992 :  $\frac{2n+m}{3} = j$  où  $j$  est un entier. Celle-ci suppose que la majorité des nanotubes de type armchair (n,n) ont des propriétés métalliques. Toutefois, dans le cas de synthèse sans précaution spéciale, les nanotubes monoparois seront pour 1/3 métalliques, et les autres semi-conducteurs.

De façon générale, les nanotubes de carbone peuvent supporter une forte densité de courant  $J$ , de  $10^7$  à  $10^9$  A.cm<sup>-2</sup> pour les MWCNT [23]. La résistivité mesurée à température ambiante d'un MWCNT est d'environ  $10^{-8}$  à  $10^{-6}$  Ω.m [24]. Les SWCNT à caractère métallique ont une résistivité de l'ordre de  $10^{-6}$  Ω.m à une température de 300K [25]. Cette variété de résistivité montre que la conductivité électronique dépend du type de chaque nanotube. La structure unidimensionnelle des nanotubes ainsi que leurs propriétés de transport électronique promettent nombreuses applications dans le domaine de la nanoélectronique. Jusqu'à l'heure actuelle, plusieurs études ont montré une variété atypique de modes de conduction pilotant le transport électronique au sein de ces nano-objets. Il a été observé dans les nanotubes monoparois des modes de transport de type conduction balistique [26]. Cela signifie que les électrons ne rencontrent aucune impureté, ils ne sont pas limités dans leur mouvement et que le libre parcours moyen élastique est très grand devant la longueur d'un tube.

Ces propriétés, couplées avec le caractère métallique et semi-conducteur des nanotubes, créent une potentialité dans le domaine de la nanoélectronique.

### **1.2.3. Propriétés Thermiques**

Les nanotubes de carbone possèdent une conductivité thermique fortement anisotrope, comprise entre 1800 et 6600 W.K<sup>-1</sup>.m<sup>-1</sup>. Ainsi les nanotubes de carbone sont cinq fois plus conducteurs que le cuivre et trente fois plus que le fer (Tableau 1), ce qui en fait de bons candidats pour la dissipation de chaleur dans les circuits électroniques.

	Conductivité thermique (W/m.K)	Echelle
MWCNT	1800-3000	Nanométrique
SWCNT	2500-6600	Nanométrique
Fer	80	Massif
Or	317	Massif
Cuivre	485	Massif
Diamant	1000	Massif

**Tableau 1 : Comparaison de la conductivité thermique des NTC avec celle de d'autres matériaux [27]**

#### **I.2.4. Propriétés Chimiques et Fonctionnalisation**

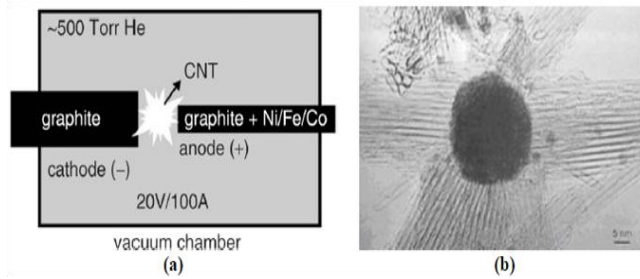
Au cours de la dernière décennie, la fonctionnalisation des nanotubes de carbone est devenue un domaine de recherche très actif, dans le but d'améliorer leur solubilité en milieux aqueux ou organiques mais aussi pour les doter de nouvelles fonctions qui élargissent leurs domaines d'utilisation [28]. Par exemple, la fonctionnalisation des NTC est nécessaire pour fabriquer des composites à base de matrices polymères où les nanotubes doivent être dispersés de façon homogène. Cette problématique de fonctionnalisation/dispersion constitue un enjeu majeur notamment dans le domaine de l'électronique organique. Il est ainsi nécessaire de bien disperser les nanotubes dans le but d'exploiter au mieux leurs propriétés dans le composite final polymère/NTC.

Sous l'effet des forces de Van der Waals, les nanotubes ont naturellement tendance à s'associer spontanément en fagots (« bundles ») de plusieurs microns. Afin d'éviter la formation de ces fagots, il est généralement nécessaire de modifier chimiquement la surface des nanotubes par des groupements chargés, ou présentant un encombrement stérique important, ou encore par des groupements chimiques présentant une affinité particulière avec l'environnement dans lequel les NTC seront dispersés ou utilisés (matrice polymère par exemple) [29]. D'autre part, les nanotubes de carbone sont des structures creuses, et il est ainsi possible de les remplir par des composés chimiques variés comme des médicaments ou des marqueurs par exemple. Malgré tout, les NTC sont relativement peu réactifs et une modification chimique de leur surface fait souvent appel à des espèces fortement réactives. La fonctionnalisation permet également de séparer les nanotubes [30] ou encore de les trier suivant leur nature métallique ou semi-conductrice [31]. Ces modifications chimiques permettent d'envisager la fabrication de cellules solaires organiques ou hybrides, ainsi que de transistors organiques à effet de champ. Ces aspects seront présentés plus en détail dans la suite de ce chapitre. Il faut cependant prendre garde à ce que les stratégies de fonctionnalisation ne modifient pas les propriétés électroniques des nanotubes, ce qui est souvent le cas avec les techniques de fonctionnalisation covalente qui font appel à des traitements acides violents. Quelques éléments supplémentaires concernant la fonctionnalisation des nanotubes de carbone seront présentés ultérieurement dans ce chapitre.

### **I.3. Méthodes de synthèse des Nanotubes de carbone**

Différentes méthodes de synthèse de NTC ont été mises au point. On distingue ainsi les voies de synthèse dites “physiques”, se déroulant généralement à des températures comprises entre 1200°C et 4000°C (synthèse par arc électrique, ablation laser), et les voies de synthèse dites “chimiques” nécessitant des températures plus modérées comprises entre 500°C et 1200°C (dépôt chimique en phase vapeur CVD et ses dérivés). Les voies physiques de synthèse permettent d’obtenir des nanotubes mono- et multi-feuillets en grande quantité et avec une haute qualité, mais elles ne permettent pas un contrôle précis de leur position dans l’espace. En effet, les deux méthodes principales de synthèse par voie physique sont basées sur la sublimation d’une source de graphite à haute température sous atmosphère inerte. Quant aux voies chimiques, elles sont principalement basées sur la décomposition catalytique de composés carbonés gazeux sur des nanoparticules métalliques pour des températures comprises entre 500 °C et 1000 °C.

Dans ce travail de thèse, nous avons utilisé deux types de nanotubes de carbone mono-paroi (SWCNT) synthétisés par la technique « physique » de l’arc électrique. Cette technique est historiquement la première méthode ayant permis la production de NTC, et elle est relativement peu coûteuse comparée aux autres méthodes. Le principe repose sur la création d’un arc électrique entre deux électrodes de graphite placées dans une enceinte remplie d’un gaz inerte (L’hélium ou l’argon) [32] et séparées d’environ 1 cm (Figure 6). L’une des électrodes est recouverte par un catalyseur (Fe, Ni ou Co). Une tension d’environ 20 V est appliquée entre les deux électrodes. 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 (6000 °C) [33]. Des arrangements carbonés, en particulier des NTC, se forment alors lorsque le carbone se condense sur la cathode et sur les parois du réacteur.



**Figure 6 : (a) Procédé de croissance de nanotubes de carbone par arc électrique et (b) image TEM [34].**

En général, la synthèse de nanotubes de carbones par ces différentes méthodes requiert

:

- ✓ Une source de carbone solide (comme le graphite), liquide (benzène par exemple), ou gazeuse (hydrocarbure).
- ✓ Une source de chaleur (température entre 700 et 3000°C).
- ✓ Une atmosphère inerte (Ar ou He).
- ✓ Un catalyseur (métal de transition, Fe, Ni...).

Cependant, il existe des distinctions entre ces différentes méthodes de synthèse, plus précisément sur les diamètres et les longueurs des nanotubes formés, ainsi que les impuretés introduites et leur quantité. Ci-contre (Tableau 2), nous présentons un tableau récapitulatif des avantages et inconvénients des trois principales méthodes de synthèse de NTC :



Technique	Arc électrique	Ablation laser	« Chemical vapour deposition » (CVD)
Par qui et quand	Ijima, 1991 [8] Ebbesen and Ajayan, 1992 [33]	Smalley et al. 1996 [35]	Liu et al. 1997 [36]
Principe	Création d'un arc électrique entre deux électrodes en graphite. Les MWCNT peuvent être produits sans catalyseur alors que pour les SWCNT un catalyseur introduit à l'anode est nécessaire.	ablation d'une source de carbone par un laser sous atmosphère inerte.	Décomposition catalytique de sources de carbone sur des particules métalliques (nanométriques) dans une gamme de température entre 300 et 1200 °C.
Avantages	-Permettent de produire des NTCs (MWCNT et SWCNT) avec quelques défauts -Peu couteuse	Production NTCs avec très peu de défauts	-Capacité de faire croître des NTC longs bien séparés, alignés et avec moins de défauts -Contrôle de la longueur des NTCs
Inconvénients	-Aucun contrôle sur la longueur des NTC -Formation de véritables amas qu'il faut dissocier pour pouvoir utiliser les NTC	-Méthode assez couteuse -Nécessité de purification (NTC, catalyseurs...)	-Les NTC contiennent des Impuretés (catalyseurs résiduels) qu'il faut éliminer

Tableau 2 : Avantages et inconvénients des trois principales méthodes de synthèse de NTCs

## **II. Dispositifs à base de nanotubes de carbone**

La grande variété de propriétés physiques des nanotubes de carbone mises en évidence dans les sections précédentes a conduit à une vaste gamme d'applications dans différents domaines (médecine, aéronautique, automobile, etc) [37,38]. En particulier en électronique et en optoélectronique [39], un certains nombres de dispositifs à base de NTC ont été démontrés : transistors [40,41], cellules solaires organiques [42], composants mémoires [43], diodes électroluminescentes organiques [44], capteurs [45], etc. En général, les NTC sont utilisés soit seuls, soit collectivement (en réseaux alignés par exemple), ou soit incorporés dans des matrices de natures variées (polymères, céramiques, métaux...) pour former des composites avec des propriétés fonctionnelles avancées. Dans cette section, nous tentons de donner un état de l'art sur les dispositifs à base de nanotubes de carbone pour l'électronique et l'optoélectronique.

### **II.1. Nanotubes de carbone utilisés seuls**

#### **II.1.1. Les transistors**

Les NTC mono-parois (SWCNT) présentent la particularité d'être soit métalliques soit semi-conducteurs, suivant leur structure. A condition de savoir les trier, ces NTC peuvent servir à la réalisation de nano-composants semi-conducteurs présentant de très bonnes performances, et avec une densité d'intégration potentiellement importante. Ainsi dans la littérature, les transistors à effet de champ ont été parmi les premiers dispositifs électroniques à être démontrés, et les plus étudiés. On parle de « CNFET », pour « Carbon Nanotube Field Effect Transistor ». Les premières démonstrations ont été réalisées dès 1998 [46], avec des résultats encourageants, et depuis, les performances de ces nano-transistors n'ont cessé de s'améliorer. Actuellement, les CNFET montrent des performances comparables à celles des meilleurs transistors « classiques » de type MOSFET (« Metal Oxyde Semiconductor Field Effect Transistor) fabriqués en technologie Silicium [47].

Le principe de fonctionnement du CNFET est similaire à un MOSFET dans lequel le canal est formé par un NTC unique permettant d'exploiter ses propriétés de transport

ballistique. On distingue deux types de structures : le CNFET dit « back gate » et le CNFET dit « top gate » (qui correspondent respectivement au fait d'avoir la grille au-dessous ou au-dessus du canal de conduction) (Figure 7). Les procédés utilisés pour la fabrication des CNFET restent simples (Lithographie par faisceau d'électrons, photolithographie, alignement de NTC, croissance de NTC sur les électrodes (drain et source) et peuvent être compatibles avec ceux de la microélectronique actuelle [48]. De plus, le NTC n'a pas besoin d'être dopé ce qui est un avantage technologique supplémentaire en réduisant le coût de fabrication. Il est néanmoins possible de doper le CNT de plusieurs manières. L'oxygène, qui n'est pas à proprement parlé un dopant pour les NTC, peut modifier la nature du contact métal/semi-conducteur et favoriser le transport des trous [49]. Pour obtenir un NTC de type N, le moyen le plus direct est d'éliminer l'oxygène dans le canal par un recuit sous vide [50].

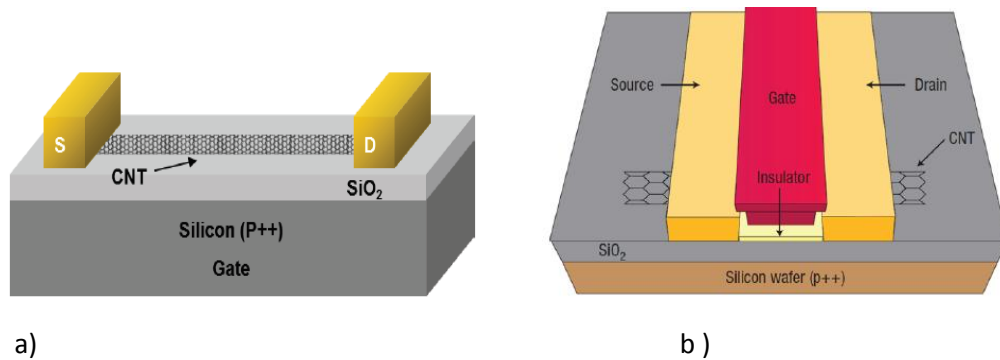


Figure 7 : Configurations d'un CNTFET avec grille arrière (« back gate ») (a) et avec grille au dessus (« top gate ») (b) [51].

Les CNFET à base de nanotubes de carbone seuls ont révélé une excellente mobilité de charges jusqu'à  $150\,000\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$  et un gain en courant ( $I_{on}/I_{off}$ ) élevé ( $10^6$ ) [52, 53]. Ces composants ont été intégrés dans des géométries compactes permettant d'améliorer la miniaturisation de circuit intégrés [54, 55]. A partir de ces CNFET, des circuits électroniques de base ont pu être réalisés comme des inverseurs [56, 57]. L'équipe de V. Derycke a ainsi réalisé un inverseur à l'aide d'un nanotube unique, dont une partie agit comme un CNFET de type P et l'autre partie comme un CNFET de type N (Figure 8.a). Ils ont utilisé la méthode de dopage au potassium pour réaliser un dopage de type N. Le potassium est utilisé pour doper une moitié du NTC à travers la partie ouverte du NTC (non couverte par PMMA (Polymethyl methacrylate)), tandis que l'autre moitié (couverte par le PMMA) reste de type

P. L'optimisation du dopage a permis d'ajuster la position relative des tensions de seuil, conduisant à une transition très précise de l'état logique haut vers l'état logique bas. Un oscillateur en anneau a aussi été démontré sur la base d'inverseurs CNFET, présentant une fréquence de résonance de 52 MHz, soit un temps de transit des charges de 1,9 ns par étage [58] (Figure 8.b).

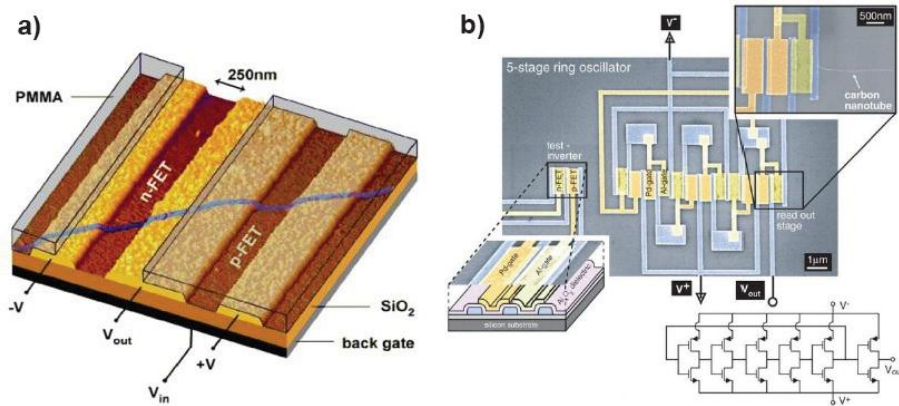


Figure 8 : a) Schéma d'un inverseur à base d'un CNTFET de type P et d'un CNTFET type N et b) image du circuit oscillateur en anneau à 5 étage.

Malgré ces performances, la fabrication des CNFET reste encore limitée par les techniques de lithographie utilisées. Ainsi, à l'heure actuelle, ce type de réalisation reste encore à l'échelle du laboratoire. Aucune méthode n'a pour le moment été démontrée pour la réalisation de façon reproductible d'un grand nombre de transistors à CNT individuel avec une grande densité d'intégration. Bien souvent, le canal contient plusieurs nanotubes plus ou moins alignés. Un contrôle de ces réseaux est donc indispensable pour aboutir à de réelles solutions technologiques.

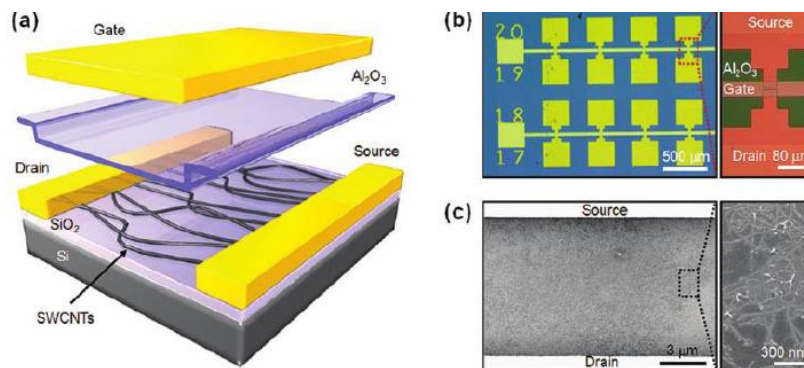
Bien d'autres dispositifs à base de NTC individuels ont été reportés dans la littérature. On peut par exemple citer leur utilisation pour la fabrication de pointes pour la microscopie à force atomique (AFM), actuellement commercialisées. [59] Compte-tenu de leur caractère semi-conducteur, plusieurs études ont été menées sur la réalisation de diodes à base de NTC. Il est possible de citer par exemple les travaux de Manohara et al [60] qui ont démontré des diodes Schottky présentant de faibles capacités parasites et une très haute fréquence de

fonctionnement de l'ordre du terahertz. Un autre type de dispositif à nanotube de carbone seul concerne les nano-systèmes électromécaniques (NEMS) [61].

Plus généralement, la grande difficulté rencontrée pour manipuler et exploiter les nanotubes seuls a conduit à la démonstration de dispositifs basés sur l'utilisation de réseaux de nanotubes plus ou moins alignés, que nous présentons succinctement dans la section suivante.

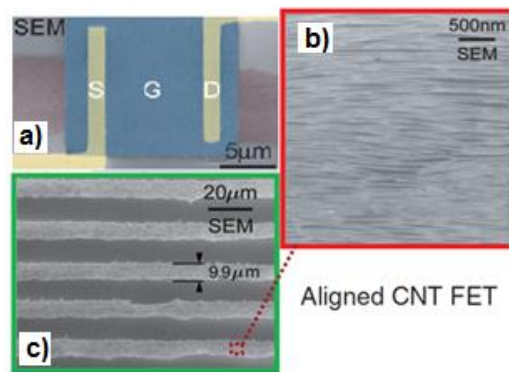
## II.2. Les nanotubes de carbone utilisés en réseaux

Les scientifiques n'ayant pas trouvé de solution pour la réalisation à grande échelle de transistors à nanotube unique, se sont tournés vers une solution plus facile à mettre en œuvre : l'utilisation d'un tapis ou d'un réseau de nanotubes de carbone. L'utilisation des NTC en réseaux a permis de contourner la difficulté technologique d'avoir à les séparer tout en améliorant les performances des dispositifs, comme le prouve le grand nombre d'études reportées dans la littérature. Ainsi, des réseaux de nanotubes de carbone non alignés ont été utilisés en tant que canal dans des transistors à effet de champ (FET) [62]. Ces transistors ont été fabriqués à partir de nanotubes mono-parois (SWCNT) par une technique de dépôt relativement simple et sont associés à une mobilité élevée ( $\sim 8 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ) et un rapport en courant  $I_{\text{on}}/I_{\text{off}} > 10^5$  (Figure 9). Ce dernier a été amélioré en jouant sur la longueur et le caractère semi-conducteur du canal (celui-ci a d'autant plus de chances de présenter un caractère semi-conducteur que sa longueur est importante).



**Figure 9:** Schéma en trois dimensions d'un CNTFET réalisé à partir d'un réseau de nanotubes, b) image d'un réseau de transistors et vue agrandie d'un transistor individuel, c) image SEM des deux électrodes (source et drain), avec le canal formé par un réseau de nanotubes déposés aléatoirement.

M. Angel et al [63] ont par ailleurs montré l'obtention de transistors à effet de champs CNFET en utilisant un film dense de NTC alignés, l'alignement étant réalisé par auto-assemblage d'un film de nanotubes à partir d'une solution aqueuse. Par cette technique, des rangées régulières et denses de nanotubes alignés sont obtenues (Figure 10). Les NTC utilisés dans cette étude présentent un caractère semi-conducteur à près de 99% grâce à un tri réalisé à l'aide d'une méthode d'ultracentrifugation [64] pour la séparation des nanotubes métalliques et semi-conducteurs. Les bandes alignées de nanotubes ont été réalisées en immergeant un substrat de Si/SiO<sub>2</sub> dans une solution contenant les nanotubes, suivi d'une étape par lithographie. Les transistors obtenus montrent un courant de drain et un gain en courant élevé.



**Figure 10: Image MEB (a) image en fausses couleurs d'un transistor à base d'un film de NTC, (b) image montrant l'alignement des nanotubes et (c) l'image montrant la configuration des bandes de NTC alignés.**

Grâce à la conductivité importante des films minces de SWCNTs alignés, leur grande transparence et leur flexibilité, l'équipe de Chen et al [65] ont montré la possibilité de réaliser des écrans tactiles aux performances comparables à celles des écrans réalisés à base d'ITO (Indium Tin Oxide), permettant d'illustrer la possibilité pour un développement à grande échelle et à bas coût.

Une autre utilisation des réseaux ou films de nanotubes de carbone a été démontrée en les utilisant comme anode transparente dans des cellules solaires organiques (OPV), aussi bien en utilisant des MWCNT [66] que des SWCNT [67, 68] (Figure 11).

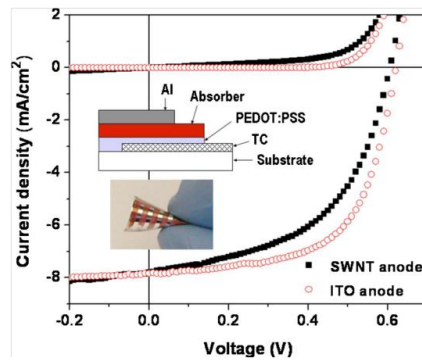


Figure 11: Caractéristiques J-V de dispositifs P3HT : PCBM utilisant l'ITO et des NTC comme électrodes transparentes. L'encart présente la configuration du dispositif ainsi qu'une photographie d'une cellule réalisée sur un substrat de PET.

Les résultats des dispositifs à base des SWCNT sont similaires à ceux obtenus pour l'ITO à une seule exception qui est le FF (facteur de forme) qui est faible dans le cas des SWCNT (0.52 pour SWCNT et 0.62 pour l'ITO). Ceci est dû aux résistances séries qui sont élevées. De surcroît, les dispositifs à base du NTC sont plus stables que ceux à base du PET.

Très récemment l'équipe de Sarker et al [69] a utilisé un réseau de nanotubes de carbone (SWCNT) alignés comme électrodes pour des OFET à base de P3HT. Le film dense de SWCNT alignés est obtenu par di-électrophorèse, puis les électrodes (drain et source) sont définies par photolithographie et par gravure par plasma d'oxygène. Le dispositif est ensuite immergé dans une solution de nano-fils de P3HT cristallins (couche active) (Figure 12). Ces transistors ont été comparés à des transistors réalisés avec des électrodes inter-digitées d'or (drain et source) et ont montré une mobilité et un rapport  $I_{on}/I_{off}$  supérieurs à ceux des transistors de références (or), avec des valeurs de l'ordre de  $0.13 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$  et  $31 \cdot 10^5$  respectivement.

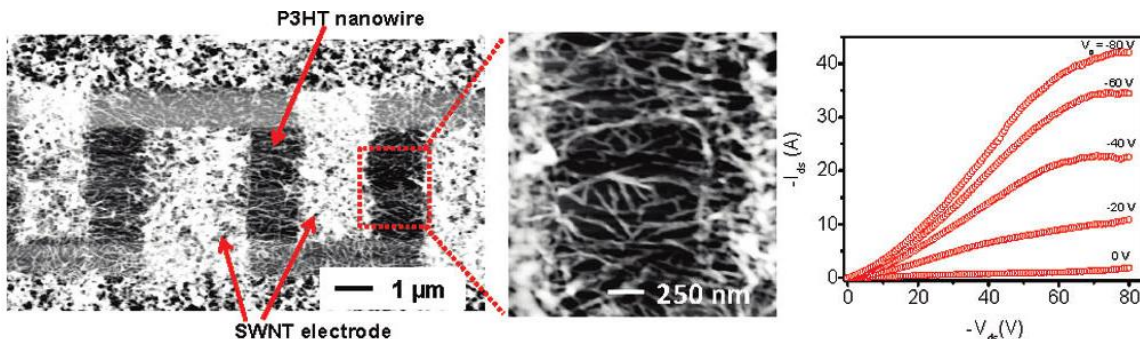


Figure 12: A gauche, image (AFM) de nano-fils de P3HT dont la croissance a été réalisée sur des électrodes inter-digitées de SWCNT. A droite, caractéristiques de sortie correspondante.

Dans le domaine des capteurs, un capteur de gaz et de vapeurs organiques fonctionnant à température ambiante a été démontré à partir d'un réseau de NTC déposés en phase liquide par la technique de drop-casting sur des dispositifs inter-digités [70]. Par ailleurs, Young et al [71] ont réalisé des interconnexions électriques nanométriques avec un réseau dense de SWCNT alignés dans des canaux nanométriques à base de PMMA fabriqués par la technique de lithographie par faisceau d'électron sur un substrat Si/SiO<sub>2</sub>. Le dépôt de NTC est effectué en utilisant la technique de dip-coating dans une solution de NTC dispersés dans l'eau, ces structures pouvant supporter des courants de l'ordre de 10<sup>7</sup> A.cm<sup>-2</sup>.

### **II.3. Composites incorporant des Nanotubes de carbone**

Comme ce bref aperçu le suggère, les nanotubes de carbone seuls mais disposés en réseaux constituent de bons candidats pour une grande variété d'applications. Néanmoins, il reste plusieurs défis à surmonter concernant leur tri (séparation des nanotubes métalliques et semi-conducteurs, tri en taille, etc), leur structuration, et finalement leur intégration dans des dispositifs. Ces difficultés ont poussé la communauté scientifique à exploiter les NTC sous forme de composites en les incorporant dans des matrices polymères de natures variées, afin d'améliorer leurs fonctionnalités, ou pour en démontrer de nouvelles. Ces développements font l'objet du paragraphe suivant.

Un grand nombre d'études ont été menées sur l'incorporation des NTC dans différents matériaux hôtes comme les céramiques [72, 73], les métaux [74, 75], ou les polymères. Dans cette partie, nous nous focalisons plus particulièrement sur les approches à base de matrices polymères pour des applications en optoélectronique.

#### **II.3.1. Incorporation des NTC dans des matrices de polymères conjugués**

En raison de leurs propriétés physiques, les NTC peuvent jouer un rôle très important dans la modification et l'amélioration des propriétés (mécaniques, électriques et thermiques) de matrices polymères variées. Pour des applications mécaniques, Cadek et al [76], ont mené une étude sur la rigidité des polymères. Ils ont démontré une augmentation très significative du module d'Young (de plus de 100% dans certains cas) de composites polymères/NTC



basés par exemple sur du poly (alcool vinylique) (PVA) ou du poly9-(vinyl carbazole) (PVK), avec l'ajout de seulement quelques % de NTC dans les polymères considérés.

Pour des applications thermiques on peut citer par exemple les travaux de D.Cai [77]. Ainsi ils ont réalisé un polymère Polyuréthane (PU) incorporant des MWCNTs pour des applications thermiques. Dans, leurs études, une incorporation de 3% en masse en MWCNT améliore les propriétés thermiques (conductivité thermique) de  $0,15 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  à  $0,47 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ (Figure 13).

A faible concentration de MWCNT dans la matrice polymère (PU), l'espace libre entre les chaînes de la matrice occupé par les MWNCTs est limité. Avec l'augmentation de la concentration en MWCNTs, les espaces libres se remplissent d'une quantité intéressante de MWCNT, augmentant ainsi la taille des faisceaux de MWCNT. Cette augmentation se traduit par une augmentation des interactions nanotube/nanotube. La conductivité thermique de la matrice PU est presque multipliée par un facteur trois avec l'incorporation de 3 % en masse de MWCNT.

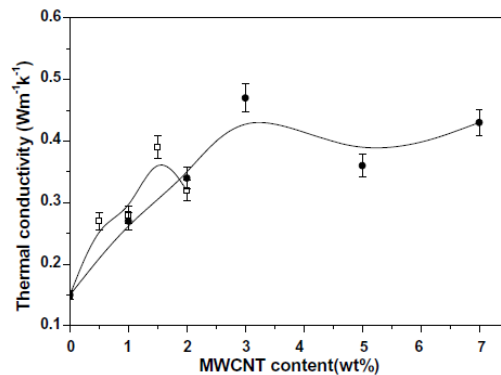


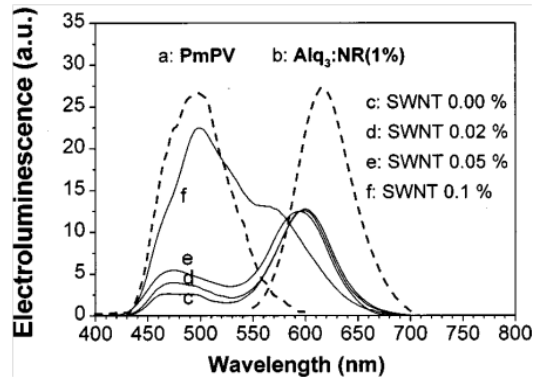
Figure 13:Variation de la conductivité thermique du composite PU/MWCNT en fonction de la concentration en masse de MWCNT, les échantillons (□) ont été préparés avec l'addition de 1% en masse du Sodium Dodecyl Sulfate (SDS) et les échantillons (●) ont été préparés avec un rapport massique (1 :1) de SDS dans les MWCNT.

Plus spécifiquement, le couplage de NTC avec des polymères conjugués constitue une voie très intéressante pour la démonstration de matériaux multifonctionnels au cœur de dispositifs optoélectroniques variés tels que les cellules photovoltaïques organiques (OPV), les diodes électroluminescentes organiques (OLED), les capteurs, etc.

De nombreux groupes de recherche ont ainsi montré que la combinaison de NTC avec des polymères semi-conducteurs est une stratégie payante pour l'obtention de composites aux propriétés électriques améliorées. Pour ces applications, on note qu'une faible quantité de nanotubes suffit pour modifier de façon drastique les propriétés du composite final, ceci en raison d'un faible seuil de percolation qui tire son origine de la forte conductivité électrique des nanotubes. [78,79]

Les premières études [80] ont été menées sur le polymère Poly (p-phénylène-vinylène) (PPV). Avec l'incorporation de NTC les composites PPV/NTC ont montré l'existence d'une forte interaction (transfert d'énergie) entre le polymère conducteur photo-excité et les nanotubes. Le processus principal mis en évidence correspond à un transfert d'énergie non radiatif des excitons à partir du polymère vers les NTC. Depuis ce premier travail, de nombreux travaux de recherche ont été réalisés pour étudier les interactions électroniques entre les NTC et les polymères conjugués, en particulier pour le domaine de l'électronique organique. Il existe néanmoins de nombreux autres domaines d'applications, comme pour les piles à combustibles [81], les absorbeurs électromagnétiques [82], etc. Compte-tenu des objectifs de ce travail, nous choisissons de ne traiter que les applications pour l'optoélectronique.

Ainsi, l'ajout de NTCs dans des polymères conjugués permet principalement d'améliorer et de contrôler la conductivité électrique des composites obtenus. Par exemple, Niu et al [83] démontrent que la concentration en NTC dans une matrice de poly-fluorure de Vinylidène (PVDF) permet de contrôler la conductivité électrique du composite. Ce principe a été exploité pour la réalisation de diodes électroluminescentes organiques à base du Tris(8-hydroxyquinolinato)aluminium (Alq3) dopé avec du « Nil Red » (NR) comme couche émettrice placée entre la cathode et un composite à base de poly (m-phénylène-vinylène-co-2,5-dioctoxy-pphenylène vinylène) (PmPV) et NTC [84]. Sans NTC, l'émission centrée sur 600 nm est caractéristique de la couche émettrice à base d'Alq3 dopé avec du « Nil Red » (NR). La fraction émise dans le vert, propre au PmPV est toutefois clairement exaltée par l'incorporation de NTC (>0.1% en masse) qui bloquent les trous, générant un déplacement de la zone de recombinaison vers la couche de PmPV (Figure 14).



**Figure 14: Comparaison entre les spectres normalisés d'électroluminescences obtenues sans NTC et avec incorporation de NTC dans le polymère en fonction de la concentration massique de NTC [84]**

Les nanotubes ont été aussi incorporés dans la couche active des (OPV) afin d'améliorer leurs performances photovoltaïques. Ainsi la matrice polymère poly 3-octylthiophène (P3OT) à été dopé de SWCNT (1% en masse) qui joue le rôle d'accepteur d'électrons dans le dispositif (OPV) [85]. L'addition de NTC permet une augmentation de la tension de court-circuit ( $V_{OC} = 0.75V$ ). L'addition de NTC introduit une jonction interne polymère /NTC au sein de la matrice polymère qui est due au transfert des électrons photo-induits du polymère au NTC conduisant à une amélioration de séparation et de collection des charges. Toutefois, jusqu'à l'heure actuelle il reste très difficile d'avoir des NTC qui jouent le rôle d'accepteurs d'électrons [42].

Plus récemment, des NTC (SWCNT) ont été incorporés dans des cellules solaires organiques afin d'améliorer leur performance et leur reproductibilité. Rabdeh et al [86] ont d'autre part étudié l'effet de l'incorporation de 0.1% en masse de SWCNT dans une couche active à base de poly(3-hexylthiophène) (P3HT) et de fullerène (PCBM). Une amélioration des propriétés de transport des charges photogénérées a été observée, notamment par l'utilisation d'une procédure d'orientation des NTC. Une orientation des NTC perpendiculaire aux électrodes est obtenue par application d'un champ électrique pendant l'étape de recuit thermique des cellules effectuée à une température proche de la température de transition vitreuse du polymère. Une augmentation significative des performances photovoltaïques (tension de court-circuit  $V_{OC} = 0.61 V$ , rendement  $\eta = 4.53\%$  et facteur de forme  $FF = 0.46$ ) est observée en raison d'un transport de charges amélioré (Figure 15).

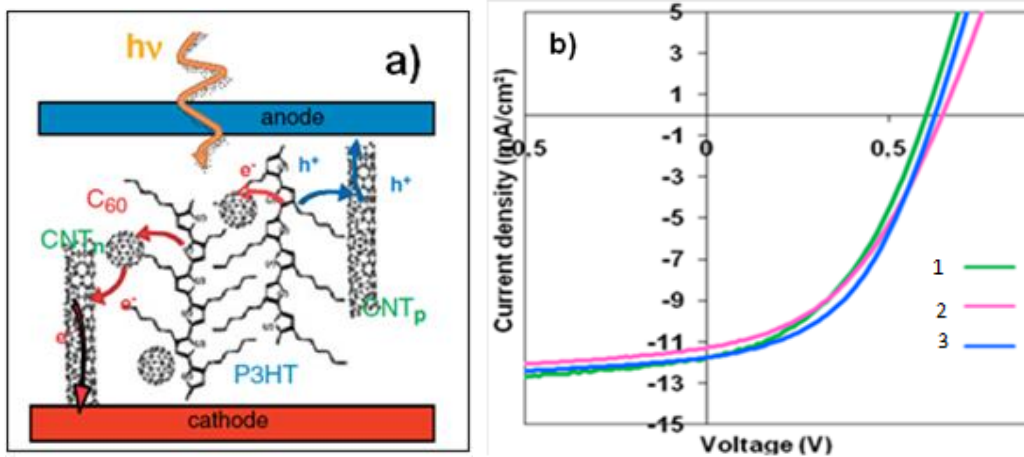


Figure 15: a) Structure idéale schématique d'un composite P3HT/PCBM/NTC et b) Caractéristiques J-V sous illumination ( $100 \text{ mW.cm}^{-2}$ ) des cellules solaires correspondantes de structure ITO/PEDOT : PSS/P3HT:PCBM/Al incluant 0.1% en masse de CNT, avec et sans application d'un champ électrique pendant le recuit (1 : cellule sans NTC, 2 : cellule avec NTC sans alignement et 3 : cellule avec NTC avec procédure d'alignement).

L'utilisation de nanotubes dans les dispositifs (OPV) n'a pas été limitée seulement aux SWCNT mais aussi à des MWCNT. Ainsi dans des cellules sensibilisées [87] à base de nanocomposites TiO<sub>2</sub> (dioxyde de Titane)/ MWCNT, l'addition de NTC a montré une amélioration du rendement de 4,9 à 7,37 % respectivement avec et sans addition de MWCNT. Le transfert efficace des charges dans le nanocomposite et l'amélioration du transport des électrons par les MWCNT ont été la cause de cette amélioration des performances photovoltaïques. Très récemment [88], l'équipe de Jung ont utilisé des MWCNT greffés au PCBM (PCBM-g-MWCNT) pour améliorer le transport des électrons dans des dispositifs OPV. Ils ont montré que la faible interaction entre le P3HT et le PCBM-g-MWCNT réduit la possibilité des MWCNT de fonctionner comme des transporteurs de trous. Leur étude a montré que dans les dispositifs contenant PCBM-g-MWNT la mobilité des électrons est deux fois plus grande que celle dans les dispositifs avec ou sans MWCNT.

### II.3.1.a. OFET à base de polymère- conjugués P3HT

Parallèlement, depuis plusieurs années, les transistors à effet de champ organiques (OFET) en couches minces se sont développés de façon impressionnante. Les caractéristiques

les plus intéressantes des OFET concernent leur compatibilité avec des substrats flexibles et leur méthode de fabrication bas coût, basée sur des techniques en solution. Parmi les matériaux organiques les plus étudiés et les plus performants, les polymères conjugués occupent une excellente place. Depuis 1986, lorsque le premier transistor organique à effet de champ à base d'un dérivé de poly-thiophène a été élaboré, cette famille est considérée comme l'une des plus prometteuses pour l'électronique organique imprimée, et en particulier pour les OFET<sup>89</sup>. Le poly (3-hexylthiophène) régiorégulier (P3HT) a attiré l'attention de nombreux groupes de recherche au niveau mondial en raison de sa mobilité très élevée et de sa bonne solubilité dans plusieurs solvants organiques. Dans la littérature, Les caractéristiques électriques d'OFET utilisant le P3HT montrent des mobilités de charge relativement élevée. Bao et al [90] ont obtenu une mobilité de l'ordre de  $0.045 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$  à température ambiante avec une structure de type « *bottom contact* », avec un isolant de grille de silice ( $\text{SiO}_2$ ). Toutefois une mobilité importante de l'ordre de  $0.1 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$  a été reportée dans le cas d'une structure « *top contact* », toujours avec un isolant de grille de silice. [91] D'autres études ont montré une mobilité de l'ordre de  $0.06 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$  avec l'utilisation de l'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) comme oxyde de grille [92]. En général, la mobilité est fortement corrélée à la morphologie de la couche active, qui dépend elle-même de nombreux paramètres comme la méthode de dépôt utilisée, les différents traitements utilisés pendant l'élaboration [93], les dopants [94], mais aussi les paramètres macromoléculaires du polymère [95,96] et le substrat utilisé [97].

Plusieurs techniques ont été utilisées pour le dépôt du P3HT dans des transistors. On peut citer par exemple le dépôt par la technique de « la goutte » (ou *drop casting*), le dépôt à la tournette (*spin casting*), l'impression, ou le dépôt par tirage (*dip casting*).

La qualité du film déposé semble être sensible à l'auto-organisation dynamique des macromolécules, en raison du passage de la matrice polymère d'un état dissout en phase liquide à un état solide. Plusieurs facteurs peuvent influencer le degré d'ordre de la structure lamellaire du polymère dans les régions microcristallines. Dans la littérature [98] il a été démontré par diffraction des rayons X que le P3HT se caractérise par une organisation du type lamellaire. Quelques années plus tard, l'équipe de Hugger [99] a mis en évidence un modèle pour expliquer l'auto-organisation des couches semi-cristallines de P3HT régio-régulier.

L'analyse des couches déposées sur des substrats de Silice ( $\text{SiO}_2$ ) montre des structures cristallines alignées, comparables à des « aiguilles » insérées dans le polymère P3HT. Un traitement thermique des couches de P3HT permet d'aligner et d'améliorer l'ordre d'organisation dans la couche. L'équipe de Brinkmann et al [100] a observé en orientant des couches de P3HT une réplétion périodique des lamelles cristallines de P3HT espacées par des zones amorphes (Figure 16). Il existe trois échelles pour définir l'organisation du P3HT comme c'est expliqué sur la figure.

- Le  $\pi$ - $\pi$  stacking, qui correspond à l'empilement du squelette aromatique de la matrice polymère, caractérisé par un espacement de 0,38 nm entre deux squelettes de polythiophène.
- L'espacement entre les squelettes de polythiophène, séparés latéralement par des chaînes alkyles est de l'ordre de 1,6 nm.
- La périodicité des lamelles semicristallines est de 28 nm.

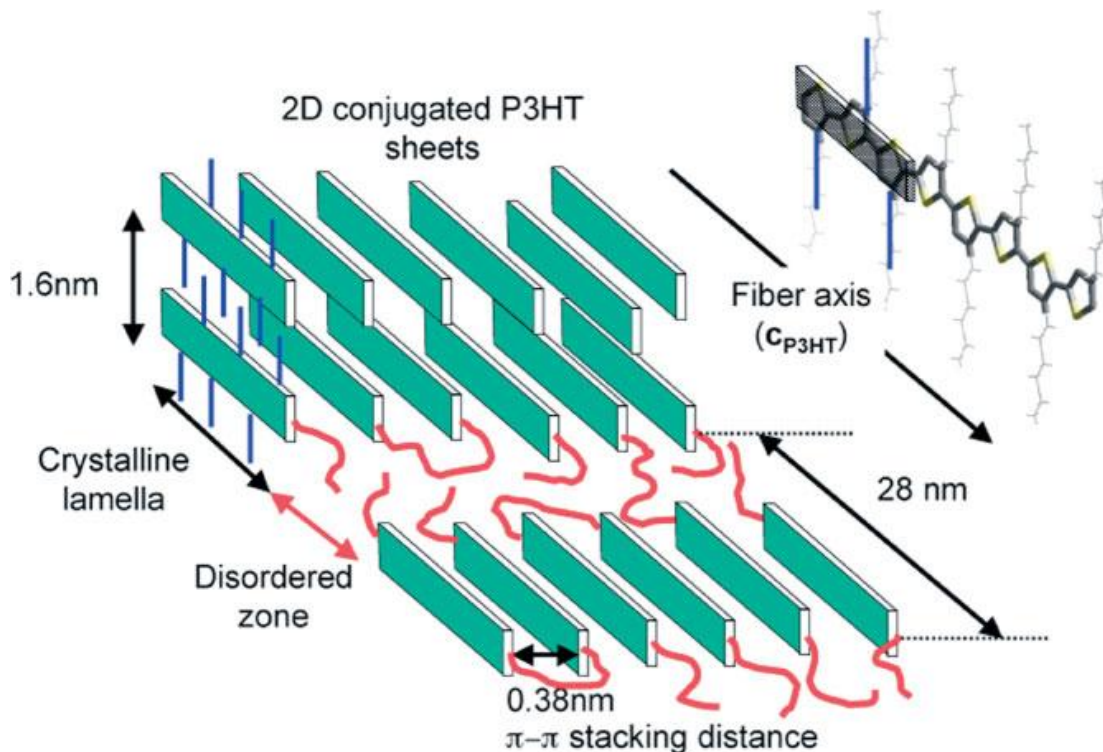


Figure 16: Représentation de la structuration lamellaire des couches de P3HT

Le P3HT est donc constitué de lamelles cristallisées, caractérisées par un espacement entre les lamelles de l'ordre du nanomètre, améliorant les interactions entre les lamelles du

polymère en constituant un réseau de conduction pour le transport de charges. La structuration du film P3HT est donc le transport de charges, peuvent être influencés par plusieurs paramètres expérimentaux. Par exemple, l'élaboration d'OFET par la technique de « *drop-casting* » permet d'obtenir des valeurs de mobilité élevées par rapport à des transistors fabriqués à la tournette<sup>90</sup>. En configuration « *bottom contact* », le dépôt du P3HT sur une surface non plane (présence des électrodes de drain et de source sur le substrat) semble mener à une diminution de l'ordre structural des chaînes pendant la formation du film, ce qui justifie l'obtention de valeurs de mobilité plus importante associées à la configuration « *top contact* » [101]. Depuis quelques années, de nombreux travaux ont cherché à optimiser les performances des transistors organiques à base de P3HT. Les mobilités de charges atteignent le plus souvent environ 0.1 cm<sup>2</sup>/V.s, voire même 1 cm<sup>2</sup>/V.s [102, 103]. Néanmoins, des valeurs très supérieures restent difficilement atteignables en raison de la nature intrinsèque des mécanismes de transport du polymère (voir chapitre 3). Il apparaît donc pertinent de tenter de lever ces verrous en incorporant des dopants adaptés. Dans ce contexte, les NTC apparaissent comme une solution très prometteuse.

### **II.3.1.b. Incorporation des NTC dans des OFET (composites polymères/NTC)**

L'introduction des nanotubes de carbone dans les transistors organiques (OFET) a été envisagée de plusieurs manières. Concernant leur utilisation au niveau des électrodes, A. Southard et al [104] ont par exemple montré que des films de SWCNT transparents présentant une résistance carrée inférieure à 1kΩ/□ et une transparence de l'ordre de 80% peuvent être utilisés en tant qu'électrodes pour OFET à base de Pentacène ou de P3HT comme couche active. Dans le cas du Pentacène, la résistance de contact entre l'électrode de NTC et la couche organique est inférieure à 26 kΩ.cm et reste inférieure à celle mesurée en utilisant des électrodes d'or par exemple. Dans le cas du P3HT, cette résistance est comparable à celle mesurée en utilisant des électrodes d'or. Comme il est connu, d'après la littérature [105], que la mobilité des charges dans les OFET dépend de la résistance de contact entre le semi-conducteur organique et l'électrode il est possible d'espérer améliorer la mobilité en diminuant la résistance de contact. Cela est possible en utilisant par exemple des couches

organiques optimisées. Dans ce contexte très récemment des MWCNT oxydés soit par solution acide ou traitement UV ont été incorporés dans le polymère poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly-(4-styrenesulfonate) (PEDOT:PSS), le composite PEDOT:PSS/MWCNT à été déposé par la technique de sping-caoting sur des substrats Si/SiO<sub>2</sub> et utilisé comme électrodes métalliques (drain/source) pour des OFET à couche active de Pentacène (50 nm) (Figure 17) [106]. Comme le montre la figure ci-dessous l'utilisation des MWCNT oxydés permet de diminuer la résistance de contact entre l'électrode de (PEDOT:PSS/MWCNT) et la couche active (pentacene) et ainsi d'améliorer les performances électriques des OFET.

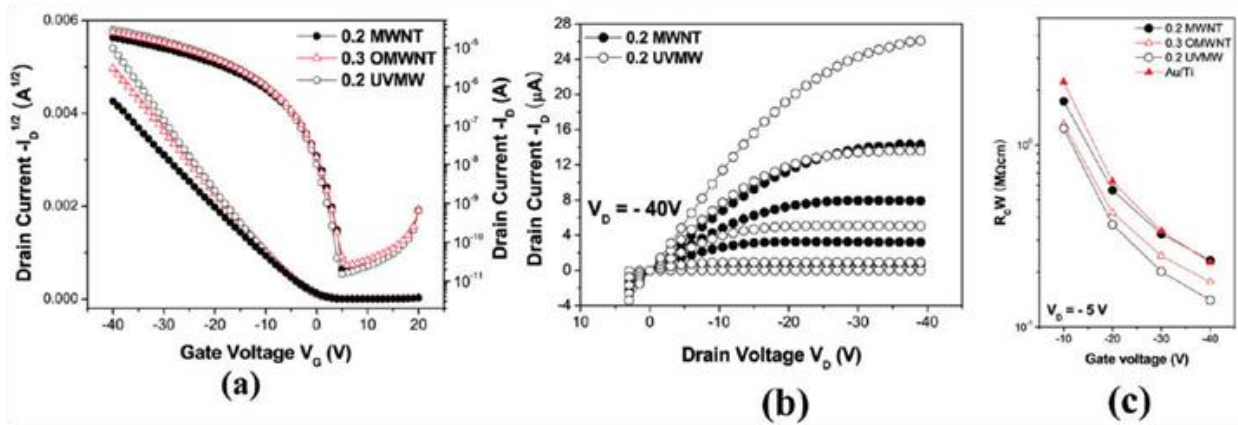


Figure 17: a) Caractéristiques de transferts, b) Caractéristiques de sortie de ces OFET en fonction de différentes électrodes PEDOT:PSS/MWCNT et c) résistance de contact entre l'électrode PEDOT:PSS/MWCNT et le pentacène

Bien que les performances des OFET à base d'électrodes incorporant des NTC soient meilleures que celles obtenues avec des contacts conventionnels en or, le processus d'incorporation ou de structuration des NTC reste difficile à contrôler (dispersion, mise en forme). Ces contraintes restent aujourd'hui encore à dépasser.

Une autre approche qui consiste à incorporer les nanotubes de carbone dans la couche active des transistors organiques à été réalisée. Bo et al [107] ont démontré une augmentation significative (x 60) de la mobilité du P3HT en dispersant des SWCNT avec une concentration massique de 0.2% dans le polymère. En exploitant la percolation des réseaux métalliques de NTC dans le polymère, l'équipe parvient à une réduction « effective » de la longueur du



canal, augmentant ainsi la transconductance. La majorité des charges drainées entre le drain et la source le sont via les nanotubes métalliques, mais aussi au travers d'un « chemin » semiconducteur dans le composite. Bien que la distance réelle entre le drain et la source reste constante, la longueur effective du canal électrique est fortement diminuée alors que la mobilité effective augmente très sensiblement.

Récemment, dans le but d'améliorer la mobilité du P3HT, des MWCNT ont été fonctionnalisés par greffage covalent de chaînes de P3HT à la surface des tubes pour aboutir à des MWCNT greffés notés g-MWCNT. [108] En incorporant une faible concentration de ces g-MWCNT dans une matrice de P3HT utilisée comme canal d'un OFET, il a été observé une nette amélioration du transport des charges par rapport au polymère seul ou par rapport à l'utilisation de MWCNT fonctionnalisés avec des groupements acide carboxyliques, notés c-MWCNT (voir Figure 18). L'addition des g-MWCNT dans le P3HT permet une compatibilité accrue entre les deux matériaux, résultant en une bonne dispersion des NTC dans la matrice et donc en une amélioration des performances du dispositif. Ces exemples illustrent les potentialités des NTC comme matériaux additionnels pour des applications de type OFET. Une présentation plus exhaustive des travaux dédiés à l'incorporation de nanotubes de carbone dans des matrices de P3HT utilisées comme couches actives de transistors à effet de champ sera donnée dans le chapitre 4 de cette thèse.

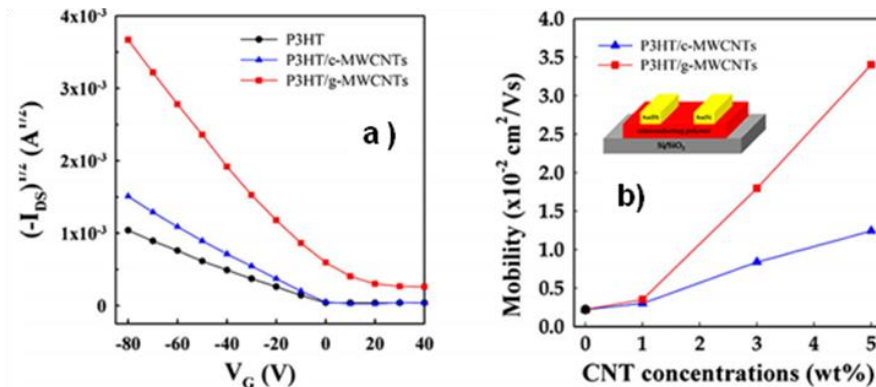
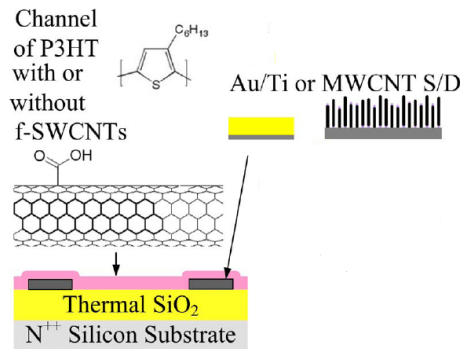


Figure 18 : a) Caractéristiques de transfert typiques d'OFET à base de P3HT pur et de P3HT dopé avec 5% en masse de c-MWCNTs et g-MWCNTs, b) mobilité en régime de saturation en fonction de la concentration en nanotubes (le schéma représente la structure du dispositif) calculée à partir des courbes précédentes.

Plus récemment, on peut noter l'étude de C.H. Chang et al. qui démontre une utilisation simultanée de nanotubes de carbone à la fois pour la réalisation d'électrodes et de couches actives d'OFET. [109] Des nanotubes mono-paroi fonctionnalisés (F-SWCNT) incorporés dans le P3HT sont utilisés comme composite au niveau du canal du transistor, alors que des MWCNT forment les électrodes (drain/source), comme le montre la Figure 19. Des performances très intéressantes ont été démontrées en utilisant cette structure, avec une mobilité améliorée (de plus d'un ordre de grandeur de 0,00552 à 0,072 cm<sup>2</sup>/V.s) du fait de la bonne dispersion des NTCs dans le polymère suite à l'utilisation des NTCs fonctionnalisés et de la diminution de la résistance de contact entre le composite et les électrodes.



**Figure 19 : Structure d'un OFET illustrant l'utilisation simultanée de nanotubes de carbone en tant que couche active et en tant qu'électrodes. La matrice polymère est constituée de P3HT.**

Comme nous venons d'en donner un aperçu, l'incorporation des nanotubes de carbone dans des composites vise des applications diverses. Dans le domaine de l'optoélectronique organique, l'insertion de NTC dans des polymères conjugués montre un fort potentiel pour améliorer ou contrôler les propriétés électriques du composite final. Les propriétés visées dépendent néanmoins fortement de l'organisation des NTC au sein des matrices.

Néanmoins, les performances optimales des dispositifs dépendent fortement de la nature des mécanismes de transport impliqués, ainsi que de la nature des contacts réalisés. Des mécanismes d'injection de charges sont susceptibles d'apparaître, masquant parfois les propriétés électriques volumiques des composites. Dans les diodes électroluminescentes (OLED) [110] l'injection efficace des électrons et des trous à partir des électrodes est suivie par un transport à travers le matériau organique, conduisant à une recombinaison et une émission de lumière. Dans les cellules solaires organiques des trous et des électrons sont

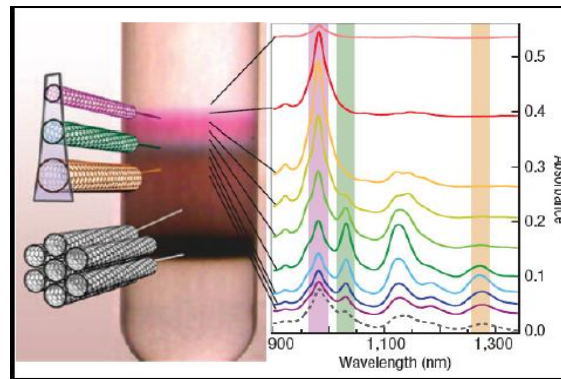
générés par absorption de lumière, suivie d'un transport de charge dans la couche active et une collecte au niveau des électrodes (anode et cathode). Dans le cas des transistors à effet de champ, les charges sont injectées depuis la source pour être transportées à travers le canal. La compréhension de l'influence des NTC au sein des composites passe par la discrimination de tous ces mécanismes. Néanmoins, il n'existe pas encore aujourd'hui de modèle unique permettant d'interpréter tous les résultats obtenus. Il est difficile de décrire les modèles de transport et d'injection des charges autrement qu'au cas par cas. Dans la littérature, plusieurs modèles coexistent pour décrire ces mécanismes de volume et d'interfaces. Nous discuterons plus particulièrement ces aspects dans le troisième chapitre de ce travail.

De façon générale, les composites polymères/NTC présentent de fortes potentialités, en particulier dans le domaine de l'optoélectronique organique. Néanmoins, leur utilisation se heurte à plusieurs difficultés expérimentales associées à leur synthèse, leur purification, leur séparation, leur dispersion, jusqu'à leur incorporation dans des dispositifs. En particulier, cette dernière étape est cruciale pour aboutir à des matériaux fonctionnels aux propriétés améliorées. Les nanotubes de carbone sont des nano-objets qui s'agglomèrent d'une manière spontanée en formant des fagots (« *bundles* »), ce qui limite leurs propriétés potentielles au sein du composite. L'obtention d'une dispersion homogène, de même que leur alignement ou orientation à l'aide de techniques variées sont des étapes cruciales dans la réussite de la réalisation des dispositifs. Bien que plusieurs groupes de recherche se focalisent sur cette problématique afin d'obtenir un véritable contrôle des étapes de structuration des NTC, [111, 112, 113] aucune méthode ne fait encore l'unanimité, et des efforts supplémentaires doivent encore être menés dans ce domaine. Dans la section suivante, nous détaillons cette problématique, en faisant ressortir les verrous technologiques encore à lever et les solutions potentielles, avant de présenter les objectifs de cette thèse.

### **III. Problématique de la dispersion et de la structuration des NTC**

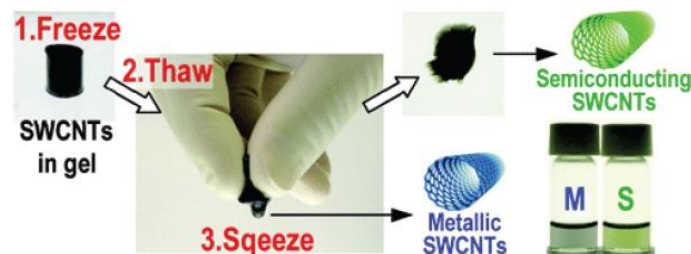
#### **III.1. Purification, séparation et dispersion des NTC**

Comme nous l'avons expliqué précédemment, après la synthèse des nanotubes de carbone, le produit final est souvent mélangé avec des impuretés et des résidus de synthèse (carbone amorphe, particules de catalyseur, impuretés,...). Ces dernières peuvent avoir un effet néfaste sur les propriétés électroniques des nanotubes et/ou des composites à base de nanotubes. La purification s'effectue grâce à différentes méthodes telles que les méthodes chimiques, en utilisant le principe de l'oxydation sélective [114], ou par des méthodes physiques en utilisant la filtration [115] ou la centrifugation [116] par exemple. La plupart du temps, une seule technique ne permet pas de purifier « suffisamment » les nanotubes, et plusieurs techniques chimiques et physiques sont généralement couplées. [117] En plus des impuretés, le produit final issu d'une synthèse contient souvent un mélange de nanotubes MWCNT et SWCNT, qui présentent des propriétés électroniques différentes parfois incompatibles avec les applications visées (mélange entre nanotubes métalliques et semi-conducteurs). Pour séparer les nanotubes métalliques des semi-conducteurs, une technique basée sur l'ultracentrifugation en gradient de densité a par exemple été utilisée en l'associant à l'utilisation de surfactants. Cette méthode permet de séparer les fagots, les SWCNT à grand diamètre, les MWCNT à petit diamètre, les SWCNT métalliques des SWCNT avec petit diamètre comme on peut l'observer sur la Figure 20. [118]



**Figure 20 : Image d'un tube à essai contenant différents NTC après procédure d'ultracentrifugation en gradient de densité. Les s-SWNTs et m-SWNT avec petit diamètre, les SWNTs à grand diamètre, et les fagots sont clairement séparés dans des couches colorées différentes [118] (à gauche). Spectre d'absorption optique pour les différentes fractions (à droite) [119].**

Certaines équipes utilisent une autre technique basée sur l'application d'un cycle de réfrigération, décongélation et compression de SWCNT dans un gel d'agarose (un polymère à base d'agar purifié) [120]. Cette technique permet l'obtention d'une solution contenant à la fin 70% de nanotubes métalliques, et du gel contenant lui plus de 95% de nanotubes semi-conducteurs (Figure 21). Les SWCNT semi-conducteur séparés ont été utilisés dans des transistors dont les caractéristiques électriques ont confirmé le caractère semi-conducteur de ces SWCNT.



**Figure 21 : Méthode de séparation à l'aide du gel d'agarose [120]**

D'autres méthodes ont été utilisées comme par exemple le tri par interactions non covalentes avec des polymères conjugués [121], par fonctionnalisation en milieu acide [122], par interaction avec des brins d'ADN « DNA wrapping » [123] ou bien par la technique de di-électrophorèse [124]. Ces méthodes sont souvent utilisées pour le tri de nanotubes mis en solution après leurs synthèses par arc électrique ou ablation laser. Toutefois il a été démontré

la possibilité d'une synthèse sélective de nanotubes par la technique CVD, mais il reste encore du travail pour optimiser cette méthode [125].

Les étapes de purification réalisées, il est ensuite nécessaire de disperser les nanotubes en solution afin de casser les agrégats et pour pouvoir contrôler finement leur mise en forme. La dispersion des NTC dans des matrices polymères est encore aujourd'hui considérée comme la phase la plus limitante pour exploiter leurs propriétés. A l'état brut, les nanotubes de carbone sont insolubles dans la plupart des solvants et des polymères. Des interactions de Van der Waals les maintiennent fortement agrégés de façon aléatoire (Figure 22) et conduisent à la présence d'agrégats de plusieurs micromètres de diamètre qui ne confèrent aucune propriété spécifique additionnelle au nanocomposite final.

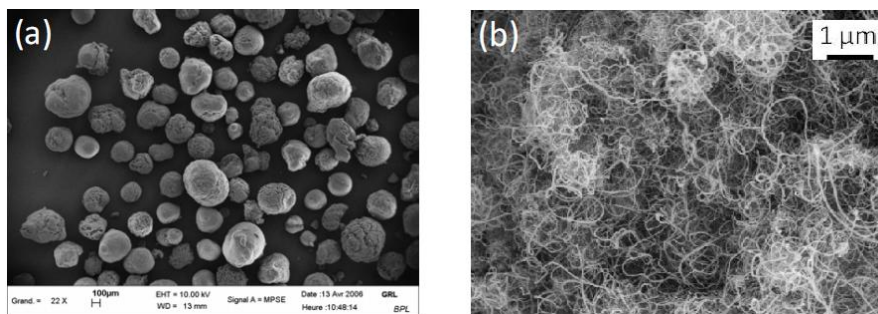


Figure 22 :: Images MEB de fagots de NTC (SWCNT) (a) image à faible grossissement et (b) zoom sur un des agrégats.[126]

Pour disperser les nanotubes de carbone d'une manière homogène, il faut créer des répulsions électrostatiques fortes entre eux sans destruction de l'intégrité structurale des tubes et avec stabilisation de l'état de dispersion obtenu.

### **III.2. Méthodes de dispersion de NTC**

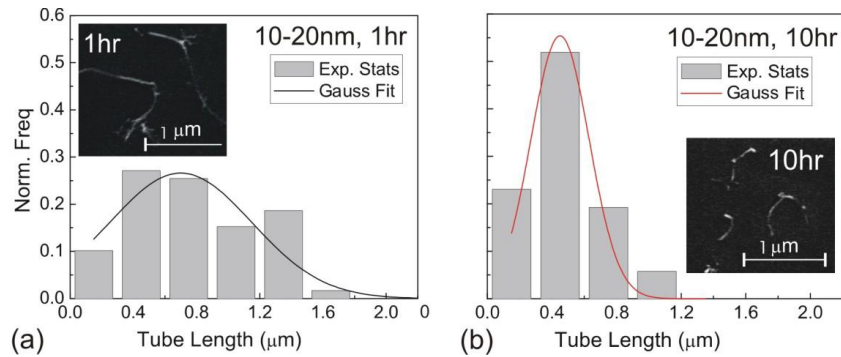
Dans les dernières décennies, des efforts de recherche importants ont été consacrés à l'amélioration de la dispersion des NTC dans des matrices polymères. Une des méthodes les plus connues à ce jour est le mélange direct des NTC avec le polymère, qui apparaît comme le concept le plus simple à la réalisation de cet objectif. D'autres approches sont basées sur la modification chimique de la matrice polymère ou de la surface des NTC afin d'améliorer les

affinités des deux constituants. Il est également possible d'utiliser un troisième élément, tel que les surfactants.

### **III.2.1. Méthode de mélange direct (méthode mécanique)**

Cette technique, la plus simple et la plus classique, est basée sur la réalisation d'un mélange direct des NTC dans des polymères en utilisant soit l'agitation mécanique ou les forces vibratoires. Sandler et al.[127] ont dispersé des NTC dans l'époxy sous agitation à grande vitesse (2000 tr /min) pendant une 1h, et prouvé qu'une agitation intense est un processus efficace pour atteindre une meilleure dispersion. D'autre part [128], un nano composite de NTC (MWNTC) /Polystyrène a été fabriqué en utilisant une agitation pendant une 1h suivie par des ultra-sons avec un générateur utilisé à une fréquence de 40 KHZ et une puissance de 400 W. Chen et al [129] ont dispersé des MWCNT par un mélange directe dans une matrice polymère poly (fluorure de vinylidène) (PVDF) en utilisant un système à haute centrifugation. L'utilisation des vitesses de rotations élevées ont permis d'obtenir une dispersion uniforme de MWCNT au sein de la matrice polymère. A forte vitesse de rotation les MWCNT sont répartis d'une façon homogène, tandis qu'à faible vitesse les MWCNT sont enchevêtrés en formant des fagots limitant les performances électriques du composite (conductivité). En général, dans le cas de la dispersion des nanotubes de carbone par la technique de mélange direct assisté par agitation mécanique, la force vibratoire est régie par le transfert de force locale qui décompose les agrégats de NTC. Il est donc intuitif de suggérer que la séparation complète des agrégats de NTC nécessite d'apporter une énergie (mécanique ou vibration) aux fagots supérieure à l'énergie de liaison des NTC (force de Van der Waals). La dispersion des NTC par cette méthode peut être réalisée à la fois dans des solvants à faible viscosité, par exemple dans l'eau, ou dans des solvants organique avec ou sans matrice polymère, ainsi que dans des mélanges de polymère très visqueux [130]

Toutefois, la dispersion par cette méthode en utilisant des forces (mécanique ou vibration) intenses peut impacter la structure des NTC ainsi que leurs propriétés physiques en les cassant. Dans la littérature il a été démontré que les forces vibratoires (ultrason) [131] provoquent la rupture des NTC pendant la phase du traitement ultrasons comme c'est illustré dans la Figure 23.



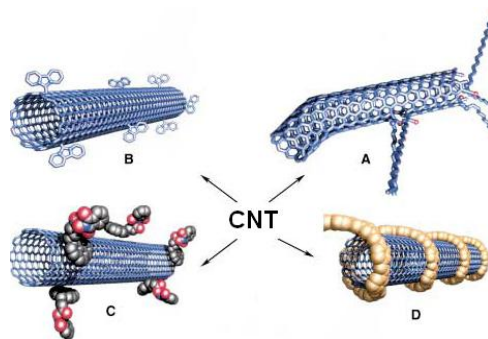
**Figure 23 : Histogramme de distribution de MWNT de diamètre entre 10 et 20 nm après 1h (a) et 10 h (b) de dispersion par ultrasons, ajuster par une gaussienne. Avec les images MEB correspondantes après le traitement ultrasons.**

La solubilité des NTC dans un solvant par l'intermédiaire de cette méthode dépend de la nature, de la pureté et de la concentration des NTC, et la qualité de dispersion obtenue est souvent temporaire. D'où la nécessité dans la majorité des cas de coupler cette méthode avec l'utilisation d'un agent (tensio-actif, polymère...) favorisant la stabilité de la solution de NTC après la dispersion [132], ce qui constitue le sujet des paragraphes suivants.

### III.2.2. Modification de la surface des NTC

Cette méthode implique deux approches pour la modification de la surface des NTC. La première approche se base sur une fonctionnalisation chimique (via des liaisons covalentes) des parois de NTC par greffage de groupements fonctionnels. La deuxième, consiste en l'utilisation des liaisons non covalentes entre les NTC et des molécules (méthode physicochimique) (voir

Figure 24 ).[133, 134]



**Figure 24: Les différentes méthodes de fonctionnalisation des NTC : (A, B) méthode chimique, (C, D) méthode physicochimique [135].**



### III.2.2.a. Fonctionnalisation chimique (covalente)

La fonctionnalisation chimique est basée sur la création d'une interaction chimique entre les NTC et la fonction greffée. Cette fonctionnalisation peut être réalisée soit par les réactions de chimie organique (Figure 24 B) soit par les réactions reposant sur les défauts structurels des NTC comme des fonctions chimiques déjà présentes, lacunes (Figure 24 A). Les NTC peuvent être fonctionnalisés en utilisant des traitements chimiques très réactifs, comme par exemple des nitrènes [136] des alkyls de lithium [137], des radicaux [138] de fluor [139]. Ces espèces permettent le greffage de groupes fonctionnels (groupes acides carboxyliques, hydroxyliques, ou amines) sur les surfaces des NTC, ce qui permet ensuite la formation de liaisons covalentes avec des polymères ou avec des molécules. [140]. Ainsi, une dispersion de NTC dans un poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) a été réalisée en introduisant des groupes hydroxyliques fonctionnels sur les parois des NTC durant la purification et par oxydation par deux traitements d'acides successifs (acide nitrique et acide chlorhydrique) [141]. Gojny et al [142] ont oxydé des MWCNT par un acide inorganique. Après oxydation ces NTC ont été incorporés dans une matrice d'époxy. Des observations sous microscope électronique à transmission (MET) ont révélé une bonne dispersion des MWCNT au sein de la matrice grâce aux groupes carboxyliques formés sur les parois extérieures des nanotubes, avec une bonne interaction entre les nanotubes et la matrice d'époxy.

Très récemment une méthode de fonctionnalisation covalente des nanotubes de carbones a été proposée afin d'améliorer leur solubilité [143]. Cette fonctionnalisation est basée sur deux traitements des SWCNT successifs avec l'acide nitrique et le chlorure de thionyle ( $\text{SOCl}_2$ ) suivie du greffage de la fonction dérivée du ferrocène (Fc-ETGn) comme sur la Figure 25 .

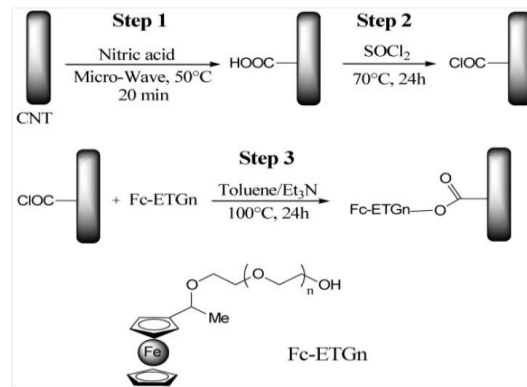


Figure 25 : Procédé de fonctionnalisation des SWCNT par la fonction du dérivé ferrocène (Fc-ETGn)

Des molécules de polymère peuvent aussi être greffées sur la surface des nanotubes de carbone en présence de groupes fonctionnels actifs afin de faciliter leur solubilisation dans des solvants organiques. Le greffage de la chaîne de polymère sur la surface de NTC peut être effectué par la technique « grafting from » ou par « grafting to » [144]. L'approche est basée sur fixation initiale du groupe fonctionnel actif sur la surface des NTC suivie par la polymérisation in situ avec la formation de la chaîne polymère attachée aux NTC [145, 146]. L'avantage de cette approche est la possibilité de produire des NTC fonctionnalisés avec des chaînes de polymère avec une densité de greffage élevée. Toutefois ce processus a besoin d'un contrôle précis des groupes fonctionnels. L'approche « grafting to », est basée sur la fixation de la chaîne de polymère à la surface de NTC via des réactions chimiques appropriées avec des groupes fonctionnels présents sur la surface des NTC [147, 148]. L'avantage de cette approche est que les polymères commerciaux possédant des groupes fonctionnels réactifs peuvent être utilisés.

En général, la fonctionnalisation covalente facilite la solubilisation des NTC et permet de renforcer des composites polymère/NTC [149, 150]. Toutefois, la fonctionnalisation covalente de NTC peut perturber les liaisons entre les feuilles de graphène, ce qui peut affecter les propriétés mécaniques et surtout électriques des NTC, et donc des composites. Le plus souvent, le processus de greffage par la fonctionnalisation covalente exige un temps de réaction total assez long (jusqu'à 70 h). C'est pourquoi une autre approche de greffage de nanotubes basée sur des interactions non covalentes s'est développée ces dernières années.

### **III.2.2.b. Fonctionnalisation physicochimique (non covalente)**

Des interactions non covalentes très fortes existent entre les NTC et les pyrènes [151], les anilines [152], et les amines [153], permettant ainsi une meilleure dispersion des NTC dans les solvants organiques. Cette méthode de fonctionnalisation consiste à établir des interactions non covalentes entre les NTC et les molécules de fonctionnalisation. Cette approche présente l'avantage de ne pas détériorer la structure des NTC et de préserver les propriétés électroniques de ces derniers. L'inconvénient de cette méthode est que les liaisons entre les NTC et les molécules peuvent être faibles.

Les molécules amphiphiles, les tensioactifs, comme le sodium dodécylsulfate (SDS) sont utilisées pour la dispersion des NTC en solution aqueuse grâce à leurs liaisons avec les NTC par des interactions van der Waals. Le NTC se retrouve alors à l'intérieur d'une micelle, permettant ainsi sa solubilisation dans une solution aqueuse. L'incorporation des NTC dans une matrice polymère passe par l'obtention d'un système colloïdal, c'est-à-dire un mélange de NTC et de polymère stabilisé par les molécules de surfactant. La stabilisation du système peut s'effectuer par polymérisation in situ, comme l'a montré Deng et al [154] en préparant un nanocomposite NTC / Polyaniline. Pour ce faire, les composants du mélange ont été ajoutés sous agitation dans un ordre bien spécifique pour permettre une stabilisation efficace du système : solvant (diméthylbenzène), eau, surfactant (sulfate de sodium dodécyl benzène, SDBS), NTC, puis finalement le monomère (aniline). On peut noter aussi l'utilisation d'une grande variété de polymères pour la fonctionnalisation des nanotubes afin de faciliter leur dispersion aussi bien en solution aqueuse qu'en présence de solvants organiques [155, 156].

Par exemple Sahoo et al [157] ont proposé une fonctionnalisation des MWCNT par le polypyrrole par une polymérisation chimique in situ en utilisant le chlorure de fer  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  comme oxydant. Les NTC ont été traités au début par un mélange d'acides. La fonctionnalisation des NTC est effectuée par sonication. Leur étude a montré l'existence d'une interaction entre les groupements  $\text{COOH}$  des nanotubes et les groupements  $\text{NH}$  du polypyrrole, comme sur la figure ci-dessous (Figure 26).

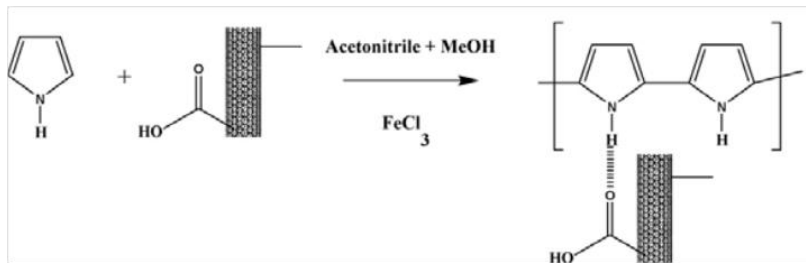


Figure 26 : Interaction entre le polypyrrole et le MWCNT-COOH.

Dans cette même voie on peut citer aussi les travaux de Morishita et al [158], qui permettent d'obtenir une dispersion uniforme de SWCNT et MWCNT dans plusieurs solvants organiques, suite à l'utilisation d'un polymaléine (MIP). L'ajout de MIP adsorbé par les MWCNT (MWCNT-MIP) permet non seulement la solubilisation homogène de MWCNT au sein de la matrice polymère poly (1,4-phénylène sulfide) (PPS) mais aussi d'améliorer les propriétés physiques du composite PSS/ MWCNT-MIP (Figure 27).

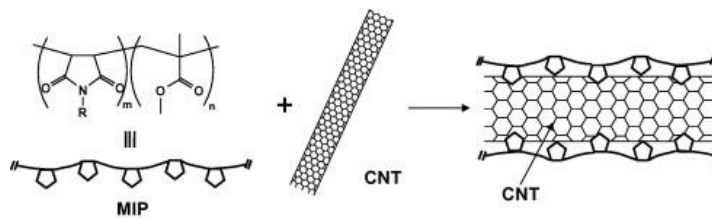


Figure 27 : Représentation de l'adsorption du polymère MIP sur la surface des NTC [158]

Donc la fonctionnalisation non covalente permet d'améliorer la dispersion des NTC dans les solvants aqueux ou organiques, et ceci sans dégrader leur structure électronique qui reste quasiment intacte. Toutefois, la stabilité des solutions dispersées est courte et les NTC s'agglomèrent. Ainsi faut-il apporter au système de l'énergie (ultrason) pour séparer les agrégats. Cette énergie apportée peut endommager les NTC, les raccourcir ce qui dégrade leurs propriétés physiques [131].

Nous résumons dans le tableau ci-dessous, les avantages et les inconvénients des différentes techniques.

	Avantages	Inconvénients
Mélange direct (mécanique)	<ul style="list-style-type: none"> <li>*Méthode robuste relativement simple</li> <li>*L'énergie mécanique endommage les NTC, et permet de générer des brins courts (peut être exploité pour le tri des NTC).</li> </ul>	La dispersion est souvent assez inhomogène, parfois même avec formation d'inhomogénéités de l'ordre du millimètre.
Fonctionnalisation covalente	<ul style="list-style-type: none"> <li>*Améliore l'interaction interfaciale entre les NTC et le polymère, conduisant à une meilleure dispersion</li> <li>*Système stable</li> </ul>	Méthode délicate, plus Agressive (processus d'oxydation par traitement à l'acide concentré) qui génère des défauts structurels et dégrade les propriétés intrinsèques des NTC.
Fonctionnalisation non covalente	<ul style="list-style-type: none"> <li>*L'adsorption endommage rarement la structure des NTC et leurs propriétés physiques</li> <li>*Bonne adhésion interfaciale entre les NTC et le polymère</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>*Le choix des Surfactant peut influencer de manière significative les propriétés physiques du nanocomposite obtenu.</li> <li>*Système métastable</li> </ul>

**Tableau 3:Avantages et inconvénients des techniques de dispersion des NTC dans les polymères.**

De façon générale de nombreux efforts ont été dédiés à la production de nanocomposite NTC/polymère pour des applications fonctionnelles. Cependant, même après une décennie de recherche, la potentialité d'utilisation des NTC a été fortement limitée par les difficultés liées à leur dispersion et aux faibles interactions interfaciales entre les NTC et les matrices polymères. Le défi est donc d'incorporer les NTC relativement dispersés au sein d'une matrice polymère sans modifier leurs propriétés structurelles.

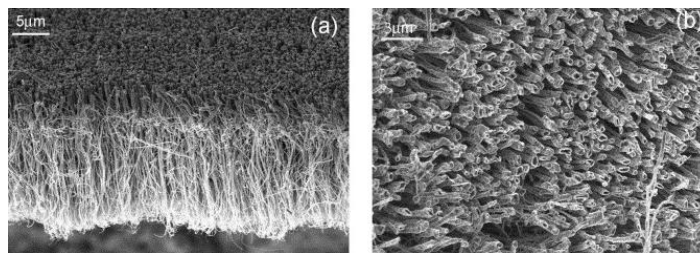
### **III.3. Alignement des nanotubes de carbone**

L'utilisation des NTC, seuls ou incorporés dans une matrice polymère ou un composite, dépend fortement de leur dispersion et de leur mise en forme. La plupart des techniques

d'élaboration entraînent la formation de faisceaux de NTC répartis et orientés d'une manière aléatoire dans la matrice. Depuis leur découverte, plusieurs groupes de recherche se sont focalisés sur le développement de techniques permettant un meilleur contrôle de leur mise en forme. Dans ce contexte, les procédures d'orientation des NTC présentent un attrait particulièrement important pour l'électronique, afin de favoriser le transport des charges ou les propriétés optiques des composites dans une direction préférentielle. En général, on distingue deux grandes méthodes d'orientation des NTC: la première consiste à orienter les NTC pendant leur synthèse alors que la seconde, la plus utilisée, consiste à aligner les NTC en phase liquide après leur mise en solution et leur dispersion, en appliquant des perturbations extérieures. Dans la suite de ce chapitre, nous faisons un bref état de l'art de ces procédures, avant de préciser les objectifs de ce travail de thèse.

### **III.3.1. Orientation des NTC pendant la synthèse**

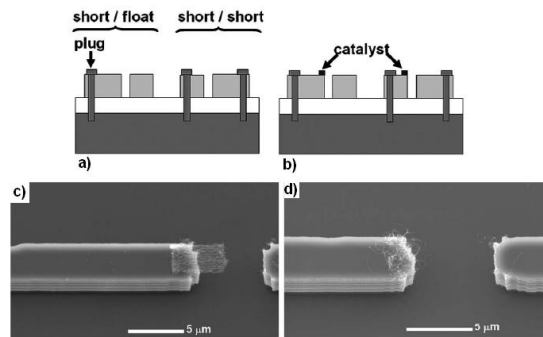
L'orientation des NTC pendant leur synthèse est relativement simple. Avec les techniques de dépôt en phase vapeur (CVD), il est possible de couvrir le substrat à l'aide de nanoparticules de catalyseur métallique afin d'obtenir des tapis de NTC plus ou moins denses (en fonction des paramètres de croissance) alignés verticalement au substrat (Figure 28) [159]. Non seulement la haute densité en NTC (qui dépend de la concentration en nanoparticules de catalyseur sur le substrat) permet leur orientation, mais il est également possible d'appliquer un champ électrique pendant la croissance, permettant d'améliorer leur alignement [160].



**Figure 28 : Images MEB montrant des NTC alignés verticalement à partir d'un substrat de quartz (a) vision latérale, (b) vision supérieure. [161]**

Les nanoparticules métalliques de catalyseur (Fe, Ni, Co, Mo, etc) sont le plus souvent produites sur le substrat en utilisant des procédés indirects tels que la réaction de réduction des oxydes métalliques ou des sels [162].

Lors des procédés par croissance verticale, [163] les NTC synthétisés peuvent présenter une grande qualité d'alignement et de grands facteurs de forme : diamètre de quelques nanomètres à quelques centaines de nanomètres pour des longueurs de plusieurs microns ou dizaines de microns. Avec des procédés par croissance horizontale, il est possible d'atteindre des longueurs de NTC très importantes. Ainsi, l'équipe de Law et al. [164] a synthétisé des NTC orientés dans une direction horizontale à l'aide d'une technique CVD assistée par plasma (PECVD). La différence de potentiel résultant du plasma pendant la croissance des nanotubes crée un champ électrique entre les électrodes et oriente le faisceau de NTC dans une direction horizontale. Deux types de paires d'électrodes ont été réalisés, des électrodes en court-circuit et d'autres en circuit ouvert (Figure 29). Les observations sous MEB ont montré l'intérêt de la configuration circuit-ouvert dans la croissance latérale d'un réseau de nanotubes orientés.



**Figure 29 : (a) Fabrication d'électrodes, (b) dépôt du catalyseur, et observation par MEB des configurations (c) circuit ouvert et (d) court-circuit lors de la synthèse de faisceaux de NTC alignés par PECVD. [165]**

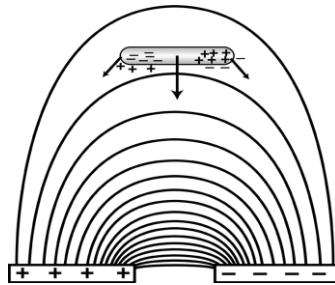
Les NTC orientés pendant leur synthèse présentent généralement une caractéristique spécifique qui correspond à la présence de nanoparticules de catalyseur métallique dans ou sur les nanotubes, ce qui constitue un inconvénient important de ces techniques. Il est alors nécessaire de purifier les NTC produits à l'aide de faisceaux d'électrons ou par recuit/sonification/dispersion.

### **III.3.2. Orientation des NTC après la synthèse**

Bien que les nanotubes de carbone puissent être manipulés à l'aide de la pointe d'un microscope à force atomique (AFM),<sup>[166]</sup> la technique n'est pas réaliste pour des applications sur de grandes surfaces impliquant un grand nombre de nanotubes. Les méthodes d'orientation de NTC en phase liquide après synthèse par application d'une perturbation extérieure après leur dispersion restent les plus utilisées. Bien que l'orientation à l'aide de champs électriques,<sup>[167]</sup> ou de champs magnétiques,<sup>[168]</sup> ou à l'aide de déformations par cisaillement,<sup>[169]</sup> soit dans certains cas difficile, cette dernière reste possible, et a été explorée dans la littérature. On note aussi que l'utilisation du champ optique associé à une excitation lumineuse a permis une orientation assez efficaces de NTC,<sup>[170]</sup> via la mise en mouvement (élastique) de faisceaux de nanotubes (SWCNT) sous lumière visible. Ces approches d'orientation ont été utilisées pour la production de films et de composites contenant des NTC alignés.

Parmi les différentes approches d'alignement mentionnées, la technique la plus utilisée correspond à la procédure d'alignement sous champ électrique, appelée électrophorèse ou diélectrophorèse et l'application d'un champ magnétique intense. Toutefois avec cette dernière méthode les résultats obtenus sont moins efficaces que dans le cas de l'utilisation d'un champ électrique. Ainsi, plusieurs études scientifiques concernant l'expérimentation et l'analyse théorique de l'orientation de nanotubes de carbone (SWCNT et MWCNT) par cette technique (sous champ électrique) sont aujourd'hui reportées dans la littérature. Elle consiste à appliquer un champ électrique sur les NTC en suspension à l'aide de deux électrodes. L'effet d'orientation tire son origine de la forte anisotropie de la polarisabilité des nanotubes. De manière générale, l'application d'un champ tend à orienter les nanotubes parallèlement à celui-ci (voir Figure 30), en exploitant soit leur moment dipolaire intrinsèque s'il existe, soit leur moment dipolaire induit sous champ.<sup>[171]</sup>





**Figure 30 : Illustration du mécanisme d'alignement d'un NTC par rapport aux lignes de champ électriques.**

Plusieurs travaux ont souligné l'importance d'évaluer correctement l'influence de la polarisabilité des nanotubes sur leurs orientations sous un champ électrique. S.Blatt et al [172] ont montré l'influence de la structure et de l'anisotropie des nanotubes de carbone en présence d'un champ électrique. Dans leur étude, ils ont développé un modèle qui prend en compte explicitement à la fois la polarisabilité longitudinale et transversale des nanotubes. Ils ont montré que l'orientation des nanotubes métalliques et semi conducteurs diffère de manière significative : les nanotubes métalliques montrent un degré élevé d'orientation parallèlement aux lignes de champ appliqué, tandis que les nanotubes semi-conducteurs s'orientent de manière aléatoire. En raison de leur polarisabilité transversale, les nanotubes semi-conducteurs s'orientent mais sous l'application d'un champ électrique intense. D'autres études, en particulier des analyses expérimentales et des simulations numériques, [173, 174] ont démontré que la polarisabilité longitudinale d'un nanotube est plus grande que la polarisation transversale d'au moins un ordre de grandeur (facteur encore plus grand pour les nanotubes métalliques). Ce résultat permet d'approximer la polarisabilité d'un nanotube à sa seule composante longitudinale. D'autres travaux décrivent l'orientation de nanotubes de carbone dans différents solvants tels que l'éthanol ou l'isopropanol (IPA). [175, 176]

Cette procédure d'orientation par couplage dipôle – champ électrique peut-être menée sous champ électrique continu ou alternatif. L'utilisation d'un champ alternatif renforce cet alignement en favorisant l'espace libre autour des nanotubes. D'autre part, l'utilisation d'un champ électrique continu ou alternatif basse fréquence (< quelques centaines de Hz) conduit dans certains cas à la migration des nanotubes vers une des électrodes, cathode ou anode selon le signe respectivement positif ou négatif des défauts présents dans les nanotubes [177]. Il est aussi important de mentionner que l'orientation sous champ électrique permet

également la séparation des NTC métalliques et semi-conducteurs [178]: en raison de leurs propriétés électriques (polarisabilités) différentes, les NTC préférentiellement métalliques s'agrègent aux électrodes tandis que les NTC semi-conducteurs ont tendance à rester au centre du dispositif, et peuvent donc être facilement éliminés par simple rinçage.

L'orientation des nanotubes par di-électrophorèse est une méthode potentiellement avantageuse car elle est compatible avec des procédures rapides et relativement simples transposables à grande échelle. Mieux encore, elle est applicable sur tout type de substrats. Le phénomène de la di-électrophorèse se produit lorsqu'une particule polarisable est exposée à un champ électrique. L'effet de l'application de ce dernier génère la formation d'un dipôle électrique est une accumulation de charge sur la surface de la particule. Si le champ électrique est uniforme, les forces de Coulomb dues à l'accumulation des charges sur les deux côtés de la particule sont égales mais de signe opposé, donc la force totale appliquée sur cette particule est nul. Toutefois, si le champ électrique est inhomogène, l'intensité du champ et donc la force agissant de chaque coté de la particule est différente ce qui donne une force résultante non nulle et provoque donc le déplacement des particules dans le milieu. La forme générale de cette force est donnée par [179] :

$$\vec{F}_{DEP} = \beta \varepsilon_m \text{Re}[K(\omega)] \nabla \vec{E}^2 \quad \text{Equation I- 4}$$

Avec  $\beta$  un facteur qui dépend de la forme des particules,  $\varepsilon_m$  la partie réelle de la permittivité diélectrique du milieu (suspension), et  $\vec{E}$  le champ électrique. Finalement  $K(\omega)$  est le facteur de Clausius-Moscotti qui dépend de la pulsation  $\omega$  et des propriétés physiques (permittivités complexes) du milieu et de celles de la particule. Le signe de ce facteur détermine le signe de la force engendrée :

- ✓  $\text{Re}[K(\omega)] > 0$  : les particules sont attirées vers les régions de champ électrique intense. On parle dans ce cas de di-électrophorèse positive (pDEP).
- ✓  $\text{Re}[K(\omega)] < 0$  : les particules sont attirées vers les régions de faible champ électrique. . On parle de di-électrophorèse négative (n-DEP).

Pour une particule allongée dont l'axe longitudinal est aligné avec le champ électrique, ce facteur  $K(\omega)$  est donné par [180] :

$$K(\omega) = \frac{\varepsilon_p^* - \varepsilon_m^*}{\varepsilon_m^*} \quad \text{avec} \quad \varepsilon^* = \varepsilon - i \frac{\sigma}{\omega} \quad \text{Equation I- 5}$$

Avec  $\varepsilon_p^*$  et  $\varepsilon_m^*$  désignant respectivement la permittivité complexe de la particule (ici le nanotube) et le milieu. Cette permittivité complexe dépend de  $\sigma$  qui est la conductivité (particule/milieu),  $\varepsilon$  la permittivité réelle (particule/milieu) et  $\omega$  est la pulsation du champ électrique appliqué ( $\omega = 2\pi f$ ). Dans le cas d'une particule cylindrique, bien adapté au cas d'un nanotube de carbone, le facteur géométrique  $\beta$  est donné par :

$$\beta = \frac{\pi}{6} r^2 l \quad \text{Equation I- 6}$$

Où  $r$  et  $l$  sont le rayon et la longueur du nanotube respectivement.

Dans les cas limites des très hautes et très basses fréquences, le facteur  $K(\omega)$  devient :

$$Re[K(\omega)] = \begin{cases} \frac{\sigma_p - \sigma_m}{\sigma_m}, & \omega \rightarrow 0, \\ \frac{\varepsilon_p - \varepsilon_m}{\varepsilon_m}, & \omega \rightarrow \infty, \end{cases} \quad \text{Equation I- 7}$$

En basse fréquence, la force est indépendante de la fréquence et de la permittivité des nanotubes et du milieu. A haute fréquence au contraire, la force dépendra plus fortement de la permittivité diélectrique du nanotube et de celle du milieu. En fait, l'effet des conductivités sur le signe de  $Re[K(\omega)]$  devient négligeable devant celui des permittivités. Ainsi le passage entre des di-électrophorèses négatives et positives peut être contrôlé en fonction de la fréquence du champ électrique [181].

Ces équations montrent que la di-électrophorèse de nanotubes de carbone est affectée par plusieurs paramètres dont les dimensions des nanotubes, les propriétés du milieu (solvant), et les caractéristiques du champ électrique. Dans notre étude, plusieurs paramètres ont été optimisés afin de contrôler le degré d'alignement des nanotubes: la nature du champ électrique appliqué, son amplitude, sa fréquence, le type de solvant utilisé pour la dispersion, la concentration en nanotubes.

Pour bien comprendre ces différentes approches, nous résumons dans le tableau ci-dessous, les avantages et les inconvénients des différentes méthodes d'orientation de nanotubes.

	Orientation pendant la synthèse	Orientation après la synthèse
Avantages	<ul style="list-style-type: none"> <li>*Tapis dense de NTC alignés</li> <li>*Contrôle de la longueur, du diamètre et de la direction d'orientation des NTC</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>*Fabrication des NTC indépendante de la fabrication du dispositif final à base de NTC.</li> <li>*Sélectivité du type de NTC (semi-conducteur ou métallique)</li> <li>*Méthode simple et sans contrainte thermique</li> </ul>
Inconvénients	<ul style="list-style-type: none"> <li>*Quelques défauts structuraux sont introduits dans les NTC</li> <li>*Présence de nanoparticules de catalyseurs métalliques sur/dans les NTC</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>*Procédés additionnels (purification et mise en suspension des NTC)</li> <li>*Orientation préférentiellement horizontale (orientation verticale très complexe à mettre en œuvre)</li> <li>*Sensible à plusieurs paramètres expérimentaux (concentration en NTC, champ électrique, type de solvant...)</li> </ul>

**Tableau 4 : Avantages et inconvénients des techniques d'orientation de NTC**

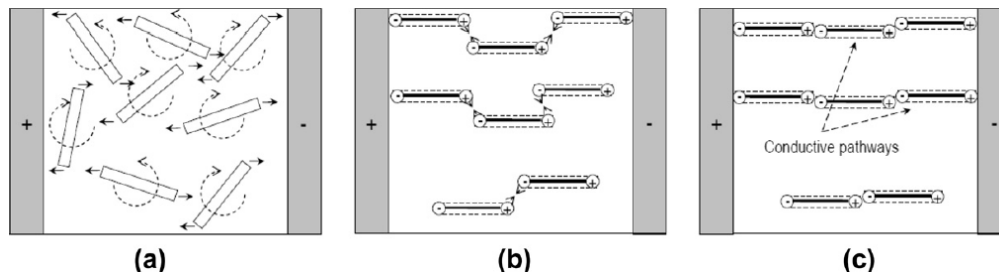
Globalement, l'orientation des NTC pendant leur synthèse permet de contrôler à la fois leur orientation et leur structure. Toutefois, cette méthode impose des contraintes thermiques importantes ( $T \sim 800^\circ\text{C}$ ), mais aussi des limitations liées au choix des substrats permis (silicium, quartz). L'orientation des NTC après leurs synthèses impose des procédés supplémentaires de purification et de mise en suspension des NTC. Ces méthodes offrent la possibilité d'incorporer et d'aligner des NTC dans des matériaux hôtes variés (cristaux liquides, polymères), ce qui permet un plus vaste champ d'applications en théorie. Cependant il est très difficile d'aligner les NTC d'une façon homogène au sein d'une matrice polymère, d'ailleurs plusieurs études ont été menées pour cet objectif.

### **III.4. Alignement de nanotubes de carbone au sein d'une matrice polymère**

En général l'alignement de NTC au sein d'une matrice polymère peut être obtenu avant, pendant ou après la préparation du composite. Ainsi parmi les méthodes utilisées pour la préparation des nanocomposites avec des NTC alignés celles les plus répandues sont l'étirement mécanique [182], l'électrofilage [183], l'application du champ magnétique [184] ou l'application du champ électrique [185]. Récemment, il a y eu un progrès de fabrication de composite incorporant des NTC alignés pendant la procédé de synthèse [186,187]. Ces méthodes sont basées sur l'addition de la matrice polymère pendant le processus de synthèse afin de créer le composite et de garder l'alignement des NTC intact. Ces méthodes se sont avérées très utiles, mais souvent elles sont complexes à mettre en œuvre et de plus il est difficile d'adapter la géométrie, ce qui est pénalisant surtout pour des applications en optoélectronique.

Parmi les techniques d'alignement NTC souvent utilisées, l'application d'un champ électrique lors de la préparation du composite constitue une option intéressante pour l'incorporation des NTC dans des dispositifs optoélectroniques. Martin et al [188] ont rapporté l'alignement des MWCNT (0,01% en masse) dans une matrice d'époxy à l'aide de l'application d'un champ électrique alternatif (AC) et continu (DC). Ils ont montré la possibilité d'induire un alignement des NTC et d'améliorer la conductivité électrique du nanocomposite (MWCNT/époxy) avec le champ (AC) ou le (DC). Toutefois l'application d'un champ AC a été plus efficace, ceux-ci a été expliqué par la formation d'un réseau uniforme et mieux aligné au sein de la matrice polymère. Park et al. [189] ont mené une étude détaillée sur l'effet du champ AC sur le degré d'alignement de SWCNT (0,03% en masse) incorporé au sein d'une matrice photopolymérisable. Ils ont constaté que la conductivité électrique et les propriétés diélectriques du nanocomposite peuvent être contrôlées en faisant varier les caractéristiques du champ électrique AC (amplitude, fréquence, temps d'application du champ).

En général, en raison de l'application du champ électrique, un moment dipolaire est induit, ce qui provoque une force d'orientation qui tend à orienter les nanotubes dans la direction du champ (Figure 31.a). De plus, les nanotubes de carbone orientés interagissent les uns avec les autres sous la forme d'interactions dipôle-dipôle comme l'illustre la Figure 31.b. Subissant les interactions avec les extrémités chargées de leurs voisins, les nanotubes tendent à se rapprocher progressivement les uns des autres pour former des réseaux de nanotubes reliés en « tête-à-tête » (Figure 31.c).



**Figure 31 : Mécanisme de formation d'un réseau de NTC, a)orientation dans la direction du champ électrique, b) agrégation tête-à-tête des nanotubes polarisés, c) formation du réseau de nanotubes fortement orientés. [190]**

Cependant, cela reste peu compatible avec la présence d'un polymère dont la structure peut être altérée par les ultrasons et conduire à une diminution de la longueur de conjugaison, et donc, des propriétés électroniques et optiques du matériau. Un enjeu majeur consiste à répartir convenablement les NTC dans la matrice polymère afin d'éviter la formation d'agrégats, tout en maintenant intacte la structure chimique du polymère. Bien que des progrès importants aient été démontrés ces dernières années concernant la fabrication de composites polymère incorporant des nanotubes orientés, l'addition de nano-objets modifie souvent significativement le comportement rhéologique du polymère lors de la mise en forme du composite, et il est crucial de réussir à conserver une orientation préférentielle des tubes après dépôt.

Un autre effet associé aux procédures d'alignements de NTC dans des composites concerne la structuration même du polymère. L'orientation du P3HT a été par exemple démontrée dans une couche active des OPV, conduisant à une organisation fibrillaire des chaînes. Ces dernières, obtenues par traitement thermique, peuvent former un réseau

compatible avec de fortes densités de courant. [191,192] Dans ce cas, un meilleur arrangement du polymère à l'échelle moléculaire est probablement à l'origine d'un transport de charge efficace [193]. Il est possible aussi d'orienter le polymère P3HT [194] en forme de nanofibrilles dans le p-xylène sous l'application d'un champ électrique alternatif. Dans le cadre de notre travail, il s'agit d'effectuer l'orientation des nanotubes dans une matrice polymère (P3HT). Pour cela on commence par une optimisation de l'orientation des nanotubes seuls. L'orientation des nanotubes dans le composite P3HT-NTC sera similaire, puisque l'application du champ aura lieu lors du dépôt du composite dans sa phase liquide.

En général il ya eu de nombreux efforts pour obtenir des nanocomposites avec des propriétés fonctionnelles avancées incorporant des NTC bien dispersés et alignés simultanément, mais la majorité des ces méthodes utilisées ne permettent pas de produire des nanocomposites NTC/ polymère avec des propriétés comparables à celles prévues théoriquement. La possibilité de créer des matériaux avancés avec des NTC parfaitement alignés reste encore incertaine, et elle dépend des propriétés et de la perfection de la structure des NTC, de la qualité de leur dispersion (il faut vaincre les forces de Van der Waals) ainsi que de l'interface entre la matrice polymère et les NTC.

### **III.5. Objectifs de la thèse**

Comme nous l'avons vu, le dépôt contrôlé de NTC ou leur incorporation dans des matrices polymères variées sont des voies prometteuses pour exploiter au mieux les propriétés spécifiques de ces nano-objets. Pourtant, les propriétés visées nécessitent une structuration très fine des NTC au sein des éléments actifs, qui dépend principalement dans un premier temps de la qualité de leur dispersion dans des solvants et du procédé de dépôt. Cette difficulté limite aujourd'hui leur utilisation, et un contrôle fin des étapes d'élaboration des composants à base de NTC est nécessaire afin d'exploiter de façon optimisée les propriétés de volume et d'interface associées aux nanotubes. Ces aspects sont particulièrement cruciaux pour des applications en électronique.

Dans ce contexte, l'objectif de ce cette thèse vise à incorporer des NTC dans des matrices polymères, afin de développer des nanocomposites fonctionnels pour des

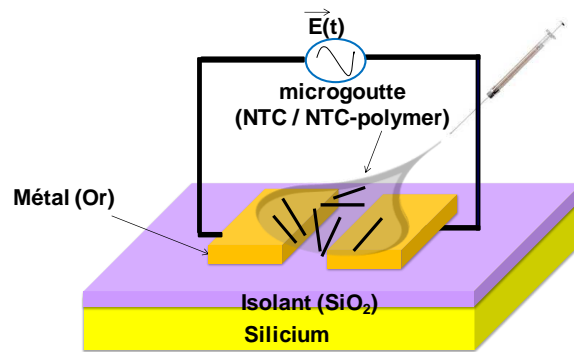
applications en optoélectronique organique, et/ou pour les télécommunications hyperfréquence. Ce travail s'appuie sur un ensemble de résultats préliminaires ayant été obtenus au sein du projet Optoélectronique Plastique du département MINACOM d'XLIM (Thèse de doctorat de Mlle Roshanak Rabdeh) [195], concernant l'incorporation de NTC dans des couches actives de cellules photovoltaïques organiques (cellules à base de mélanges polymère conjugué/C<sub>60</sub>), afin de favoriser le transport des charges. Afin d'optimiser ce transport, une orientation des NTC dans le composite polymère/NTC par application d'un champ électrique a été réalisée sur des dispositifs planaires interdigités, ensuite transposée dans le cas des structures sandwich typiques des cellules solaires organiques, ce qui a permis l'amélioration du rendement photovoltaïques (de 2% à 5%) des OPV. Toutefois, cette étude préliminaire de l'orientation de NTC au sein de la matrice polymère n'est pas complètement optimisée, et plusieurs difficultés ont été rencontrées. L'utilisation des NTC non fonctionnalisés n'a pas permis d'obtenir une dispersion homogène au sein de la matrice, et la longueur des NTC provoquait des courts-circuits des dispositifs photovoltaïques.

Ces travaux ont mis en évidence un certain nombre de problématiques. Sur ces bases, ce travail de thèse correspond à une étude plus systématique des conditions d'élaboration de composites polymère/NTC, en particulier d'un point de vue de la structuration des NTC et de leur alignement. Plus spécifiquement, ce travail vise plusieurs objectifs :

- Réaliser et optimiser la dispersion de NTC seuls dans des solvants et dans des solutions de polymères dissouts.
- Optimiser la procédure d'orientation des NTC seuls ou dans les composites polymères/ NTC par des procédures adaptées (utilisation d'un champ électrique).
- Exploiter l'orientation des NTC dans des matrices de polymères conjugués afin d'élaborer un composite aux propriétés fonctionnelles avancées. Plus spécifiquement, on cherchera à illustrer l'influence des NTC sur les propriétés de transport de charges du composite final. On cherchera à mettre en évidence les mécanismes de transport conditionnant les propriétés électriques des composites, en montrant comment la structuration des NTC incorporés modifie ces dernières.



Dans le cadre de notre étude, nous avons utilisé les nanotubes de carbone au niveau de la couche active des transistors à effet de champ (FET), avec pour objectif de réaliser un composite polymère/NTC susceptible d'améliorer et de contrôler le transport de charges. Pour cela nous avons effectué cette orientation sous un champ électrique, par polarisation des charges électroniques portées intrinsèquement par les nanotubes, conduisant à l'alignement des nanotubes dans la direction de ce champ appliqué. Afin de pouvoir observer directement l'influence d'un champ électrique sur l'alignement des nanotubes, l'utilisation de structures planaires (Figure 32), dans lesquelles les nanotubes seuls ou en composite (polymère-NTC) seront placés entre deux électrodes, s'avère nécessaire afin d'obtenir une morphologie de couche la mieux contrôlée possible. L'utilisation d'une géométrie à base d'électrodes interdigitées planaires permet les caractérisations morphologiques et électriques des nanocomposites obtenus, en fonction des principaux paramètres expérimentaux.



**Figure 32: Schéma d'une structure planaire et principe d'orientation des nanotubes de carbone sous champ électrique.**

Dans le chapitre 2 de ce manuscrit, je présenterai une étude sur l'influence des paramètres de dispersion et d'orientation sous champ électrique de NTC afin de réaliser des couches planaires de nanotubes seuls ou de composites P3HT/NTC. Le choix du P3HT s'explique d'une part, par le fait qu'il s'agit d'un polymère conjugué de référence en optoélectronique organique, dont les propriétés sont bien connues notamment pour la réalisation de cellules photovoltaïques à hétérojonctions en volume, mais aussi pour la réalisation de transistors à effet de champ (TEC). D'autre part, les techniques de dépôt du P3HT sont adaptées à celles utilisées pour l'orientation des NTC en phase liquide.

Dans le troisième chapitre de cette thèse, je présenterai les différents modèles théoriques qui décrivent le phénomène de transport et d'injection de charge dans les matériaux organique. Une fois ces différentes modèles exposés, je présenterai une étude sur les mécanismes de transport de nos dispositifs à base de composites poly(3-hexylthiophène) P3HT/NTC en fonction des principaux paramètres expérimentaux (concentration en NTC dans le polymère, alignement, etc). L'objectif principal sera de caractériser l'influence des NTC sur les mécanismes de transport de la matrice hôte.

Finalement, dans le chapitre 4, nous étudierons les propriétés électriques de transistors à effet de champ basés sur les composites P3HT:NTC. Je présenterai l'influence des NTC sur les propriétés de transport de charge des nano-composites réalisés à base du polymère semiconducteur poly (3- hexylthiophene) (P3HT). L'étude de l'influence des principaux paramètres expérimentaux permettra d'illustrer la possibilité d'optimiser de façon contrôlée les propriétés de transport des composites à l'aide de l'incorporation de NTC bien alignés dans la matrice.

- <sup>1</sup> M.S.Dresselhaus, G.Dresselhaus, Ph.Avoiris, "Introduction to carbon materials research", Topics i Appl.Phys.Eds, (2001), 80, p.1-7.
- <sup>2</sup> M.T.Yin, M.L.Cohen, "Will Diamond Transform under Megabar Pressures", Physical Review Lettre (1983), 50, p.2006-2009.
- <sup>3</sup> H.O. Pierson, "Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes - Properties, Processing and Applications",. William Andrew Publishing/Noyes, Park Ridge(1993).
- <sup>4</sup> H.W.Kroto,J.R.Heath,S.C.O'Brien,R.F.Curl,R.E.Smallley,"C<sub>60</sub> Buckminsterfullerene",Nature (1985) 318, p. 162-163 .
- <sup>5</sup> W.Krätshmer , L.D.Lamb ,K.Fostiropoulos , D.R.Hu\_man , "Solid C.sub.60: a new form of carbon" Nature, (1990), p.347-354.
- <sup>6</sup> L.T.Scott , M.M.Boorum , B.J.McMahon , S.Hagen , J.Mack , J.Blank , H.Wegner A.de Meijere," A rational chemical synthesis of C60" Science, (2002), 295,p.1500-1503.
- <sup>7</sup> F.D'Souza, K.M.Kadish, "Handbook of Carbon Nano Materials", v. 1 & v. 2 World Scientific Publishing Carbon Nanoscience, (2011), p.972.
- <sup>8</sup> S. Iijima. "Helical microtubules of graphitic carbon», Nature, (1991), 354, p.56-58.
- <sup>9</sup> K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov, "Electric field effect in atomically thin carbon films", Science, (2004),306, p. 666–669
- <sup>10</sup> A.K.Geim, "Graphene: Status and prospects" Science, (2009), 324 (5934), p.1530-1534.
- <sup>11</sup> A. K. Geim , K. S. Novoselov, "The rise of graphene," Nat Mater, (2007), 6, n°. 3, p.183-191.
- <sup>12</sup> M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, K. Suguhara, I.L. Spain and H.A Goldberg"Graphite fibres and filaments", (Springer- VERLAG, Berlin, (1988), vol.5.
- <sup>13</sup> M.S.Dresselhaus, G.Dresselhaus and P.C.Eklund. "Science of Fullerenes and carbon Nanotubes" (Academic Press. San Diego 1995).
- <sup>14</sup> R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, "Physical properties of carbon nanotubes", Imperial college press London, (1998).
- <sup>15</sup> R. Fleurier, J.S. Lauret, U. Lopez, and A. Loiseau "Transmission electron microscopy and UV- vis-IR spectroscopy analysis of diameter sorting of carbon nanotubes by gradient density ultracentrifugation", Adv.Funct.Mat, (2009), 19, 14, p.2219- 2223
- <sup>16</sup> B.I. Yakobson, C.J. Brabec, J. Bernholc, "Nanomechanics of carbon tubes: instabilities beyond linear response", Physical Review Letters, (1996), 76, p.2511-2514.
- <sup>17</sup> R.Gao,Z.L.Wang,Z.Bai,W.A.de Heer,L.Dai, and M.Gao,"Nanomechanics of individual carbon nanotubes from pyrolytically grown arrys". Physical review letters,(2000), Vol.85, n°3, p.622-625.
- <sup>18</sup> J. Huang, S. Chen, Z. Q. Wang, K. Kempa, Y. M. Wang, S. H. Jo, G. Chen, M. S. Dresselhaus,

- Z. F. Ren, "Superplastic Carbon nanotubes" *Nature*, (2006), 439 ,p.281.
- <sup>19</sup> S. Iijima, C. Brabec, A. Maiti, J. Bernholc, "Structural flexibility of carbon nanotubes" *Journal of Chemical Physics*, (1996), 104, p.2089-2093.
- <sup>20</sup> R. Saito, "Electronic-structure of chiral grapheme tubules", *Applied Physics Letters*, (1992), 60, p.2204-2206.
- <sup>21</sup> S. Reich, J. Maultzsch, C. Thomsen, et P. Ordejón, « Tight-binding description of graphene », *Physical Review B*, vol. 66, no. 3, p. 035412, juill. 2002.
- <sup>22</sup> S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and P. Avouris, Eds., "Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties and Applications", vol. 80. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2001.
- <sup>23</sup> B.Q. Wei, R. Vajtai, P.M. Ajayan, "Reliability and current carrying capacity of carbon nanotubes" *Applied Physics Letters*, (2001), 79, no. 8, p.1172-1174.
- <sup>24</sup> T.W. Ebbesen, H.J. Lezec, H. Hiura, J.W. Bennett, H.F. Ghaemi, T. Thio, "Electrical conductivity of individual carbon nanotubes", *Nature* (1996), 382, p. 54–56.
- <sup>25</sup> J. Fischer, H. Dai, A. Thess, R. Lee, N. Hanjani, D. Dehaas, r. Smalley, "Physical Review B – Condensed Matter and Materials Physics (1997), 55, R4921–R4954
- <sup>26</sup> W. Liang, M. Bockrath, D. Bozovic, J.H. Hafner, M. Tinkham, and H. Park, "Fabry-Perot interference in a nanotube electron waveguide", *Nature*, (2001), 411p.665-669.
- <sup>27</sup> D. Fabris, T. Saito, T. Yamada, X. Sun, P. Wilhite and C. Y. Yang "Current capacity and thermal transport in carbon nanofiber interconnects", *Proceedings of the 2009 4th IEEE international conference on Nano and Micro Engineered and Molecular Systems*, (2009), p. 848-853.
- <sup>28</sup> R. Rajter, R.H. French, "Van der Waals–London dispersion interaction framework for experimentally realistic carbon nanotube systems" *International Journal of Materials Research*, (2010), 101, p.27-42.
- <sup>29</sup> P. Liu, "Modifications of carbon nanotubes with polymers", *European Polymer Journal*, (2005), 41(11), p.2693-2703.
- <sup>30</sup> N. Tagmatarchisa, A. Zatonib, P. Reschiglian and M. Prato, "Separation and purification of functionalized water-soluble multi-walled carbon nanotubes by flow field-flow fractionation", *Carbon*, (2005), 43 (9), p.1984-1989.
- <sup>31</sup> S. Campidelli, M. Meneghetti, M. Prato, "Separation of Metallic and Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes via Covalent Functionalization", *Small*, (2007), 3(10), p.1672-1676.
- <sup>32</sup> T. W. Ebbesen and P. M. Ajayan, "Large-scale synthesis of carbon nanotubes", *Nature*, 358, (1992), p. 220-222.
- <sup>33</sup> 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.

- <sup>34</sup> R.T.K.baker ,”Catalytic growth of carbon filaments”, Carbon, (1989), 27, p.315-323
- <sup>35</sup> A.Thess , R.Lee , P.Nikolaev , H.Dai , P.Petit , J.Robert , et al, “Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes”, Science, (1996), 273(5274), p.483-487.
- <sup>36</sup> J.Liu ,H. Dai , J.H. Hafner , D.T.Colbert , RE.Smalley, “Fullerene crop circles”, Nature, (1997), 385(6619), p.780-781.
- <sup>37</sup> K.W.Street,Jr,K.Miyoshi and R.I. Vander wal, “Application of Carbon Based Nano-Materials To Aeronautics and Space Lubrication”, Elsevier edition, (2007).
- <sup>38</sup> A.Bianco, K.Kostarelos , C.D.Partidos, M.Prato, “Biomedical applications of functionalized carbon nanotubes”, Chemical Communications, (2005),5, p.571-577.
- <sup>39</sup> C.Biswas and Y.H.Lee, “Graphene Versus Carbon Nanotubes in Electronic Devices”, Adv.Funct. Mater, (2011), 21, p.3806–3826.
- <sup>40</sup> R. Martel, T. Schmidt, H.R. Shea, T. Hertel, Ph. Avouris , “Single- and multi-wall carbon nanotube field-effect transistors”, Applied Physics Letter, (1998), 73, p.2447-2449.
- <sup>41</sup> S.Liu, S. C. B. Mannsfeld, M.C. LeMieux, H.W. Lee, and Zhenan Bao, “Organic semiconductor carbon nanotube bundle bilayer field effect transistors with enhanced mobilities and high on/off ratios”, Appl. Phys. Lett, (2008), 92 (053306), p.1-3.
- <sup>42</sup> B.Ratier, J-M.Nunzi, M.Aldissi, T.MKraft and E.Buncel “Organic solar cell materials and active layer designs – improvements with carbon nanotubes: a review”, Polym Int (2012), 61(3), p. 342-354.
- <sup>43</sup> W.B.Choi, S.D.Chae, E.Bae, and Jo-W.Lee, “Carbon-nanotube-based nonvolatile memory with oxide–nitride–oxide film and nanoscale channel ”, App Phy.Lett, (2003), 82,n°213, p.275-277.
- <sup>44</sup> EC.Ou, L.Hu, G.C.Raymond , O.K.Soo , J.Pan , Z.Zheng , Y.Park , D.Hecht , G.Irvin , P.Drzaic G.Gruner, “Surface-modified nanotube anodes for high performance organic light-emitting diode”. ACS Nano, (2009), 25, 3(8), p.2258-2264.
- <sup>45</sup> J.P.Novak, E.S.Snow, E.J.Houser, D.Park, J.L.Stepnowski,et al” Nerve agent detection using networks of single-walled carbon nanotubes”, Appl. Phys. Lett,(2003), 83, p.4026-4029.
- <sup>46</sup> S.J.Tans, A.R.M.Verschueren and C. Dekker, “Room-temperature transistor based on a single carbon nanotube”, Nature, (1998),Vol.393, p.49–52
- <sup>47</sup> A.K. Kureshi, Mohd. Hasan “Performance comparison of CNFET- and CMOS-based 6T SRAM cell in deep submicron”, Microelectronics Journal, (2009), 40, p.979–982.
- <sup>48</sup> P.H.Avouris, “Molecular Electronics with Carbon Nanotubes”, Accounts of Chemical Research,(2002) Vol.35, No.12, p.1026-1034.
- <sup>49</sup> V. Derycke, R. Martel, J. Appenzeller, and P. Avouris, “Controlling doping and carrier injection in carbon nanotube transistors,” Applied Physics Letters, (2002), vol. 80, no. 15, p. 2773-2775.

- <sup>50</sup> V. Derycke , R. Martel , J. Appenzeller , and Ph. Avouris , "Carbon nanotube inter- and intramolecular logic gates", *Nano Letters*, (2001), Vol.1, No.9, p.453-456.
- <sup>51</sup> P. Avouris, Z. Chen, and V. Perebeinos, "Carbon-based electronics," *Nature Nanotechnology*, (2007) vol. 2, no. 10, p. 605-615.
- <sup>52</sup> Y. M. Lin , J. Appenzeller , J. Knoch , P. Avouris , "High-Performance Carbon Nanotube Field-effect Transistor with Tunable Polarities", *IEEE Trans. Nanotechnol.* (2005), 4, p.481 – 489.
- <sup>53</sup> T. Dürkop , S. A. Getty , E. Cobas , M. S. Fuhrer , "Extraordinary Mobility in Semiconducting Carbon Nanotubes", *Nano Lett*, (2004) , 4 , p.35 – 39 .
- <sup>54</sup> S. Fregonese, J. Goguet, C. Maneux, and T. Zimmer, "Implementation of Electron- Phonon Scattering in a CNTFET Compact Model," *IEEE Transactions on Electron Devices*, (2009) vol56, no. 6,p. 1184-1190.
- <sup>55</sup> T. J. Kazmierski, D. Zhou, B. M. Al-Hashimi, and P. Ashburn, "Numerically Efficient Modeling of CNT Transistors with Ballistic and Nonballistic Effects for Circuit Simulation," *IEEE Transactions on Nanotechnology*, (2010),vol. 9, no. 1, p. 99-107.
- <sup>56</sup> C.Chen, D.Xu, E.S.Kong, and Y.Zhang, "Multichannel Carbon-Nanotube FETs and Complementary Logic Gates With Nanowelded Contacts", *Electron Device Letters IEEE*, (2006), vol. 27, no10, p. 852-855.
- <sup>57</sup> V. Derycke, R. Martel, J. Appenzeller, and P. Avouris, "Carbon Nanotube Inter- and Intramolecular Logic Gates," *Nano Letters*, (2001), vol. 1, no. 9, p. 453-456.
- <sup>58</sup> Z. Chen, J.Appenzeller, Y.M.Lin, J.S.Oakley, A.G. Rinzler, J.Tang, S.J. Wind, P.M. Solomon, Ph.Avouris, "An Integrated Logic Circuit Assembled on a Single Carbon Nanotube", *Science* (2006), vol. 311, no. 5768, p. 1735
- <sup>59</sup> J.H. Hafner, C.L. Cheung and C.M. Lieber, "Direct Growth of Single-Walled Carbon Nanotube Scanning Probe Microscopy Tips," *J. Am. Chem. Soc.*, (1999),121, p.9750-9751.
- <sup>60</sup> H. M. Manohara, E. W. Wong, "Carbon Nanotube Schottky Diodes Using Ti\_Schottky and Pt\_Ohmic Contacts for High Frequency Applications", *Nano Lett.*, 5, 2005, p 1469 -1474.
- <sup>61</sup> Thèse de RICART Thibault, « Etude de nano-systèmes électro-mécaniques (NEMS) à base denanotubes de carbone pour applications hyperfréquences », 2008, l'Université Toulouse III - Paul Sabatier.
- <sup>62</sup> W. J. Yu , U. J. Kim , B. R. Kang , I. H. Lee , E. H. Lee , Y. H. Lee , "Adaptive Logic Circuits with Doping-Free Ambipolar Carbon Nanotube Transistors »*Nano Lett*, (2009)9, p.1401 – 1405

- <sup>63</sup> M.Engel, J.P. Small, M.Steiner, M.Freitag, A.A. Green, M.C. Hersam and Ph. Avouris “Thin Film Nanotube Transistors Based on Self-Assembled, Aligned, Semiconducting Carbon Nanotube Arrays”, *ACS Nano*, (2008), Vol. 2, n°. 12, p.2445–2452.
- <sup>64</sup> M.S.Arnold, A.A.Green, J.F.Hulvat, S.I.Stupp, M.C.Hersam, “Sorting Carbon Nanotubes by Electronic Structure Using Density Differentiation”, *Nat. Nanotechnol*, (2006), 1, p.60–65.
- <sup>65</sup> C. Feng, K.Liu, J.S.Wu, L.Liu, J.S.Cheng, Y.Y.Zhang, et al., “Flexible, Stretchable, Transparent Conducting Films Made from Superaligned Carbon Nanotubes,” *Advanced Functional Materials*, (2010), vol. 20, no. 6, p. 885-891.
- <sup>66</sup> H. Ago, K. Petritsch, M. S. P. Shaffer, A. H. Windle, and R. H. Friend, “Composites of carbon nanotubes and conjugated polymers for photovoltaic devices,” *Advanced Materials*, (1999), vol. 11, no. 15, p. 1281–1285.
- <sup>67</sup> A.D. Pasquier; H.E. Unalan; A. Kanwal; S. Miller; M. Chhowalla, “Conducting and transparent single-wall carbon nanotube electrodes for polymer-fullerene solar cells”, *Applied Physics Letters*, (2005), 87, 203511, p.1-3.
- <sup>68</sup> M.W. Rowell, M.A. Topinka, M.D. McGehee, H.J. Prall, G. Dennler, N.S. Sariciftci, L. Hu, G. Gruner, "Organic Solar Cells with Carbon Nanotube Network Electrodes", *Applied Physics Letters*, 88 (2006), 233506, p.1-3.
- <sup>69</sup> Biddut.K.Sarker, J.Liu, L.Zhai, and S.I. Khondaker, “Fabrication of Organic Field Effect Transistor by Directly Grown Poly(3 Hexylthiophene) Crystalline Nanowires on Carbon Nanotube Aligned Array Electrode”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, (2011), 3, p.1180–1185.
- <sup>70</sup> J.Li, Y.Lu, Q.Ye, M.Cinke, J.Han, and M. Meyyappan, ”Carbon nanotubes sensors for gas and vapor organic detection”, *Nano Letters*, (2003), 3 (7), p. 929–933.
- <sup>71</sup> Y.L.Kim, B.Li, X.An, M.G.Hahm, L.Chen, M.Washington, P. M. Ajayan, S. K. Nayak, A.BusnainaS.Kar and Y. J.Jung, “Highly Aligned Scalable Platinum-Decorated Single-Wall Carbon Nanotube Arrays for Nanoscale Electrical Interconnects,” *ACS Nano* (2009), vol. 3, no. 9, p. 2818-282.
- <sup>72</sup> L. Kumari, T. Zhang, G.H. Du, W.Z. Li, Q.W. Wang, A. Datye, K.H. Wu “Thermal properties of CNT alumina nanocomposite”, *Composites Sciences and Technology*, (2008), Vol.68, p.2178-2183.
- <sup>73</sup> M.Mazaheri, D.Mari, Z.R.Hesabi, R.Schaller, G.Fantozzi, “Multi-walled carbon nanotube/nanostructured zirconia composites: Outstanding mechanical propertie in a wide range of temperature”, *Composites Science and Technology*,(2011), 71, p.939–945.
- <sup>74</sup> C.F. Deng, Y.X. Ma, P. Zhang, X.X. Zhang, D.Z. Wang “Thermal expansion behaviours of aluminium composite reinforced with carbon nanotubes”, *Materials Letters*,(2008), Vol.62, p.2301-2303.
- <sup>75</sup> Y.Shimizu, S.Miki, T.Soga, I.Itoh, H.Todoroki, T.Hosono, et al. “Multi-walled carbon nanotube-reinforced magnesium alloy composites”, *Scripta Mater*, (2008), 58, p.267–270.

- <sup>76</sup> M. Cadek, J.N. Coleman, V. Barron “Morphological and mechanical properties of carbon nanotube reinforced semicrystalline and amorphous polymer composites”, *Applied Physics Letters*, (2002), Vol.81, No.27, p.5123-5125.
- <sup>77</sup> D. Cai, M. Song, “Latex technology as a simple route to improve the thermal conductivity of a carbon nanotube/polymer composite”, *Carbon*, (2008), 46, p.2107-2112.
- <sup>78</sup> C.A.Martin , J.K.W.Sandler, M. S. P. Shaffer, M.K.Schwarz , W.Bauhofer , K.Schulte, A.H.Windle,”Formation of percolating networks in multi-wall carbon-nanotube- epoxy composites”, *Composites Science and Technology*, (2004), 64, p.2309–2316.
- <sup>79</sup> L.X.Li ,F. Li , Z.Ying , Q.H.Yang , H.M.Cheng ,”Carbon nanotube/polymer functional composite”, *New Carbon Materials*, (2003), 18, p.69–74.
- <sup>80</sup> H.Ago , M.S.P.Shaffer, D.S.Ginger , A.H.Windle and R.R.Friend , ”Electronic interaction between photoexcited poly (p-phenylene vinylene)”, *Phys Rev*, (2000), B.61, p.2286-2290.
- <sup>81</sup> P. Gajendran, R. Saraswathi, “Enhanced Electrochemical Growth and Redox Characteristics of Poly(o-phenylenediamine) on a Carbon Nanotube Modified Glassy Carbon Electrode and Its Application in the Electrocatalytic Reduction of Oxygen” *J. Phys. Chem C*,(2007), Vol 111, p.11320-11328.
- <sup>82</sup> A.Saib, L.Bednarz, R.Daussin, C.Bailly, L.Xudong,J.M. Thomassin,C.Pagnouille,C. Detrembleur, R.Jerome, I.Huynen, ’Carbon Nanotube Composites for Broadband Microwave Absorbing Materials’’, *IEEE Trans. Microwave Theory Tech*, (2006), 54, p.2745-2754.
- <sup>83</sup> C.Niu, L.Ngaw, A.Fischer, R.Hoch, “Polyvinylidene fluoride composites and methods for preparing same,” *Brevet*, (2004), US.7056452 B2, p.1-15.
- <sup>84</sup> H.S.Woo , R.Czerw , S.Webster , D.Larroll , J.Ballato , A.E.Stevens , D.O'Brien D, W.J.Blau ” hole blocking in carbon nanotube–polymer composite organic light-emitting diodes based on poly(m-phenylene vinylene-co-2, 5-dioctoxy-pphenylene vinylene)”,*Appl Phys Lett*, (2000), 77 p.1393-1395.
- <sup>85</sup> E. Kymakis, I. Alexandrou, and G. A. J. Amaratunga, “High open-circuit voltage pdevices from carbon-nanotubepolymer composites”,*Journal of Applied Physics*,(2003), 93, 31 p. 1764-1768.
- <sup>86</sup> R.Radbeh , E.Parbaile , M.Chakaroun , B.Ratier , M.Aldissi , A.Moliton ,“Enhanced efficiency of polymeric solar cells via alignment of carbon nanotubes”, *Polym Int*, (2010),59, p.1514–1519
- <sup>87</sup> S.Muduli, W.Lee, V.Dhas, S.Mujawar, M.Dubey, K. Vijayamohanan, S.H. Han, and S.Ogale, “Enhanced Conversion Efficiency in Dye-Sensitized Solar Cells Based on Hydrothermally Synthesized TiO<sub>2</sub>-MWCNT Nanocomposites”, *ACS Applied Materials & Interfaces*, (2009), vol1,9, p.2030-2035.



- <sup>88</sup> YS.Jung , YH.Hwang , A.Javey and M. Pyoa , “PCBM-Grafted MWNT for Enhanced Electron Transport in Polymer Solar Cells”, *J Electrochem Soc* , (2011), 158, 3, p. A237- A240.
- <sup>89</sup> A. Tsumura, H. Koezuka, T. Ando, “Macromolecular electronic device: field effect transistor with a polythiophene thin film”, *Appl. Phys. Lett.* (1986),49, p. 1210–1212.
- <sup>90</sup> Z. Bao, A. Dodabalapur, and A. J. Lovinger, “soluble and processable regioregular poly (3-hexylthiophene) for thin film field-effect transistor application with high mobility”, *Appl. Phys. Lett.* (1996),69, p.4108.
- <sup>91</sup> H. Sirringhaus, P. J. Brown, R. H. Friend et al., “Two-dimensional charge transport in self-organized, high-mobility conjugated polymers”, *Nature*, (1999), 401, 685-688.
- <sup>92</sup> J. H. SchWn, A. Dodabalapur, Z. Bao, Ch. Kloc, O. Schenker, and B. Batlogg, “Gate-induced superconductivity in a solution-processed organic polymer film”, *Nature*, (2001), 410, p.189-192.
- <sup>93</sup> S. Samitsu, T. Shimomura, S. Heike, T. Hashizume, K. Ito, Effective production of poly(3-alkylthiophene) nanofibers by means of whisker method using anisole solvent: structural, optical, and electrical properties, *Macromolecules*, (2008), 41, p.8000–8010.
- <sup>94</sup> Y.D. Park, D.H. Kim, J.A. Lim, J.H. Cho, Y. Jang, W.H. Lee, J.H. Park, K. Cho, “Enhancement of field-effect mobility and stability of poly(3- hexylthiophene) field effect transistors by conformational change”, *J. Phys. Chem. C*,(2008), 112 p.1705–1710
- <sup>95</sup> R. Zhang, B. Li, M.C. Iovu, M. Jeffries-EL, G. Sauvé, J. Cooper, S. Jia, S. Tristram-Nagle, D.M. Smilgies, D.N. Lambeth, R.D. McCullough, T. Kowalewski, “Nanostructure dependence of field- effect mobility in regioregular poly(3-hexylthiophene) thin film field effect transistors”, *J. Am. Chem. Soc.* (2006), 128, p.3480–3481.
- <sup>96</sup> P. Travers, A. Pron, Effect of macromolecular parameters and processing conditions on supramolecula organisation, morphology and electrical transport properties in thin layers of regioregular poly(3- hexylthiophene) *Synth. Met.* (2006), 156, p.815–823.
- <sup>97</sup> B. Meredig, A. Salleo, R. Gee, “Ordering of poly(3-hexylthiophene) nanocrystallites on the basis of substrate surface energy”, *ACS Nano*, (2009),3, p.2881–2886.
- <sup>98</sup> T.J. Prosa, M.J. Winokur, J. Moulton, P. Smith, A.J. Heeger, X-ray structural studies of poly(3-alkylthiophenes) : an example of an inverse comb, *Macromolecules* 1992, 25, 4364-4372.
- <sup>99</sup> S. Hugger, R. Thomann, T. Heinzl, T. Thurn-Albrecht, Semicrystalline morphology in thin films of poly(3-hexylthiophene), *Colloid Polym Sci* 2004, 282, 932-938.
- <sup>100</sup> M. Brinkmann, J.C. Wittmann, Orientation of regioregular poly(3-hexylthiophene) by directional solidification: a simple method to reveal the semicrystalline structure of a conjugated polymer, *Adv. Mat.* 2006, 18, 860-863.
- <sup>101</sup> G.Wang, J.Swensen, D.Moses, and A.J. Heeger, “Increased mobility from regioregular poly(3-

- hexylthiophene) field-effect transistors”, *J. Appl. Phys.*,(2003), 93, n° 10, p.6137-6141.
- <sup>102</sup> S. K. Park, D. A. Mourey, S. Subramanian, J. E. Anthony, and T. N. Jackson, “High-mobility spin-cast organic thin film transistors” *Appl. Phys. Lett.*,(2008), 93, 043301, p.1-3.
- <sup>103</sup> T.B.Singh and N.S.Sariciftci, “Progress in plastic electronics devices”, *Annu. Rev. Mater.Res.*, (2006), 36, p.199-230.
- <sup>104</sup> A.Southard, V.Sangwan, J.Cheng, E.D.Williams, M.S.Fuhrer, “Solution-processed single walled carbon nanotube electrodes for organic thin-film transistors”, *Organic Electronics*,(2009), 10, p.1556-1561.
- <sup>105</sup> B.H. Hamadani, D. Natelson, “Temperature-dependent contact resistances in high-quality polymer field effect Transistors”, *Appl. Phys. Lett.*, (2004), 84, p.443-445.
- <sup>106</sup> D.J.Yun and S.W.Rhee “Composite Films of Oxidized Multiwall Carbon Nanotube and Poly(3,4- ethylenedioxythiophene) : Polystyrene Sulfonate (PEDOT:PSS) As a Contact Electrode for Transistor and Inverter Devices”, *ACS Appl. Mater. Interfaces* (2012), 4, p.982–989.
- <sup>107</sup> X. Z. Bo, C. Y. Lee, M. S. Strano, M. Goldfinger, C. Nuckolls, and G. B. Blanchet, “Carbon nanotubes -semiconductor networks for organic electronics: the pickup stick transistor,” *Appl. Phys. Lett.*,(2005) vol. 86, no. 18, 182102, p.1-3.
- <sup>108</sup> Y.J.Song, J.U.Lee, W.H.Jo “Multi-walled carbon nanotubes covalently attached with poly(3-hexylthiophene) for enhancement of field-effect mobility of poly(3-hexylthiophene) /multi-walled carbon nanotube composites”, *Carbon*,(2010), 48,p.389-395.
- <sup>109</sup> C.H. Chang and C.H.Chien, “Functionalized Single-Walled Carbon-Nanotube-Blended P3HT-Based Thin-Film Transistors With Multiwalled Carbon-Nanotube Source and Drain Electrodes” *IEEE Electron device Letters*, (2011), Vol. 32, N°. 10, p.1457-1459.
- <sup>110</sup> Z. Chiguvare, J. Parisi, and V. Dyakonov, “Current limiting mechanisms in indium- tin oxide/poly3-hexylthiophene/aluminum thin film devices,” *J. Appl. Phys.*, (2003), vol. 94, p. 2440–2448.
- <sup>111</sup> D. Qian, E.C. Dickey, R. Andrews, T. Rantell ,” Load transfer and deformation mechanisms in carbon nanotube-polystyrene composites”, *Appl. Phys. Lett.*, (2000), 76, 2868, p.1-3.
- <sup>112</sup> M.Peng-Cheng, A.N.Siddiqui, G.Marom, J-K.Kim ,“Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review”*Composites: Part A*41,(2010), p.1345–1367.
- <sup>113</sup> N.Roya, R.Senguptaa, A.K. Bhowmicka,“Modifications of carbon for polymer composites and nanocomposites”, *Progress in Polymer Science*,(2012), 37 ,p.781– 819.
- <sup>114</sup> J.Zhang , H.Zou , Q.Qing , Y.Yang , Q.Li , Z.Liu , et al, “Effect of Chemical Oxidation on the Structure of Single-Walled Carbon Nanotubes”, *The Journal of Physical Chemistry B.* ( 2003),

- 107(16), p.3712-3718.
- <sup>115</sup> J.M.Bonard , T.Stora , J.P.Salvetat , F.Maier , T.Stockli , C.Duschl , et al, "Purification and size selection of carbon nanotubes", *Advanced Materials*. (1997) ,9(10), p.827-831.
- <sup>116</sup> H.Hu , A.Yu , E.Kim , B.Zhao , M.E.Itkis , E.Bekyarova , et al,"Influence of the Zeta Potential on the Dispersability and Purification of Single-Walled Carbon Nanotubes", *The Journal of Physical Chemistry B*. (2005), 109(23), p.11520-11524
- <sup>117</sup> Y.Wang , L.Gao , J.Sun , Y.Liu , S.Zheng , H.Kajiura , et al, "An integrated route for purification, cutting and dispersion of single-walled carbon nanotubes", *Chemical Physics Letters*. (2006), 432(1-3), p.205-208.
- <sup>118</sup> M. S. Arnold, A. A. Green, J. F. Hulvat, S. I. Stupp, and M. C. Hersam, "Sorting carbon nanotubes by electronic structure using density differentiation," *Nat Nano*,(2006), vol. 1, no. 1, p. 60-65.
- <sup>119</sup> M. S. Arnold, S. I. Stupp, M.C. Hersam, "Enrichment of single-walled carbon nanotubes by diameter" *Nano Lett*, (2005), 5, p.713-718.
- <sup>120</sup> T. Tanaka et al., "Simple and Scalable Gel-Based Separation of Metallic and Semiconducting Carbon Nanotubes," *Nano Letters*, (2009), vol. 9, no. 4, p. 1497-1500.
- <sup>121</sup> A.Nish, J.Y.Hwang, J.Doig, R.J.Nicholas, "Highly Selective Dispersion of Single-Walled Carbon Nanotubes Using Aromatic Polymers", *Nat. Nanotechnol*, (2007), 2, p.640–646.
- <sup>122</sup> M.S. Strano, C.A. Dyke, M.L. Usrey, P.W. Barone, M.J. Allen, H. Shan, C. Kittrell, R.H. Hauge, J.M. Tour, et R.E. Smalley, "Electronic Structure Control of Single-Walled Carbon Nanotube Functionalization," *Science*, vol. 301, Sep. 2003, p. 1519-1522.
- <sup>123</sup> M. Zheng, A. Jagota, M.S. Strano, A.P. Santos, P. Barone, S.G. Chou, B.A. Diner, M.S. Dresselhaus, R.S. Mclean, G.B. Onoa, G.G. Samsonidze, E.D. Semke, M. Usrey, et D.J. Walls, "Structure-Based Carbon Nanotube Sorting by Sequence- Dependent DNA Assembly," *Science*, vol. 302, Nov. 2003 , p. 1545-1548
- <sup>124</sup> R. Krupke, F. Hennrich, H.V. Lohneysen, et M.M. Kappes, "Separation of Metallic from Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes," *Science*, vol. 301 2003, p. 344-347.
- <sup>125</sup> M. A. Mohamed, N. Inami, E. Shikoh, Y. Yamamoto, H. Hori, and A. Fujiwara, "Fabrication of spintronics device by direct synthesis of single-walled carbon nanotubes from ferromagnetic electrodes," *Science and Technology of Advanced Materials*, vol. 9, no. 2, p. 025019, 2008.
- <sup>126</sup> S.Bordere, J.M.Corpart, N.E.El Bounia, P.Gaillard, N.Passade-Boupat, P.M.Piccione, D.Plée, [www.Arkema.com](http://www.Arkema.com) (2010), p.1–7.
- <sup>127</sup> J.Sandler, M.S.P Shaffer, T. Prasse, W.Bauhfer, K.Schulte, H.Windle," Development of a dispersion Process for carbon nanotubes in an epoxy matrix and the resulting electrical

- properties”, *Polymer*, *Polymer*, (1999, 40, p.5967-5971.
- <sup>128</sup> S.DPark, D.H.Han, D.Teng, Y.Kwon, “Rheological properties and dispersion of multi-walled Carbon nanotube (MWCNT) in polystyrene matrix” *Current Applied Physics*, (2008), 8,p.482-485.
- <sup>129</sup> G.X.Chen, Y.Li, H. Shimizu, “Ultrahigh-shear processing for the preparation of polymer/carbon nanotube composites”, *Carbon*, (2007), 45, p. 2334–2340.
- <sup>130</sup> Y.Y.Huang and E.M. Terentjev, “Dispersion of Carbon Nanotubes: Mixing, Sonication Stabilization, and Composite Properties”, *Polymers*, (2012), 4, p.275-295
- <sup>131</sup> C.J.Kerr, Y.Y.Huang, J.E.Marshall, E.M.Terentjev, “Effect of filament aspect ratio on the dielectric response of multiwalled carbon nanotube composites”, *J. Appl. Phys.* (2011), 109, 094109.
- <sup>132</sup> M.Strano, V.C.Moore, M.K.Miller, M.Allen, E.Haroz, C.Kittrell, R.H.Hauge, R.E.J.Smalley,” the role of surfactant adsorption during ultrasonication in the dispersion of single-walled carbon nanotubes”, *Nanosci. Nanotechnol.* (2003), 3, 81-86.
- <sup>133</sup> O.Moradi, M.Yari, K.Zare, B.Mizra, F.Najafi, “Carbon nanotubes: A review of chemistry principles and reactions”, *Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures*, (2012), 20(2),p. 138-151.
- <sup>134</sup> J.Q.Liu, T. Xiao, K .Liao and P. Wu , “Interfacial design of carbon nanotube polymer composites: a hybrid system of noncovalent and covalent functionalizations ”, *Nanotechnology*, (2012), 18, p.165701.
- <sup>135</sup> A.Hirsch, “Functionalization of single-walled carbon nanotubes”, *Angewandte Chemie-International Edition*, (2002), 41(11), p.1853-1859.
- <sup>136</sup> M. Holzinger, J. Steinmetz, D. Samaille, M. Glerup, M. Paillet, P. Bernier, L. Ley, R. Graupner, ” [2+1] cycloaddition for cross-linking SWCNTs”,*Carbon*, (2004),42, p.941-947.
- <sup>137</sup> G. Viswanathan, N. Chakrapani, H. Yang, B. Wei, H. Chung, K. Cho, Y. Ryu Chang, M. Ajayan Pulickel,” Single-step in situ synthesis of polymer-grafted single-wall nanotube composites”, *J. Am. Chem. Soc.*, (2003), 125, p.9258-9259.
- <sup>138</sup> H. Peng, P. Reverdy, V. N. Khabashesku, J. L. Margrave,” Sidewall functionalization of single-walled carbon nanotubes with organic peroxides”, *Chem. Commun.*, (2003), 3, p.362-365
- <sup>139</sup> E. T. Mickelson, C. B. Huffman, A. G. Rinzler, R. E. Smalley, R. H. Hauge, J. L. Margrave “Fluorination of Single-Wall Carbon Nanotubes”,*Chem. Phys. Lett.*, (1998), 296, p.188-194.
- <sup>140</sup> R.Martín, F.J.Céspedes-Guirao, M.De Miguel, F.Fernández-Lázaro, H.García, A.Sastre-Santos, “Single- and multi-walled carbon nanotubes covalently linked to Synthesis, characterization and photophysical properties”, *Chemical Science*, (2012), 3(2), p. 470-475.
- <sup>141</sup> X.Lin Xie, Y.W. Mai, X.P.Zhou, “Dispersion and alignment of carbon nanotubes in polymer

- matrix:a review,” *Materials Sciences and Engineering R*,(2005), 49,p. 89-112
- <sup>142</sup> F.H.Gojny , J.Nastalczyk , Z.Roslaniec ,K.Schulte , “Surface modified multi-walled carbon nanotubes in CNT/epoxy-composites”, *Chemical Physics Letters*,(2003), 370, p.820–824.
- <sup>143</sup> N.Allali , V. Urbanova , V.Mamane, J.Waldbock, M.Etienne, M.Mallet, X.Devaux, B.Vigolo, Y.Fort2, A.Walcarius, M.Noë, A.V. Soldatov, E.McRae, and M.Dossot, “Covalent functionalization of few- wall carbon nanotubes by ferrocene derivatives for bioelectrochemical devices”, *Phys. Status Solidi B*, (2012), p.1–4.
- <sup>144</sup> V.Choudhary and A.Gupta , “Polymer/Carbon Nanotube Nanocomposites”, Published under CC BY- NC-SA 3.0 license, in subject *Polymers* (2011), p.65-100.
- <sup>145</sup> A.M.Shanmugaraj ,J.H. Bae , R.R.Nayak , S.H.Ryu SH, “Preparation of poly(styrene-co-acrylonitrile) - grafted multiwalled carbon nanotubes via surface-initiated atom transfer radical polymerization. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. (2007), 45(3), p.460-470.
- <sup>146</sup> S.Qin,, D.Qin, W.T. Ford, D.E. Resasco, J.E.Herrera, “Functionalization of single-walled carbon nanotubes with polystyrene via grafting to and grafting from methods”,*Macromolecules*, (2004) Vol. 37, p. 752-757.
- <sup>147</sup> K. Fu, W.Huang, Y.Lin, L.A.Riddle, D.L.Carroll, and Y.P. Sun, “Defunctionalization of functionalized Carbon Nanotubes”, *Nano Lett.*, (2001) Vol. 1, p. 439-441.
- <sup>148</sup> L.Sun, G.L. Warren, J.Y.O'Reilly, W.N.Everett, S.M.Lee, and D. Davis, “Mechanical properties of surface-functionalized SWCNT/epoxy composites”. *Carbon*, (2008) Vol. 46, p. 320-328.
- <sup>149</sup> J.N.Coleman ,M. Cadek ,R. Blake ,V. Nicolosi , K.P.Ryan , C.Belton , et al , “High Performance Nanotube- Reinforced Plastics:Understanding the Mechanism of Strength Increase”,*Advanced Functional Materials*. (2004),14(8), p.791-798.
- <sup>150</sup> I.W. Peter Chen, R.Liang ,H. Zhao, B.Wang , C.Zhang, “Highly conductive carbon nanotube buckypapers with improved doping stability via conjugational cross-linking”,*Nanotechnology*, (2011), 22(48), p.5708 .
- <sup>151</sup> C.Vijayakumar, B.Balan, M.J. Kim, and M.Takeuchi, “Noncovalent Functionalization of SWNTs with Azobenzene-Containing Polymers: Solubility, Stability, and Enhancement of Photoresponsive Properties”, *ACS J. Phys. Chem. C* (2011), 115, p.4533–4539.
- <sup>152</sup> M.Rajarajeswari, K.Iyakutti, Y.Kawazoe, “Noncovalent and radicals covalent functionalization of a (5, 0) single-walled carbon nanotube with alanine and alanine”, *Journal of Molecular Modeling* (2012), 18(2), p.771-781
- <sup>153</sup> J. Kong, H. Dai, “Full and Modulated Chemical Gating of Individual Carbon Nanotubes by Organic Amine Compounds”, *J. Phys. Chem. B*, (2001), 105, 2890-2893.

- <sup>154</sup> J.Deng, X.Ding, W.Zhang, Y.Peng, J.Wang, X.Long, P.Li, A.Chan ,” Carbon nanotube– polyaniline hybrid materials” *A.S.C.Eur. Polymer. J.*(2002), 38, p.2497-2501.
- <sup>155</sup> P.C.Ma, N.A. Siddiqui, G.Marom, J.K.Kim, “Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review” *Composite Part A: Applied Science and Manufacturing* , (2010), 41, 10, p.1345-1367.
- <sup>156</sup> W.Z.Yuan , Y.Mao , H.Zhao , JZ.Sun , H.P.Xu , J.K.Jin , et al. “Electronic Interactions and Polymer Effect in the Functionalization and Solvation of Carbon Nanotubes by Pyrene- and Ferrocene- Containing Poly(1- alkyne)s”, *Macromolecules*, (2008), 41(3), p.701-707.
- <sup>157</sup> N.G.Sahoo, Y.Chae Jung, H.H.So, J.W.Chob, “Polypyrrole Coated Carbon Nanotubes: Synthesis, Characterization, and Enhanced Electrical Properties”*Synthetic Metals*, (2007), 157, p.374-379
- <sup>158</sup> T.Morishita , M.Matsushita ,Y. Katagiri ,K. Fukumori, “Noncovalent functionalization of carbon nanotubes with maleimide polymers applicable to high-melting polymer-based composites”,*Carbon*, (2010), 48 (8), p. 2308-2316.
- <sup>159</sup> D.N. Futaba, K.Mizuno, T.Namai, M.Yumura, S.Iijima, “Water-assisted highly efficient synthesis of impurity-free single-walled carbon nanotubes”, *Science*,(2004), 306, p.1362–1364.
- <sup>160</sup> M. Meyyappan, L. Delzeit, A. Cassell, D. Hash,” Carbon nanotube growth by PECVD: a review” *Plasma Sources Sci.Technol*, (2003), 12, p.205.
- <sup>161</sup> Y. Chen , J. Yu, “Growth direction control of aligned carbon nanotubes”, *Carbon*, (2005), 43,p.3181–3194.
- <sup>162</sup> N. Ishigami, H. Ago, K. Imamoto, M. Tsuji, K. Iakoubovskii, N. Minami, “Crystal Plane Dependent Growth of Aligned Single-Walled Carbon Nanotubes on Sapphire » *J. Am. Chem. Soc.*, (2008),130 (30), p. 9918-9924.
- <sup>163</sup> L. Gangloff, E. Minoux, K. B. K. Teo, P. Vincent, V. T. Semet, V. T. Binh, M. H. Yang, I. Y. Y. Bu, R. G. Lacerda, G. Pirio, J. P. Schnell, D. Pribat, D. G. Hasko, G. A. J. Amaratunga, W. I. Milne, and P. Legagneux, “Self-Aligned, Gated Arrays of Individual Nanotube and Nanowire Emitters” *Nano Letters*, (2004), Vol.4, No.9, p.1575-1579.
- <sup>164</sup> J.B.K. Law, C.K. Koo, J.T.L, Tong “ Horizontal directed growth of carbon nanotubes utilizing self generated electric field from plasma induced surface charging”, *Applied Physics Letters*, (2007), Vol.91, Iss.24, p.3108-3111.
- <sup>165</sup> Y. Chen , J. Yu, “Growth direction control of aligned carbon nanotubes”, *Carbon*, (2005), 43, p.3181–3194
- <sup>166</sup> L.X.Benedict, S.G.Louie,M.L.Cohen, “Static Polarizabilities of Single-Wall Carbon Nanotubes”, *Phys. Rev.B*, (1995), 52(11), p.8541-8549.

- <sup>167</sup> X.Q.Chen , T.Saito , H.Yamada , K.Matsushige , “Aligning singlewall carbon nanotubes with an alternating- current electric field”. *Appl Phys Lett*, (2001), 78, p.3714–3716.
- <sup>168</sup> J.Hone , M.C.Llaguno , N.M.Nemes A.T. Johnson , J.E.Fischer , D.A.Walters et al, “Electrical and thermal transport properties of magnetically aligned single wall carbon nanotube films”, *Appl Phys Lett*, (2000),77, p.666–668.
- <sup>169</sup> E.K. Hobbie , H.Wang , H.Kim , C.C.Han , EA.Grulke , J.Obrzut J, “Optical measurements of structure and orientation in sheared carbon-nanotube suspensions”. *Rev Sci Instrum*, (2003),74, p.1244–1250.
- <sup>170</sup> Y.Zhang,S.Iijima, “Elastic reponse of carbon nanotube bundles to visible light”, *Phys rev Lett*, (1999), 82,p. 3472-3475.
- <sup>171</sup> M.Dimaki, P.Bøggild , ‘Dielectrophoresis of carbon nanotubes using microelectrodes: a numerical study’ *Nanotechnologie*, (2004),Vol.15, p.1095-1102.
- <sup>172</sup> S.Blatt , F.Hennrich, H. V. Lohneysen, M.M. Kappes, A.Vijayaraghavan, and R.Krupke “Influence of Structural and Dielectric Anisotropy on the Dielectrophoresis of Single-Walled Carbon Nanotubes” *Nano Lett* , (2007), Vol. 7, No. 7, p.1960-1966.
- <sup>173</sup> G.Y.Guo, K.C.Chu , D.S.Wang ,C.G Duan . “Static polarizability of carbon nanotubes ab initio independent-particle calculations”,*Comput Mater Sci*, (2004), 30, p.269-273.
- <sup>174</sup> B. Kozinsky, N. Marzari . “Static dielectric properties of carbon nanotubes from first-principles”. *Phys Rev Lett*, (2006), 96,p.166801-16685.
- <sup>175</sup> K. Bubke , H. Gnewuch, M.Hempstead ,J. Hammer , M.L.H.Green, “Optical anisotropy of dispersed carbon nanotubes induced by an electric field”, *Appl Phys Lett*, (1997), 71, p.1906–1908 .
- <sup>176</sup> XQ.Chen , T.Saito , H.Yamada ,K. Matsushige . “Aligning singlewall carbon nanotubes with an alternating-current electric field”, *Appl Phys Lett*, (2001), 78(23), p.3714–3716.
- <sup>177</sup> K.Bubke , H.Gnewuch , M.Hempstead , J.Hammer , M.L.H.Green ,”Optical anisotropy of dispersed carbon nanotubes induced by an electric field”, *Appl Phys Lett*,(1997), 71, 78(23), p.3714– 3716.
- <sup>178</sup> R. Krupke, F. Hennrich, H. V. Lohneysen, M. M. Kappes, “Separation of metallic from semiconducting single-walled carbon nanotubes”, *Science*, (2003), 301, p.344-347.
- <sup>179</sup> Asokan, S. B., L. Jawerth, R.Lloyd Carroll , R.E.Cheney, "Two-dimensional manipulation and orientation of actin-myosin systems with dielectrophoresis", *Nano Letters* , (2003),3(4), p.431-437.

- <sup>180</sup> M.Dimaki and P.Bøggild, “Dielectrophoresis of carbon nanotubes using microelectrodes : a numerical study”, *Nanotechnology*, (2004), 15, p.1–8.
- <sup>181</sup> J.Cao, P.Cheng, and F.Honga, « A numerical analysis of forces imposed on particles in conventional dielectrophoresis in microchannels interdigitates electrodes », *Jouranal of Electrostatics*, (2008), 66, p.620-626.
- <sup>182</sup> L. Jin, C. Bower, O. Zhoua, “Alignment of carbon nanotubes in a polymer matrix by mechanical stretching”, *Appl Phys Lett*, 73 (1998), p. 1197.
- <sup>183</sup> S. Sarkar, J. Zou, L. Jianhua, Ch. Xu, L. An, L. Zhai, “Polymer-derived ceramic composite fibers with aligned pristine multiwalled carbon nanotubes”, *ACS Appl Mater Interfaces*,(2010)2,p.1150-1156.
- <sup>184</sup> E.S. Choi, J.S. Brooks, D.L. Eaton, M.S. Al-Haik, M.Y. Hussaini, H. Garmestani, D. Li, K. Dahmen, “Enhancement of thermal and electrical properties of carbon nanotube polymer composites by magnetic field processing”, *J Appl Physiol*, (2003) 94 , p. 6034–6039.
- <sup>185</sup> D. Domingues, E. Logakis, A.A. Skordos , “The use of an electric field in the preparation of glass fibre/epoxy composites containing carbon nanotubes”, *Carbon*, (2012), 50, p. 2493-2503.
- <sup>186</sup> N.R.Rarvikar, L.S.Schadler, A.Vijaaraghavan, Y.Zhao, B.Weil, P.M.Ajayan, “Synthesis and characterization of thickness-aligned carbon nanotube-polymer composite films”, *Chemical Materials*, ( 2005), 17, p.974-983
- <sup>187</sup> S.Boncel , K. K.K. Koziol , K.Z. Walczak , A. H. Windle , M.S.P. Shaffer, “Infiltration of highly aligned carbon nanotube arrays with molten polystyrene”, *Materials Letters*, (2011) 65, 11, p. 229 -2303.
- <sup>188</sup> C.A. Martin, J.K.W. Sandler, A.H. Windle, M.K. Schwarz, W. Bauhofer, K. Schulte et al., “Electric field-induced aligned multi-wall carbon nanotubes networks in epoxy composites”, *Polymer*, (2005), 46, p. 877–886.
- <sup>189</sup> C. Park, J. Wilkinson, S. Banda, Z. Ounaies, K. Wise, G. Sauti, “Aligned single-wall carbon Nanotubes polymer composite using an electric field”, *J Polymer Sci B*, (2006), 44, p. 1751–1762
- <sup>190</sup> M.Monti , M.Natali , L.Torre , J.M. Kenny , “The alignment of single walled carbon nanotubes in an epoxy resin by applying a DC electric field”, *Carbon*, (2012), 50, p. 2453-2464
- <sup>191</sup> X.Yang, J.Loos, S.C.Veenstra, W.J.H.Verhees, M.M.Wienk, J.M. Kroon, M.A.J.Michels, R.A.J.Janssen, “Nanoscale Morphology of High-Performance Polymer Solar Cells”, *Nano Letters*, ( 2005), 5, p.579-583.



- <sup>192</sup> T.J.Savenije, J.E.Kroeze, X.Yang, J.Loos, "The formation of crystalline P3HT fibrils upon annealing of a PCBM:P3HT bulk heterojunction", *Thin Solid Films*, (2006), 511-512, p.2-6
- <sup>193</sup> U.Zhokhavets, T.Erb, H.Hoppe, G.Gobsch, N.S.Sariciftci, "Effect of annealing of poly(3-hexylthiophene)/fullerene bulk heterojunction composites on structural and optical properties", *Thin Solid Films* (2006), 496, p.679-682.
- <sup>194</sup> M.Mas-Torrent, D.den Boer, M.Durkut, P.Hadley, A.P.H.J.Schenning, "Field effect transistors based on poly(3-hexylthiophene) at different length scales", *Nanotechnology* (2004), 15, p.S265- S269.
- <sup>195</sup> Thèse de R.Rabdeh, « Réalisation et caractérisation de cellules solaires organiques à couche composite polymère incluant des nanotubes de carbone », XLIM –Département MINACOM, Limoges, 2008.



---

---

# Chapitre II: Dispersion et alignement des nanotubes de carbone sous un champ électrique

---

---

## **I. Introduction**

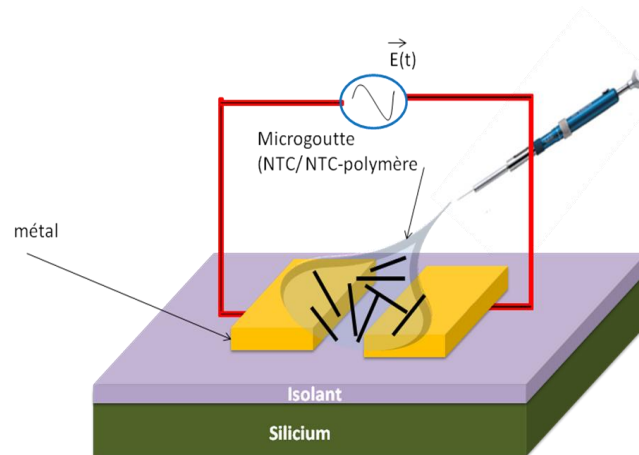
Dans le chapitre précédent, nous avons présenté un état de l'art sur les dispositifs électroniques et optoélectroniques à base de nanotubes de carbone. Nous avons montré le fort intérêt des composites à base de nanotubes de carbone (NTC) pour la réalisation des matériaux présentant des fonctionnalités avancées. La taille nanométrique et les propriétés physiques des NTC leur confèrent de fortes potentialités pour des domaines très variés, en particulier pour l'optoélectronique.

Cependant, l'utilisation des NTC à l'échelle industrielle constitue encore aujourd'hui un défi majeur qui nécessite un contrôle de leur structuration et de leur mise en forme pour aboutir à des composants à nanotubes seuls ou à des composites organiques ou inorganiques incorporant des NTC. Ces étapes sont rendues difficiles et peu reproductibles, en raison de la taille nanométrique des NTC et de leur tendance à s'agréger en fagots sous l'effet des forces de Van der Waals. Or, les propriétés physiques et physico-chimiques d'un matériau composite à base de NTC ne dépendent pas seulement des propriétés intrinsèques des NTC et de celles de la matrice, mais sont aussi fortement influencées par l'interface entre les deux constituants, donc, par l'arrangement des NTC dans la matrice et la qualité de leur dispersion. Pour surmonter ces difficultés, la modification de la surface des NTC par une fonctionnalisation et l'utilisation de procédures d'alignement des nanotubes par application d'un champ électrique s'avèrent des voies prometteuses que nous proposons d'explorer dans ce travail.

Ce chapitre décrit de façon synthétique la géométrie des structures planaires réalisées pour l'étude de la dispersion et de l'orientation de NTC ou de composites polymère/NTC. Nous présentons dans un premier temps les étapes d'élaboration des dispositifs inter-digités réalisés en salle blanche (plateforme PLATINOM de l'institut XLIM). Puis, nous décrivons la préparation des solutions de NTC seuls ou en présence du polymère dissout, et la phase de dispersion. Nous décrivons ensuite la procédure d'alignement par un champ électrique utilisée. Plus spécifiquement, nous chercherons à caractériser la morphologie et la structure des échantillons obtenus pour mettre en évidence l'influence des conditions expérimentales sur la qualité des structures obtenues : influence des caractéristiques du champ électrique appliqué (amplitude, forme du signal, fréquence, tension d'« offset »), du type de solvant utilisé (volatil, moins volatil, polaire, moins polaire), et de la concentration en nanotubes. L'ensemble des détails expérimentaux associés à ce chapitre sont regroupés dans l'annexe expérimentale.

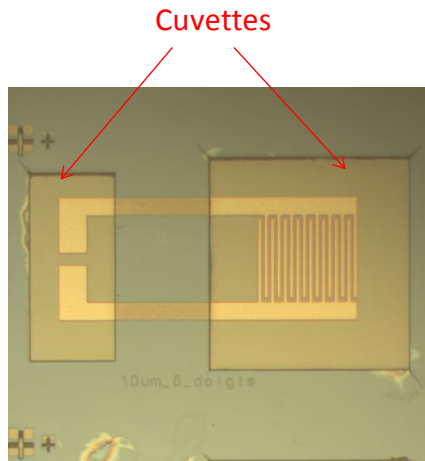
## **II. Réalisation des dispositifs inter-digités**

Comme nous l'avons exposé précédemment, des dispositifs de structure planaire à électrodes inter-digitées ont été utilisés pour pouvoir effectuer l'orientation des nanotubes par le champ électrique et pour permettre leur observation par microscopie et effectuer des caractérisations électriques (voir Figure 33).



**Figure 33 : Schéma d'une structure planaire et principe d'orientation des nanotubes de carbone sous champ électrique.**

Les électrodes ont été réalisées par lithographie en salle blanche sur des substrats de silicium de type N fortement dopés (résistivité inférieure à  $0,005 \Omega \cdot \text{cm}$ ) couverts d'une couche de silice ( $\text{SiO}_2$ ) d'une épaisseur de l'ordre de 225 nm. Les détails complets de fabrication de ces dispositifs sont donnés dans l'annexe (annexe expérimentale). La Figure 34 présente une photographie d'un motif typique utilisé dans cette étude. On note la présence d'une « cuve » isolante réalisée en résine autour du motif inter-digité, et les zones des électrodes de contact dont le rôle est de favoriser le dépôt des solutions au centre de la structure et de limiter la zone de dépôt.



**Figure 34 : Photo d'un dispositif planaire inter digité**

Une fois les substrats réalisés, les suspensions incorporant les NTC (NTC dispersés seuls dans un solvant ou en présence de poly(3-hexylthiophène) P3HT dissout) sont ensuite déposées à l'aide d'une micropipette au centre du dispositif, de sorte à recouvrir les électrodes inter-digitées. La solution est déposée en conditions ambiantes (à l'air et à environ  $20^\circ\text{C}$ ). Suite à l'évaporation du solvant, un motif à base de NTC est ainsi déposé de façon simple : soit un réseau de NTC, soit un composite P3HT/NTC.

Lorsqu'une procédure d'alignement par champ électrique est nécessaire, le dépôt s'effectue de la même façon en présence d'une tension électrique (continue ou variable) appliquée aux électrodes avant et pendant le dépôt de la microgoutte, puis jusqu'à l'évaporation complète du solvant. Le champ électrique résultant entre les électrodes est ainsi utilisé pour permettre l'orientation des nanotubes de carbone (voir la Figure 33). Les détails

expérimentaux complets concernant la préparation des suspensions, la procédure de dépôt, et la procédure d'alignement sous champ électrique sont donnés dans l'annexe expérimentale.

### **III. Choix des nanotubes de carbone et du polymère**

Pour pouvoir mener à bien cette étude et avoir des échantillons reproductibles, il est nécessaire d'avoir un approvisionnement suivi en NTC, et une pureté contrôlée. Il existe aujourd'hui de nombreuses sources commerciales de nanotubes de carbone, mais il est parfois difficile d'obtenir des nanotubes de grande pureté et présentant des propriétés bien ciblées. Nous avons utilisé des nanotubes de carbone mono-parois (SWCNT) fonctionnalisés provenant de Carbon Solution Inc. (USA). Les nanotubes de carbones mono-parois présentent un grand intérêt compte-tenu de leur structure unidimensionnelle unique et de leur caractère majoritairement semi-conducteur (la proportion moyenne de nanotubes semi-conducteurs est de 2/3 [1]). Pour ce travail, et afin d'exploiter au mieux les propriétés de ces nanotubes mono-parois, nous avons de plus choisi d'utiliser des nanotubes fonctionnalisés de façon covalente avec des groupements chimiques variés pour permettre leur dispersion dans des solvants variés. Le but est d'éviter la présence d'amas de nanotubes enchevêtrés qui limiteraient la pertinence de notre approche. Deux échantillons de nanotubes ont ainsi été achetés. Le premier, référencé dans ce travail par l'appellation NTC-PEG, correspond à des nanotubes mono-parois fonctionnalisés par le poly (éthylène glycol) (PEG), qui permet une bonne solubilité dans les solvants polaires comme l'eau. Le second échantillon, référencé NTC-ODA, correspond aux mêmes nanotubes mono-parois de départ mais fonctionnalisés par de l'octadécylamine (ODA) afin d'être solubles dans les solvants organiques. Les deux échantillons sont composés de nanotubes présentant des longueurs de 500 à 1000 nm et des diamètres de 5 à 8 nm (données du fournisseur). Il est à noter que nous avons choisi de ne pas utiliser de référence de nanotubes non fonctionnalisés en raison de problèmes importants d'agrégation généralement observés (voir travail de thèse de R. Radbeh [12]).

Concernant le polymère, nous avons opté pour le poly (3-hexylthiophene) (P3HT), qui constitue une référence dans le domaine de l'optoélectronique organique, aussi bien pour la réalisation de cellules solaires que de transistors à effet de champ. Le P3HT, dont la structure

chimique est présenté Figure 35, est considéré comme un bon matériau transporteur de trous. Au cours de ce travail de thèse, nous avons utilisé un P3HT régiorégulier (> 98%) provenant de BASF (sepiolid P200, distribué par Rieke Metals Inc., USA) qui présente un poids moléculaire moyen inférieur à 50 kg/mol. (Figure 35)

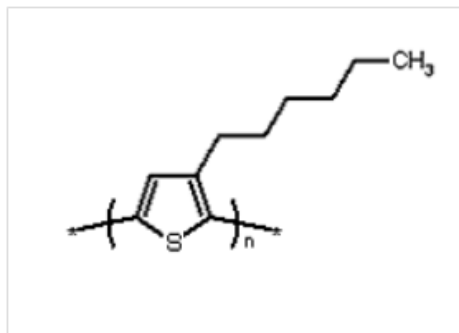


Figure 35 : Structure du poly (3-hexylthiophene) (P3HT)

## **IV. Elaboration et dispersion des solutions solvant/nanotubes**

### **IV.1. Préparation des suspensions solvant/NTC**

L'efficacité des nanotubes de carbone utilisés seuls ou incorporés dans des nanocomposites dépend fortement de l'homogénéité de leur dispersion au sein du solvant ou au sein de la matrice polymère. Pour la dispersion des NTC seuls, nous avons utilisé la méthode classique de dispersion (voir chapitre 1) qui consiste à ajouter une quantité adaptée de NTC dans un solvant et à placer le mélange sous ultrasons jusqu'à l'obtention d'une solution homogène. Cette méthode simple reste néanmoins peu compatible avec l'utilisation de polymères. En effet, les ultrasons peuvent conduire à la rupture de liaisons ou à la cassure des chaînes du polymère. Dans certains cas, on peut observer une diminution de la longueur de conjugaison et des propriétés électroniques et optiques du matériau. Le P3HT y est d'autant plus sensible que les groupements alkyl latéraux, nécessaires pour sa solubilité et l'ordonnement de sa nanostructure, sont susceptibles d'être détruits au cours de cette étape.

Une autre technique consiste à élaborer au préalable deux solutions mères séparées, l'une de nanotubes seuls dans le solvant, l'autre de polymère dissout. Après sonification de la solution de NTC, les deux solutions sont mélangées et homogénéisées sous agitation

magnétique plus douce. Le choix du solvant et des concentrations du polymère et des NTC sont des critères importants pour garantir les bonnes propriétés électriques et mécaniques du nanocomposite, mais aussi pour permettre le dépôt d'un film d'épaisseur contrôlée. Les détails expérimentaux concernant la dispersion et la mise en forme des solutions à base de NTC sont donnés dans l'annexe expérimentale.

Dans notre travail, la dispersion des nanotubes de carbone a nécessité l'utilisation de deux systèmes de sonification : bac à ultrasons standard et sonde ultrasons haute puissance. Cette dernière n'est cependant pas utilisée systématiquement, compte-tenu de l'homogénéité de dispersion obtenue avec le bac de laboratoire et observée visuellement (ces observations visuelles ont été confirmées par des observations par microscopie électronique).

#### **IV.2. Qualité de la dispersion – observations qualitatives par microscopie électronique à transmission (MET)**

Comme nous l'avons vu précédemment, un des points cruciaux conditionnant l'exploitation des propriétés de nanotubes de carbone est d'obtenir une bonne dispersion des nanotubes seuls ou dans la matrice polymère. Un des moyens de contrôler la qualité de la dispersion des nanotubes est l'observation par microscopie électronique à transmission (MET). Les échantillons ont été préparés par le dépôt sur une grille de cuivre recouverte d'une membrane de carbone amorphe d'une microgoutte de suspension de NTC (voir détails expérimentaux dans l'annexe). Les dépôts ont été séchés à l'air libre et à température ambiante. La Figure 36.a présente les clichés MET obtenus à partir d'une suspension de NTC-ODA (fonctionnalisés ODA) dans le chlorobenzène (1% en masse). Plusieurs zones ont été observées et la grande majorité des images obtenues sont comparables à celle présentée dans la Figure 36.a. On observe la présence de tubes relativement bien séparés, dont les diamètres sont estimés entre 3 et 5 nm, compatibles avec les dimensions des nanotubes initiaux. Très peu de fagots sont visibles. Ces observations sont donc compatibles avec une bonne dispersion dans le chlorobenzène des NTC par ce procédé simple de mise en œuvre.



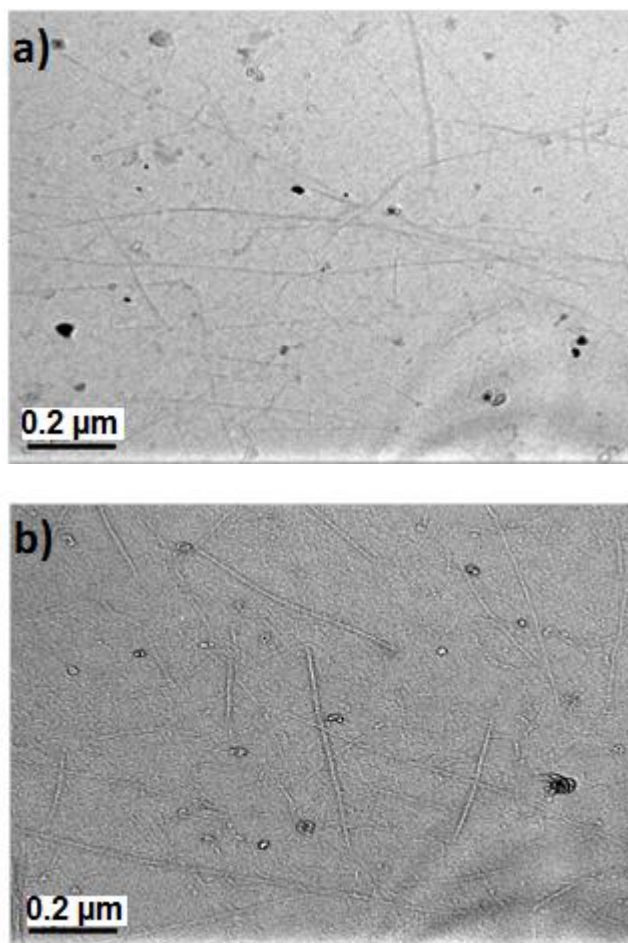


Figure 36 : Images MET de (a) NTC isolés déposés à partir d'une suspension à base de chlorobenzène et (b) de NTC dispersés dans une matrice de P3HT déposés en solution à partir du chlorobenzène.

Les dépôts obtenus à partir de solutions composites solvant-NTC-P3HT ont également été observés par MET (voir Figure 36.b). Une bonne dispersion est également visible au sein de la matrice polymère. Les nanotubes semblent être majoritairement isolés. Cette bonne solubilité des nanotubes dans le chlorobenzène est principalement due à leur fonctionnalisation par l'ODA, résultat tout à fait cohérent avec la littérature.

### **IV.3. Procédure de dépôt des composites et d'alignement des NTC sous champ électrique**

Le dépôt des NTC seuls ou des composites NTC-polymère s'effectue à partir des suspensions décrites dans les paragraphes précédents en plaçant les substrats inter-digités sur la platine d'un testeur sous pointes avec positionnement sous binoculaire (voir Figure 37). Les

solutions sont déposées en conditions ambiantes en utilisant une micro-seringue (volume maximum de 0.5 microlitre) au centre du motif à électrodes inter-digitées. Bien que cette technique soit relativement simple à l'échelle du laboratoire, elle reste manuelle et souffre à cette échelle d'une reproductibilité relative dépendante du manipulateur.

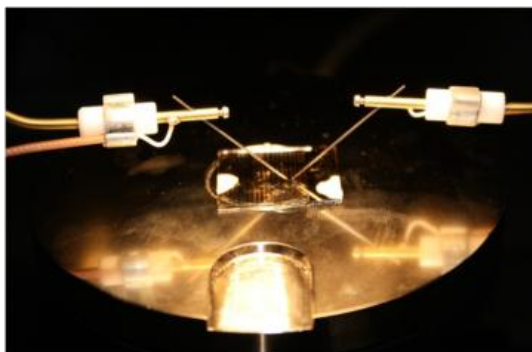


Figure 37 : Photographie d'une structure inter-digitée sous testeur à pointes.

Lorsque cela est nécessaire, l'alignement des nanotubes lors du dépôt (alignement des NTC seuls ou incorporés dans du P3HT) a été effectué à l'aide d'un champ électrique. Ce champ électrique est appliqué avant et pendant le dépôt de la microgoutte. L'orientation a donc lieu lorsque les NTC ou le composite sont en phase liquide et au cours de l'évaporation du solvant, jusqu'à la solidification du film. Le signal est appliqué jusqu'à l'évaporation totale du solvant.

Dans les paragraphes suivants, nous allons chercher à illustrer l'influence de la procédure d'orientation des NTC sur la structuration des NTC et des composites P3HT/NTC.

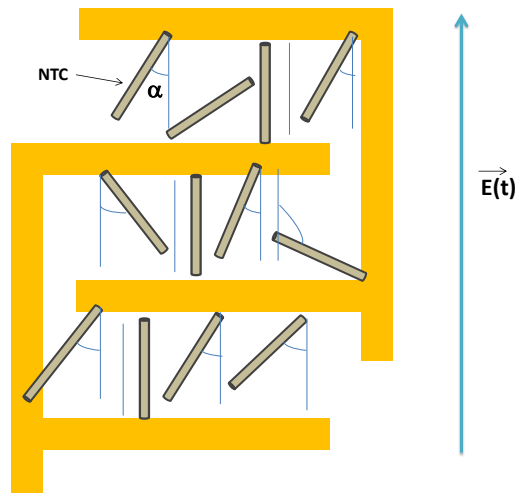
## **V. Effet d'orientation des NTC seuls sous champ électrique - observations par microscopie**

Les NTC seuls et les composites P3HT/NTC déposés sont observés par microscope électronique à balayage (MEB), directement après le dépôt à la micro-seringue. Les détails expérimentaux associés à ces observations sont décrits dans l'annexe expérimentale.

La densité et le degré d'alignement des nanotubes doivent être bien contrôlés pour assurer un fonctionnement reproductible du dispositif. C'est là un des objectifs principaux de

ce travail. Dans la littérature, la microscopie électronique à balayage est couramment utilisée pour qualifier l'orientation de NTC, mais les données sont très souvent qualitatives et ne donnent pas d'éléments quantitatifs sur le degré d'alignement des nanotubes. Très récemment, une équipe de recherche française [2] a pour la première fois utilisé une procédure automatisée de traitement des images MEB de nanotubes, en utilisant une combinaison d'opérations morphologiques impliquant des outils mathématiques fournissant une estimation précise de la distribution des orientations locales des nanotubes.

Dans ce travail, nous proposons une exploitation quantitative des clichés MEB en nous basant sur une méthodologie inspirée par ces travaux. L'objectif est d'obtenir des histogrammes détaillés de l'orientation des nanotubes par rapport à la direction du champ électrique appliqué (perpendiculairement aux électrodes) pour avoir une mesure objective de la qualité de leur alignement (Voir Figure 38). Ces histogrammes de distributions angulaires sont élaborés à partir d'environ 200 mesures, à partir de l'alignement d'éléments dont la longueur correspond à la longueur réelle des nanotubes utilisés (moyenne de 750 nm). Les détails expérimentaux de cette approche sont donnés dans l'annexe A.

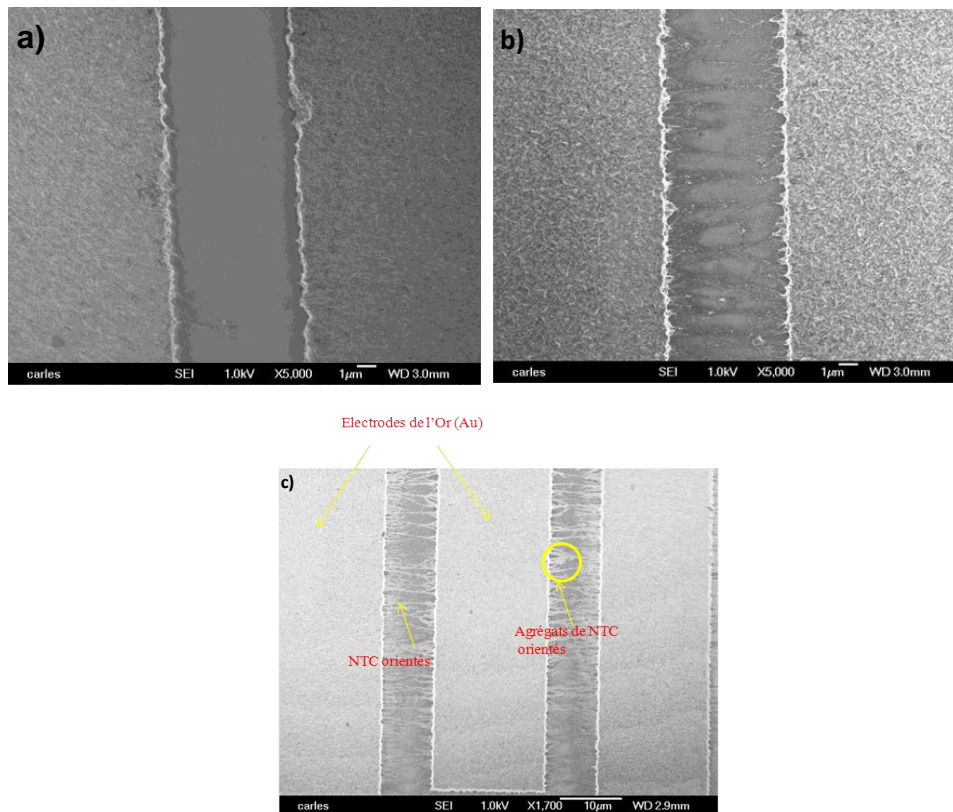


**Figure 38 : Schéma montrant la définition de l'angle  $\alpha$  (en degré) des NTC par rapport à la direction du champ électrique appliqué pour l'alignement.**

Bien que notre méthode repose sur des mesures manuelles fastidieuses, les distributions angulaires obtenues permettent de quantifier la qualité des alignements obtenus.

### V.1. Notes sur l'observation des clichés obtenus par MEB

La Figure 39 montre deux clichés MEB associés à des dépôts effectués à partir d'une solution de NTC-ODA (solubles dans les solvants organiques) concentrée à 0.003% en masse dans le chlorobenzène, sans et avec procédure d'alignement sous champ électrique. Cette concentration est approximativement celle qui sera utilisé en présence du polymère, pour garantir une concentration de NTC par rapport au P3HT de l'ordre de quelques pourcents. Lorsqu'aucun alignement n'est utilisé, on peut remarquer que peu de nanotubes sont visibles entre les électrodes du dispositif. Ces derniers sont en effet déposés aléatoirement sur toute la surface de la structure, électrodes incluses, sans orientation spécifique. Toutefois, lorsqu'un champ électrique sinusoïdal est appliqué (fréquence 10 MHz et d'amplitude de 10 V<sub>C-C</sub>) [3] pendant le dépôt (Figure 39.b), une densité importante de nanotubes est visible entre les électrodes, et un alignement semble s'opérer.



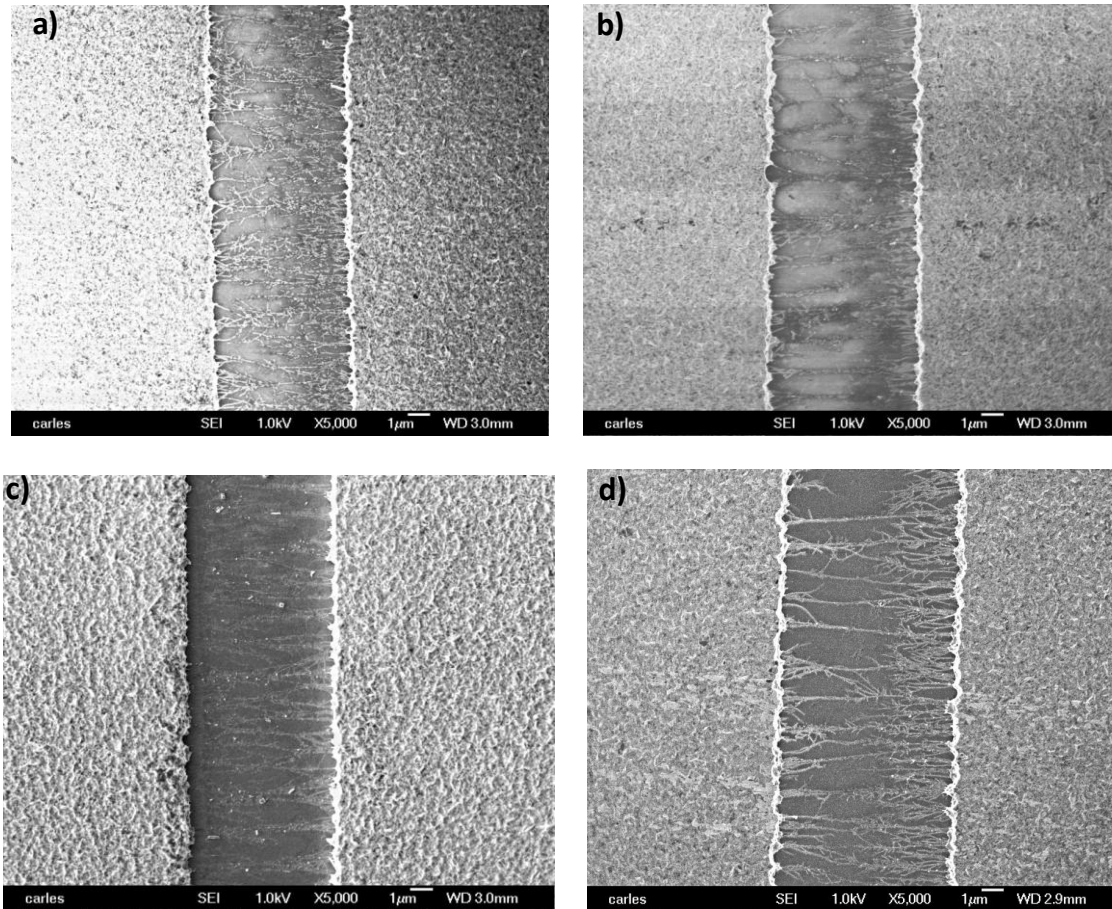
**Figure 39 : Clichés MEB de NTC déposés à partir d'une solution à base de chlorobenzène (0.003 % en masse de NTC) (a) sans alignement, (b) avec alignement. (c) Image à faible grossissement de la structure inter-digitée. Le champ électrique est appliqué à l'aide d'une tension sinusoïdale (AC) de fréquence 10 MHz et d'amplitude de 10 V<sub>C-C</sub>.**

Cette première observation est cohérente avec les résultats de la littérature. En général, l'application d'un champ électrique tend à orienter les nanotubes parallèlement à la direction de ce champ. En effet, en considérant la forte anisotropie de la polarisabilité des nanotubes, le moment dipolaire associé à un tube est préférentiellement dirigé le long de son grand axe. Le couplage du moment dipolaire avec le champ électrique appliqué favorise l'orientation des nanotubes en phase liquide, conduisant à une structuration organisée dans ce cas. Toutefois, sans l'application du champ électrique (Figure 39.a) les nanotubes sont déposés aléatoirement un peu partout sur le dispositif planaire sans orientation, et avec une densité quasiment nulle entre les électrodes inter digitées. En effet, l'application d'un champ électrique permet l'alignement des NTC dans la direction de celui-ci, mais aussi influence fortement la densité de NTC piégés entre les électrodes. Dans la partie suivante, nous allons montrer l'influence des différents paramètres expérimentaux sur l'orientation des nanotubes (paramètres de champ électrique, nature de solvant, concentration des nanotubes dans la solution).

## **V.2. Effet liés aux paramètres du champ électrique**

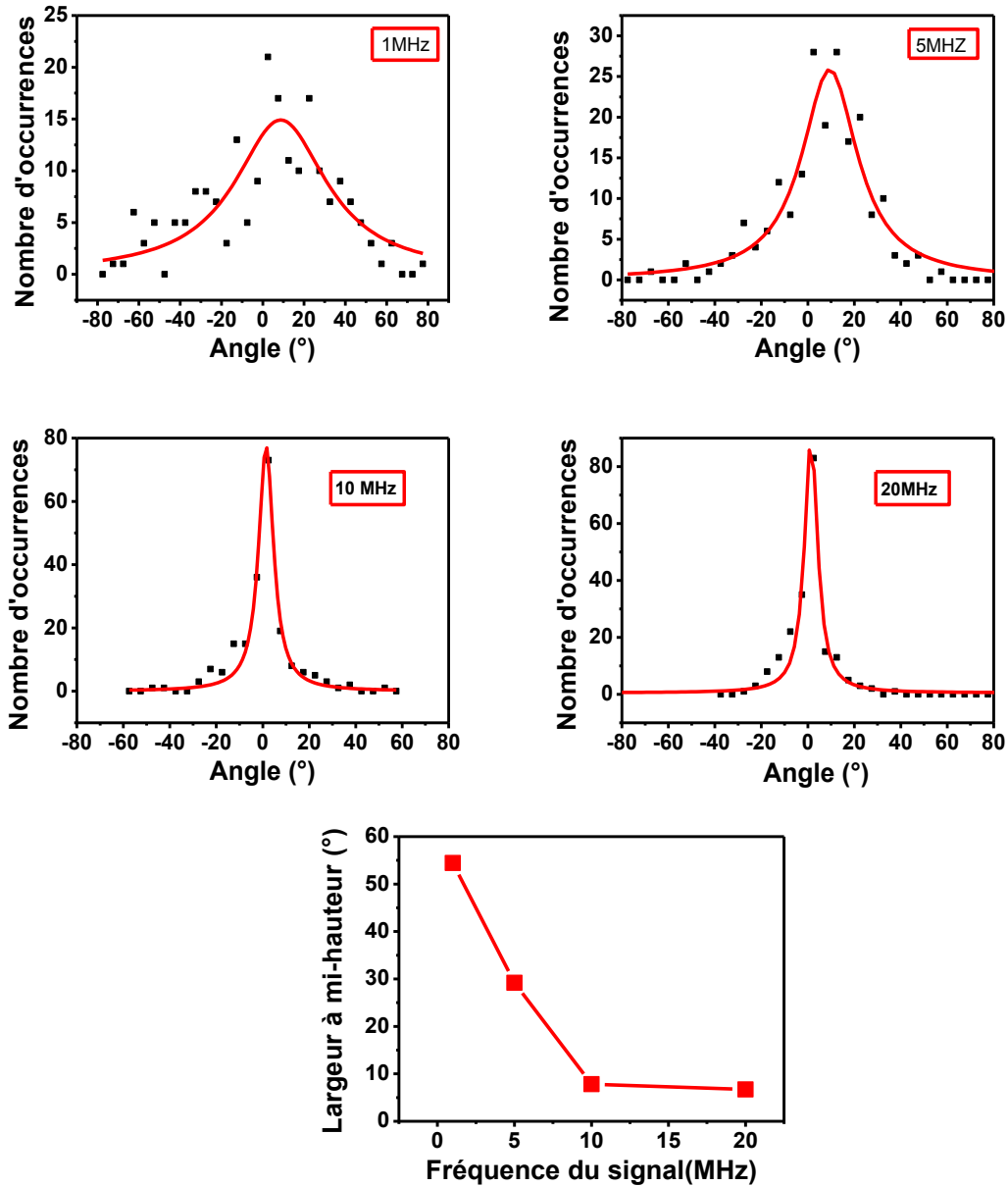
### **V.2.1. Application d'un champ électrique sinusoïdal - influence de la fréquence**

La Figure 40 montre les images MEB des dispositifs inter-digités ayant subi la procédure d'alignement à l'aide d'une tension sinusoïdal (AC) à différentes fréquences (1, 5, 10, et 20 MHz), l'amplitude étant maintenue constante (10V crête à crête). Dans chaque cas, les dépôts ont été élaborés à partir d'une solution de nanotubes de type NTC-ODA dans le chlorobenzène, avec une concentration massique de 0.003 %.



**Figure 40 : Observation de l'influence de la fréquence du champ électrique (sinusoïdal AC) sur l'orientation des nanotubes déposés à partir d'une suspension de NTC dans le chlorobenzène (0.003%) avec une amplitude de champ électrique constant ( $10V_{p-p}$ ) : a) 1MHz, b) 5MHz, c) 10MHz et d) 20 MHz.**

Nous présentons aussi les distributions angulaires des nanotubes par rapport à la direction du champ électrique appliqué (voir le détail sur la méthode dans l'annexe). Les distributions sont ajustées par des Lorentziennes (Figure 41). Ces distributions permettent de définir des indicateurs quantitatifs objectifs de la qualité d'alignement des nanotubes, au-delà des observations directes des clichés MEB.



**Figure 41 : Distributions angulaires des orientations des NTC en fonction de la fréquence du signal sinusoïdal appliqué et le tracé de la largeur à mi-hauteur de la lorentzienne en fonction de la fréquence. Les données sont issues d'environ 200 mesures en longueur réelle effectuées sur les clichés MEB. Elles sont ajustées par une fonction Lorentzienne.**

On peut remarquer sur les images MEB (Figure 40) que pour des basses fréquences (1 et 5 MHz) l'orientation des nanotubes est partielle avec la formation de quelques agrégations à proximité des électrodes, sans migration préférentielle vers une des deux électrodes. Dans le cas des fréquences élevées (10 et 20 MHz) cette orientation est meilleure et effective sur tout

l'espace entre les électrodes, les nanotubes sont orientés perpendiculairement entre les électrodes. Sur la Figure 41 nous avons quantifié ces observations MEB par des distributions angulaires. Ainsi, on peut remarquer qu'avec l'augmentation de la fréquence de la tension appliquée lors de la procédure d'orientation, la distribution angulaire devient de moins en moins large, avec des largeurs à mi-hauteur passant de  $54^\circ$  à basses fréquences (1 MHz) à environ  $7^\circ$  à hautes fréquences (10 MHz). Ceci est cohérent avec une meilleure orientation des nanotubes dans la direction du champ électrique à fréquence plus élevée. Ainsi, les impressions visuelles sont confirmées par ces mesures, qui permettent de définir un ordre de grandeur pour la largeur des distributions angulaires de dispositifs relativement bien alignés. On peut donc conclure que l'orientation des nanotubes suivant la direction des lignes de champ est fortement dépendante de la fréquence du champ électrique appliqué aux électrodes (signal sinusoïdal AC). Elle est d'autant plus marquée que cette fréquence est élevée. Notre observation sur l'influence de la fréquence du champ électrique sur l'orientation des nanotubes reste compatible avec plusieurs études reportées dans la littérature [4].

### **V.2.2. Effet de l'amplitude du signal appliqué**

Parmi les caractéristiques du champ électrique appliqué nous avons étudié, l'influence de l'amplitude du signal. Dans le cas d'un signal sinusoïdal, on a fait varier l'amplitude entre 0 V à 10 V crête à crête à une fréquence fixe de 10 MHz. Compte-tenu de la distance entre les électrodes (5  $\mu\text{m}$ ), une valeur de 10  $V_{\text{c-c}}$ , soit environ 3.5  $V_{\text{eff}}$ , correspond à un champ électrique de l'ordre de  $7.10^5 \text{ V.m}^{-1}$ . En comparaison avec la littérature, c'est l'ordre de grandeur des champs utilisés dans d'autres études: par exemple le groupe d'Arun et al [5] a appliqué un champ électrique d'environ  $5.10^5 \text{ V.m}^{-1}$  sur des électrodes espacées d'environ 2  $\mu\text{m}$ , l'équipe de Chen et al [6] a utilisé un champ électrique de l'ordre de  $1,4.10^5 \text{ V.m}^{-1}$  sur des électrodes espacées d'environ 25  $\mu\text{m}$ .

La Figure 42 montre les images MEB de dispositifs inter-digités de nanotubes seuls déposés à partir d'une suspension dans le chlorobenzène avec une concentration de 0.003% en masse en NTC, pour différentes valeurs de l'amplitude du signal sinusoïdal d'orientation appliqué.



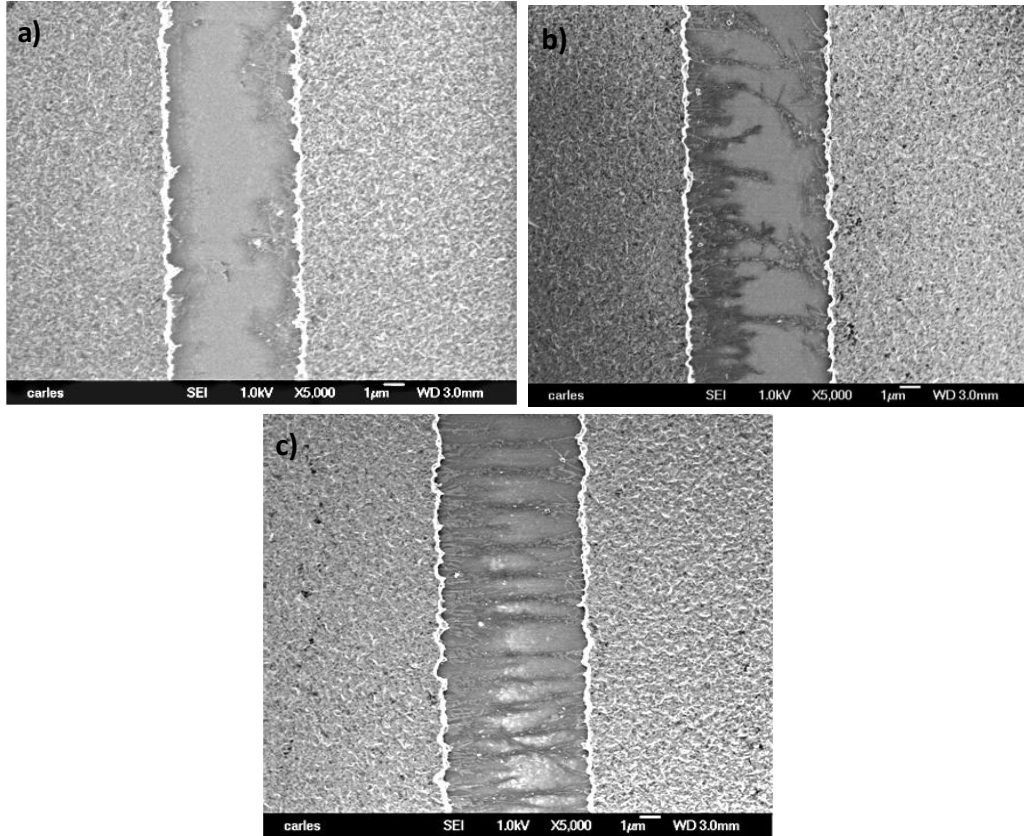


Figure 42 : Observation de l'influence de l'amplitude du champ électrique appliqué sur l'orientation des nanotubes de carbone : a) 0V (pas de champ) ; b) 5  $V_{c-c}$  ; c) 10  $V_{c-c}$ . Les motifs sont déposés à partir d'une suspension dans le chlorobenzène, et la fréquence du champ est maintenue constante et égale à 10 MHz.

La Figure 43 présente les distributions angulaires correspondantes aux clichés MEB présentés Figure 42.

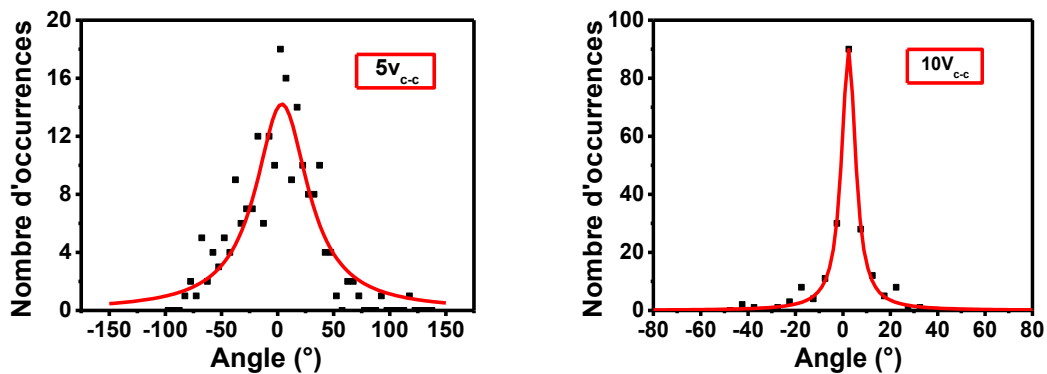


Figure 43 : Distributions angulaires associées à l'orientation des NTC entre les électrodes correspondant aux images MEB de la figure 10 (pour 5  $V_{c-c}$  à gauche et 10  $V_{c-c}$  à droite). Les données sont issues d'environ

**200 mesures en longueur réelle effectuées sur les clichés MEB. Elles sont ajustées par une fonction Lorentzienne.**

Il peut être observé (Figure 42) que lorsque le champ électrique est nul (0V), il n'y a pas d'alignement préférentiel des nanotubes entre les électrodes. D'ailleurs, il n'a pas été possible d'estimer de distribution angulaire cohérente dans ce cas. Lorsqu'un champ électrique est appliqué, on observe un alignement préférentiel des nanotubes dans la direction du champ électrique (perpendiculairement aux électrodes). Le degré d'alignement est d'autant plus efficace que l'amplitude du signal est élevée, comme le montre la diminution des largeurs à mi-hauteur des distributions angulaires correspondantes (Figure 43). Celle-ci devient clairement étroite, passant de  $57^\circ$  à  $8^\circ$  pour des fortes valeurs de la tension appliquée. Ainsi, pour une amplitude de  $5V_{c-c}$ , nous observons des agrégats de nanotubes alignés qui ne sont pas répartis d'une manière uniforme dans l'espace entre les électrodes. Pour une amplitude plus élevée ( $10 V_{c-c}$  dans notre cas), un réseau plus dense de nanotubes alignés est formé entre les électrodes. Ces observations sont compatibles avec les interactions électrostatiques régnant entre le champ électrique et les dipôles associés aux nanotubes de carbone. En effet, le moment dipolaire induit sur chaque nanotube suite à l'application du champ électrique provoque la réorientation de ce dernier entre les électrodes en raison de forces de Coulomb générées. En raison de la forte anisotropie de la polarisabilité à l'échelle d'un nanotube qui conduit à une composante majoritairement dirigée dans l'axe des tubes, ces derniers ont tendance à s'aligner parallèlement à la direction du champ électrique. Il semble de plus que la densité des nanotubes alignés augmente avec l'amplitude du champ électrique appliqué. Pour des amplitudes faibles (5V), la densité de nanotubes entre les électrodes est relativement faible, avec une concentration plus marquée à proximité des électrodes. Ces observations montrent que le champ électrique appliqué a une forte influence sur la densité des nanotubes déposés entre les électrodes. Il est possible que la concentration de nanotubes à proximité des électrodes (pour des faibles valeurs de potentiel appliqué) provienne d'un effet d'interface. En effet, il se peut que la solution de NTC favorise localement une forte amplitude du champ électrique près des électrodes. Toutefois, pour les amplitudes élevées du champ appliqué, cet effet pourrait être limité par l'apparition d'une charge d'espace qui limiterait les interactions électrostatiques à proximité des électrodes. On peut donc conclure que l'amplitude du champ électrique influence fortement la densité ainsi que le degré d'alignement des nanotubes.

### **V.2.3. Influence de la nature du signal**

La Figure 44 montre les images MEB de dépôts de nanotubes préparés à partir des NTC-ODA dispersés dans le chlorobenzène à la concentration de 0.003% en masse. Ces dépôts ont été effectués en appliquant différentes formes de signaux variables (triangulaire et sinusoïdal) aux électrodes afin d'étudier leur influence sur l'orientation obtenue. La fréquence est fixée à 10MHz et l'amplitude des signaux à 10  $V_{c-c}$ . Une polarisation continue a aussi été étudiée (amplitude de 8V). On peut observer sur l'image de gauche de la Figure 44 que des fagots de nanotubes sont orientés de manière partielle sous champ triangulaire. La majorité de ces fagots se trouve à proximité des électrodes. Dans le cas d'une tension continue, les NTC sont plus largement déposés entre les électrodes, et des signes d'orientation sont visibles. Les distributions angulaires correspondantes sont données à la Figure 45. On constate que la largeur à mi-hauteur de la distribution angulaire des NTC orientés sous signal continu est très supérieure à celle des NTC orientés avec un signal variable sinusoïdal ( $22^\circ$  et  $7^\circ$  respectivement), tandis que pour un signal triangulaire, la forme de la distribution est plus large, avec une largeur à mi hauteur de l'ordre  $63^\circ$ , ce qui confirme le faible degré d'alignement avec ce type de signal. Une nouvelle fois, nos observations semblent indiquer que le signal sinusoïdal conduit au meilleur degré d'alignement des nanotubes au centre de nos dispositifs. Le signal continu semble donc moins efficace pour permettre un alignement important des NTC entre les électrodes du dispositif. Des essais de variation de l'amplitude de la tension continue n'ont pas abouti à une orientation significativement meilleure des nanotubes. Au contraire, l'orientation par application d'un signal sinusoïdal permet d'obtenir un meilleur degré d'orientation des nanotubes de carbone perpendiculairement aux électrodes, comme le montre les Figure 44 et Figure 45 (distributions angulaires).

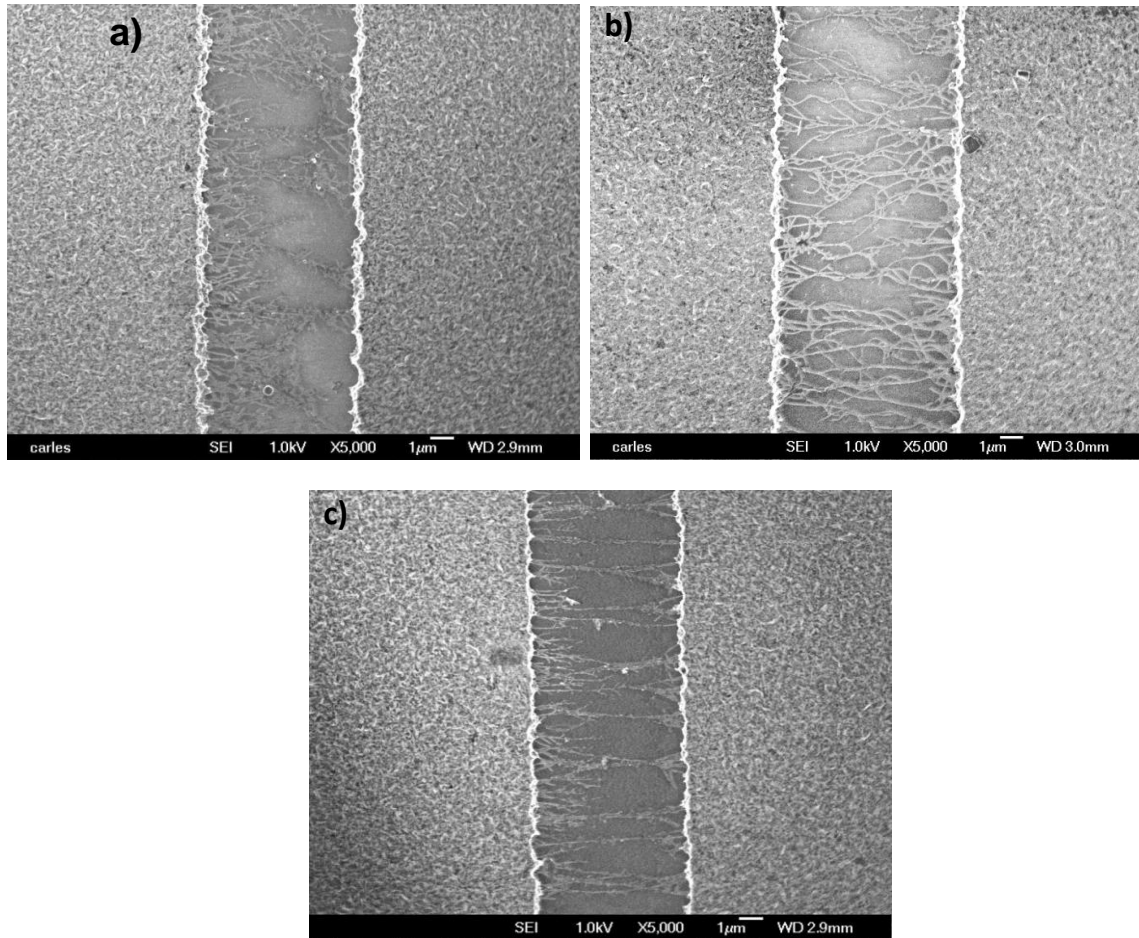


Figure 44 : Images MEB de dispositifs inter-digités orientés par l'application de trois types de signaux électriques différents: a) signal triangulaire, b) signal continue et c) signal sinusoïdal.

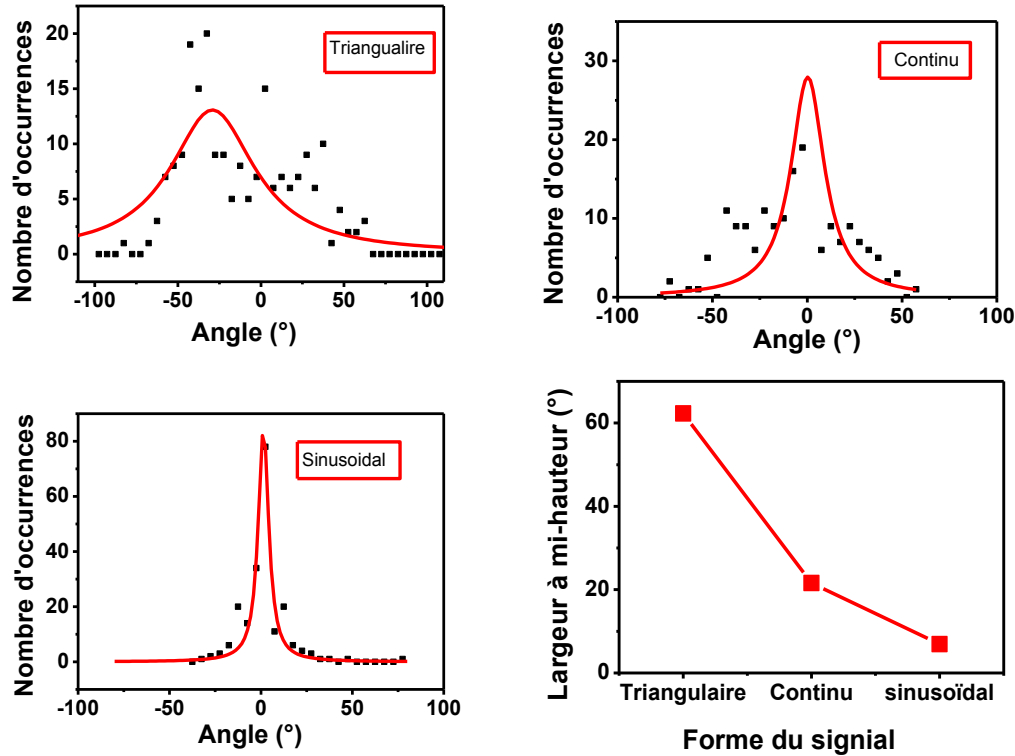


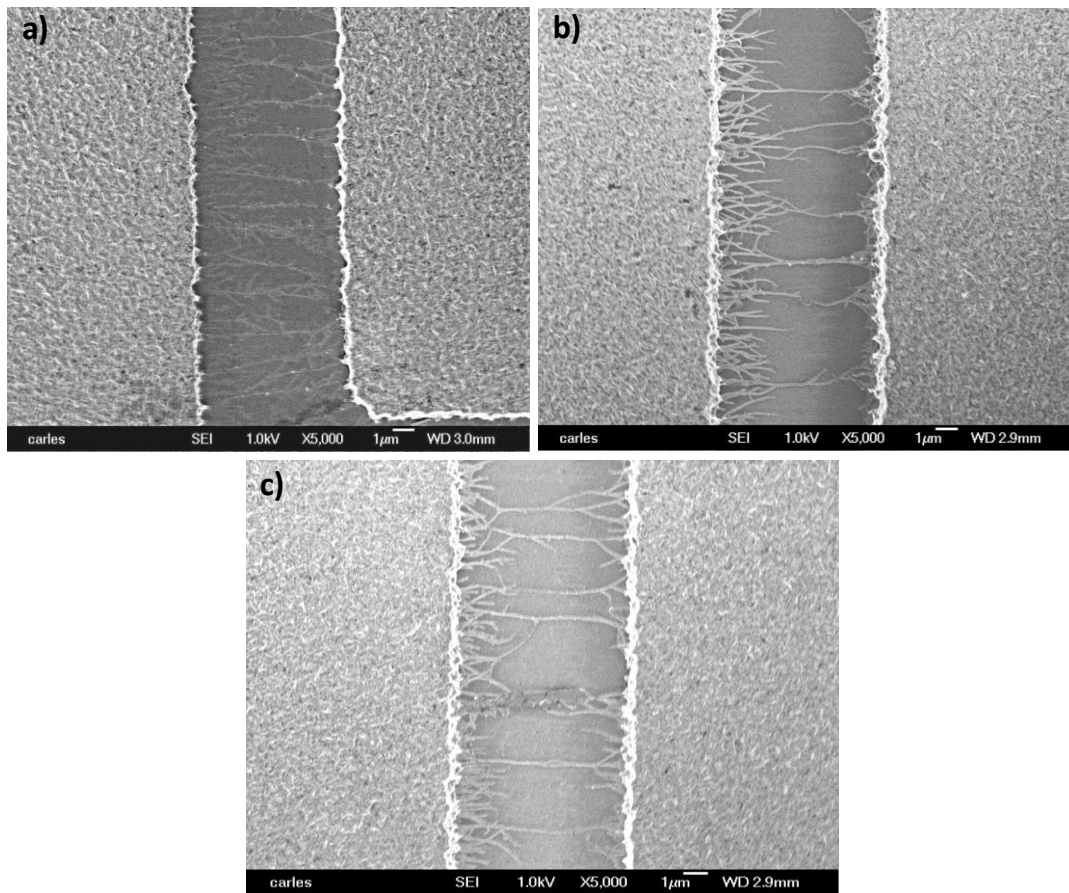
Figure 45 : Distributions angulaires des NTC déposés et la variation de la largeur à mi-hauteur de la fonction Lorentzienne en fonction de la forme du signal d'orientation appliqué. Les données sont issues d'environ 200 mesures en longueur réelle effectuées sur les clichés MEB. Elles sont ajustées par une fonction Lorentzienne.

Comme nous l'avons mentionné précédemment, l'alignement des nanotubes tire son origine de la forte anisotropie de la polarisabilité des nanotubes. Sous l'application d'un champ électrique, les dipôles induits préférentiellement suivant le grand axe des tubes ont tendance à s'aligner dans la direction du champ appliqué. Dans le cas de l'orientation des nanotubes pendant leur croissance, les nanotubes possèdent une seule extrémité libre. Dans le cas de l'orientation des nanotubes en phase liquide, les nanotubes ont les deux extrémités libres, ce qui permet d'exercer une force de moment  $\vec{\mu} \wedge \vec{E}$  sous l'application d'un champ électrique. Dans le cas d'un signal alternatif, le moment dipolaire induit oscille avec le champ électrique et favorise le développement de l'espace libre présent autour des NTC dans la suspension/ matrice polymère, favorisant leur orientation dans la direction du champ. Dans le cas d'une tension continue, cette agitation est très limitée, ce qui entraîne soit une orientation partielle des nanotubes suivant le champ, soit une migration des nanotubes vers une électrode

selon le signe de charge porté par le nanotube (qui dépend du mode de préparation de la solution de nanotubes) [7].

#### V.2.4. Effet de la tension d'offset

Le dernier paramètre de champ électrique que nous avons étudié est l'influence de la présence d'une composante continue (ou d'offset) en plus de la tension sinusoïdale. Pour ce faire, nous avons superposé à notre tension sinusoïdale de 10 MHz et 10 V<sub>c-c</sub> une tension d'offset continue de +5V ou -5V. Comme on peut observer sur les images MEB de la Figure 46, l'offset semble avoir peu d'influence sur l'orientation des nanotubes, qui restent relativement bien orientés suivant les lignes de champ appliqué.



**Figure 46 : Observation de l'influence de la tension d'offset (superposée à une tension sinusoïdale à 10 MHz et sous 10 V<sub>c-c</sub>) sur l'orientation des nanotubes : a) sans offset, b) + 5V, et c) -5V.**

La Figure 47 montre les distributions angulaires correspondantes, et, bien que l'ajustement des courbes avec des fonctions lorentzienne semble assez approximatif, ces

distributions angulaires confirment les observations MEB, avec une largeur à mi-hauteur des distributions constante et proche de  $8^\circ$  dans tous les cas.

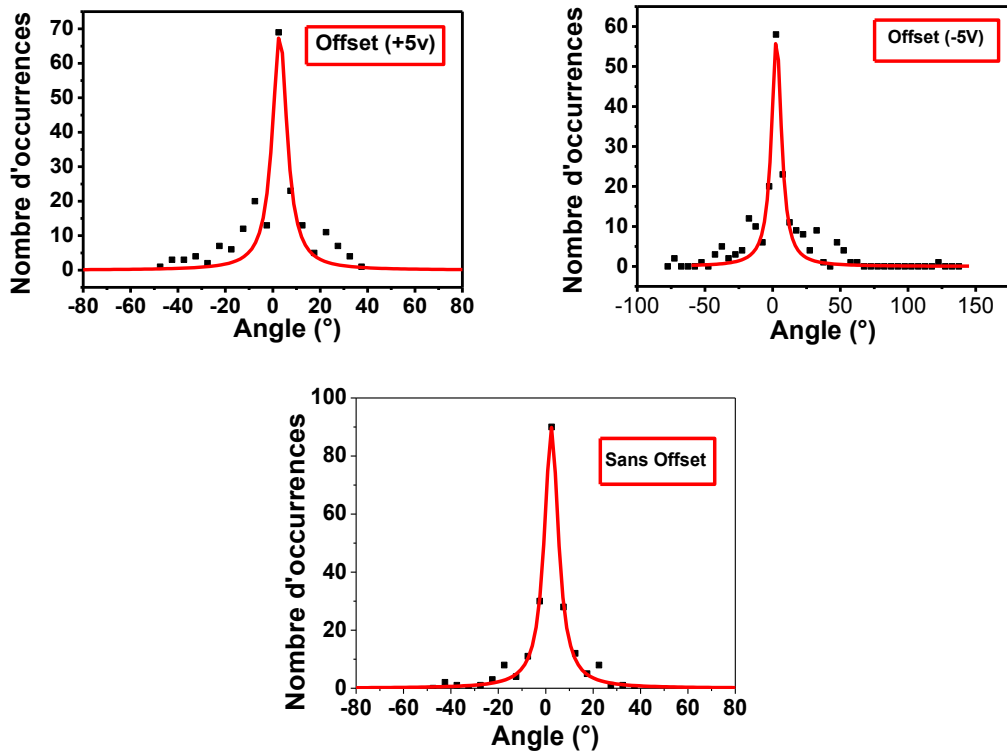
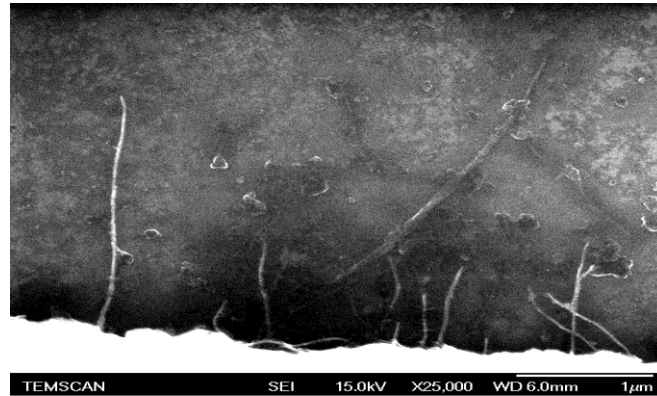


Figure 47 : Distribution angulaire des orientations en fonction de l'offset dans le cas d'une tension, sinusoïdale (10Vc-c, 10MHz). Les données sont issues d'environ 200 mesures en longueur réelle effectuées sur les clichés MEB. Elles sont ajustées par une fonction Lorentzienne.

La modification du signe de l'offset (+ 5V ou de - 5V) ne semble donc pas non plus modifier de façon significative l'orientation des nanotubes. En effet, vue la symétrie de nos dispositifs inter-digités (électrodes d'or/électrodes d'or), nous n'attendons pas d'influence de la polarité de l'offset sur le degré d'alignement des NTC. On note aussi sur les images que les NTC ont tendance à s'accumuler aux abords des électrodes, et cela a été également observé dans de nombreuses expérimentations (voir Figure 42 et Figure 44).

Nous pouvons supposer que cela est dû à des effets d'interface favorisant un champ électrique intense près des électrodes et de ce fait une densité élevée des NTC alignés. Bien que nous n'ayons pas fait d'observation directe pour étayer cette hypothèse, une explication possible serait l'état de surface des flancs des électrodes. Il est fort peu probable que ces flancs

soient parfaitement lisses et les aspérités peuvent être le siège d'effets de pointe. Une observation de ces parois au MEB sous fort grossissement pourrait être réalisée (Figure 48).



**Figure 48: Image MEB de NTC (0.003 % en masse) déposés à partir d'une solution de chlorobenzène, à fort grossissement montrant le bord d'une électrode avec des NTC alignés**

Finalement, nos observations permettent de définir les paramètres d'orientation optimaux :

- Signal sinusoïdal de fréquence 10MHz ou plus et avec une amplitude d'au moins  $10 V_{c-c}$  (nous avons utilisé des amplitudes supérieures, 15 et  $20 V_{c-c}$ , sans que les observations MEB ne montrent d'amélioration par rapport au cas d'une amplitude de  $10 V_{c-c}$ ).
- Une meilleure reproductibilité est observée pour une tension sinusoïdale sans composante continue (offset).

### **V.3. Influence de la concentration en nanotubes dans la suspension initiale**

Parmi les paramètres expérimentaux conditionnant la structuration et l'orientation des NTC entre les électrodes des dispositifs, nous allons observer si la concentration en NTC dans la suspension initiale est un paramètre qui peut influencer l'orientation. La densité de nanotubes alignés entre les électrodes peut en effet a priori être contrôlée en faisant varier la concentration des NTC dans la solution déposée. Les images MEB de la Figure 49 montrent des dépôts de NTC obtenus avec différentes concentrations dans le chlorobenzène en utilisant la procédure d'alignement optimisée mise en évidence dans les paragraphes précédents.



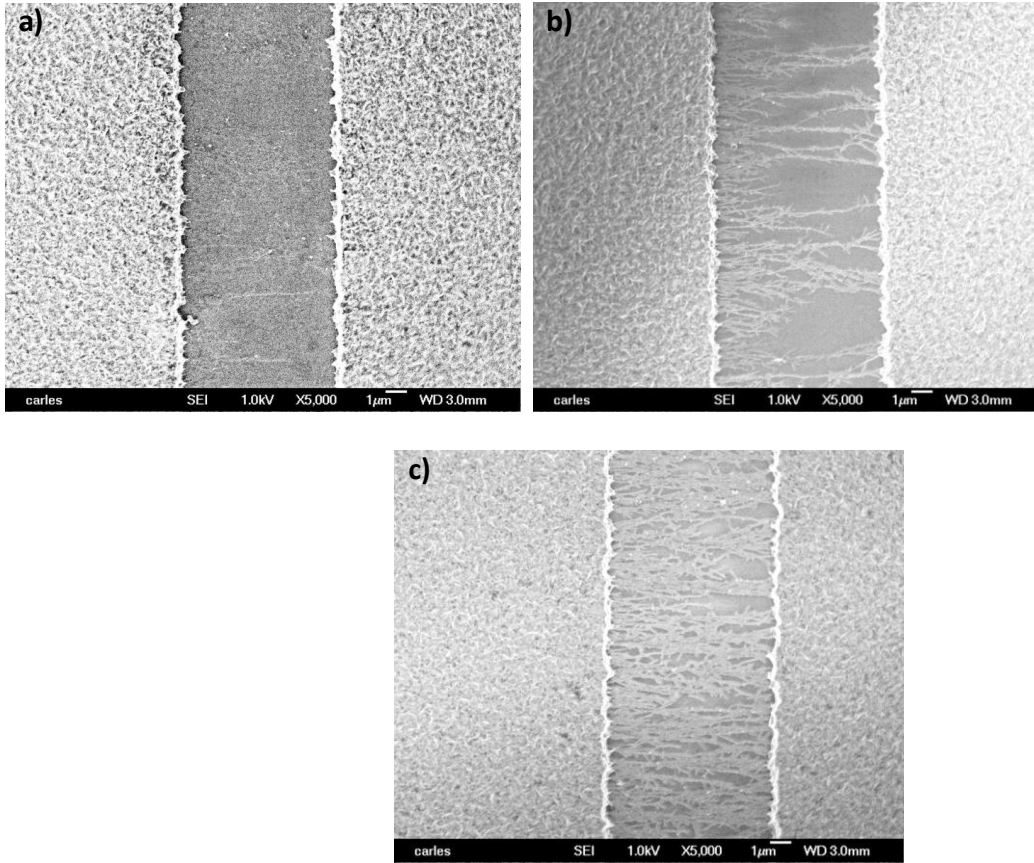


Figure 49 : Images MEB des structures inter-digitées orientées pour différentes concentrations en masse de NTC dans le chlorobenzène: a) 0.001%, b) 0.003% et c) 0.006 %.

Les distributions angulaires correspondants aux concentrations en NTC de 0.003 et 0.006% en masse sont données Figure 50 ci-dessous.

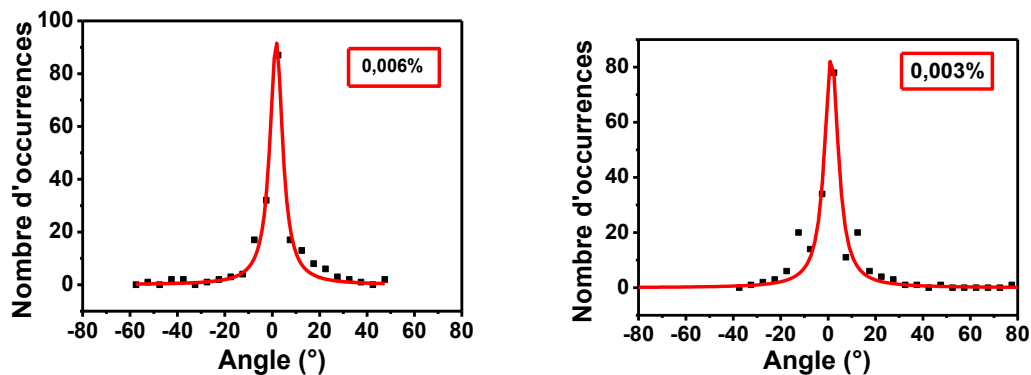
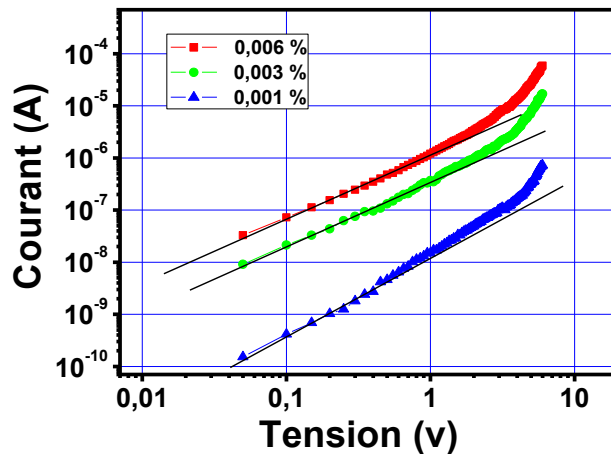


Figure 50 : Distributions angulaires des NTC orientés en fonction de la concentration en NTC dans le chlorobenzène (0.003% à gauche et 0.006% à droite). L'alignement est effectué à l'aide d'une tension sinusoïdale (10V<sub>c-c</sub>, 10MHz). Les données sont issues d'environ 200 mesures en longueur réelle effectuées sur les clichés MEB. Elles sont ajustées par une fonction Lorentzienne.

Pour une faible concentration en nanotubes de 0.001% en masse dans le solvant, seulement quelques nanotubes sont orientés dans l'espace entre les électrodes. Au fur et à mesure que la concentration augmente (0.003% et 0.006 %), la densité de nanotubes alignés augmente (Figure 49). Il est ainsi possible de contrôler de façon relativement reproductible et simple la densité de nanotubes alignés déposés sur les dispositifs. Il est possible d'obtenir des réseaux denses, ou bien des fagots ou tubes individuels. Pour les différentes concentrations (0.003% et 0.006 %), les distributions angulaires sont très similaires, avec notamment des largeurs à mi-hauteur très faibles de l'ordre de  $6.5^\circ$ , témoignant d'un bon alignement. Ainsi, la concentration en NTC dans la suspension initiale n'influence pas le degré d'alignement des NTC mais permet de contrôler la densité de nanotubes déposés et alignés. Ceci peut autoriser certaines applications en électronique (interconnexions avec les fortes concentrations) ou peut permettre d'étudier les propriétés physiques de nanotubes isolés aux faibles concentrations.

Afin d'illustrer de façon préliminaire l'influence de la concentration en NTC sur les propriétés électriques des dispositifs, nous avons enregistré les caractéristiques courant-tension des structures orientées pour les trois concentrations étudiées (voir Figure 51).



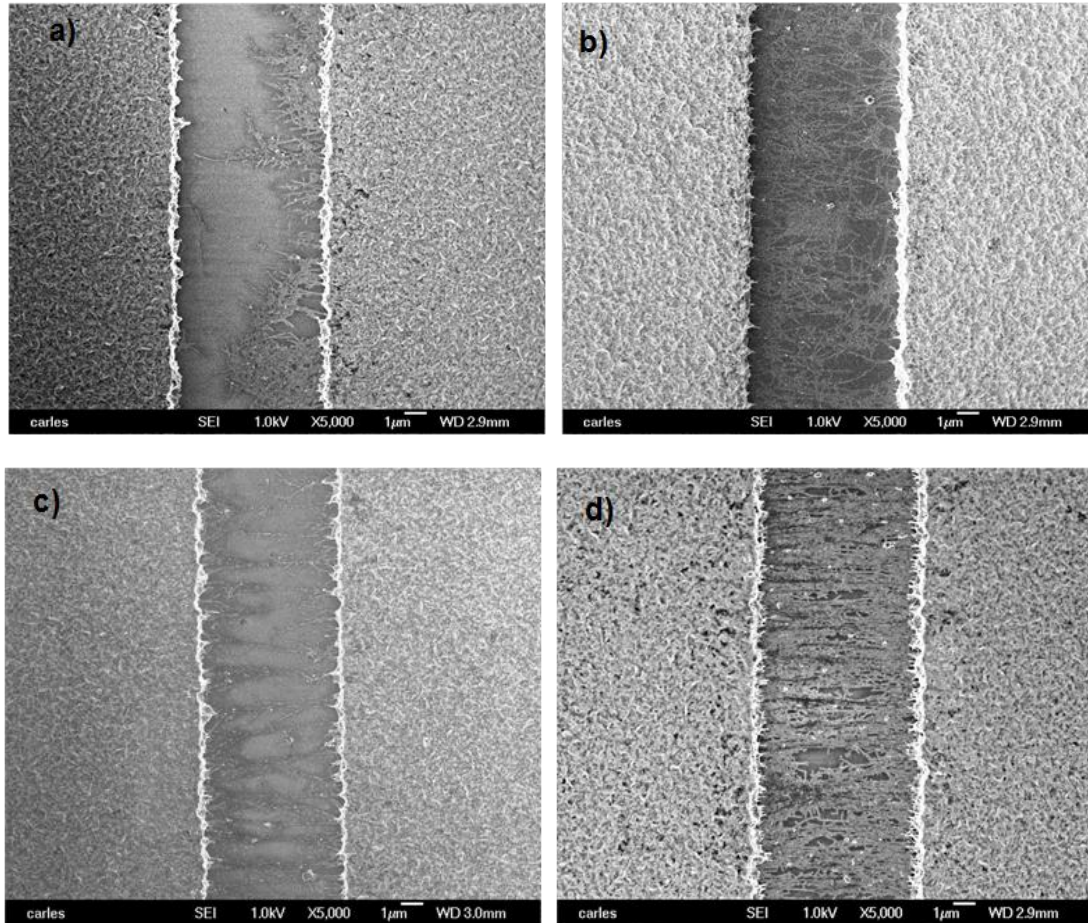
**Figure 51 : Caractéristique courant-tension en échelle Log-Log des dispositifs inter-digités orientés pour différentes concentrations en nanotubes. Le signal d'orientation est une tension sinusoïdale (10MHz ,10 V<sub>cc</sub>).**

Le courant mesuré entre les électrodes augmente avec l'augmentation de la concentration en nanotubes, donc avec la densité de nanotubes déposés. Ainsi pour une faible concentration de nanotube (0.001%) le courant mesuré est de l'ordre du nano-ampère, tandis

que pour des concentrations plus élevées (0.003 et 0.006%), il est multiplié par trois ordres de grandeurs. Bien que peu de concentrations aient été étudiées, il est logique de penser que cette augmentation de conductivité soit essentiellement gérée par le seuil de percolation des NTC. S'il y a clairement un saut important de conductivité entre les concentrations de 0,001 % et 0,003 %, l'augmentation de conductivité est beaucoup plus faible entre les concentrations de 0,003 % et 0,006 %. On pourrait penser qu'à ce niveau on ait atteint le plateau de conductivité (le maximum de conductivité) [8,9,10,11], ce qui placerait le seuil de percolation aux alentours de 0,002 %. D'autre part, l'allure des courbes I(V) mesurées n'est pas linéaire en fonction de la tension appliquée (pente en représentation  $\log(I) = \log(V)$  comprise entre 1 et 2), ce qui traduit un comportement non ohmique de la caractéristique. Ce comportement peut a priori être aussi bien dû à la nature des contacts électrode-réseau de NTC qu'à la nature même de la conductivité des NTC. Une étude systématique des propriétés électriques des dispositifs, en fonction des paramètres expérimentaux principaux, est présentée dans les chapitres 3 et 4 de ce travail.

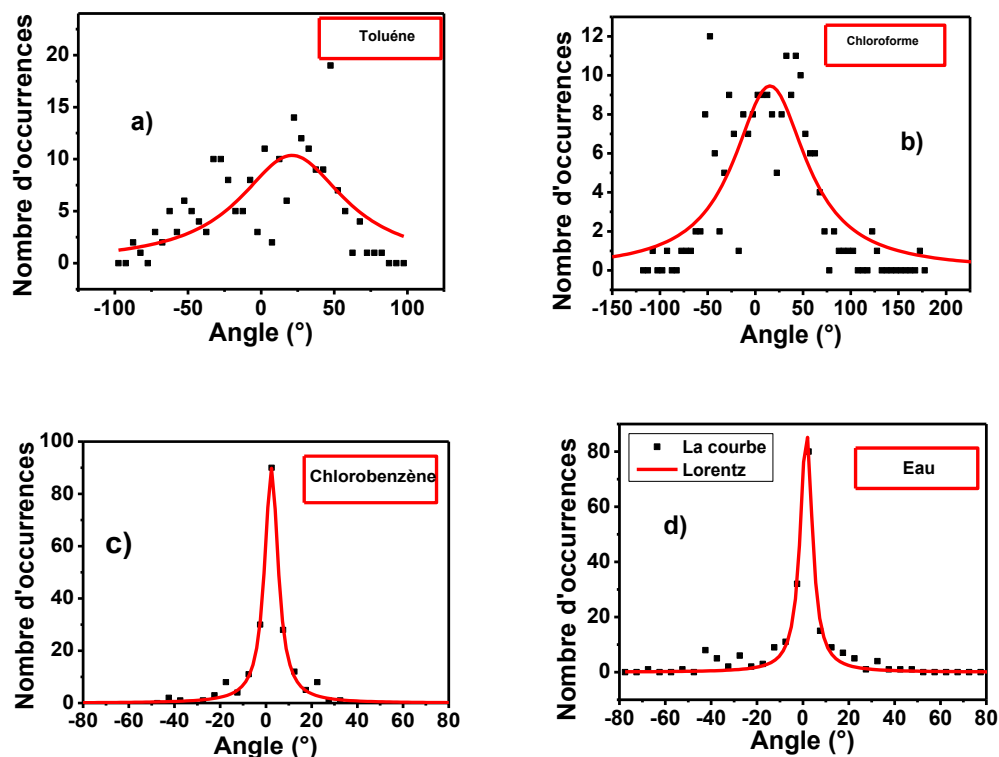
#### **V.4. Influence de la nature du solvant**

L'influence du solvant utilisé lors du dépôt et l'alignement des nanotubes est illustrée dans la Figure 52, qui montre les images MEB des structures inter-digitées orientées élaborées à partir de solutions de nanotubes concentrées à 0.003% en masse dans différents solvants.



**Figure 52 : Images MEB de dispositifs inter-digités orientés (10 MHz, 10 V<sub>c-c</sub>) en fonction du solvant utilisé dans la suspension initiale : a) Toluène, b) chloroforme, c) Chlorobenzène, et d) eau (dans ce dernier cas, les nanotubes sont fonctionnalisés PEG).**

Les distributions angulaires des nanotubes, toujours évaluées en longueur réelle, sont présentées à Figure 53.



**Figure 53 : Distributions angulaires des NTC orientés en fonction de la nature du solvant utilisé, pour une concentration de 0.003 % en masse de NTC dans le solvant : a) toluène, b) chloroforme, c) chlorobenzène et d) eau. Les données sont issues d'environ 200 mesures en longueur réelle effectuées sur les clichés MEB. Elles sont ajustées par une fonction Lorentzienne.**

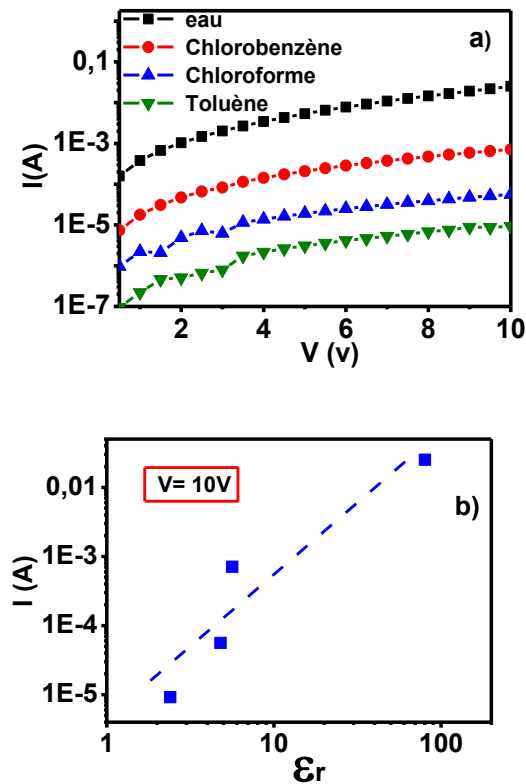
On note que les solvants organiques (chlorobenzène, chloroforme, toluène) ont été couplés aux NTC-ODA (soluble dans les solvants organiques), alors que l'eau a été utilisée avec les NTC-FEG (soluble dans l'eau) (la Figure 52.a n'est pas comparable aux autres clichés de la Figure 52 car il ne s'agit pas des mêmes NTC). Les clichés MEB indiquent que la densité et le degré d'alignement des nanotubes de carbone entre les électrodes est fortement influencé par la nature du solvant utilisé. Nous pouvons observer une grande densité de NTC, associé à un degré élevé d'alignement, pour les échantillons déposés à partir de l'eau et du chlorobenzène. L'utilisation du chloroforme et du toluène conduit à une faible densité de nanotubes de carbone orientés partiellement semble-t-il.

Dans le cas du toluène (Figure 52.a), il semble qu'il y ait une migration préférentielle des nanotubes de carbone vers l'une des électrodes. Nous pouvons penser que les NTC possèdent une charge résiduelle, celle-ci pouvant être due à des défauts structurels des NTC.

Elle conduit notamment à une migration des NTC vers l'électrode de signe opposé à cette charge dans le cas d'expériences d'alignement sous champ électrique à très basse fréquence et à tension d'offset non nulle [7] et dépend du mode de préparation de la solution. Cette migration peut en effet s'effectuer dans des sens opposés en changeant de solvant comme cela a été précédemment établi par R. Radbeh dans le cas du chloroforme et du chlorobenzène [12] l'on peut en conclure que cette charge résiduelle dépend du type de solvant [13, 14].

De façon générale, nous observons que les solvants qui s'évaporent rapidement (volatiles) c'est-à-dire qui se caractérisent par un point d'ébullition faible sont moins adaptés pour induire un bon alignement des nanotubes de carbone. Ainsi ce point d'ébullition est de l'ordre de 62,111 et 132°C respectivement pour le chloroforme, le toluène et le chlorobenzène. L'observation des distributions angulaires (Figure 53) montre des largeurs à mi-hauteur de l'ordre de 93° et 88° pour le toluène et le chloroforme, respectivement, alors que ces dernières sont beaucoup plus faibles dans le cas du chlorobenzène (5°). L'évaporation rapide du solvant limite la durée de réorganisation des nanotubes ou des fagots sous champ électrique.

On peut noter aussi selon l'équation (I-12) (chapitre 1), que la force qui s'exerce sur un NTC durant la procédure d'alignement par diélectrophorèse est directement proportionnelle à la constante diélectrique du solvant utilisé. Cet aspect est d'ailleurs largement confirmé dans la littérature. [13,14] Pour montrer cette corrélation, nous avons tracé Figure 54 les caractéristiques I(V) des dispositifs ayant subi la procédure d'alignement avec les différents solvants (Figure 54.a), ainsi que l'évolution du courant obtenu sous une polarisation continue de 10V (Figure 54.b) en fonction de la permittivité relative des solvants utilisés lors du dépôt et de l'orientation des NTC (concentration en NTC dans le solvant de 0.003% en masse).



**Figure 54 : a) Caractéristiques courant-tension en échelle logarithmique  $\text{Log}(I) = f(V)$  des dispositifs à nanotubes orientés pour les différents solvants utilisés pour le dépôt. b) Evolution en échelle Log-Log de l'amplitude du courant mesuré pour une polarisation de 10V entre les électrodes des dispositifs à NTC alignés en fonction de la constante diélectrique relative des solvants**

On constate un faible courant dans le cas des solvants les plus volatiles (toluène, chloroforme), compatible avec l'orientation moins marquée observée par MEB. Un manque d'alignement conduit à un seuil de percolation plus élevé qui nécessite plus de NTC entre les électrodes. Au contraire, pour les solvants dont l'évaporation est lente (eau, chlorobenzène), un bon alignement réduit le seuil de percolation, et les chemins de conduction entre les électrodes sont plus nombreux.

De ce fait on obtient également une bonne corrélation du courant mesuré entre les électrodes avec la permittivité diélectrique du solvant (Figure 54b). On en déduit donc que la procédure d'alignement semble bien apparentée à un processus de diélectrophorèse et que l'orientation des NTC dépend essentiellement de la force électrostatique induite au niveau des nanotubes déposés entre les électrodes au cours du processus d'orientation.

Pour aller plus loin dans la connaissance de ce processus, et notamment pour ce qui concerne l'effet de migration vers les électrodes, il est nécessaire, d'après l'expression (I-12 du chapitre I) de la force appliquée lors de la diélectrophorèse, d'avoir une connaissance du facteur de Clausius Mossotti  $K(\omega)$  (expression I-13 du chapitre I). Pour cela il faut connaître les permittivités diélectriques complexes des NTC et du solvant. Malheureusement, dans le domaine de fréquences exploré (autour de la dizaine de MHz), les cellules de test pour les liquides sont peu adaptées et l'on mesure essentiellement les phénomènes de résonance associés à la géométrie des cellules.

Une étude préliminaire du mélange chlorobenzène-NTC a été effectuée au laboratoire [15] et a mis en évidence l'existence d'un moment dipolaire permanent de la solution. Elle montre également que la polarisabilité de la solution augmente avec la fréquence du champ électrique. Cet effet a été attribué à l'agitation induite par le champ, qui pourrait permettre la dispersion de fagot de NTC et augmenter ainsi la contribution des NTC à la polarisabilité. Nous avons approfondi cette étude dans le cadre d'un stage au laboratoire LGEP de Supélec, dans l'équipe MDMI. Les mesures de permittivité ont été effectuées sur une gamme de 1 MHz à 10 GHz, pour le solvant seul, pour les solutions solvant/NTC avec différentes concentrations de NTC, ainsi que pour des solutions solvant/P3HT/NTC. L'évolution des spectres de permittivité a été également suivie en fonction de la température afin de mettre en évidence d'éventuels processus de relaxation diélectrique. En effet, l'expression de la permittivité complexe utilisée dans la relation donnant le facteur  $K(\omega)$  (équation I-13 du chapitre I) ne tient compte que de la conductivité résiduelle du diélectrique et pas de la polarisation de type Debye. Si ce type de polarisation est négligeable devant la conductivité résiduelle aux très basses fréquences, ce n'est peut être pas le cas dans un domaine autour de la dizaine de MHz où celle-ci devrait se produire pour des particules en solution.

Il ressort de cette étude quelques conclusions:

- La gamme de fréquences de 1 à 60 MHz dans laquelle nous avons effectué nos orientations sous champ électrique est trop bruitée pour exploiter les spectres. Seules les parties des spectres au-delà de 60 MHz et jusqu'à 5 GHz sont reproductibles aussi bien pour le toluène que pour le chlorobenzène. En conséquence n'avons pas pu mettre en évidence de relaxation diélectrique, celle-ci devant se situer dans la zone bruitée des spectres.



- L'ajout à faible concentration de NTC augmente la permittivité diélectrique de la solution, ce qui tend à montrer que la permittivité des NTC est plus grande que celle des solvants utilisés.

- L'évolution de la permittivité diélectrique en fonction de la concentration de NTC est sensiblement la même pour le toluène et le chlorobenzène: la permittivité réelle augmente avec la concentration dans le solvant et passe par un maximum à une concentration de 0,003 % de NTC pour diminuer aux plus fortes concentrations (Figure 55). Nous avons attribué cela au fait que lorsqu'on augmente trop la concentration de NTC la formation d'agrégats diminue la polarisabilité effective du mélange. Toutefois cela ne semble pas affecter l'alignement des NTC comme le suggère l'observation par MEB lors de l'étude d'alignement en fonction de la concentration (Figure 49).

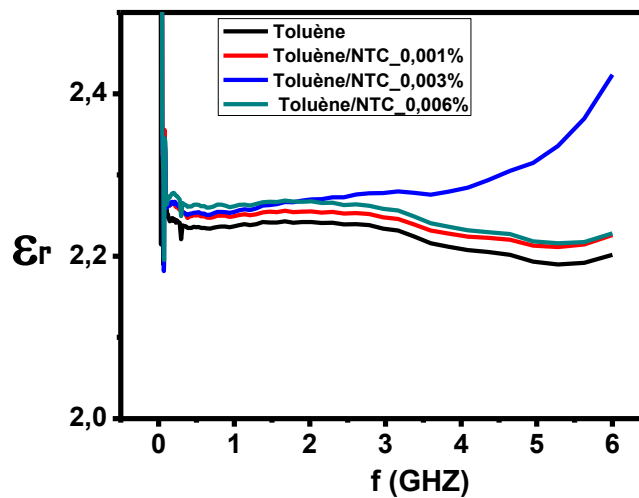
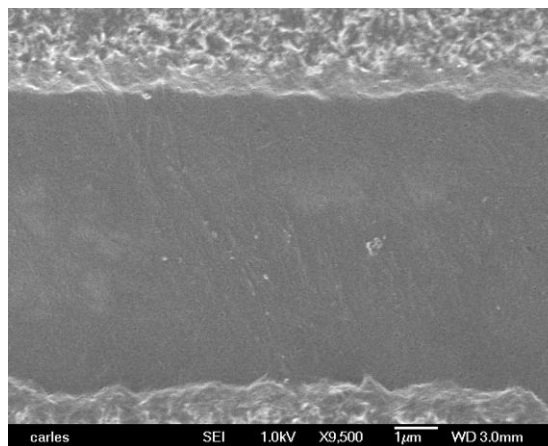


Figure 55: Evolution de la partie réelle de la permittivité diélectrique de la solution toluène/NTC en fonction de la fréquence pour des concentrations en NTC variant de 0.001 à 0.006 % en masse

## **VI. Alignement de NTC dans une matrice de P3HT**

L'optimisation des différents paramètres expérimentaux liés à l'alignement des nanotubes de carbone seuls sous l'application d'un champ électrique permet maintenant de transposer ces résultats au dépôt et à l'orientation des NTC dans une matrice polymère telle

que le P3HT. Dans le cas de composites P3HT/NTC, les observations par microscopie électronique se sont montrées très délicates, et nous n'avons pas systématiquement pu observer de NTC alignés dans le polymère. Ceci découle de plusieurs facteurs. La microscopie électronique à balayage est capable de produire des images en haute résolution mais seulement à la surface de l'échantillon. Dans le cas des nanotubes de carbone seuls, ces derniers percolent électriquement et apparaissent en contraste clair sur l'image, et il est donc aisé de les distinguer. Au contraire, pour les composites P3HT/NTC, les nanotubes incorporés et alignés au sein de la matrice semi-isolante (le P3HT est plus un semi-isolant qu'un semi-conducteur) apparaissent sombres en raison du manque de conductivité, et donc de contraste, entre le P3HT et les nanotubes. D'autre part, alors que les NTC sont déposés seuls en quantité relativement importante, leur concentration est généralement plus faible dans le polymère (de 1 à 2% en masse), ce qui complexifie encore la visualisation. La Figure 56 illustre ces contraintes sur un composite P3HT/NTC déposé à partir d'une suspension dans le chlorobenzène. La concentration en P3HT est de 1 mg/ml, et le rapport massique NTC/P3HT est de 1% dans ce cas. On note que dans ces conditions, la concentration massique en NTC dans le solvant est de 0.033%.



**Figure 56 : Cliché MEB d'un composite P3HT:NTC déposé sur une structure inter-digitée avec procédure d'alignement. La concentration en P3HT dans le chlorobenzène est de 1mg /ml et le rapport massique NTC/P3HT vaut 1% dans ce cas.**

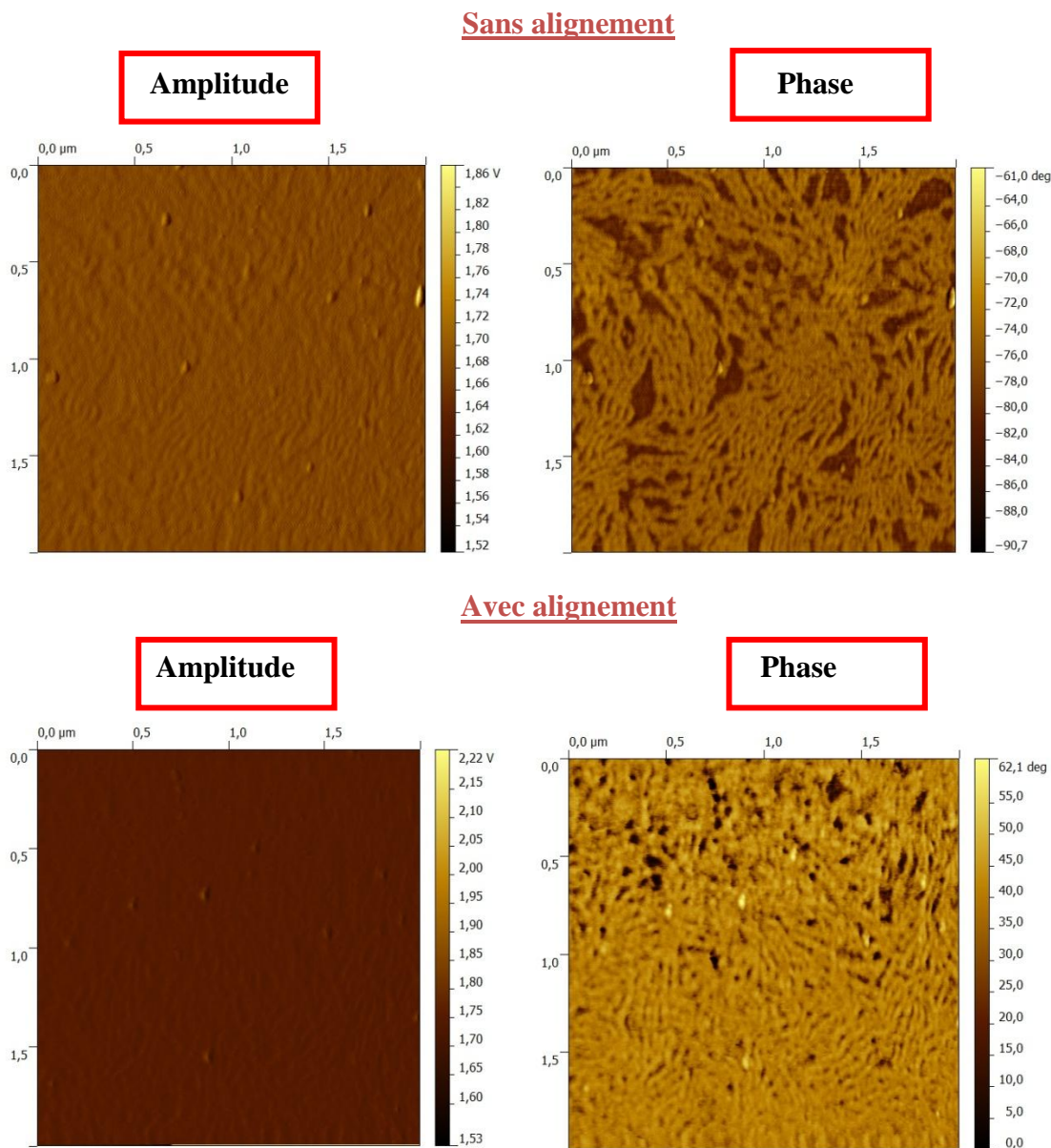
Sur le cliché, en raison du faible contraste, on distingue difficilement quelques nanotubes et fagots de nanotubes. Il est cependant impossible d'évaluer clairement une distribution angulaire, et nous nous limiterons, dans la suite de ce manuscrit, à observer des données qui

permettront d'évaluer indirectement l'effet de l'orientation sous champ des composites. En particulier, nous menons une étude systématique des propriétés électriques des composites afin de déterminer les mécanismes de transport régissant leur fonctionnement (chapitre 3), puis nous étudierons des transistors à effet de champ afin d'évaluer l'impact de l'alignement sur la mobilité des porteurs (chapitre 4).

### **VI.1. Caractérisation par microscopie AFM des composites P3HT/NTC**

Les observations MEB des composites P3HT/NTC n'ont pas permis de visualiser la structuration de NTC au sein de la matrice polymère comme nous l'avons montré dans le paragraphe précédent, d'où la nécessité d'utiliser une autre méthode de visualisation du type microscopie à force atomique (AFM). Cette dernière permet en particulier (mais pas seulement) d'obtenir des images de la topographie d'une surface. L'observation a été effectuée sur la surface des dispositifs planaires inter-digités juste après le dépôt par drop-casting d'un film de polymère P3HT (1mg/1ml) seul ou de composite P3HT/NTC (1% en masse). Tous les échantillons présentent une épaisseur de l'ordre de 50 nm. Les images obtenues sont réalisées au centre des dispositifs inter-digités entre les deux électrodes.

La Figure 57 montre les clichés AFM des films de P3HT seul déposé avec et sans alignement sous l'application d'un champ électrique optimisé (sinusoïdal,  $10V_{c-c}$ , 10MHz).

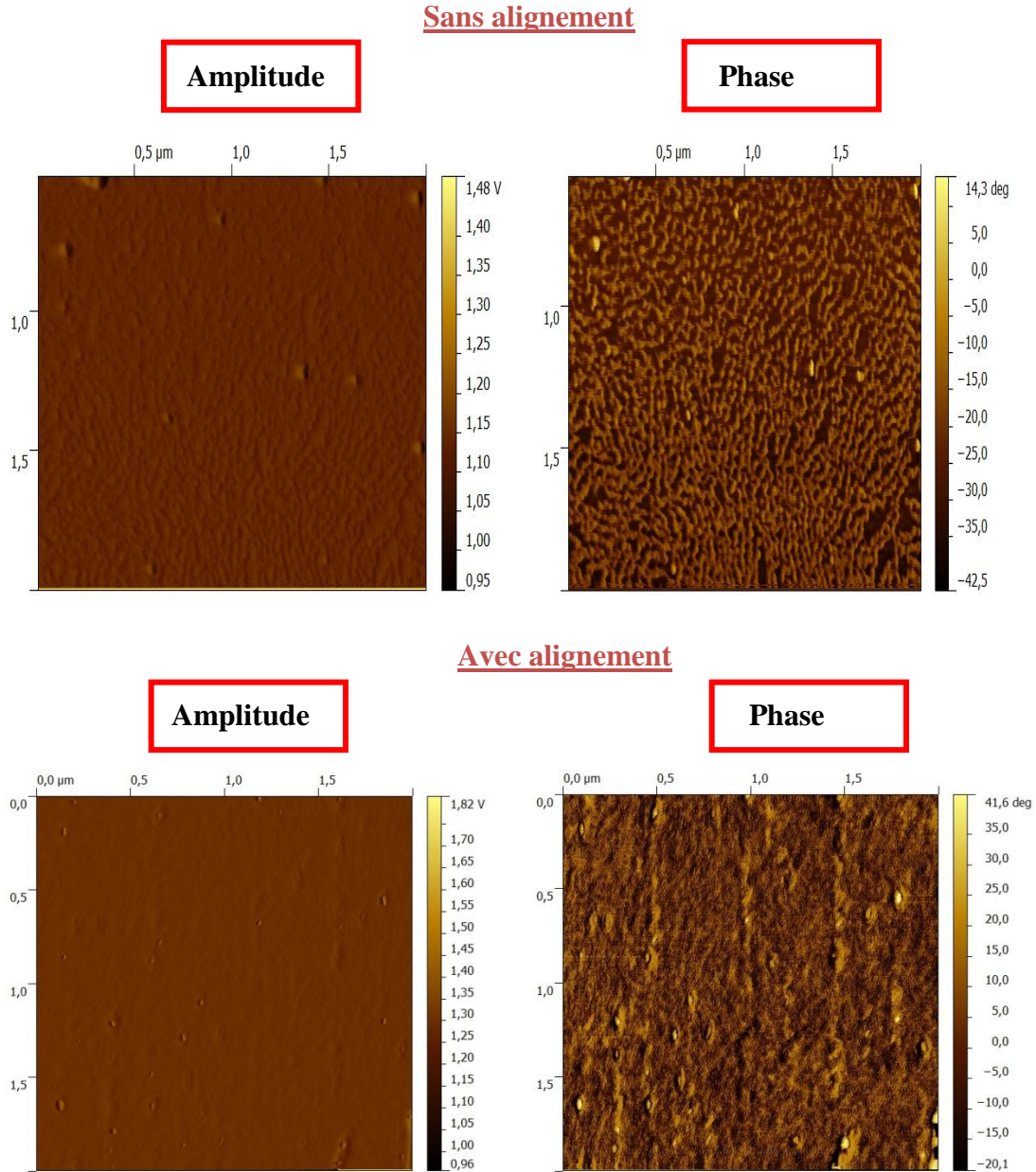


**Figure 57 : Image AFM de P3HT seul (mode non contact tapping,  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ ) déposé sur les dispositifs interdigités à partir d'une solution dans le chlorobenzène (1mg/1ml) avec et sans alignement sous l'application d'un champ électrique optimisé (sinusoïdal,  $10V_{c-c}$ , 10MHz).**

En observant ces images AFM, dans le cas de P3HT déposé sans application d'un champ électrique il est possible de distinguer une nanostructuration du polymère (P3HT), sous forme d'une structure fibrillaire. Avec l'application du champ électrique optimisé, on peut observer cette même nano-organisation du polymère mais avec une densité de fibrille plus importante que dans le cas précédent, sans que nous puissions en trouver une explication. Dans la littérature, de nombreuses études ont montré l'orientation des molécules organiques sous

champ électrique [<sup>16, 17</sup>] ou des nano-bâtonnets de CdSe [<sup>18</sup>], ainsi que des polymères comme le P3HT [<sup>19</sup>]. Les travaux de Mas-Torrent ont montré une possible orientation des fibrilles de P3HT sous l'effet de l'application du champ électrique alternatif. Dans notre cas aucune orientation préférentielle ne semble être visible.

La Figure 58 montre les images AFM d'un composite P3HT/NTC (1% en masse) déposé à partir d'une solution dans le chlorobenzène avec et sans alignement sous l'application champ électrique optimisé (sinusoïdal,  $10V_{c-c}$ , 10MHz).



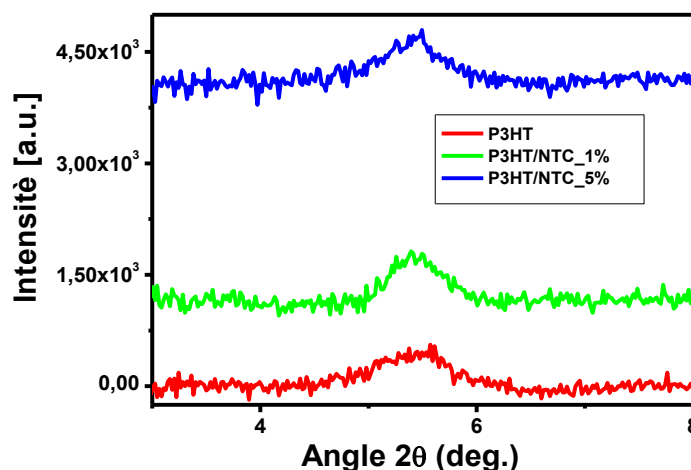
**Figure 58** : Image AFM (mode non contact tapping,  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ ) de composite P3HT/NTC (1% en masse) préparé à partir d'une solution de P3HT dans le chlorobenzène (1mg/1ml) avec et sans alignement sous l'application d'un champ électrique optimisé (sinusoïdal,  $10V_{c-c}$ , 10MHz).

Sur ces images il n'est pas possible de déceler la présence des NTC. Toutefois la texturation est très différente des clichés précédents: les fibrilles sont plus petites, de répartition beaucoup plus homogène, et l'image de phase est beaucoup plus contrastée. L'effet de texturation apporté par les nanotubes de carbone a déjà été mis en évidence dans le cas d'oligomères de thiophène [20] et dans le composite P3HT/PCBM/NTC utilisé en tant que

couche active de cellules solaires [21]. Nous pouvons penser que dans notre cas également ces NTC ont un effet structurant. Quand le dépôt du composite P3HT/NTC est assisté par l'application du champ électrique (sinusoïdal,  $10V_{c-c}$ , 10MHz) on peut observer sans ambiguïté une orientation des fibrilles au sein du composite dans le sens vertical sur la 4ème image AFM de la Figure 58. Ainsi, sans avoir une preuve directe de l'orientation des NTC dans la matrice, nous avons mis clairement en évidence que l'orientation des fibrilles de P3HT n'est observée que lors de leur incorporation et de l'opération d'alignement sous champ électrique.

## **VI.2. Influence des NTC sur la structure cristalline de la matrice hôte**

Par ailleurs, pour étudier la variation de la structuration moléculaire de P3HT en fonction de l'addition de nanotubes de carbone et l'influence de ces derniers, nous avons effectué des analyses DRX de films de composite P3HT / NTC avec trois concentrations de nanotubes en masse dans le polymère (0 %, 1% et 5%). Tous les films ont été déposés sur des substrats de SiO<sub>2</sub>/Si par micropipette à température ambiante et à l'air libre, avec une épaisseur d'environ 50 nm. La Figure 59 représente les diagrammes de rayons-X normalisés et pour lesquels la ligne de base a été soustraite.



**Figure 59 : Spectres de diffraction X pour trois concentrations de nanotubes dans le composite P3HT / NTC (0%,1%et 5%) déposées sur substrat de silicium par micropipette dans des conditions ambiantes.**

On peut noter dans le cas du P3HT seul (sans nanotubes) un pic de diffraction autour de  $2\theta = 5.41^\circ$ . Ce pic large et assez peu intense est caractéristique d'une orientation préférentielle dans le plan (100) de type « flat on » [22, 23, 24, 25]. Cette observation indique une structure lamellaire des films de polymère (P3HT) déposés sur le substrat planaire [26, 27]. L'amplitude de ce pic de diffraction est d'autant plus grande que l'on augmente la concentration de nanotubes, ce qui est en accord avec les observations AFM précédentes. Ainsi l'addition de 1% en masse de nanotubes de carbone au sein de la matrice polymère montre un pic similaire, mais avec une intensité plus marquée. Cette dernière augmente encore pour la concentration en NTC de 5%.

Afin d'évaluer la taille de cristallites, nous avons tracé les diagrammes de rayons-X, avec un ajustement avec une fonction gaussienne pour déterminer la largeur à mi hauteur (Figure 60).

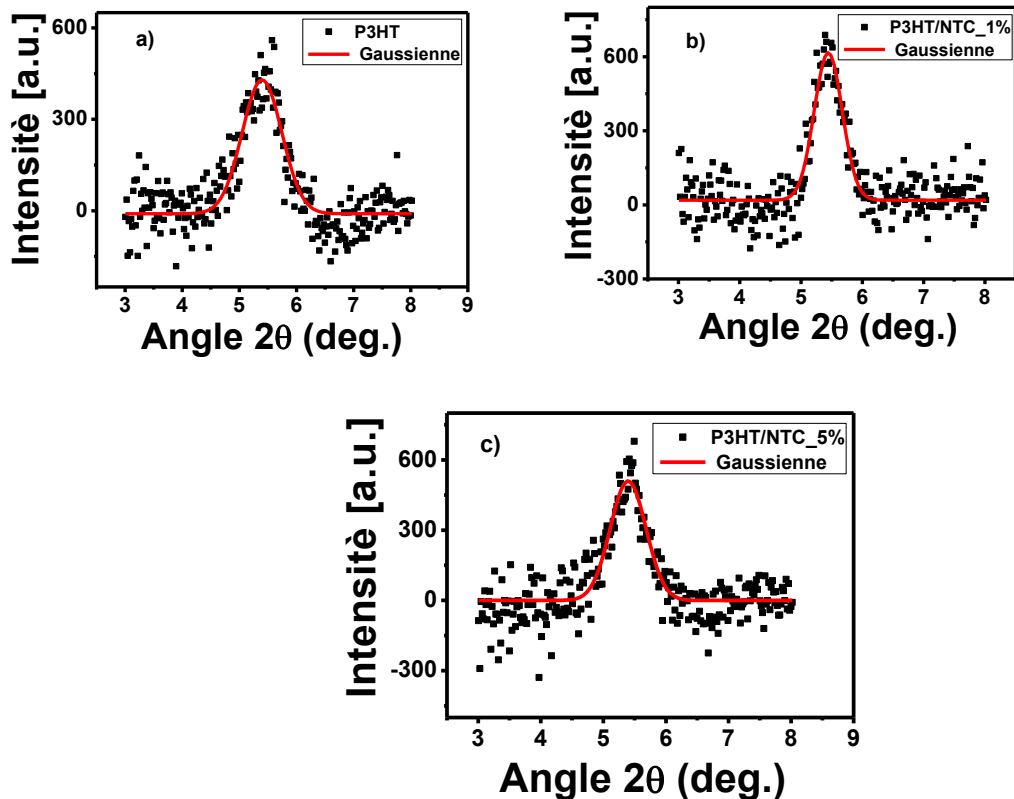


Figure 60: Agrandissement des pics des diagrammes de rayons-X, a) P3HT, b) P3HT/NTC\_1% et c) P3HT/NTC\_5%. Les pics sont ajustés par une fonction gaussienne.



On peut observer que la largeur à mi-hauteur, estimée à partir d'un ajustement du pic avec une fonction gaussienne, diminue avec l'incorporation en NTC, celle-ci prend les valeurs 0.7°, 0.45° et 0.57° respectivement pour P3HT, P3HT/NTC\_1% et P3HT/NTC\_5%. La taille moyenne des cristallites est estimée à partir de la largeur à mi-hauteur du pic principal de diffraction en utilisant l'équation de Scherrer [28] suivante :

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{Equation II- 1}$$

L : est la taille des cristallites (nm),

K : est une constante égale à 0,9

$\lambda$ : est la longueur d'onde de la radiation égale à 1,5406 Å.

$\beta$  : est la largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction (°)

$\theta$  : l'angle de diffraction (°).

La largeur à mi-hauteur des pics des diagramme-X ainsi que les valeurs calculées de la taille des cristallites sont données dans le tableau ci dessous :

	P3HT	P3HT/NTC_1%	P3HT/NTC_5%
<b>Largeur à mi-hauteur <math>\beta</math>(°)</b>	0.7	0.45	0.57
<b>Taille des cristallites L (nm)</b>	11	17	14

**Tableau 5 : Largeur à mi-hauteur des pics et la taille des cristallites des couche de P3HT, et P3HT/ NTC (1% et 5% en masse).**

Les valeurs du tableau indiquent que l'inclusion des NTC, dans des pourcentages autour de 1% permet une légère amélioration de la structuration des chaines de P3HT. Toutefois pour des concentrations autour de 5% l'organisation des chaines de P3HT commence à se dégrader. Nous n'avons pas pu faire ces caractérisations en fonction de l'alignement des NTC

car la dimension du faisceau de rayons X est bien plus grande que celles des motifs interdigités (gap de 5 à 10  $\mu\text{m}$ ).

## **VII. Conclusion**

En conclusion, nous avons pu déterminer les paramètres expérimentaux qui influent significativement l'étape d'alignement des nanotubes de carbone sous champ électrique:

1°) Les paramètres électriques: les plus hautes fréquences du signal augmentent significativement l'orientation (dans la gamme de fréquence explorée de 1 à 20 MHz). L'amplitude du champ électrique l'augmente dans une moindre mesure, alors que l'offset n'apporte pas d'effet.

2°) Les paramètres physico-chimiques: seule la permittivité diélectrique du solvant et son point d'ébullition ont un effet significatif, alors que l'augmentation de la concentration n'empêche visiblement pas l'alignement des NTC.

Toutefois, nous aurions souhaité aller plus loin dans ces caractérisations, notamment pour essayer d'expliquer la migration des NTC vers les électrodes. Seule une étude diélectrique des solutions solvant/NTC dans le domaine de fréquences que nous avons utilisées pour l'alignement sous champ aurait pu nous permettre des avancées, ce qui n'a pas été possible faute de cellule de mesure adaptée.

L'observation de l'orientation de NTC au sein des composites polymères est difficilement maîtrisée aujourd'hui. Avec les essais que nous avons effectués par AFM, il n'a pas été possible d'observer directement l'orientation préférentielle des nanotubes comme dans le cas des images MEB pour les NTC seuls. Des tests supplémentaires sont nécessaires en utilisant d'autres techniques. Ce travail fait en ce moment l'objet de deux collaborations. L'une avec le CEA/LEM pour effectuer l'observation AFM de composites de très faible épaisseur où les NTC affleurent la surface, ou bien l'observation séquentielle du composite entre plusieurs étapes brèves de gravure RIE. L'autre collaboration avec l'Institut Jean Rouxel de Nantes (IMN) est une observation indirecte par spectroscopie Raman en excitation polarisée. Du fait de la grande anisotropie diélectrique des NTC, l'observation de la réponse Raman des composites sous plusieurs orientations doit permettre de vérifier leur alignement.

- <sup>1</sup> S.Ghosh, and C.N.R.Rao, "Separation of Metallic and Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotube through Fluorous Chemistry", *Nano Research*, (2009), 2, p.183-191.
- <sup>2</sup> P.Chainais, B.Lebental, « Caractérisation statistique d'une assemblée de nanotubes en imagerie microscopique », (2011) ([http://www.pierrechainais.ec-lille.fr/PUB/ChainaisLebental\\_GRETSI2011.pdf](http://www.pierrechainais.ec-lille.fr/PUB/ChainaisLebental_GRETSI2011.pdf))
- <sup>3</sup> Thèse de R.Rabdeh, « Réalisation et caractérisation de cellules solaires organiques à couche composite polymère incluant des nanotubes de carbone », XLIM –Département MINACOM, Limoges, 2008.
- <sup>4</sup> M. Senthil Kumar, T.H. Kim, S.H. Lee, S.M. Song, J.W. Yang, K.S. Nahm, E.-K. Suh, "Influence of electric field type on the assembly of single walled carbon nanotubes", *Chemical Physics Letters* 383 235–239 (2004).
- <sup>5</sup> A. Arun, P. Salet, 1 and A.M. Ionescu, "A Study of Deterministic Positioning of Carbon Nanotubes by Dielectrophoresis", *Journal of Electronic Materials*, (2009), 38(6), p.742-749.
- <sup>6</sup> XQ.Chen , T.Saito , H.Yamada ,K. Matsushige . "Aligning singlewall carbon nanotubes with an alternating-current electric field", *Appl Phys Lett*, (2001), 78(23), p.3714–3716.
- <sup>7</sup> M. Senthil Kumar , S.H. Lee , T.Y. Kim , T.H. Kim , S.M. Song , J.W. Yang , K.S. Nahm , E.- K. Suh, "DC electric field assisted alignment of carbon nanotubes on metal electrodes », *Solid-State Electronics* ,( 2003), 47, p.2075–2080.
- <sup>8</sup> O.Chauvet, J.M.Benoit,B.Corraze, « Electrical,magneto-transport and localization of charge carriers in nanocomposites based on carbon nanotubes », *Carbon*, 42, p.949.
- <sup>9</sup> O.Valentino, M.Sarno,NG.Rainone, MR.Nobile, P.Ciambelli, HC.Neitzert, et al. "Influence of the polymer structure and nanotube concentration on the conductivity and rheological properties of polyethylene/CNT composites *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*. 2008;40(7), p.2440-2425
- <sup>10</sup> C.Li, T.W.Chou, "Continuum percolation of nanocomposites with fillers of arbitrary shapes" *Applied Physics Letters*. 2007,90(17),p.174108.
- <sup>11</sup> JP.Clerc ,G.Giraud, JM.Laugier, JM.Luck, "The electrical conductivity of binary disordered systems, percolation Clusters, fractals and related models". *Advances in Physics*. 1990;39(3),p.191 – 309
- <sup>12</sup> Thèse de R.Radbeh, « Réalisation et caractérisation de cellules solaire organique à couches composites polymères incluant des nanotubes de carbonnes », 2008 Xlim, Limoges.
- <sup>13</sup> W.M. Arnold, G.C. Turner, Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, IEEE, p. 360 (1998).
- <sup>14</sup> X. Liu, J L. Spencer, A B. Kaiser, W. Mike Arnold," Electric-field oriented carbon nanotubes in different dielectric solvents", *Current Applied Physics*, (2004), 4, p.125–128
- <sup>15</sup> R.Radbeh , E.Parbaile, M.Chakaroun, B.Ratier, M.Aldissi, A. Moliton, "Enhanced efficiency of polymer solar cells via alignment of carbon nanotubes", *Polym Int*, (2010), 59, p.1514–151

- <sup>16</sup> M.V.Kakade, S.Givens, K.Gardner, K.H.Lee, B.D.Chase, J.F.Rabolt, “Electric Field Induced orientation of Polymer Chains in Macroscopically Aligned Electrospun Polymer Nanofibers. *J. Am. Chem. Soc.* (2007), 129, p.2777-2782
- <sup>17</sup> L.Sardone, V.Palermo, E.Devaux, D.Credginton, M.de Loos, G.Marletta, F.Cacialli, J.van Esch, P.Samori, “Electric-Field-Assisted Alignment of Supramolecular Fibers”, *Adv. Mater.* (2006), 18, 1276-1280.
- <sup>18</sup> Z.Hu, M.D.Fischein, C.Querner, M.Drmdic, “Electric Field Driven Accumulation and Alignment of CdSe and CdTe Nanorods in Nanoscale Devices”, *Nano Letters* (2006), 6, (11), p.2585-2591.
- <sup>19</sup> M.Mas-Torrent, D.den Boer, M.Durkut, P.Hadley, A.P.H.J.Schenning, “Field effect transistors based on poly(3-hexylthiophene) at different length scales”, *Nanotechnology* (2004) 15, p.S265- S269.
- <sup>20</sup> L. Picard, F. Lincker, Y. Kervella, M. Zagorska, R. DeBettignies, A. Peigney, E. Flahaut, G. Louarn, S. Lefrant, R. Demadrille, and A. Pron, *J. Phys. Chem. C*, 2009, 113, 17347- 17354
- <sup>21</sup> H.Derbal-Habak , C.Bergeret, J.Cousseau J and J.M.Nunzi, “Improving the current density  $J_{sc}$  of organic solar cells P3HT:PCBM by structuring the photoactive layer with functionalized SWCNTs”, *sol Energy Mater and Sol Cells*, (2011), 95, p.S53–S56.
- <sup>22</sup> K. Sugiyama, T. Kojima, H. Fukuda, H. Yashiro, T. Matsuura, Y. Shimoyama, “ESR and X-ray diffraction studies on thin films of poly-3-hexylthiophene: molecular orientation and magnetic interactions”, *Thin Solid Films*, (2008), 516, p.2691–2694.
- <sup>23</sup> R.J. Kline, M.D. McGehee, E.N. Kadnikova, J. Liu, J.M.J. Frechet, ”controlling the Field-effect mobility of regioregular polythiophene by changing the molecular weight”, *Adv. Mater.*, (2003),15, p.1519-1522.
- <sup>24</sup> Y.D. Park, D.H. Kim, Y. Jang, J.H. Cho, M. Hwang, H.S. Lee, J.A. Lim, K. Cho “Effect of side chain length on molecular ordering and field- effect mobility in poly(3-hexylthiophene) transistors”, *Organic Electronics*, (2006), 7, p.514-520.
- <sup>25</sup> Y. Kim, S. Cook, S.M. Tuladhar, S.A. Choulis, J. Nelson, J.R. Durrant, D.D.C. Bradley, M. Giles, I. McCulloch, Chang-Sik Ha, M. Ree, A strong regioregularity effect in self- organizing conjugated polymer films and highefficiency polythiophene:fullerene solar cells, *Nature Materials*,(2006),5, p.197– 203.
- <sup>26</sup> M. J. Winokur, T. J. Prosa, J. Moulton, P. Smith, and A. J. Heeger,” X-ray structural studies of poly (3-alkylthiophenes): an example of an inverse comb”, *Macromolecules*, (1992), 25, p.4364- 4372
- <sup>27</sup> M. Brinkmann, J.C. Wittmann, Orientation of regioregular poly(3-hexylthiophene) by directional solidification: a simple method to reveal the semicrystalline structure of a conjugated polymer, *Adv. Mat.* 2006, 18, 860-863.
- <sup>28</sup> A. Guinier, « Théorie et Technique de la Radiocristallographie », troisième édition, Dunod Paris, 1956.

---

---

# Chapitre III : Mécanismes d'injection et de transport des charges dans les composites P3HT/NTC

---

---

## I. Introduction

A l'heure actuelle, la compréhension des propriétés de transport dans les composites polymère/NTC, la plupart du temps sondées au travers de caractéristiques  $J(V)$ , est encore partielle. Plus spécifiquement, en plus des mécanismes de transport de volume, les phénomènes interfaciaux (injection aux électrodes) sont aussi à prendre en compte et dépendent du dispositif particulier étudié. Il n'existe pas jusqu'à maintenant de modèle unique permettant d'interpréter les propriétés de transport des composites à base de nanotubes, même si différents travaux récents ont tenté de les comprendre [1,2,3,4,5,6]. Ainsi, il est difficile de décrire les modèles d'injection et de transport des charges autrement qu'au cas par cas. Pourtant, l'avancement des recherches concernant la compréhension de ces phénomènes dans les dispositifs organiques constitue une clé cruciale pour le succès de l'électronique organique.

Dans ce chapitre, nous présentons dans un premier temps les différents modèles décrivant le transport des charges dans les matériaux organiques, avant de présenter les mécanismes d'injection aux électrodes. Nous montrons qu'à partir des caractéristiques densités de courant-tension  $J = f(V)$  il est possible de distinguer des mécanismes régis par le volume du matériau organique (matrice polymère hôte), tels que les modèles de Bässler, de Poole-Frenkel, ou de courant limité par la charge d'espace, et des mécanismes d'injection aux électrodes qui dépendent du régime de polarisation (émission thermoélectronique, effet Schottky, émission tunnel). Nous chercherons à caractériser les mécanismes de transport de nos dispositifs à base de composites

P3HT:NTC en fonction des propriétés des nanotubes incorporés, et de leur structuration ou de leur orientation.

## **II. Transport de charges dans les matériaux organiques**

Comme dans les semi-conducteurs inorganiques, le transport des charges dans les semi-conducteurs organiques se fait par diffusion et par conduction. Mais la similarité s'arrête ici. En effet, dans les matériaux organiques, les interactions intramoléculaires sont principalement covalentes, mais les interactions intermoléculaires sont des interactions faibles de Van der Waals qui conduisent à des « bandes d'énergies » très étroites (le terme n'étant pas rigoureusement adapté dans le cas des matériaux organiques). De plus, le désordre des matériaux organiques, ainsi que les forts couplages porteurs de charge/réseau, induisent certaines spécificités dans cette structure de bandes, qui font que le gap électronique est différent du gap optique (queues de bandes d'états localisés, bandes de défauts). A l'heure actuelle, les mécanismes de transport dans ces matériaux restent encore mal connus. Toutefois, plusieurs modèles de transport, découlant pour la plupart de notions empruntées au domaine des semi-conducteurs inorganiques ont été développés et/ou adaptés. En règle générale, les propriétés électriques de dispositifs à base de matériaux organiques découlent des processus de transport volumiques, mais aussi des propriétés des interfaces des matériaux avec les électrodes, ces dernières pouvant conduire à des contacts de nature ohmique ou rectifiante [7]. Dans les paragraphes suivants, nous commençons par rappeler les modèles de transport volumique, qui limitent les densités de courant pouvant traverser une couche organique formant des contacts ohmiques avec ses électrodes. Puis, nous évoquerons le cas de contacts bloquants ou rectifiants, qui nous amèneront à présenter les principaux modèles d'injection. Finalement, le courant résultant traversant le dispositif sera caractéristique du facteur le plus limitant: mécanisme limité par le volume du matériau dans le cas de contacts ohmiques avec les électrodes, mécanismes d'injection dans le cas de contacts présentant une barrière énergétique importante.

## **II.1. Contact ohmique et courant limité par le volume**

Le contact métal/semi-conducteur est ohmique lorsque sa résistance est négligeable devant celle du volume de l'isolant ou du semi-conducteur. Il en résulte que la densité des porteurs libres au voisinage du contact doit être beaucoup plus grande que celle du volume du matériau (générée thermiquement en volume). Le contact se comporte alors comme un réservoir de charges et la conduction est contrôlée par les propriétés volumiques du matériau (mobilités des porteurs, pièges, recombinaisons, épaisseur, etc....). Ces phénomènes volumiques deviennent prépondérants lorsque l'électrode d'injection ne limite pas elle-même le courant. Dans ce cas précis où les contacts sont considérés ohmiques, plusieurs modèles sont classiquement utilisés dans la littérature pour caractériser les mécanismes de transport des matériaux organiques. Parmi ces modèles on trouve :

- La conduction par sauts (modèle de Bäessler)
- Modèle de Poole- Frenkel
- Le modèle de Marcus (transport par saut des polarons)
- Le transport par piégeage/dépiégeage (Multiple Trapping and Release, MTR)
- Modèle de courant limité par la charge d'espace

### **II.1.1. Le transport par saut**

Dans ce mode de conduction, le transport des charges dans les matériaux organiques amorphes et polycristallins [8] est principalement déterminé par un transfert de charges entre 2 molécules adjacentes ou 2 segments de la même chaîne de polymère. En effet, dans ce mécanisme de transport, les sauts entre des sites localisés sont thermiquement activés et la mobilité des porteurs dépend exponentiellement de la température.

Il existe plusieurs modèles de conduction par saut qui se différencient principalement par l'importance donnée soit aux phénomènes intramoléculaires qui sont causés par des déformations moléculaires avec l'enlèvement ou l'ajout d'un électron aux sites de transport (polarons), soit aux phénomènes intermoléculaires qui sont liés au désordre topologique local, et qui conduit à une distribution énergétique des différents sites de saut. Le formalisme du modèle du désordre gaussien (GDM) proposé pour la première fois par Bäessler [9] en 1993 suppose un transport

intermoléculaire par saut dans une distribution gaussienne de densité d'états  $\rho(E)$  donnée par l'équation :

$$\rho(E) = \frac{N}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(\frac{-E^2}{2\sigma^2}\right) \quad \text{Equation III- 1}$$

où  $N$  est la densité de molécules,  $\sigma$  l'écart type et  $E$  l'énergie relative par rapport au centre de la densité d'états.

Dans ce modèle, la probabilité de saut ( $w_{ij}$ ) d'une charge d'un site  $i$  vers un site  $j$  est supposée gouvernée par une loi de probabilité de type Miller-Abrahams [10] (saut à distance variable), dans laquelle un saut entre deux sites dépend de l'énergie de la molécule de départ et d'arrivée.

$$w_{ij} = \gamma_0 \exp(-2\theta R_{ij}) f(E_i, E_j) \quad \text{Equation III- 2}$$

Où :

$$f(E_i, E_j) = \begin{cases} \exp\left(-\frac{(E_j - E_i)}{KT}\right) & \text{si } E_j > E_i \\ 1 & \text{si } E_j < E_i \end{cases}$$

- $\gamma_0$  Facteur de fréquence dépendant des vibrations caractéristiques du réseau
- $R_{ij}$  est la distance entre les sites  $i$  et  $j$
- $\frac{1}{\theta}$  est le rayon de localisation du porteur de charge
- $E_i$  et  $E_j$  représente l'énergie relative du site  $i$  et  $j$  respectivement
- $k$  est la constante de Boltzmann
- $T$  la température

Dans ce modèle GDM (Modèle du désordre gaussien), les mobilités prennent une forme équivalente aux mobilités dérivées du modèle de Poole-Frenkel, mais seulement pour des champs électriques importants. [11]

$$\mu_{GDM} = \mu_0 \cdot \exp\left[-\left(\frac{2\sigma^*}{3}\right)^2 + C(\sigma^{*2} - \Sigma^2)\sqrt{E}\right] \quad \text{Equation III- 3}$$



Où  $C$  est une constante,  $\sigma^* = \frac{\sigma}{k_B T}$  est la largeur de la densité d'états par rapport à  $k_B T$  et  $\Sigma$  décrit le désordre spatial. On s'aperçoit dans ce modèle que l'évolution de la mobilité peut aussi bien être croissante que décroissante avec l'augmentation du champ. Ainsi, lorsque le terme de désordre spatial  $\Sigma$  est plus important que la densité d'états, on obtient effectivement une mobilité décroissante qui est observée dans les semiconducteurs organiques sous faible polarisation. C'est par exemple le cas dans les mesures de mobilité par temps de vol ou photo-CELIV [12] où le dispositif est relativement épais et le champ appliqué est relativement faible.

### **II.1.2. Le modèle de Marcus (transport par saut des polarons)**

Ce modèle suppose que les phénomènes intermoléculaires sont plus prédominants que les phénomènes intramoléculaires c'est-à-dire que le désordre énergétique est négligeable devant l'énergie liée à la déformation moléculaire (transport par polarons). Ce modèle est plus adapté pour les semi-conducteurs  $\pi$  conjugués périodiques et pour les cristaux moléculaires. Dans ce modèle, si on compare l'énergie de déformation intramoléculaire et l'énergie de désordre statique cette dernière ne joue pas un rôle important [13]. Le couplage fort électron-phonon entraîne une auto-localisation des porteurs de charge et par conséquent le transport des porteurs de charge est considéré comme un transport par saut. Dans ce cas, l'usage de la théorie de Marcus est considéré comme approprié pour décrire le processus de transport de charge par saut dans les matériaux organiques [14,15]. La transition d'un site  $i$  vers un site  $l$  est donné par :

$$\gamma_{il} = \frac{1}{\sqrt{E_r T}} \exp \left[ -\frac{(E_l - E_i + E_r)^2}{4E_r k_B T} \right] \quad \text{Equation III- 4}$$

Où  $E_r$  est l'énergie de réorganisation intramoléculaire, typiquement de l'ordre de 0,3 eV [16]. Cette équation (Equation III- 4) décrit la probabilité de passage à l'intersection des deux courbes paraboliques de l'énergie libre des sites donneur et accepteur impliqués dans le processus de saut. Le transport par saut est alors considéré comme un processus en une seule étape, permettant seulement un saut entre les sites adjacents dans une chaîne unidimensionnelle où ces sites sont uniformément espacés d'une distance  $a$  (distance de saut). La dépendance de la

mobilité en fonction de la température (T) et du champ électrique (E) dans le cas de théorie de Marcus est donnée par : [17]

$$\mu = \mu_0 \exp \left[ -\frac{E_r}{4KT} - \frac{(qEa)^2}{4E_rKT} \right] \frac{2KT \sinh \left[ \frac{qEa}{2KT} \right]}{qaE} \quad \text{Equation III- 5}$$

Où

- $\mu_0$  est légèrement dépendante de la température [15,16].
- $E_r$  est l'énergie de réorganisation intramoléculaire
- $a$  est la distance de saut
- $q$  charge élémentaire ( $q=1,6.10^{-19}C$ )
- $k_B$  est la constante de Boltzmann
- $T$  la température et  $E$  le champ électrique

La mobilité à partir de la théorie de Marcus est constante pour les faibles champs et pour les champs élevés elle augmente d'une manière exponentielle. Toutefois, Il existe une valeur de champ électrique au-delà de laquelle la mobilité commence à diminuer. Ce comportement est liée à la zone inversé de Marcus [18] où le saut vers des énergies plus basses est ralenti par la probabilité décroissante d'émission de phonons.

### **II.1.3. Courant limité par la charge d'espace**

Théoriquement, ce modèle de conduction a été décrit par Mott et al [19] en 1940 ainsi que par Rose [20]. Le modèle décrit la limitation volumique de la densité de courant pouvant circuler dans un matériau organique en raison de l'existence d'une charge d'espace engendrée par les faibles mobilités des porteurs, insuffisantes pour drainer efficacement tous les porteurs d'une électrode à l'autre en régime de forte injection. Ce régime limitatif intrinsèque apparaît aux fortes polarisations appliquées aux électrodes, et se traduit par un changement de régime net dans les caractéristiques courant-tension des dispositifs. Dans les paragraphes suivants, nous décrivons de façon succincte les différents régimes de conduction rencontrés lors de la caractérisation électrique d'un matériau organique pour lequel les contacts sont considérés ohmiques.

### **II.1.3.a. Transition aux très basses tensions**

Les caractéristiques  $J(V)$  présentent généralement aux basses tensions une caractéristique linéaire caractéristique d'un mécanisme de conduction ohmique. Dans ce cas, la conduction est assurée par les charges intrinsèques du matériau, celles existant à l'équilibre thermodynamique. Dans le cas de porteurs de charge négatifs, la conductivité suit ainsi la loi d'ohm classique :

$$J_{ohm} = qn_0\mu \frac{V}{d} \quad \text{Equation III- 6}$$

Avec  $n_0$  : densité d'électrons à l'équilibre

$\mu$  : mobilité des électrons

$d$  : épaisseur du matériau

### **II.1.3.b. Transition aux tensions intermédiaires**

Pour des tensions intermédiaires, la forme de la caractéristique courant-tension est conditionnée par la présence (ou l'absence) de pièges dans le semi-conducteur organique et leur distribution dans la bande interdite. Dans tout ce paragraphe consacré au régime limité par la charge d'espace en présence de pièges, on considère des pièges vides, qui sont donc susceptibles de capturer les porteurs de charges.

#### **a. Matériau sans pièges**

Quand le matériau ne possède pas de piège, la densité de courant obéit à la loi de Child, qui correspond à un régime limité par la charge d'espace « pur » <sup>[21]</sup> :

$$J_{sp} = \frac{9}{8} \epsilon \mu \frac{V^2}{d^3} \quad \text{Equation III- 7}$$

Avec  $\epsilon = \epsilon_r \epsilon_0$  est la permittivité du matériau

La tension de transition entre le régime ohmique et le régime limité par la charge d'espace est obtenue en égalisant les deux expressions précédentes ( $J_{ohm} = J_{sp}$ ) :

$$V_{\Omega-ch} = \frac{9}{8} \frac{qn_0}{\varepsilon} d^2 \quad \text{Equation III- 8}$$

La transition permet ainsi de remonter à la densité intrinsèque de porteurs.

### **b. Matériau avec pièges**

Dans la plupart des semi-conducteurs organiques, la présence de pièges diminue la densité de charges libres dans le volume, ce qui entraîne une diminution de la densité de courant lorsqu'on applique une tension. A faible tension de polarisation, et donc à faible régime d'injection de porteurs à l'électrode, les pièges profonds sont remplis mais les pièges peu profonds sont encore susceptibles de piéger des porteurs. Aussi, la densité de courant dans le dispositif va être influencée par la façon dont les pièges sont distribués.

#### Dans le cas des pièges peu profonds

Dans le cas où les pièges sont au voisinage de la bande de conduction, la densité de courant s'exprime de façon assez similaire à la loi de Child :

$$J_{Sp} = \frac{9}{8} \varepsilon \mu \theta \frac{V^2}{d^3} \quad \text{Equation III- 9}$$

Avec  $\theta$ , un nombre compris entre 0 et 1, qui indique la proportion de temps pendant laquelle une charge est piégée. Cela revient à utiliser une mobilité effective qui tient compte de l'augmentation du temps de transit des porteurs dans le dispositif.

#### Dans le cas des pièges profonds

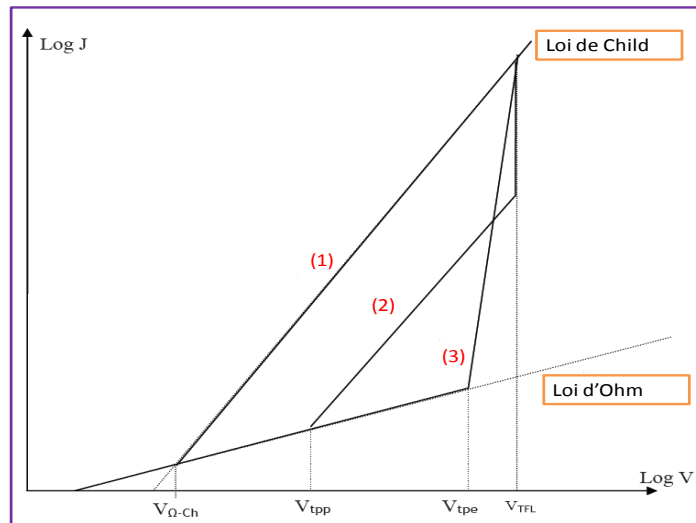
Si les pièges sont plus profonds et localisés dans la bande interdite, l'évolution de la densité de courant en fonction de la tension appliquée n'est plus quadratique. Dans ce cas, on peut considérer plusieurs modèles de distribution énergétique des pièges, de type gaussienne ou exponentielle [22,7] par exemple. Quel que soit le modèle de distribution de pièges utilisé, la transition entre le régime ohmique pur et celui de la charge d'espace en présence de pièges a lieu pour une tension notée  $V_t$ . Pour une tension supérieure, le remplissage des pièges se fait progressivement jusqu'à devenir prépondérant, et le régime devient limité par le remplissage des pièges (trap-filled limited regime, TFL), qui se caractérise par une pente abrupte dans la caractéristique  $J(V)$ . Lorsque tous les pièges sont pleins, le dispositif est alors dominé par un mécanisme de limitation par la charge d'espace pur et on retrouve le modèle de conduction sans

pièges (équation de Child). La tension de transition entre le régime limité par le remplissage des pièges et le régime limité par la charge d'espace est notée  $V_{TFL}$  et s'exprime par

$$V_{TFL} = \frac{qN_t}{2\epsilon} d^2 \quad \text{Equation III- 10}$$

Avec  $N_t$ , la densité totale de pièges.

La figure ci-dessous (Figure 61) résume les trois cas décrits précédemment en représentant l'allure des courbes  $\text{Log}(J)=f[\text{Log}(V)]$ . On distingue clairement les régimes ohmiques (droite de pente égale à 1), régimes limité par la charge d'espace sans pièges et avec pièges, ainsi que la zone abrupte de transition correspondant au remplissage des pièges, puis finalement le régime limité par la charge d'espace (pièges complètement remplis). Expérimentalement, le tracé des caractéristiques permet de discriminer les différents régimes en estimant les pentes dans le diagramme log-log. Néanmoins, les faibles tensions de claquages associées aux matériaux organiques conduisent souvent à la dégradation des dispositifs avant l'observation des régimes associés aux fortes polarisations. Il peut ainsi être difficile d'estimer la tension  $V_{TFL}$  et de visualiser le régime limité par la charge d'espace pur.



**Figure 61 : Allure des caractéristiques courant-tension  $\text{Log}(J)$  en fonction de  $\text{Log}(V)$  pour un matériau organique (1) sans pièges, (2) avec pièges peu profonds, (3) avec une distribution exponentielle en énergie des pièges. [7]**

#### **II.1.4. La conduction par effet Poole-Frenkel**

Ce modèle de conduction est lié à l'existence de pièges dans le film semi-conducteur (comme dans le MTR ou le modèle de Bassler), sauf qu'ici on considère des pièges pleins à l'état initial, susceptibles de libérer un porteur de charge si l'agitation thermique ou la polarisation sont suffisantes. L'augmentation du champ électrique sous polarisation provoque la libération d'électrons piégés, soit vers la bande de conduction pour un temps limité (avant un autre phénomène de piégeage), soit dans un piège voisin (effet Poole-Frenkel). Comme dans le cas de l'émission Schottky que nous décrirons dans la suite au niveau des mécanismes d'injection, les électrons doivent dépasser une barrière de potentiel dont la forme dépend du champ électrique appliqué et de la nature des pièges impliqués. Ainsi la densité de courant s'exprime par :

$$J = J_0 \exp\left(\frac{\beta_{PF} E^{1/2}}{KT}\right) \quad \text{Equation III- 11}$$

Avec  $J_0$  : densité de courant aux faibles champs, et  $\beta_{PF} = (q^3 / \pi\epsilon)^{1/2} = 2\beta_{SC}$ ,  $\beta_{SC}$  étant l'abaissement de la hauteur de barrière dans l'effet Schottky. La différence provient du fait que dans l'effet Poole-Frenkel cette hauteur de barrière provient d'un puits de potentiel dû à la force de Coulomb, alors que dans l'effet Schottky elle est due à la présence de la force image à l'interface métal-semi-conducteur [7].

Dans ce modèle la conductivité électrique est expliquée comme un phénomène dû à l'ionisation des pièges et est donné par l'équation [23] :

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left[\left(\frac{\beta_{PF}}{KT}\right) E^{1/2}\right] = q\mu_f n_f \quad \text{Equation III- 12}$$

Où  $n_f$  est la densité de porteurs libres et  $\mu_f$  leur mobilité

On peut remarquer que ce modèle (Poole-Frenkel) est de la même forme que la loi d'émission de type Schottky (voir section suivante). Dans les deux cas, la caractéristique  $\ln(J)$  est une fonction linéaire de la racine du champ électrique appliqué ( $E^{1/2}$ ). Ainsi dans la pratique, il est difficile de différencier les deux mécanismes, bien que les pentes soient différentes d'un facteur 2. Pourtant, l'émission Schottky traduit une limitation due à l'interface avec l'électrode, et la caractéristique  $J(V)$  est modifiée si le matériau d'électrode (métal) est modifié (au travers de

la barrière d'énergie). [7] Dans le cas du mécanisme de Poole-Frenkel, le courant est limité par le volume du matériau (pièges), et donc, la caractéristique  $J=f(V)$  varie de façon plus marquée si l'épaisseur de la couche organique entre les électrodes change. Par ailleurs il est important de noter que la pente observée dans les caractéristiques  $\ln(J) = f(E^{1/2})$  peut s'écarter de la pente idéale du régime de Poole-Frenkel. En effet, lors du calcul du coefficient  $\beta_{PF}$ , on considère des pièges suffisamment éloignés. Il se peut qu'en cas de fortes densités de pièges la barrière à franchir par la charge ionisée soit diminuée du fait de la proximité des pièges voisins.

En parallèle de ces phénomènes de transport de charge dans le volume des matériaux organiques, le transport de charges peut être aussi limité par l'interface métal/semi-conducteur à l'électrode, qui peut présenter un comportement bloquant. Ce dernier joue un rôle important dans le fonctionnement des dispositifs organiques. Ces mécanismes sont décrits dans le paragraphe suivant.

## **II.2. Contact Schottky (bloquant) et courant limité aux interfaces**

Le contact Schottky (contact bloquant ou rectifiant) est lié à l'apparition d'une charge d'espace à l'interface métal/ semi-conducteur. Dans le cas de ce type de contact, on peut distinguer deux grands mécanismes pouvant contrôler l'injection des charges, l'effet Schottky ou ce qu'on peut appeler aussi l'émission thermoïonique, et l'émission par effet tunnel.

### **II.2.1. Effet Schottky (Emission Thermoïonique)**

Dans ce modèle, la barrière de potentiel à l'interface métal-isolant est abaissée d'une quantité  $\Delta\phi$  sous l'effet d'un champ électrique infini à l'interface métal-semi-conducteur [24]. En effet, la forme réelle de la barrière de potentiel peut être déterminée en tenant compte de l'effet de la force d'attraction que subi un électron quand il se déplace du métal vers la bande de conduction du matériau organique.

L'évolution de l'abaissement de barrière d'injection  $\Delta\phi$  s'exprime par l'équation suivante :

$$\Delta\phi = \left( \frac{q^3}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \right)^{1/2} E^{1/2} = \beta_{Sch} E^{1/2} \quad \text{Equation III- 13}$$

Avec  $\epsilon$  : permittivité du matériau ( $\epsilon = \epsilon_r \epsilon_0$ )

$\beta_{Sch}$  : constante de Schottky

L'abaissement de la barrière d'injection et la variation de la position de son maximum qui se trouve à une distance  $X_m = \left(\frac{q^3}{16\pi\epsilon\epsilon_0}\right)^{1/2}$  sont présentés dans la figure ci-dessous (Figure 62) :

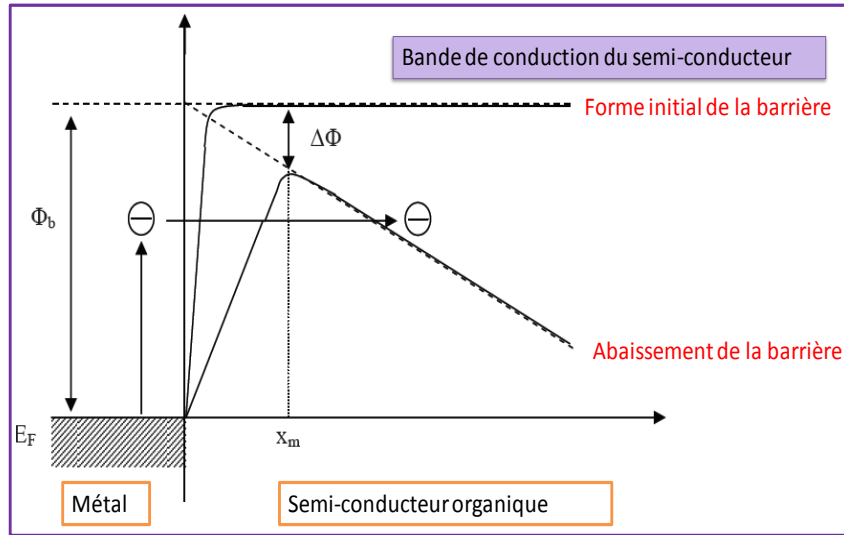


Figure 62 : Diagramme de bandes d'énergie d'une interface métal/semi-conducteur organique sans et avec abaissement de barrière sous l'effet d'un champ électrique

Les charges peuvent être injectées dans la bande de conduction au-dessus de la barrière de potentiel quand ils possèdent une énergie suffisante. La densité de courant obéit à la loi de la loi de Richardson-Schottky [25] :

$$J = A^* T^2 \exp\left(-\left[\frac{\Phi_b - \Delta\Phi}{KT}\right]\right) \quad \text{Equation III- 14}$$

Avec :

$A^*$  : Constante de Richardson-Schottky,  $A^* = 1,6.10^6 \text{ A.cm}^{-2}.\text{K}^{-2}$

$T$  : Température

$\Phi_b$  : barrière de potentiel (eV)

$k$  : Constante de Boltzmann

Pour une température constante  $\text{Log}(J)=f(E^{1/2})$  est théoriquement une fonction linéaire quand le mécanisme d'injection dominant est celui de Richardson – Schottky.



### II.2.2. Effet tunnel

L'émission par effet tunnel correspond au cas où le champ appliqué est tel qu'il réduit l'épaisseur de la barrière de potentiel du contact bloquant de façon à permettre un transfert direct de porteurs au travers, par effet tunnel.

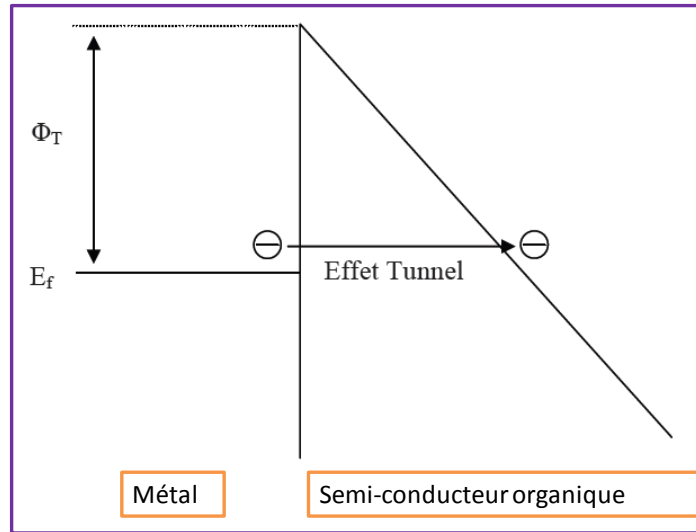
Ce mécanisme a été formalisé par Frenkel [26] et ensuite développé par Stratons et Simons [27]. Il peut être utilisé pour des barrières de potentiel de forme quelconque et pour différentes polarisations. La quantité de charges traversant la barrière de potentiel par unité de temps dépend uniquement de la forme de celle-ci et de la disponibilité des états dans la bande de conduction du matériau. Dans le cas d'une barrière de potentiel triangulaire très étroite, et lorsque le champ électrique appliqué est intense, la densité de courant qui traverse l'interface métal/semi-conducteur (Figure 63) par effet tunnel est donnée par la relation suivante [28] (équation de Fowler-Nordheim):

$$J = \frac{q^3}{8\pi h \phi_T} E^2 \exp \left[ -\frac{4(2m^*)^{\frac{1}{2}} \phi_T^{3/2}}{3\hbar q E} \right] \quad \text{Equation III- 15}$$

Avec

- $h$  : constante de Planck,  $\hbar = h/2$
- $m^*$  : masse effective de la charge
- $\phi_T$ : hauteur de la barrière de potentiel (eV)
- $q$  : charge de l'électron

Si la courbe de  $\ln(J/E^2) = f(1/E)$  est linéaire, le mécanisme d'injection prédominant est de type Fowler-Nordheim. Expérimentalement, ce tracé permet de déduire la valeur de  $\phi_T$  à partir de la pente.



**Figure 63 : Représentation schématique de l'injection d'une charge par effet tunnel de l'électrode métallique vers le semi-conducteur organique.**

Ce rappel des principaux modèles décrivant les propriétés électriques de dispositifs métal/semi-conducteur/métal doit nous permettre de discriminer les processus de transport régissant nos dispositifs à base de composites polymère/NTC. Il est toutefois important de noter que ces mécanismes restent encore aujourd'hui sujets à débat, et qu'il n'existe pas de modèle unique pour la description des propriétés électriques des composants optoélectroniques organiques. Dans la seconde partie de ce chapitre, nous allons nous intéresser aux mécanismes de transport dans des composites P3HT/NTC en fonction de l'addition et l'orientation des nanotubes au sein de la matrice polymère.

### **III. Caractérisation électrique des dispositifs**

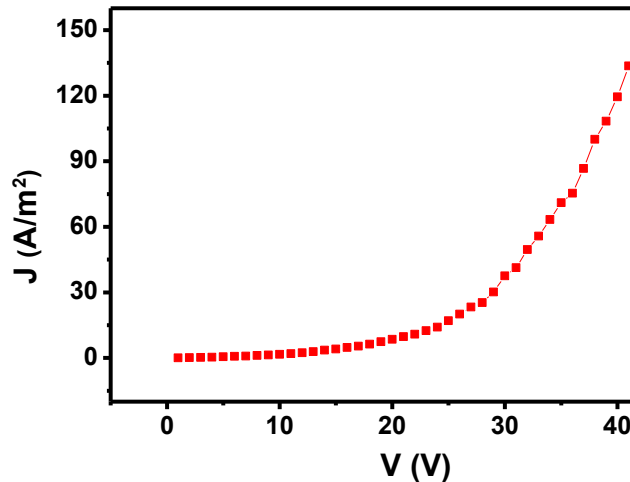
Dans un premier temps, nous avons caractérisé des couches de nanotubes de carbone seuls dispersés dans le chlorobenzène, avec et sans orientation. Dans un deuxième temps, nous avons caractérisé les composites P3HT/NTC avec et sans orientation des nanotubes. Les caractérisations sont effectuées sur les structures planaires réalisées au chapitre 2, en polarisant les électrodes inter-digitées (distance entre les électrodes de 10  $\mu\text{m}$ ). Tous les dispositifs réalisés sont caractérisés à l'air libre et à température ambiante. Les détails expérimentaux sont présentés dans l'annexe expérimentale.

### **III.1. Dispositifs à base de nanotubes de carbone seuls**

Afin de caractériser les mécanismes régissant le fonctionnement de nos dispositifs à NTC seuls, nous cherchons à ajuster les caractéristiques  $J(V)$  expérimentales à l'aide des différents modèles de transport en volume et d'injection aux interfaces discutés précédemment. Pour commencer, nous choisissons de confronter les mesures expérimentales aux modèles d'injection, puis, de poursuivre par les mécanismes de volumes.

#### **III.1.1. Les mécanismes d'interfaces**

La Figure 64 montre le tracé  $J = f(V)$  d'un dispositif (distance entre les électrodes  $10 \mu\text{m}$ ) à base de nanotube de carbone seuls (0.001% en masse) sans alignement.



**Figure 64 : Exemple de caractéristique  $J = f(V)$  d'un dispositif à base de NTC seul (0.001% en masse)**

Cette caractéristique met en évidence le comportement redresseur du dispositif montrant ainsi que le contact n'est pas ohmique en basse tension de polarisation. En général il est toujours très difficile d'obtenir un contact purement ohmique, sauf dans certains cas avec l'utilisation des électrodes de Palladium. Toutefois la réalisation de ce type de contact (palladium) reste très difficile et demande d'extrêmes précautions de fabrication (salle blanche, etc...) [29]. De plus dans notre étude toutes les mesures  $J = f(V)$  ont été effectuées à l'air libre.

### III.1.1.a. Emission Schottky

Si le courant est limité par l'émission Schottky (effet de champ), le tracé des courbes  $\ln(J) = f(E^{1/2})$  doit être linéaire. La Figure 65 représente les caractéristiques  $\ln(J) = f(E^{1/2})$  en fonction de la concentration de nanotubes de carbone dans la solution avec et sans orientation de nanotubes. Les portions linéaires des courbes sont ajustées par le modèle de Schottky.

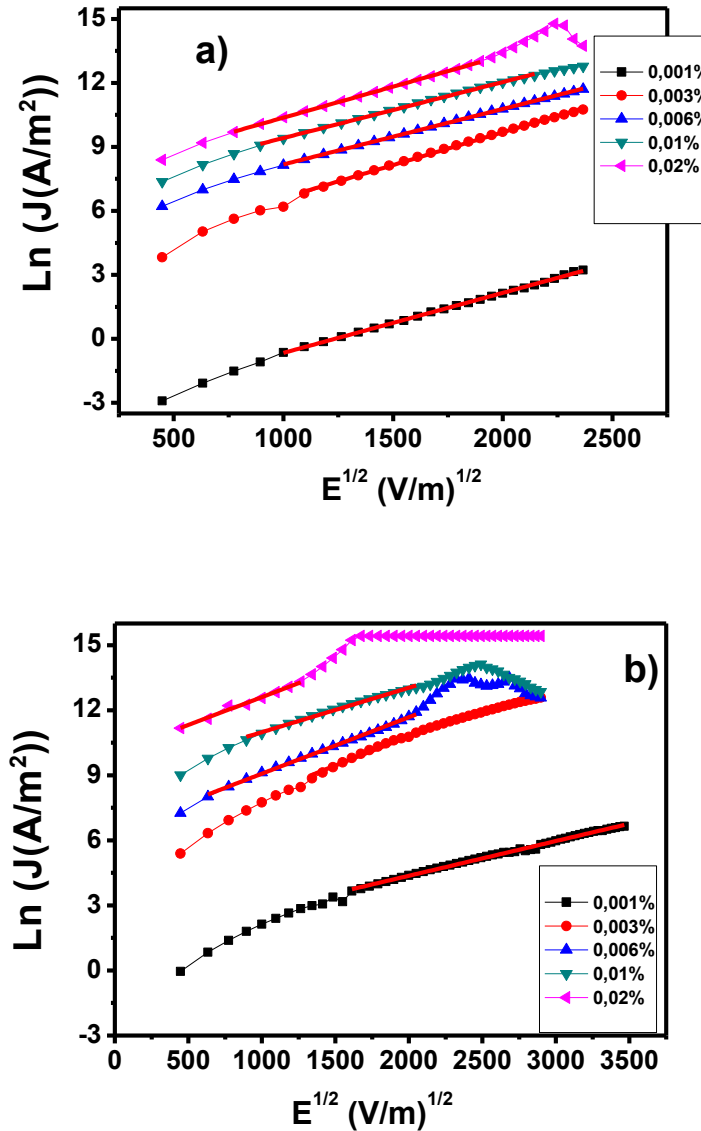


Figure 65: Caractéristiques  $\ln(J)= f(E^{1/2})$  des structures planaires inter-digitées à base de nanotubes de carbone seuls pour différentes concentrations en NTC dans le chlorobenzène : a) sans alignement ; b) avec alignement. Les données sont ajustées par le modèle d'émission Schottky (loi de Richardson-Schottky).

La linéarité de ces courbes et leurs ajustements suivant le modèle de la loi de Richardson-Schottky, dans le cas de films de nanotubes de carbone déposés sur un dispositif planaire à électrodes en or, semble indiquer que la conduction peut être limitée par le modèle de l'émission Schottky. De plus, les courbes sont pratiquement parallèles entre elles, que ce soit avec ou sans orientation. On peut noter qu'il y a sur toutes les modélisations un écartement de la droite Schottky pour les petites valeurs de champ électrique. Ce phénomène est attribué à l'apparition d'une charge d'espace au voisinage de l'électrode. Cette charge d'espace provient du fait que la barrière de Schottky n'est pas abrupte mais présente un maximum qui est plus ou moins éloigné de l'interface suivant la valeur du champ appliqué (voir Figure 62). Ainsi avec l'ordre de grandeur des polarisations que nous avons ( $\sim 10^6$  V/m), le maximum de la barrière est située à une centaine de nm de l'interface, ce qui peut perturber la forme de la courbe aux basses polarisations [7].

Le coefficient directeur de ces droites est donc indépendant de la concentration en NTC et de leur orientation. L'expression théorique de ce coefficient directeur de la droite représentant cette émission est donné par :

$$B = \frac{1}{KT} \left( \frac{q^3}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \right)^{1/2} \quad \text{Equation III- 16}$$

La permittivité relative de NTC seuls est autour de 10 ( $\epsilon_r = 10$ )<sup>[30]</sup>, ce qui nous donne une valeur théorique de ce coefficient directeur de l'ordre de  $B=5.10^{-4}$  (m/V)<sup>1/2</sup>. Le tableau ci-dessous résume les valeurs expérimentales de ce coefficient directeur en fonction de la concentration de nanotubes avec et sans orientation

Valeur expérimentale de $B$ ( $\times 10^{-4}$ ) ( $m/V$ ) <sup>1/2</sup>	Concentration de nanotubes de carbone en masse dans le solvant (%)				
	0.001	0.003	0.006	0.01	0.02
Sans alignement	20	30	26	27	29
Avec alignement	16	27	26	21	25

**Tableau 6 : Coefficients directeurs expérimentaux des zones linéaires observées sur la Figure 65.**

Si l'on compare la valeur théorique du coefficient  $B=5.10^{-4}$  ( $m/V$ )<sup>1/2</sup> aux valeurs expérimentales avec et sans orientation on peut noter que ce coefficient est 3 à 6 fois plus grand que la valeur théorique. Cette différence pourrait être expliquée par l'éloignement de nos courbes de la caractéristique Schottky pure et ceci à cause de l'existence de deux types de nanotubes en réseaux entre les électrodes : des métalliques et des semi-conducteurs. Un modèle simple pour représenter le dispositif équivalent pourrait être deux résistances en parallèle insérées entre les électrodes, l'une composée de NTC semi-conducteurs et l'autre de NTC métalliques. Dans ce cas le courant résultant serait la somme d'une composante Schottky et d'une composante ohmique. Nous n'avons toutefois pas fait une évaluation de ce modèle, qui pourrait par exemple nous indiquer les proportions des interfaces électrode-NTC qui sont ohmiques ou pas. Il faut toutefois rappeler que l'existence d'une proportion de contact ohmique est tout à fait hypothétique, comme nous l'avons mentionné en introduction de ce paragraphe (III-1.1). Une autre hypothèse très plausible est également la présence d'un mécanisme limité par le volume du type Poole-Frenkel. Des pentes plus élevées que celle de l'effet Schottky sont en effet attendue dans les caractéristiques  $\ln(J)=f(E^{1/2})$ , comme nous l'avons mentionné au § II-1.2. Dans le mécanisme de Poole-Frenkel, l'hypothèse de départ est que l'on a des pièges remplis qui se libèrent au fur et à mesure que la polarisation augmente, et non des pièges vides comme dans le cas de régimes de type TFL. Cette hypothèse est tout à fait recevable, étant donné nos conditions expérimentales: mesures effectuées à l'air libre, transfert des échantillons et ajustement des contacts sous pointe effectués sous illumination. Il est donc possible que les pièges soient remplis lors de l'illumination des dispositifs.

L'ajustement des courbes des Figure 65.a) et Figure 65.b) avec le modèle de Schottky permet de supposer que l'injection des porteurs de charges dans les nanotubes de carbone avec ou sans orientation se fait par effet Schottky lorsque le champ appliqué sur le dispositif planaire est moyennement intense, sans toutefois écarter un mécanisme de transport limité par le volume, du type Poole-Frenkel.

Afin de vérifier la supposition d'une conduction limitée par l'émission Schottky dans nos dispositifs à base de NTC seuls avec ou sans alignement, nous avons calculé la hauteur de la barrière de potentiel de Schottky  $\phi_b$ . Celle-ci est calculée à partir de l'équation III-14 de la densité de courant de Schottky, en prenant une température T de 300 K et  $A^* = 1,6.10^6 \text{ A.cm}^{-2}.\text{K}^{-2}$  (constante de Richardson-Schottky) et l'abaissement de barrière d'injection :  $\Delta\phi =$

$$\left(\frac{q^3}{4\pi\epsilon\epsilon_0}\right)^{1/2} E^{1/2} = BKT = \beta_{Sch}E^{1/2}. \text{ Le tableau ci-dessous résume les hauteurs de barrières } \phi_b$$

calculées pour deux concentrations massiques de nanotubes de carbone 0.006 et 0.1% avec et sans alignement et pour différentes polarisations.

Sans Alignement		
$\phi_b$ (eV) E (V/m)	Concentration massique de NTC %	
	0,006	0,01
$8.10^5$	0,52	0,50
$1,6.10^6$	0,51	0,49
$4.10^6$	0,51	0,49
Avec Alignement		
$\phi_b$ (eV) E (V/m)	Concentration massique de NTC %	
	0,006	0,01
$8.10^5$	0,49	0,44
$1,6.10^6$	0,49	0,43
$4.10^6$	0,49	0,44

Table  
au 7:  
Haute  
ur de

la barrière de potentiel de Schottky pour différentes polarisation

Les barrières de potentiel  $\phi_b$  calculées restent raisonnables dans le cas de nos dispositifs à base de NTC seuls, donc la supposition d'une conduction par effet Schottky est plausible.

Pour les champs plus importants, et bien qu'un décollement des électrodes d'or limite l'enregistrement d'une caractéristique  $J(V)$  complète, on note une déviation du modèle pour certaines structures où la concentration en NTC est plus importante. Cette déviation peut être compatible avec le passage vers un régime d'injection par effet tunnel. Ce qui fait l'objet du paragraphe suivant.

#### **III.1.1.b. Emission tunnel**

Afin de déterminer si l'injection de porteurs est limitée aux électrodes par une émission par effet tunnel, pour les fortes polarisations, il faut tracer les courbes  $\ln(J/E^2) = f(1/E)$ , qui doivent alors présenter un caractère linéaire. La Figure 66 représente ce tracé en fonction de la concentration en NTC et de leur alignement. Les courbes sont ajustées par l'équation de Fowler-Nordheim.



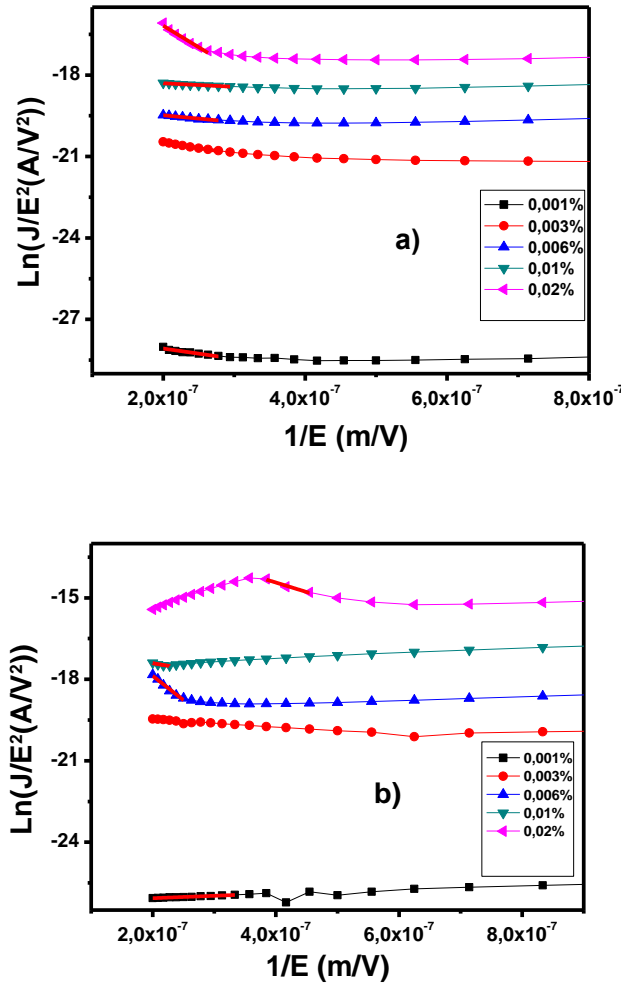


Figure 66: Caractéristiques  $\ln(J/E^2) = f(1/E)$  des structures planaires inter-digitées à base de nanotubes de carbone seuls pour différentes concentrations de NTC dans le chlorobenzène, a) sans alignement, et b) avec alignement. Les parties correspondant à des champs de polarisation intenses sont ajustées par le modèle de Fowler-Nordheim.

On peut observer sur les caractéristiques de Figure 66 qu'avec ou sans alignements les courbes présentent un domaine de linéarité peu étendu, voire inexistant. D'autre part, alors que l'effet tunnel se caractérise par une pente négative des caractéristiques, certaines courbes montrent des pentes positives.

Pour les concentrations élevées de NTC (0.002%) on peut noter le début d'une partie linéaire se situant vers les champs importants, alors que pour les champs faibles la courbe s'éloigne de la partie linéaire. Ce début de linéarité s'étend sur un intervalle de champ de  $E = 3,8 \cdot 10^6$  V/m à  $E = 5 \cdot 10^6$  V/m dans le cas de dépôt de nanotubes sans alignement et de  $E = 2,1 \cdot 10^6$

V/m à  $E=2,6.10^6$  V/m avec alignement. Ce début de linéarité pourrait laisser croire à une limitation de la conduction par l'émission tunnel pour les champs élevés bien que ce domaine de champ fort soit très limité, à cause de la détérioration des dispositifs inter-digités lors de l'application d'un champ électrique plus élevé.

Le coefficient directeur ( $C_{FN}$ ) de ces parties linéaires représentant ce modèle d'émission est le suivant:

$$C_{FN} = -\frac{4}{3} \left( \frac{2m^*}{\hbar^2} \right)^{1/2} \cdot \frac{\phi_T^{3/2}}{q} \quad \text{Equation III- 17}$$

Pour la concentration de 0.02% ce coefficient directeur est de l'ordre de  $-1,6.10^6$  V/m et  $-7.10^6$  V/m respectivement dans les cas sans et avec alignement. La valeur proche de ce coefficient montre que l'alignement de nanotubes n'influence pas le mécanisme de conduction des porteurs, toutefois l'alignement augmente le courant circulant entre les électrodes inter digitées.

A partir du coefficient directeur C, nous avons calculé les valeurs de la barrière de potentiel  $\phi_T$ , celles-ci sont résumées dans le tableau ci-dessous, sans et avec alignement, pour les différentes concentrations massiques de NTC.

Concentration de nanotubes de carbone en masse dans le solvant (%)					
Sans alignement	0.001	0.003	0.006	0.01	0.02
Coefficient directeur (V/m)	$-3,7.10^6$	$-4,3.10^6$	$-2,6.10^6$	$-1,4.10^6$	$-1,6.10^6$
Barrière de potentiel (eV) $\phi_T$	0,013	0,016	0,011	0,0075	0,0082

Concentration de nanotubes de carbone en masse dans le solvant (%)					
Avec alignement	0.001	0.003	0.006	0.01	0.02
Coefficient directeur (V/m)	$0,88.10^6$	$-2,7.10^6$	$-1,8.10^7$	$-3,8.10^6$	$-7.10^6$
Barrière de potentiel (eV) $\phi_T$	*****	0,012	0,04	0,014	0,022

Tableau 8: Coefficients directeurs expérimentaux des zones linéaires observées sur la Figure 66

On peut noter que les valeurs très faibles de cette barrière de potentiel n'ont pas de sens car elles peuvent être franchies aisément à température ambiante par agitation thermique. Il n'y a donc pas d'effet tunnel dans nos dispositifs à base de NTC seuls avec ou sans alignement.

En conclusion, si l'on suppose que le transport est limité par l'injection dans nos dispositifs inter-digités planaires à base de nanotubes de carbones seuls, alignés ou non, cette limitation serait principalement due à l'effet Schottky. Cela semble vérifié pour les champs électriques faibles et moyennement intenses, avec une densité de courant proportionnelle à  $\exp(E^{1/2})$ . Pour les champs électriques importants (visible avant la détérioration du dispositif), nous n'avons pas noté de limitation de l'injection par effet tunnel.

### **III.1.2. Les mécanismes de volume**

Dans ce paragraphe, il est important de faire une remarque préliminaire. La couche étudiée est formée d'un réseau très peu dense de nanotubes de carbones et ne constitue en aucun cas un matériau continu, donc un matériau de volume. De ce fait, le dispositif peut être considéré comme constitué de 2 électrodes en contact avec des nanotubes isolés. Aussi, quel que soit le type de NTC utilisés, nous sommes dans le cas où les électrodes constituent un réservoir de charges bien plus important que les charges disponibles dans les NTC. Au-delà des mécanismes d'injection aux électrodes, il paraît donc important de vérifier si les mécanismes de volume peuvent éventuellement expliquer l'allure des caractéristiques  $J(V)$  observées.

#### **III.1.2.a. Tracé des courbes $\ln(J)=f(\ln(V))$**

Dans cette partie, nous traçons donc les caractéristiques sous la forme  $\ln(J)=f[\ln(V)]$  afin de visualiser les régimes de conduction potentiels mis en évidence dans les paragraphes précédents. S'il est possible de mettre en évidence une ou plusieurs régions linéaires, il est alors possible d'estimer la pente  $A=m+1$  de ces dernières afin de déterminer quel mécanisme intervient dans la limitation du courant :

- Limitation par la charge d'espace :  $m=1$ ,
- Limitation par des pièges :  $m > 1$ .

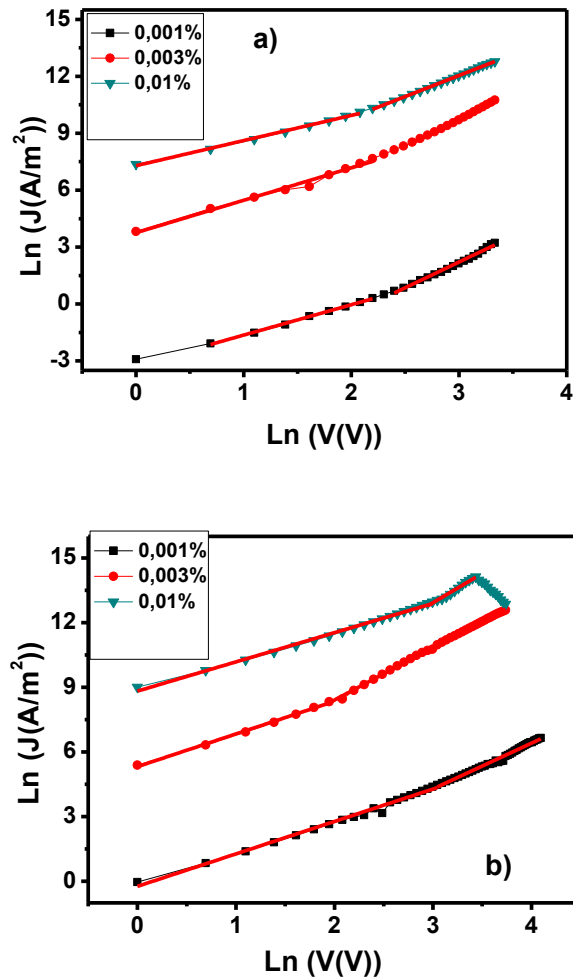


Figure 67 : Caractéristiques  $\text{Ln}(J) = f[\text{Ln}(V)]$  d'un film de nanotubes de carbone déposés à partir de plusieurs concentrations dans le chlorobenzène, a) sans alignement et b) avec alignement.

La Figure 67 présente les caractéristiques courant-tension des dispositifs à base de NTC seuls, alignés ou non. Deux régions linéaires sont visibles sur ces caractéristiques. La première correspond aux faibles valeurs de tension de polarisation, pour laquelle la densité de courant est directement proportionnelle à la tension de polarisation. Cette linéarité est compatible avec un régime ohmique où la densité des porteurs à l'équilibre thermodynamique est supérieure à la densité de charges injectées, mais il est nécessaire d'évaluer la pente de la droite pour confirmer cette hypothèse. Notamment, les limitations dues à l'injection, révélées précédemment, sont susceptibles de se superposer au régime ohmique classique, conduisant à des pentes différentes de la pente de 1 attendue ( $J$  proportionnel à  $V$  dans le régime ohmique pur). La densité de courant

augmente avec l'augmentation de la concentration de nanotubes, ce qui est cohérent avec une augmentation des chemins de percolation dans le réseau de NTC. La deuxième zone linéaire se situe vers les tensions de polarisations élevées. Pour ce second régime, il est nécessaire d'évaluer les pentes afin de discriminer les différents mécanismes de transport possibles. Il est donc clair que la densité de courant dans nos dispositifs inter-digités, alignés ou non, suit deux lois selon la valeur de la tension de polarisation appliquée. Les pentes des caractéristiques sont reportées dans le tableau ci-dessous (Tableau 9), pour les différentes concentrations de nanotubes de carbone utilisées pour le dépôt des dispositifs (NTC seuls dans ce cas), avec et sans alignement.

<b>Sans alignement</b>			
<b>Concentration de NTC (%massique)</b>	0.001	0.003	0.01
<b>Pente 1</b>	1,60	1,71	1,32
<b>Pente 2</b>	2,72	2,91	2,22

<b>Avec alignement</b>			
<b>Concentration de NTC (%massique)</b>	0.001	0.003	0.01
<b>Pente 1</b>	1,50	1,51	1,35
<b>Pente 2</b>	2,12	2,42	2,72

**Tableau 9: Les coefficients directeurs des régimes linéaires pour les différentes concentrations**

La première zone linéaire (faible tension de polarisation), avec et sans alignement se caractérise par une pente supérieure à 1. L'interprétation de ces résultats à l'aide de la théorie des phénomènes de transport en volume conduit à considérer que le courant s'écarte d'un comportement ohmique pur lorsque la tension de polarisation est faible, que ce soit dans le cas des dispositifs non alignés ou alignés. Cet écart peut provenir de mécanismes de limitation aux électrodes, mis en évidence précédemment. Lorsque la tension de polarisation augmente, les pentes des droites avec et sans alignement sont proches de 2, ce qui laisse à penser qu'une

limitation du courant par la charge d'espace est possible. Toutefois la valeur élevée de la pente s'apparenterait plutôt à un régime limité par les pièges dans la zone TFL (remplissage des pièges) juste avant la limitation par la charge d'espace (SCL). En effet, les intensités de champ électrique restent assez limitées en raison de notre géométrie planaire, aussi il peut être difficile de vraiment visualiser le régime SCL pur. En travaillant à des tensions de polarisation plus grandes, on aboutit à la détérioration du dispositif, ce qui rend très difficile la visualisation du régime SCL. Dans le cas du régime TFL, la pente de la courbe est en  $V^{m+1}$ , avec m ici compris entre 1 et 2. Le terme m est généralement caractéristique des caractéristiques énergétiques des pièges (profondeur) mais est peut aussi être lié à la largeur de queue de bande. Dans le premier cas, on peut généralement écrire la profondeur de piège par  $E_t = KmT$ , où K représente la constante de Boltzmann et T la température. Afin de visualiser cette dépendance la solution envisageable est d'effectuer des mesures  $J=f(V)$  en fonction de la température. Ainsi pour une profondeur de piège donné, en augmentant la température, m doit diminuer ( $m = \frac{E_t}{KT}$ ), ainsi que la pente de la courbe en régime TFL. Un montage spécifique adapté à la taille de nos dispositifs planaires inter-digités pour cette analyse en fonction de la température va être réalisé au laboratoire.

On peut remarquer à partir du Tableau 9 qu'avec ou sans alignement des nanotubes de carbone, et pour les différentes concentrations, m varie entre 1,12 et 1,91. m est donc toujours relativement faible. Nous avons calculé, pour chacune de ces courbes, l'énergie caractéristique de la distribution des pièges à partir de l'équation  $E_t = mkT$  (avec T autour de 300 K, et K la constante de Boltzmann) comme le montre le Tableau 10 ci-dessous :

$E_t$ (eV)	Concentration de NTC %		
	0,001%	0,003%	0,01%
<b>Sans Alignement</b>	0,043	0,048	0.031
<b>Avec Alignement</b>	0,028	0,036	0,043

**Tableau 10: Energie caractéristique de la distribution des pièges  $E_t$  (eV) avec et sans alignement des NTC et pour différentes concentrations (% massique).**

Ces énergies sont très faibles et montrent a priori la présence de pièges peu profonds limitant le courant dans nos dispositifs (si on se met dans l'hypothèse d'une distribution exponentielle de pièges). Il est toutefois important de noter que ces estimations restent relativement préliminaires. Notamment, la température réelle des dispositifs est vraisemblablement différente de la température ambiante lors des mesures à forts régimes de polarisation, conduisant à une sous-estimation des profondeurs de pièges. On note néanmoins que ces énergies dépendent peu de la concentration en NTC et de leur alignement. La densité de pièges ( $N_t$ ) est directement proportionnelle à la tension de transition entre le régime linéaire en basse tension (pente 1) et le régime linéaire de pente plus élevée [7]. Dans notre étude, cette tension de transition est à peu près constante et comprise entre 8 et 10V (Figure 67.a). Ceci indique que la concentration en nanotubes de carbone n'influence pas de façon drastique la densité de pièges. De même, l'alignement des NTC a peu d'influence sur cette densité (Figure 67.b) Puisque les caractéristiques des pièges ne dépendent ni de la concentration, ni de l'alignement des NTC, nous sommes amenés à supposer que la présence de ces pièges dans nos dispositifs pourrait probablement provenir de la couche d'oxyde de silicium ( $\text{SiO}_2$ ), d'autant plus que nos dépôts et mesures sont effectués à l'air libre.

Pour les faibles tensions, nous voyons donc que pour les dispositifs à base de nanotubes de carbone seuls la séparation entre l'émission Schottky ou le régime ohmique est difficile. Pour les tensions élevées, il nous paraît raisonnable de considérer que le caractère non linéaire du tracé de la loi de Fowler-Nordheim écarte l'émission par effet tunnel, alors qu'une limitation de la conduction par la présence de pièges paraît particulièrement plausible.

L'utilisation de modèles relatifs aux mécanismes de transport en volume semble donc appropriée pour nos dispositifs. Néanmoins, ces mécanismes se superposent avec les modèles de limitation par injection aux électrodes. Nous pouvons donc conclure que la densité de courant dans nos dispositifs à base de nanotubes seuls est conditionnée aussi bien par les interfaces que par le « volume » constitué par le dépôt des NTC entre les électrodes. Lorsque la tension (champ) appliqué est faible, la densité de courant dans nos dispositifs suit la loi de Richardson-Schottky qui perturbe le régime ohmique. L'augmentation de la tension, donc du champ électrique appliqué, provoque l'apparition d'une limitation des mécanismes de transport par les pièges associés à la couche d'oxyde de silicium, et la densité de courant est alors limitée par les mécanismes de volume.



L'orientation des nanotubes de carbone seuls semble ne pas modifier de façon significative les mécanismes de transport de nos dispositifs. Toutefois, la structuration des NTC influence fortement la densité de courant. D'une part, la densité de NTC déposée, qui dépend de la concentration en NTC utilisée dans la suspension initiale, permet une augmentation significative de la densité de courant pouvant être drainée par le dispositif. D'autre part, la procédure d'alignement conduit elle aussi à une augmentation importante du courant. Ces aspects sont clairement illustrés dans la Figure 68, qui présente la valeur absolue du courant parcourant le dispositif en fonction de la concentration en NTC, et en fonction de l'alignement. On peut noter également que les concentrations que nous avons utilisées sont nettement inférieures (un ordre de grandeur), au seuil de percolation communément admis pour les réseaux de nanotubes de carbone. L'évolution de la pente  $J = f(\text{concentration})$  de la Figure 68 tendrait à montrer que l'alignement des NTC abaisserait ce seuil de percolation.

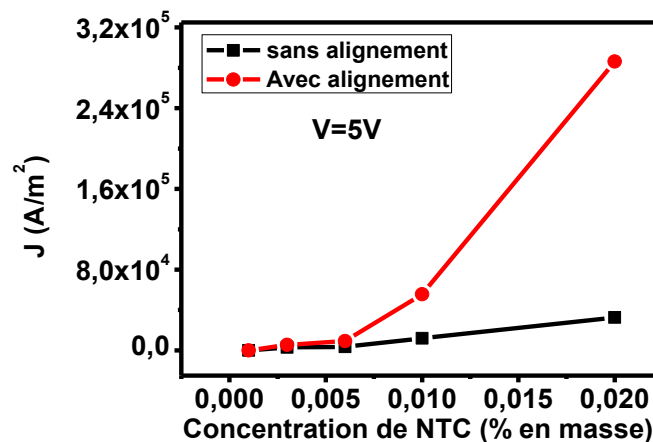


Figure 68: Evolution de la densité de courant traversant les dispositifs inter-digités en fonction de la concentration en NTC dans le chlorobenzène, avec et sans alignement. Les données correspondent à une tension de polarisation de 5V.

Suite à la caractérisation des nanotubes seuls, nous présentons dans la partie suivante les caractérisations des composites P3HT/NTC et l'influence des nanotubes et de leur alignement sur les mécanismes de transport.

## **III.2. Dispositifs à base de composites P3HT/NTC**

### **III.2.1. Mécanismes aux interfaces**

#### **III.2.1.a. Emission Schottky**

Nous représentons à la Figure 69 les caractéristiques électriques  $\ln(J) = f(E^{1/2})$  des dispositifs à base de composite P3HT /NTC pour différentes concentration en nanotubes dans le P3HT. Tous les échantillons analysés ont une épaisseur identique d'environ 50nm, et sont caractérisés à l'air et à température ambiante. Les courbes sont ajustées par la loi de Richardson-Schottky.

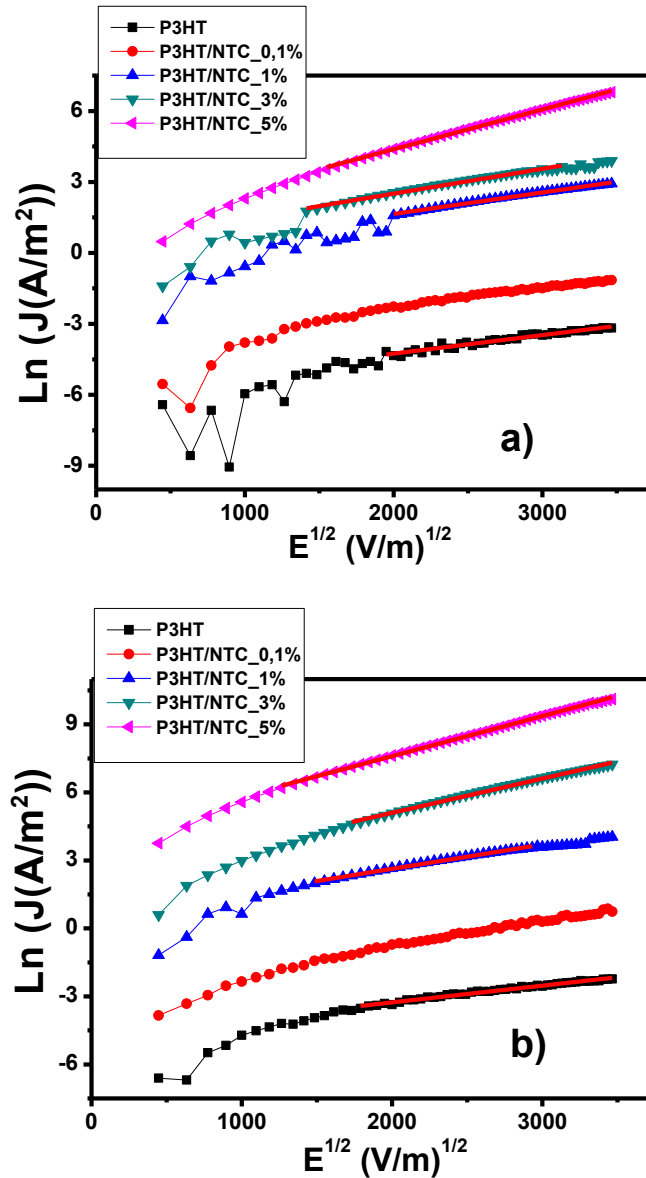


Figure 69: Caractéristiques  $\ln(J)= f(E^{1/2})$  des structures planaires inter-digitées à base de composites P3HT/NTC pour différentes concentrations en NTC dans le polymère, a) sans alignement, b) avec alignement. Les données sont ajustées avec l'équation de Richardson-Schottky.

La linéarité des courbes semble indiquer que la conduction est limitée par le modèle de l'émission Schottky. Comme dans le cas des NTC seuls (partie précédente), on peut observer que toutes les modélisations présentent un éloignement de la droite Schottky pour les faibles valeurs de champ électrique. Comme nous l'avons déjà expliqué, ce phénomène est lié à l'apparition d'une charge d'espace à proximité de l'électrode.

A partir de l'Equation III- 16, la valeur théorique du coefficient directeur associé à une émission Schottky est de l'ordre de  $B=1.10^{-3} (m/V)^{1/2}$  (avec  $\epsilon_r = 2$  [31], et l'on suppose que  $\epsilon_r$  reste fixe avec l'addition de NTC compte-tenu des faibles pourcentages massiques incorporés). Les valeurs des coefficients directeurs (B) des droites expérimentales sont données dans le Tableau 11 ci-dessous, en fonction de la concentration en nanotubes et en fonction de leur orientation ou non. Les mesures ont été effectuées sur quatre échantillons.

Coefficient directeur (B) $\times 10^{-3}(m/V)^{1/2}$	Concentration de nanotubes de carbone en masse dans le solvant (%)				
	P3HT	P3HT/NTC _0,1%	P3HT/NTC _1%	P3HT/NTC _3%	P3HT/NTC _5%
<b>Sans alignement</b>	0,8	0,8	0,9	1,1	1,6
<b>Avec alignement</b>	0,74	1	1,1	1,5	2

**Tableau 11 : Pentés des zones linéaires des courbes expérimentales de la Figure 69 en fonction de la concentration en nanotubes, avec et sans alignement du composite.**

Les valeurs expérimentales sont très proches de la valeur théorique attendue pour les différents composites (avec différentes concentrations en NTC) avec ou son alignement, ce qui indique que la conduction semble limitée par l'émission Schottky dans nos dispositifs à base de composite P3HT/NTC. On peut noter aussi que le coefficient directeur est relativement influencé par la concentration en nanotubes dans la solution, ainsi que par l'alignement des NTC au sein du polymère. Cet effet pourrait très bien provenir du contact Or/P3HT comme cela a déjà été mentionné dans la littérature [32,33]. L'augmentation de la pente des droites associées à l'émission Schottky en fonction de la concentration en NTC et avec leur alignement peut s'expliquer par l'augmentation de la conductivité du composite. Dans ce cas, il est possible de modéliser nos dispositifs par deux résistances parallèles, l'une attribuée au P3HT et l'autre au réseau de NTC alignés ou non.

Nous avons calculé la hauteur de barrière de potentiel afin de vérifier la possibilité d'une conduction par émission Schottky dans nos dispositifs à base de P3HT/NTC avec ou sans

alignement. Le tableau ci-dessous résume la barrière calculée pour différentes tensions de polarisation pour quatre échantillons.

<b>Sans Alignement</b>		
$\phi_b$ (eV) E (V/m)	Concentration massique de NTC %	
	0,1	3
$3,2 \cdot 10^6$	0,77	0,65
$5,2 \cdot 10^6$	0,76	0,65
$7,8 \cdot 10^6$	0,76	0,66
$9,8 \cdot 10^6$	0,76	0,66
<b>Avec Alignement</b>		
$\phi_b$ (eV) E (V/m)	Concentration massique de NTC %	
	0,1	3
$3,2 \cdot 10^6$	0,74	0,61
$5,2 \cdot 10^6$	0,73	0,60
$7,8 \cdot 10^6$	0,73	0,60
$9,8 \cdot 10^6$	0,73	0,60

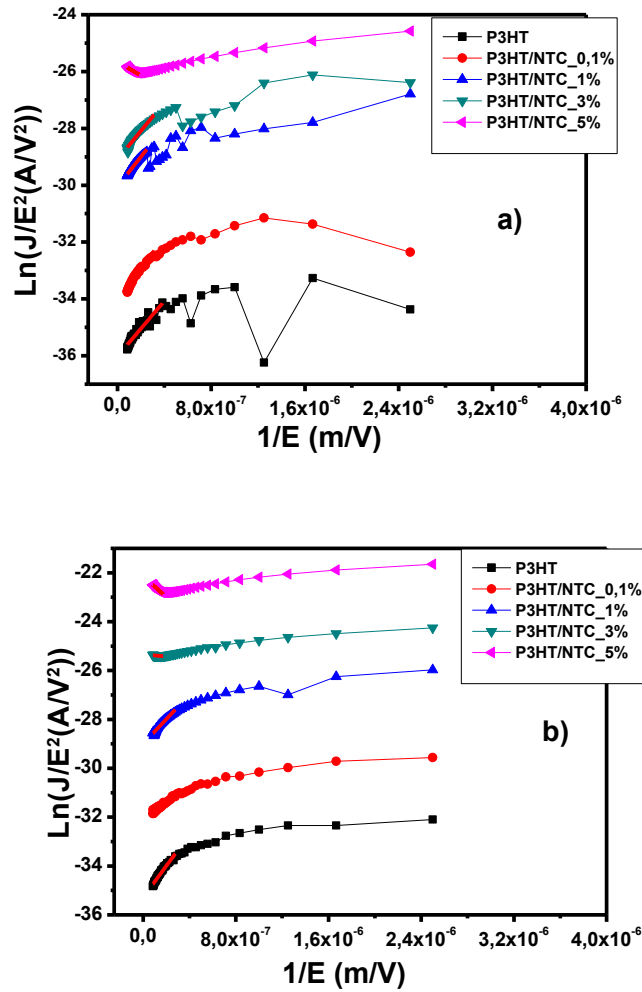
**Table  
au 12:**

**Hauteur de la barrière de potentiel de Schottky pour différentes polarisation**

On peut noter que les hauteurs de barrières sont du même ordre de grandeur que dans le cas des dispositifs à base de NTC seuls. Les valeurs de cette barrière sont réalistes, il est donc possible de conclure que la limitation de nos dispositifs par effet Schottky est plausible.

**III.2.1.b. Emission tunnel**

Pour vérifier si l'injection de porteurs se fait suivant l'émission tunnel, pour de plus fortes valeurs de champ appliqué, nous avons tracé la caractéristique  $\ln(J/E^2) = f(1/E)$  (Figure 70) pour le polymère seul (P3HT) ainsi que pour les composites P3HT /NTC élaborés avec plusieurs concentrations en NTC, et avec et sans la procédure d'alignement. Les courbes sont ajustées suivant le modèle de Fowler-Nordheim de l'émission Tunnel.



**Figure 70 : Caractéristiques  $\ln(J/E^2) = f(1/E)$  des structures planaires inter-digitées à base de composites P3HT/NTC pour différentes concentrations en NTC dans le polymère, a) sans alignement, et b) avec alignement. Les données sont ajustées avec le modèle de Fowler-Nordheim.**

Le tracé des caractéristiques  $\ln(J/E^2) = f(1/E)$  pour les dispositifs à base de P3HT seul et du composite P3HT/NTC, éventuellement représentatif d'une émission tunnel, ne permet pas de déterminer une loi d'évolution linéaire bien définie. Notamment, certaines pentes apparaissent positives, alors que la théorie prédit une variation contraire. Cette observation se confirme lors des essais d'ajustement des courbes par la loi de Fowler-Nordheim, qui ne permet pas d'interprétation convenable des données quelle que soit la valeur du champ électrique appliqué. Toutefois, le tracé de la même caractéristique pour une concentration importante en NTC de 5% en masse (avec ou sans alignement) montre le début d'une partie linéaire avec une pente négative ( $-2,5 \cdot 10^6$  V/m) à champ élevé ( $1/E$  faible), sur un domaine très restreint (avant la détérioration de

la structure). Ceci pourrait suggérer une injection par effet tunnel, et rejoint nos observations sur les dispositifs à base de nanotubes seuls.

Pour les fortes concentrations en nanotubes, nous avons calculé la valeur de la barrière de potentiel  $\phi_T$  à partir de l'expression du coefficient directeur (Equation III- 17). Celle-ci est égale à 0,011eV et 0,016 eV, respectivement pour les dispositifs sans et avec alignement (5% en masse). Ces très faibles valeurs permettent de conclure qu'aucune limitation à l'injection dominé par un effet tunnel n'est a priori observée dans nos dispositifs à base de P3HT/NTC avec ou sans alignement.

L'interprétation des caractéristiques J(V) des composites P3HT/NTC à partir des modèles de limitation par injection conduit à conclure que l'injection des porteurs est principalement limitée par l'émission Schottky.

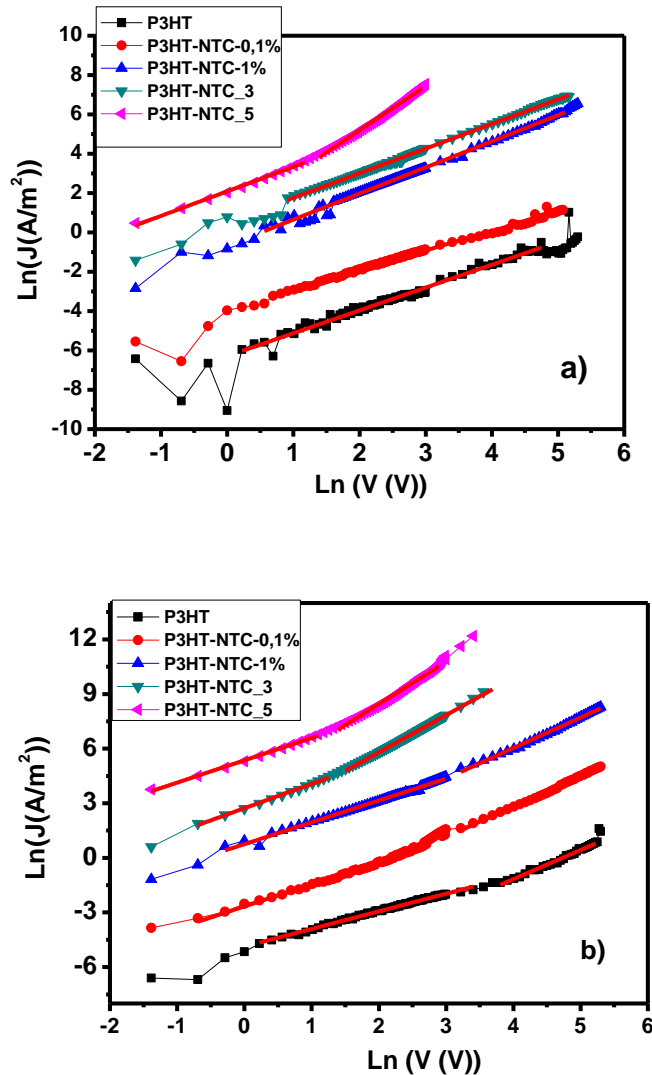
### **III.2.2. Les mécanismes de volume**

L'étude bibliographique a montré que les mécanismes limitant la conduction sont dirigés par les processus d'injection de porteurs aux électrodes ou par les mécanismes de transport dans le volume du matériau. Toutefois, les mécanismes de volume ne peuvent apparaître que si l'électrode d'injection ne limite pas elle-même le courant, c'est-à-dire, lorsque le contact est ohmique. Dans le paragraphe précédent nous avons émis l'hypothèse d'une émission Schottky. Comme nous l'avons exposé dans le paragraphe (II-1.1), le mécanisme de conduction par effet Poole-Frenkel conduit également à une évolution linéaire de  $\ln(J) = f(E^{1/2})$ , avec toutefois une pente qui doit être théoriquement deux fois plus élevée. Ce mécanisme de volume ne doit donc pas être écarté. Néanmoins, il reste très difficile de faire la distinction entre l'émission Schottky et l'effet Pool-Frenkel. Pour cela, deux stratégies pourraient être employées: la plus évidente consiste à effectuer des mesures en fonction de la température pour observer l'évolution du courant dans les structures. Ce dernier devrait augmenter avec le carré de la température dans le cas d'un mécanisme de Schottky. La deuxième, moins directe, consiste à réaliser un dispositif en changeant la nature des contacts (métal de l'électrode). Nous prévoyons l'implémentation de la première méthode dans nos perspectives.

Pour finaliser l'étude des mécanismes de transport des composites dans le cadre de notre étude, il nous reste à vérifier s'il existe une limitation par la charge d'espace, en présence ou non de pièges.

### III.2.2.a. Tracé des courbes $\text{Ln}(J)=f(\text{Ln}(V))$

Les phénomènes de limitation par la charge d'espace, avec ou sans pièges, sont généralement déterminés à partir du tracé de la caractéristique  $\text{Ln}(J)=f[\text{Ln}(V)]$ , donné à la Figure 71 pour les dispositifs à base de composites P3HT/NTC.



**Figure 71: Caractéristiques  $\text{Ln}(J) = \text{Ln}(V)$  de composites P3HT/NTC déposés sur des dispositifs planaires pour plusieurs concentration en NTC dans le polymère : a) sans alignement, et b) avec alignement. Certaines zones linéaires sont mises en évidence.**

On peut observer que les caractéristiques des dispositifs sans alignement (Figure 71.a) présentent des fluctuations pour les faibles tensions appliquées ( $0 < V < 1,5$  Volts). Ce



comportement peut être expliqué par l'existence probable d'impuretés à l'interface or/composite, conduisant à l'existence de pièges profonds. Au-dessus de 1,5V environ, les caractéristiques sont plus classiques et peuvent être modélisées par une droite, à l'exception de la concentration en NTC de 5% dans le polymère, qui montre deux régimes linéaires distincts. On peut noter aussi que la plage de tension du premier régime (plage ohmique) est relativement importante dans le cas du P3HT seul. Les pentes associées à ces régimes linéaires permettent de définir les puissances  $\alpha$  dans les lois  $J \propto V^\alpha$ , qui sont résumées dans le Tableau 13 ci-dessous.

<b>Concentration massique de NTC (%) dans P3HT</b>	<b>0</b>	<b>0,1</b>	<b>1</b>	<b>3</b>	<b>5</b>
<b>Pente 1</b>	1,15	1	1,32	1,25	1,24
<b>Pente 2</b>	---	---	---	---	2,44

**Tableau 13 : Pentes des régimes linéaires observées pour les dispositifs composites P3HT/NTC en fonction de la concentration massique de NTC dans le polymère, et sans alignement**

Pour les concentrations faibles, on s'écarte d'un régime ohmique pur à l'exception de la concentration de 0,1%, ces observations sont compatibles avec la visualisation de limitations aux électrodes (émission Schottky), qui modifie le régime ohmique pur ( $\alpha = 1$ ) et conduisent à des pentes légèrement supérieures.

Le dispositif incorporant 5% en masse de NTC montre 2 régimes linéaires, avec des pentes de 1,24 et 2,45 respectivement. Comme nous l'avons indiqué précédemment, cette transition semble indiquer la présence d'une densité de pièges qui perturbe la mobilité des porteurs. L'interprétation de ces résultats indique que le courant s'écarte d'un comportement ohmique en raison des phénomènes d'injection aux électrodes sur toute la plage de tension considérée, pour les dispositifs à faible concentration en nanotubes (entre 0 et 3% en masse). Pour les dispositifs à concentrations élevées (>5%), le courant subit une transition vers les champs moyennement intenses, et est limité par les pièges du matériau (pièges peu profonds) pour les valeurs plus importantes du champ appliqué. Toutefois, les mécanismes de limitation aux électrodes contribuent aux propriétés observées, bien qu'il soit difficile d'estimer dans quelle proportion exactement à partir de ces seules mesures.

Avec la procédure d'alignement (Figure 71.b), l'ensemble des tracé  $\ln(J) = f[\ln(V)]$  suit deux régimes linéaires distincts. Aux basses tensions de polarisation, les caractéristiques sont proches d'un régime ohmique, mais restent perturbées par les mécanismes aux interfaces (Schottky). Pour les tensions élevées, le second régime linéaire observé présente une pente qui varie selon la concentration et l'alignement de nanotubes dans le composite: plus la concentration augmente, plus la linéarité de ce deuxième régime devient satisfaisante. Le Tableau 14 présente les pentes de chacun des régimes linéaires observés pour les différentes concentrations en NTC alignés dans le composite.

Concentration massique de NTC (%) dans P3HT	0	0,1	1	3	5
Pente 1	1	1,21	1,2	1,33	1,23
Pente 2	1,6	1,7	1,71	2,04	2,31

**Tableau 14: Pentes des régimes linéaires observées pour les dispositifs composites P3HT/NTC en fonction de la concentration massique de NTC dans le polymère et avec alignement.**

Ces caractéristiques semblent indiquer qu'avec l'alignement des NTC dans la matrice P3HT, la densité de courant suit quasiment une loi ohmique dans le domaine des basses tensions. Les régimes limités par la charge d'espace ne semblent visibles qu'aux fortes concentrations et sous alignement. Ce qu'on peut dire ici, c'est qu'avec l'augmentation de la concentration et l'alignement des NTC au sein de la matrice polymère entre les électrodes de nos dispositifs, on réduit artificiellement la distance entre les électrodes. Ainsi le champ électrique est plus important par endroits et permet d'obtenir un régime SCL avant la détérioration du dispositif. Cette réduction de la longueur effective du canal est inspirée du travail de l'équipe de Bo et al [34], qui montre que l'addition de NTC en réseau dans la couche active d'un FET à base de P3HT permet de raccourcir le parcours des charges entre les électrodes, améliorant ainsi la mobilité effective des porteurs de charge dans le canal. Nos résultats sont aussi à rapprocher du travail de thèse de Mlle Peiqing Yu [35], effectué au LGEP dans le cas de cellules solaires à couche active P3HT-NTC-PCBM, en collaboration avec notre équipe dans le cadre de l'ANR CONAPOSOL. Par la technique de spectroscopie d'impédance et par courants thermo-stimulés, il a été montré que l'adjonction de nanotubes de carbone dans le composite P3HT-PCBM diminue le nombre de

niveaux pièges. La mobilité est également augmentée avec probablement une diminution du désordre des couches.

Finalement, de la même façon que pour les dispositifs à NTC seuls, il est possible de conclure que le transport dans les dispositifs P3HT/NTC est limité par les mécanismes d'injection aux électrodes et par les mécanismes de volume. Lorsque la polarisation augmente, et avec l'augmentation de la concentration et l'alignement de NTC, la densité de courant semble être aussi dirigée par les mécanismes de transport en volume. Dans ce cas, une limitation par la charge d'espace en présence de pièges est probable.

A titre d'exemple Kim et al [4] ont montré que le mécanisme de transport des porteurs de charges dans le composite P3HT/MWCNT est régi par plusieurs mécanismes. Ainsi, en basses tensions de polarisation, le courant est ohmique, en fortes tensions de polarisation le courant est limité par la charge d'espace. Ils ont montré aussi que le transport des charges suit la loi de Fowler-Nordheim aux fortes tensions de polarisation. Dans notre étude, l'incorporation des NTC et la procédure d'alignement ne modifient pas drastiquement le comportement électrique du dispositif, bien que l'« empreinte » électrique des NTC, mise en évidence sur les dispositifs, semble de plus en plus visible à mesure que la densité de nanotubes augmente, et lorsque ceux-ci sont alignés.

Au-delà des mécanismes de transport mis en évidence dans les composites, l'orientation et la concentration en NTC permet d'augmenter de façon significative la densité de courant pouvant circuler entre les électrodes (Figure 72). L'incorporation des NTC dans la matrice polymère permet donc principalement de moduler la conductivité de la matrice hôte, et l'alignement est un levier supplémentaire permettant d'aboutir à des propriétés de transports améliorées.

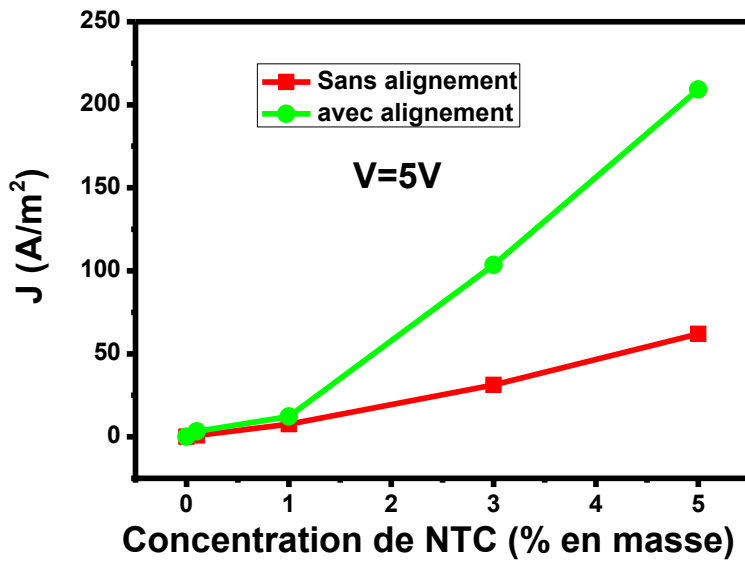


Figure 72: Evolution de la densité de courant mesurée aux électrodes des dispositifs composites P3HT/NTC en fonction de la concentration en NTC dans le polymère, avec et sans alignement. La densité de courant est donnée pour une tension de polarisation de 5V.

#### IV. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons tenté de mettre en évidence les différents mécanismes de limitation du courant régissant le fonctionnement électrique de films de nanotubes de carbone seuls ou de nanotubes incorporés dans une matrice polymère de P3HT. L'incorporation à très faible concentration et l'orientation des nanotubes de carbone ne semblent pas modifier de façon drastique les mécanismes de transport de la matrice, conditionnés par des limitations aux interfaces et par les mécanismes en volume, mais semblent permettre une augmentation significative de la densité de courant pouvant être drainée par le composite entre les électrodes du dispositif planaire inter-digité. Avec une plus forte concentration et avec l'alignement des nanotubes au sein de la matrice polymère, le changement de mécanisme de transport des porteurs est beaucoup plus notable. Ces études électriques mettent en évidence la contribution simultanée de plusieurs mécanismes de limitation, que nos analyses ne permettent pas de discriminer de façon précise. Un facteur limitant de notre étude est probablement le choix de la structure inter-digitée elle-même (ce choix provient du fait que notre but premier était d'observer le phénomène

d'alignement et de faire une étude de mobilité par effet de champ). En effet, elle comporte deux inconvénients majeurs. Le premier est que la distance entre les électrodes reste relativement importante par rapport à une structure sandwich. De ce fait les régimes sous champ intense sont beaucoup plus difficiles à obtenir. Le deuxième est que ce dispositif n'est pas limité à deux électrodes et une couche active, il comporte également une couche d'oxyde de silicium qui, dans un schéma électrique équivalent, représente une impédance en parallèle avec notre couche mesurée. Nous n'avons pas fait de modélisation de ce circuit équivalent car nous avons supposé a priori que la résistivité du  $\text{SiO}_2$  est bien plus importante que celle des couches mesurées. Toutefois il est bien connu, au niveau des études d'OFETs, que cet oxyde influe largement sur le transport dans le canal des transistors.

L'influence de la température sur les paramètres observés, de même que la caractérisation des mobilités de porteurs et leur dépendance en champ électrique, sont des étapes maintenant nécessaires pour aller plus loin dans la compréhension des mécanismes en jeux. Ces études permettent de dégager un certain nombre de perspectives à ce travail concernant la caractérisation fine et systématique des propriétés de transport de ces composites.

- <sup>1</sup> H.M. Kim, K. Kim, S.J. Lee, J. Joo, H.S. Yoon, S.J. Cho, S.C. Lyu, C.J. Lee “Charge transport properties of composites of multiwalled carbon nanotube with metal catalyst and polymer: application to electromagnetic interference shielding”, *Current Applied Physics*, (2004), 4 , p. 577–580.
- <sup>2</sup> F.H. Gojny, M.H.G. Wichmann, B. Fiedler, I.A. Kinloch, W. Bauhofer, A.H. Windle, K. Schulte, “Evaluation and identification of electrical and thermal conduction mechanisms in carbon Polymer”, (2006), 47, p.2036–204.
- <sup>3</sup> C.S. Suchand Sangeeth, P. Jiménez, A.M. Benito, W.K. Maser, and R. Menon “Charge transport properties of water dispersible multiwall carbon nanotube-polyaniline composites”, *Journal of Applied Physics*, (2010), 107, 103719, p.1-5.
- <sup>4</sup> K. Kim, J.W. Shin, Y.B. Lee, M.Y. Cho, S.H. Lee, D.H. Park, D.K. Jang, C.J. Lee and J. Joo, “Multiwalled Carbon Hybrid Coaxial Nanotubes: Nanoscale Rectification and Photovoltaic Characteristics”, *ACS Nano*, (2010), 4, 7, p.4197-4205.
- <sup>5</sup> C. S. S. Sangeeth, R. Kannan, V. K. Pillai, and R. Menon, “Charge transport in functionalized multi-wall carbon nanotube-Nafion composite”, *Journal of Applied Physics*, (2012), 112, 053706 p.1-4.
- <sup>6</sup> B. Aïssa, D. Therriault, R.D. Farahani, L.L. Lebel and M.A. El Khakani, “Electrical transport properties of single wall carbon nanotube/polyurethane composite based field effect transistors fabricated by UV-assisted direct-writing technology”, *Nanotechnology*, (2012), 23, 115705, p.1-4
- <sup>7</sup> A. Moliton, « Optoélectronique moléculaire et polymère : des concepts aux composants », Springer, (2003).
- <sup>8</sup> M. C. J. M. Vissenberg and M. Matters, “Theory of the field-effect mobility in amorphous organic transistors”, *Phys. Rev.*, (1998) B, 57, p.12964-12967.
- <sup>9</sup> H. Bäessler, “Charge Transport in Disordered Organic Photoconductors a Monte Carlo Simulation Study” *Phys. Stat. Sol.*, (1993) B, 175, p.15-56.
- <sup>10</sup> A. Miller, E. Abrahams, “Impurity Conduction at Low Concentrations”, *Phys. Rev.*, (1960), 120, p.745-755.
- <sup>11</sup> S. V. Novikov, D. H. Dunlap, V. M. Kenkre et al., “Essential role of correlations in governing charge transport in disordered organic materials”, *Phys. Rev. Lett.*, (1998), 81, 20 p.4472–4475.
- <sup>12</sup> A. J. Mozer, N. S. Sariciftci, L. Lutsen, D. Vanderzande, R. Österbacka, M. Westerling, and G. Juška “Charge transport and recombination in bulk heterojunction solar cells studied by the photoinduced charge extraction in linearly increasing voltage technique”, *Appl Phys Lett*, (2005), 86, 11, 112104, p.1-3
- <sup>13</sup> P. M. Borsenberger and D. S. Weiss, *Organic photoreceptors for imaging systems*, Marcel Dekker, Inc. New York (1993).
- <sup>14</sup> R. A. Marcus and N. Sutin, “Electron Transfers in Chemistry and Biology”, *Biochim. Biophys. Acta* (1985), 811, p. 265-322.
- <sup>15</sup> D. Emin, “Phonon-assisted transition rates I. Optical-phonon-assisted hopping in solids”, *Adv. Phys.* (1975), 24, p.305-348.
- <sup>16</sup> K. Seki and M. Tachiya, “Electric field dependence of charge mobility in energetically disordered materials: Polaron aspects”, *Phys. Rev.* (2001), B 65, 014305 , p.1-13.
- <sup>17</sup> C. Melzer, Ph.D. thesis, “Characterization of Organic Semiconductors and Optoelectronic Elements University of Groningen, The Netherlands (2004).

- <sup>18</sup> R. A. Marcus, "Electron transfer reactions in chemistry. Theory and experiment", *Rev. Mod. Phys.* (1993) 65, p.599-610.
- <sup>19</sup> N. F. Mott and R. W. Gunney, "Electronic Processes in Ionic Crystals", Oxford University Press, (1940) p.172.
- <sup>20</sup> A. Rose, "Space-Charge-Limited Currents in Solids", *Phys. Rev.* (1955), 97, p.1538-1544.
- <sup>21</sup> M. A. Lampert, P. Mark, "Current injection in solids", (Academic Press, New York, 1970)
- <sup>22</sup> K. C. Kao, W. Hwang, "Electrical transport in solids", Pergamon Press, Oxford (1981).
- <sup>23</sup> Frenkel, "On Pre-Breakdown Phenomena in Insulators and Electronic Semi-Conductors", *J. Phys. Rev.* (1938), 54, p.647-648.
- <sup>24</sup> H. Mathieux, « Physique des semiconducteurs et des composants électroniques », Edition Masson, 1996
- <sup>25</sup> S.M.Sze, « Physics of semiconductors devices », Edition J. Wiley (2007).
- <sup>26</sup> P. Frenkel, "On the Electrical Resistance of Contacts between Solid Conductors", *J. Phys. Rev.* (1930), Vol 36, p 1604-1618.
- <sup>27</sup> J. G. Simmons, "Generalized Formula for the Electric Tunnel Effect between Similar Electrodes Separated by a Thin Insulating Film", *J. Appl. Phys.*, (1963), Vol 34, 6, p. 1793-1804.
- <sup>28</sup> R.H. Fowler, L.W. Nordheim, "Electron Emission in Intense Electric Fields", *Proc. Roy. Soc. London* (1963), Vol A119, p 173-181.
- <sup>29</sup> M.J. Biercuk, S. Ilani, C.M. Marcus and P.L. McEuen, "Electrical Transport in Single-Wall Carbon Nanotubes", *Carbon Nanotubes, Topic Appl. Physics*, (2008), 111, p.455-493. Springer-Verlag Berlin.
- <sup>30</sup> E. Decrossas and S. M. El-Ghazaly, "Microwave Dielectric Characterization of Carbon Nanotube Networks", *Carbon Nanotubes - From Research to Applications*, (2011), Dr. Stefano Bianco (Ed.), ISBN: 978, p141-157.
- <sup>31</sup> J. Obrzut and K. A. Page, "Electrical conductivity and relaxation in poly(3-hexylthiophene)" *Physical Review B*, (2009), 80, 195211, p.1-7.
- <sup>32</sup> B. Pradhan, S.K. Batabya and A.J. Pal, "Electrical Bistability and Memory Phenomenon in Carbon Nanotube Conjugated Polymer Matrixes", *J. Phys. Chem. B*, (2006), 110, p.8274-8277.
- <sup>33</sup> Y. Lou, Z. Wang, S. Naka, H. Okada, "Charge transport characteristics in P3HT:PCBM organic blends under illumination: Influence of metal work functions", *Chemical Physics Letters*, (2012), 529, p.64-68.
- <sup>34</sup> X. Z. Bo, C. Y. Lee, M. S. Strano, M. Goldfinger, C. Nuckolls, and G. B. Blanchet, "Carbon nanotubes-semiconductor networks for organic electronics: the pickup stick transistor," *Appl. Phys. Lett.* (2005) vol. 86, no. 18, 182102, p.1-3.
- <sup>35</sup> P. Yu, thèse, « Caractérisations électriques de cellules photovoltaïques à base de Nanotubes de Carbone (NTC) inclus dans une matrice de polymères conjugués », 2011 LGEP, Paris 6.





---

---

# Chapitre IV: Propriétés électriques de transistors à effet de champ à base de composites P3HT/NTC

---

---

## I. Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons une étude sur les propriétés électriques de transistors à effet de champ planaires basés sur les composites P3HT/NTC étudiés précédemment. Cette application, qui exploite de façon directe la géométrie des structures planaires inter-digitées d'électrodes choisies au cours de ce travail, permet d'illustrer de façon directe l'influence de l'incorporation et de l'alignement des NTC au sein du polymère sur les propriétés électriques des transistors. Nous avons dans un premier temps effectué une étude avec le polymère (P3HT) seul. Grâce à cette étude, nous avons optimisé les conditions d'élaboration des composites en solution, en particulier l'étape de dépôt nécessaire à l'obtention d'une morphologie de couche active adaptée.

Dans un second temps, nous présentons la réalisation de transistors à effet de champ incorporant des nanotubes dans la matrice polymère. Nous cherchons dans ce cas à illustrer l'influence des différents paramètres expérimentaux d'élaboration des composites et de structuration des NTC sur les caractéristiques électriques de ces transistors. L'objectif est de montrer qu'un procédé simple de structuration peut permettre d'améliorer de façon significative et reproductible le drainage des charges entre les électrodes (drain et source). En particulier, nous avons étudié l'effet de l'orientation des nanotubes par la procédure d'alignement sous champ électrique développée dans les chapitres précédents.

## **II. Transistor à effet de champ à base de P3HT seul**

Les polymères  $\pi$ -conjugués sont des matériaux organiques souvent utilisés dans la couche active des transistors à effet de champ. Parmi ces polymères on trouve le poly-(3-hexylthiophène) P3HT constituant un matériau prometteur en électronique organique (OFET, OPV), en raison de sa bonne solubilité dans les solvants organiques, de sa mobilité de charges élevée (trous) [1,2,3] et du contrôle de ses procédés de synthèse [4,5]. Depuis sa première utilisation dans les OFET, plusieurs travaux fondamentaux ont ainsi caractérisé les processus de transport de ce polymère, et l'influence de certains paramètres sur ces derniers [6,7,8,9,10]. La qualité du film déposé semble être sensible à l'auto-organisation dynamique des macromolécules, compte-tenu du fait que la matrice polymère passe d'un état liquide à un état solide. Ainsi les films de P3HT déposés à la tournette (*spin casting*), présentent généralement des faibles mobilités de porteurs de charge à cause de l'évaporation rapide du solvant, par rapport à ceux déposés par exemple par la technique de « la goutte » (ou *drop casting*), ou par tirage (*dip casting*) [11]. En général la mobilité dépend fortement de la morphologie de la couche active, et cette dernière de plusieurs paramètres (la nature du solvant, la nature du substrat, le traitement thermique...) comme nous l'avons indiqué dans le premier chapitre de ce travail de thèse.

Dans notre étude, nous avons utilisé la structure « bottom contact » (voir chapitre expérimental), d'une part car cette structure s'avère adaptée pour l'orientation des nanotubes de carbone dans le composite en phase liquide par application d'un champ électrique, et d'autre part parce qu'une telle structure conduit à des pollutions moins importantes de la couche active organique, cette dernière étant déposée en dernier.

Plusieurs études ont montré l'influence de l'épaisseur de la couche active sur les performances électriques des transistors à effet de champ organiques. Sandberg et al [12] ont observé une évolution de mobilité des porteurs de charge dans une structure de OFET avec la variation de l'épaisseur du polymère P3HT. Ils ont supposé que pour de très faibles épaisseurs, l'interface couche active / isolant de grille est mal organisée alors que pour des films épais, une meilleure organisation du polymère en volume provoque une meilleure structuration de la couche interfaciale. Wang et al [13] ont observé que cette organisation est meilleure jusqu'à une épaisseur d'environ de 20 nm de la couche mince. Toutefois, la mobilité tend à saturer pour de plus grandes

épaisseurs. L'augmentation de l'épaisseur du polymère jusqu'à des épaisseurs élevées (180 nm) n'a pas une grande influence sur la couche d'interface entre l'isolant de grille et le polymère. Comme le transport de charges a lieu principalement dans la partie du semi-conducteur adjacente à l'isolant de grille, la mobilité des porteurs de charge reste alors à peu près constante une fois la saturation observée. Récemment, Gburek et al [14] ont étudié la dépendance entre l'épaisseur de la couche active de P3HT et la mobilité dans des OFET. Leur étude montre une forte augmentation de la mobilité lorsque l'épaisseur augmente jusqu'à 50 nm environ, une saturation pour des épaisseurs plus élevées, puis une dégradation des performances aux plus fortes épaisseurs.

Sur ces bases bibliographiques, nous présentons dans cette partie l'élaboration et la caractérisation de transistors à effet de champ à base de P3HT seul, déposé par la technique de la goutte (« drop casting ») sur des structures planaires inter-digitées en conditions ambiantes. L'objectif de cette étude préliminaire est d'optimiser les paramètres de dépôt et de concentration du polymère en solution afin d'aboutir à l'épaisseur optimale permettant la démonstration de performances optimisées.

## **II.1. Elaboration et caractérisation électriques des transistors à base de P3HT seul**

Des solutions de P3HT dans le chlorobenzène, pour diverses concentrations en P3HT, ont été utilisées pour déposer nos transistors organiques. Les transistors sont préparés sur des substrats de silicium de type N fortement dopés (pour obtenir un contact de grille adapté) couverts par une couche isolante de silice ( $\text{SiO}_2$ ) d'une épaisseur d'environ 225 nm et jouant le rôle d'isolant de grille. La longueur et la largeur du canal, définies par la géométrie des contacts inter-digités de source et de drain, sont respectivement de 10  $\mu\text{m}$  et 5250  $\mu\text{m}$ . Les dispositifs planaires inter-digités sont élaborés à l'aide des techniques usuelles de micro-fabrication en salle blanche (Plateforme PLATINOM de l'institut XLIM, voir l'annexe expérimentale) avec des « cuvettes » réalisées en résine, limitant la zone de dépôt (Figure 73). La couche active est déposée par la technique de la goutte à l'aide d'une micro-seringue dans des conditions ambiantes (température, hygrométrie, à l'air). Les transistors sont ensuite caractérisés électriquement à température ambiante et à l'air libre dans le noir.

Différents transistors ont été réalisés en faisant varier les paramètres des solutions de départ (concentration en P3HT dans le solvant), de même que ceux du dépôt de la couche active (volume de la goutte, etc).

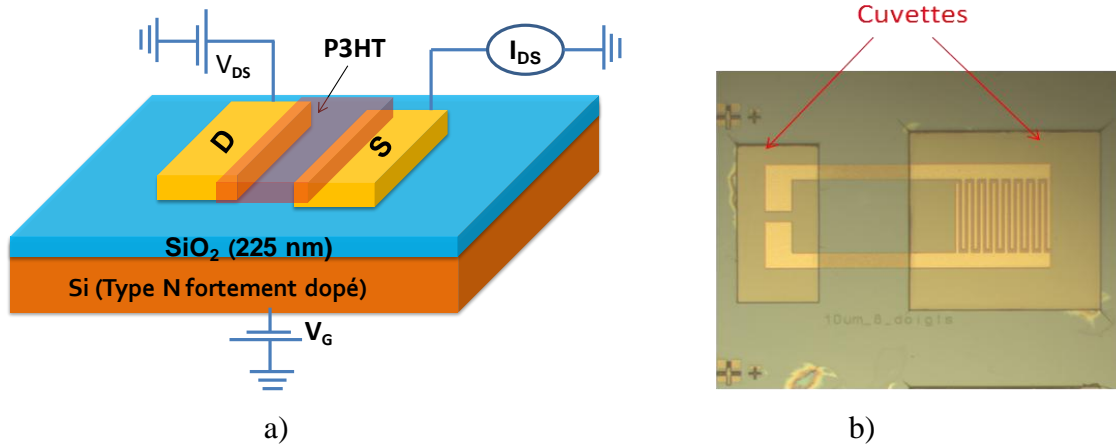
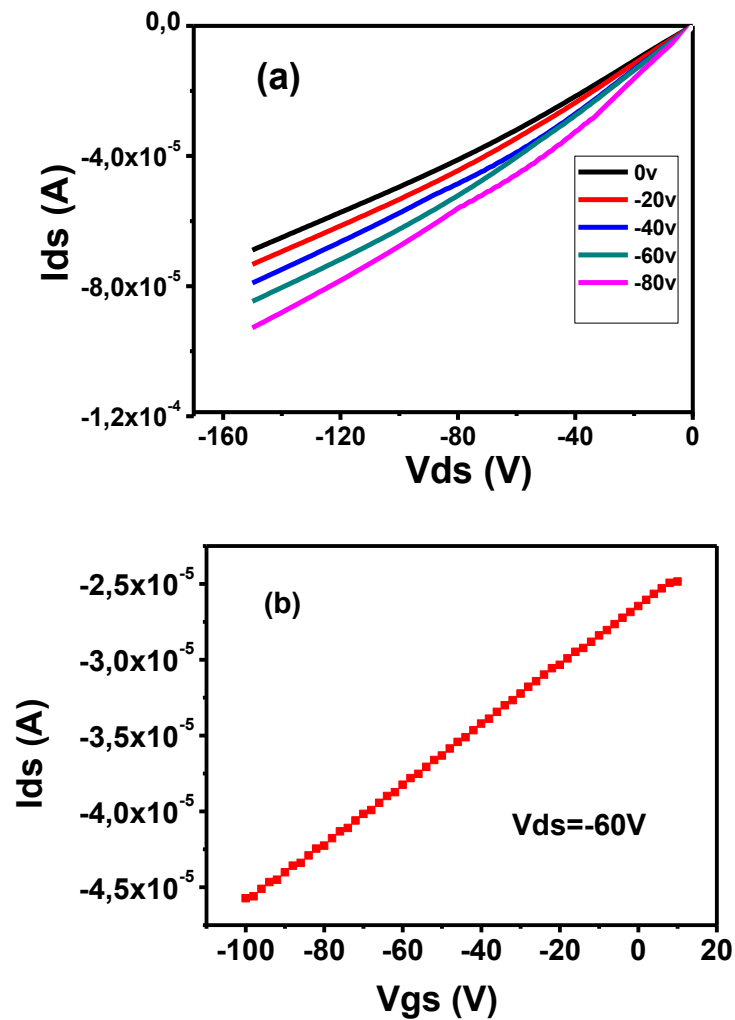


Figure 73: a) Structure des transistors à effet de champ à base de P3HT formés à partir de dispositifs planaires inter-digités (image montrant seulement deux électrodes) et b) composant réalisé correspondant.

### II.1.1. Influence des paramètres de dépôt de la couche active

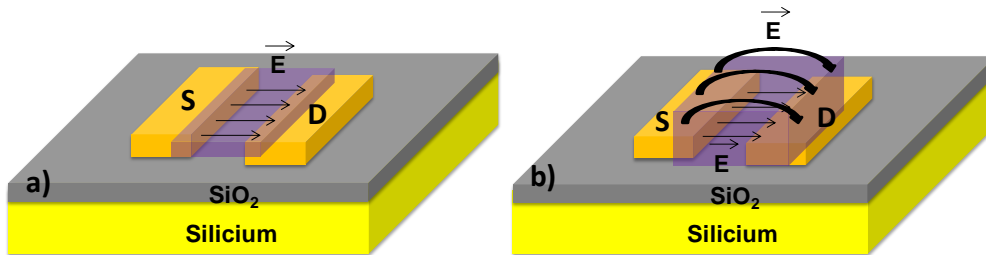
Le dépôt de la couche active par la technique de la microgoutte est une méthode manuelle nécessitant une maîtrise assez fine. Le contrôle des conditions de dépôt est crucial car il conditionne l'épaisseur et la morphologie de la couche active déposée. L'organisation du polymère dans la phase d'évaporation est dépendante de la manière dont la goutte est déposée à la microsiringue. Comme nous l'avons exposé au début du paragraphe précédent, l'épaisseur de la couche active a une grande influence sur les performances des dispositifs, et un optimum doit être déterminé. Les premiers tests réalisés sont basés sur l'utilisation d'une solution de P3HT concentrée à 30 mg/ml dans le chlorobenzène. Les résultats obtenus avec cette concentration sont présentés sur la Figure 74 ci-dessous qui présente les caractéristiques de sortie et de transfert des transistors correspondants.



**Figure 74 : Caractéristiques a) de sortie  $I_{ds}$  ( $V_{ds}$ ) pour différentes tension  $V_{gs}$  et b) de transfert  $I_{ds}$  ( $V_{gs}$ ) pour une tension  $V_{ds} = -60V$  d'un transistor P3HT déposé par la méthode de la goutte avec une concentration de 30 mg/ml dans le chlorobenzène.**

Ces courbes nous permettent d'extraire les paramètres physiques pertinents permettant d'évaluer les performances du transistor et de valider son comportement électrique. Une première observation des caractéristiques électriques permet d'identifier l'incapacité du transistor de fonctionner en régime de saturation. On distingue seulement un régime non linéaire pour de faibles tensions  $V_{ds}$ , ce qui signifie que le composant ne se comporte pas comme un transistor à effet de champ conventionnel. Cela provient d'une trop grande épaisseur de couche active, engendrée par l'utilisation d'une concentration élevée de P3HT dans le solvant. Il est bien connu et relaté dans la plupart des études sur les OFETs que ce régime de saturation est masqué par les

courants de fuite dans l'épaisseur de la couche active (Figure 75.b). En effet ces transistors fonctionnent en régime d'accumulation et seule une très fine couche de polymère est modulée à l'interface  $\text{SiO}_2$ /polymère (Figure 75.a). Il est donc nécessaire d'optimiser cette épaisseur avant d'incorporer les nanotubes de carbone, afin d'obtenir un composant présentant un fonctionnement adapté.



**Figure 75: Structure des transistors à effet de champ à base de P3HT montrant l'influence de l'épaisseur de la couche active (polymère) sur les lignes de champ dans le canal, a) fine couche et b) couches épaisse**

Dans ce but, nous avons réalisé des transistors en utilisant de plus faibles concentrations de P3HT (1 mg/ml, 0.2 mg/ml et 0.1 mg/ml) dans le chlorobenzène, dans le but d'abaisser l'épaisseur de la couche active. Ainsi les épaisseurs correspondantes mesurées pour ces concentrations sont de l'ordre de 15 nm, 50 nm et 205 nm respectivement pour les concentrations de P3HT de 0.1 mg/ml, 0.2 mg/ml et 1 mg/ml. La comparaison des caractéristiques électriques pour les différents transistors réalisés est présentée Figure 76.

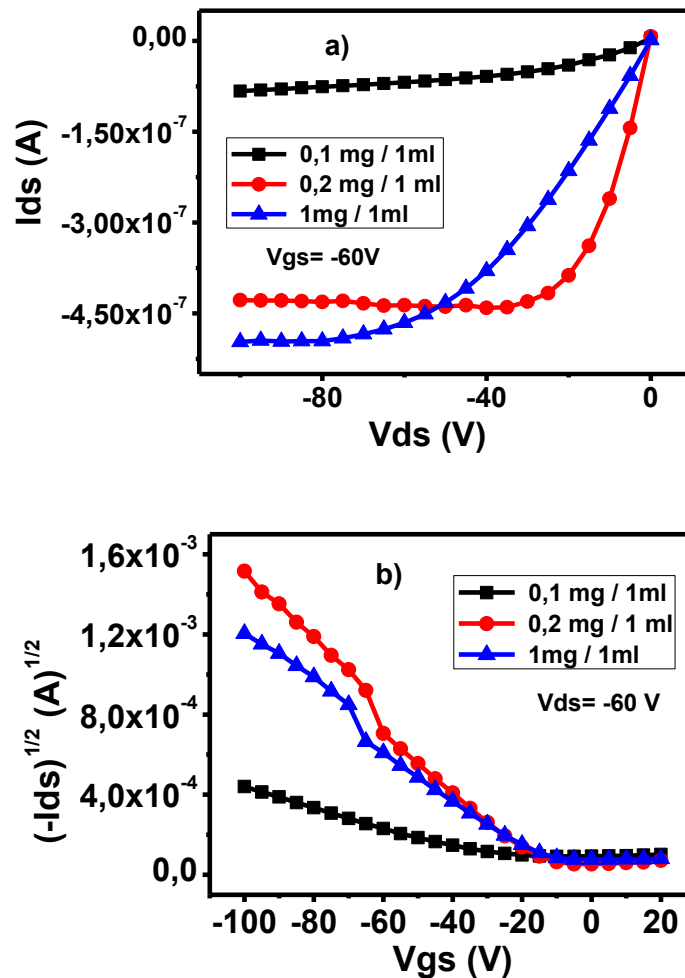


Figure 76 :a) Caractéristiques de sortie  $I_{ds}=V_{ds}$  pour une tension  $V_{gs} = -60v$  et (b) caractéristiques de transfert  $(I_{ds})^{1/2} = f(V_{gs})$  pour une tension  $V_{ds} = -60v$  pour des transistors réalisés avec différentes concentrations de P3HT seul dans le chlorobenzène.

Nous pouvons remarquer sur les caractéristiques de sortie, la présence de trois régimes de fonctionnement du transistor. Dans un premier temps, on rencontre le régime dit « linéaire », qui apparaît aux faibles tensions  $V_{ds}$ . Le courant  $I_{ds}$  augmente linéairement avec la tension  $V_{ds}$  ce qui traduit la formation du canal du transistor, ainsi les charges sont injectées en continu et drainées. Le transistor se comporte comme une résistance commandée par la tension de grille. Dans un second temps, le régime s'écarte du régime linéaire, l'intensité n'évoluant plus linéairement avec la tension, conduisant à une réduction de la pente de la courbe, qui forme alors un « coude » caractéristique, c'est le régime de « pincement ». L'injection des charges est intense mais leur drainage devient plus difficile, le canal commence à saturer. Aux plus fortes valeurs de

$V_{ds}$ , s'installe le régime de saturation où le courant  $I_{ds}$  est indépendant de la tension et sature vers une valeur maximale asymptotique. L'augmentation du courant de drain avec l'application d'une polarisation négative de la grille, indique que le P3HT est un semi-conducteurs de type p. On note aussi que le courant drain-source est d'autant plus élevé lorsque la concentration de P3HT est de 0.2 mg/ 1ml (épaisseur de l'ordre de 50nm). (Par exemple, à  $V_{gs} = -100$  V, la valeur de  $(-I_{ds})^{1/2}$  est de l'ordre de  $1,5 \text{ (mA)}^{1/2}$  pour une concentration de 0.2 mg/ml, soit quasiment 10 fois plus grande que celle enregistrée pour la concentration de 0.1 mg/ml). Cette épaisseur optimale de fonctionnement est compatible avec les résultats de la littérature. A partir des caractéristiques de transferts de la Figure 76, il est possible de déterminer la mobilité des porteurs de charge (les trous) dans le régime de saturation, notée  $\mu_{sat}$ , et la valeur de la tension de seuil, notée  $V_{Th}$ . Cette dernière est obtenue par lecture directe sur la courbe de transfert par l'extrapolation de la tangente dans la zone linéaire jusqu'à l'intersection avec l'axe des abscisses, et  $\mu_{sat}$  est définie par :

$$\mu_{Sat} = \left( \frac{\delta(I_{ds,Sat})^{1/2}}{\delta V_{gs}} \right)^2 * \frac{2L}{WC_i} \quad \text{Equation IV- 1}$$

$C_i = 15 \text{ nF/cm}^2$  est la capacité par unité de surface de l'isolant de grille (225 nm de  $\text{SiO}_2$ ),  $L = 10 \text{ }\mu\text{m}$  est la longueur du canal, et  $W = 5250 \text{ }\mu\text{m}$  la largeur du canal. A partir de la valeur des pentes  $\frac{\delta(I_{ds,Sat})^{1/2}}{\delta V_{gs}}$  estimées pour les hautes tensions, nous extrayons des mobilités  $\mu_{sat}$  de  $10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $3 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  pour les concentrations de 0.1, 0.2, et 1 mg/ml respectivement. Ces mobilités restent comparables à des dispositifs obtenus dans la littérature et réalisés et caractérisés dans les conditions ambiantes, sans étape de recuit thermique [15]. Les tensions de seuil associées sont de l'ordre de -25V, -11V et -9V respectivement. Nous pouvons de plus évaluer le gain en courant maximum, qui correspond au rapport  $I_{on}/I_{off}$  ( $I_{on}$  à  $V_{gs} = -80\text{V}$  et  $I_{off}$  à  $V_{gs} = 0\text{V}$ ). Ce rapport est de seulement 30 pour la plus faible concentration utilisée, et devient de l'ordre de 1000 pour les concentrations plus élevées (0.2 et 1 mg/ml). L'ensemble de ces paramètres sont reportés dans le Tableau 15 ci-dessous.

Concentration en P3HT dans le chlorobenzène	0.1 mg/ml	0.2 mg/ml	1 mg/ml
------------------------------------------------	-----------	-----------	---------



<b>Mobilité <math>\mu_{\text{sat}}</math> (<math>\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}</math>)</b>	$10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$10^{-4}$
<b>Tension seuil <math>V_{\text{th}}</math> (V)</b>	-25	-11	-9
<b>Gain en courant (<math>I_{\text{on}}/I_{\text{off}}</math>)</b> ( $I_{\text{on}}$ à $V_{\text{gs}} = -80\text{V}$ et $I_{\text{off}}$ à $V_{\text{gs}} = 0\text{V}$ )	30	$1 \cdot 10^3$	$3 \cdot 10^2$
<b>Epaisseur de P3HT (nm)</b>	15	50	205

**Tableau 15: Paramètres électriques des transistors à effet de champ réalisés à partir de trois concentrations en P3HT dans le chlorobenzène.**

On constate que les propriétés de transport sont améliorées pour les concentrations en P3HT de l'ordre de 0.2 et 1 mg/ml. Ces concentrations semblent adaptées pour aboutir à une meilleure morphologie du polymère entre les électrodes. Bien qu'une étude morphologique plus aboutie n'ait pas été menée sur les transistors à base de P3HT seul, l'ensemble de ces résultats montre qu'une concentration en P3HT de l'ordre de 0.2 mg/ml constitue un bon compromis pour obtenir des performances optimales. Par conséquent, et pour la suite de notre étude, nous utiliserons une concentration en P3HT de 0.2 mg/ml pour la réalisation des transistors à base de polymère seul ou de composite P3HT/NTC.

### **III. Elaboration et caractérisation de transistors à effet de champ organiques à couche active incluant des nanotubes de carbone**

Dans l'objectif d'améliorer les propriétés électriques des transistors à base du polymère P3HT seul, nous étudions dans cette partie l'influence de l'addition de nanotubes de carbones au sein de la matrice polymère ainsi que l'influence de leur structuration et de leur organisation. Pour ce faire, nous transposons l'étude effectuée dans les chapitres précédents (chapitre II) sur l'orientation des NTC par un champ électrique, en utilisant nos structures planaires d'électrodes.

Les solutions composites P3HT/NTC sont obtenues selon la méthode exposée au chapitre II. A partir de ces solutions, les transistors à effet de champ composites sont obtenus après dépôt à la micro-seringue en conditions ambiantes. Tous les transistors sont caractérisés sans recuit à

l'air libre et dans le noir. L'épaisseur des films composites est dans tous les cas de l'ordre de 50 nm. Ces transistors ont été réalisés avec un seul type de nanotubes de carbone NTC-ODA, fonctionnalisés par l'octadécylamine (ODA) afin d'être solubles dans les solvants organiques. Nous rappelons que cet échantillon de nanotube présente une longueur moyenne de l'ordre de 500 à 1000 nm pour des diamètres compris entre 5 et 8 nm.

### **III.1. Elaboration des solutions composites P3HT/NTC**

Compte-tenu des contraintes et des spécificités évoquées dans les chapitres précédents, les solutions composites P3HT/NTC ont été préparées à partir de deux solutions différentes (voir annexe expérimentale):

- ✓ Une solution de 0.1 mg de NTC dispersés dans 100 ml de chlorobenzène Cette solution est dispersée par ultrasons, selon le protocole décrit au chapitre II. La concentration en NTC par rapport au solvant est calculée pour permettre une concentration en NTC de l'ordre de 0.1 à 1% en masse par rapport au P3HT dans le composite final (une fois le solvant évaporé), comme le montreront les sections suivantes de ce chapitre.
- ✓ Une solution de P3HT dans le chlorobenzène concentrée à 0.2 mg/ml. La solution est préparée puis placée sous agitation magnétique à 50°C pendant 30 minutes.

On prélève 2.5 ml de la solution de NTC que l'on ajoute à la solution de P3HT. Le mélange est placé sous agitation magnétique à 50°C jusqu'au dépôt du composite sur nos structures planaires inter-digités (structures planaires inter-digités identiques à celles utilisées pour la fabrication des transistors à base de P3HT seul).

La concentration finale en nanotubes dans le composite est de 0,1% en masse. Plusieurs solutions composites ont été préparées pour différentes concentrations massiques en nanotubes de carbone dans le P3HT (de 0.1 à 10% massique), ceci afin d'évaluer l'influence de la concentration en NTC sur les propriétés électriques des transistors élaborés.

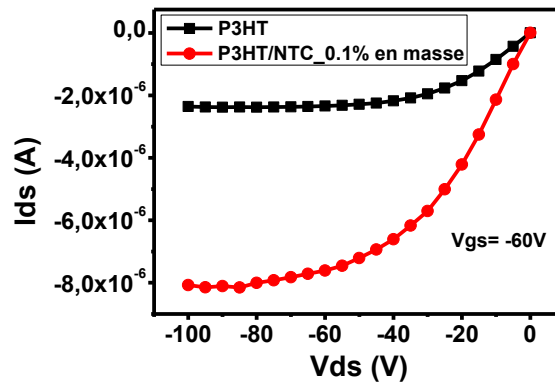
On note que les solutions composites obtenues sont stables. Cette stabilité est favorisée d'une part par les faibles concentrations utilisées, mais aussi en raison de la solubilité des NTC fonctionnalisés utilisés. On peut imaginer aussi que le polymère joue un rôle de stabilisant (surfactant), entraînant un encombrement stérique important autour des nanotubes fonctionnalisés, cet effet étant induit par les interactions entre les groupements fonctionnels

présents à la surface des nanotubes et les chaînes latérales hexyl du P3HT. De plus, le P3HT lui-même peut avoir une interaction directe de type «  $\pi$ -stacking » avec les NTC. Celle-ci est toutefois limitée à cause de la concentration massique limite admissible dans le P3HT qui est d'environ 0.4% à 0.7% avant l'apparition d'agrégats. [16]

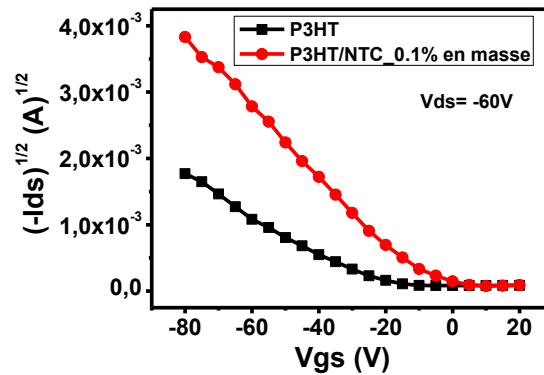
### **III.2. Transistor à effet de champ à couche active P3HT/NTC. Effet de l'addition de nanotubes de carbone**

Une première série de transistors à effet de champ a été réalisée avec le polymère P3HT seul. Une deuxième série de transistors a été réalisée à base d'un composite P3HT/NTC, pour une concentration massique de 0,1% en NTC. Les deux séries ont été réalisées dans des conditions identiques, sur les mêmes structures planaires inter-digitées (issues d'une même série de fabrication), dans des conditions ambiantes et dans le noir.

Les caractéristiques typiques de sortie et de transfert des deux types de transistors sont données respectivement sur la Figure 77 et la Figure 78.



**Figure 77 : Caractéristiques de sortie  $I_{ds} = f(V_{ds})$  pour  $V_{gs} = -60V$  de transistors à base de P3HT seul (en noir) et d'un composite P3HT/NTC (en rouge) avec une concentration de 0.1% en masse en NTC.**



**Figure 78:** Caractéristique de transfert  $(-I_{ds})^{1/2} = f(V_{gs})$  à  $V_{ds} = -60V$  de transistors à base de (a) P3HT seul et à base (b) d'un composite P3HT/NTC avec une concentration de 0.1% en masse en NTC dans le P3HT.

On peut noter que le courant de drain  $I_{ds}$  augmente avec une polarisation négative de la grille, ce qui indique que les films de P3HT seuls et les composites P3HT/NTC se comportent comme des semi-conducteurs de type p. On observe une forte augmentation du courant de drain ( $I_{ds}$ ) pour le composite P3HT/NTC comparé au polymère seul. Le courant maximal avec l'addition de nanotubes est de l'ordre de  $-8 \mu A$  à  $V_{gs} = -60V$  et  $V_{ds} = -80V$  (voir Figure 77), soit une augmentation de plus de 350% par rapport à la valeur obtenue sans inclusion de NTC ( $-2.3 \mu A$ ). Cette augmentation franche est directement corrélée à la présence des NTC dans le composite, qui permettent, même pour une faible concentration, d'améliorer les propriétés de transport tout en augmentant la mobilité de charge acheminé entre le drain. En effet, la densité de courant dans le canal s'exprime par :  $J = qn\mu E = qn\mu \frac{V_{ds}}{L}$  ( $q$  : la charge élémentaire,  $n$  : la densité de charge,  $\mu$  : la mobilité de charge,  $E$  : le champ électrique) ainsi pour une même tension de polarisation  $V_{gs}$ , on obtient le même régime d'accumulation pour P3HT seul et P3HT/NTC en supposant pour une faible concentration en NTC (0.1%) que la densité de charge  $n$  est constante et égale à celle du P3HT seul. La tension de drain  $V_{ds}$  est la même donc le champ électrique  $E$  est le même. D'après l'expression du courant dans le canal, le paramètre qui se trouve modifié est donc la mobilité de charge  $\mu_{sat}$ . Cette dernière augmente avec l'addition en NTC dans le canal du transistor, même à faible concentration. Cet ajout permet en effet de diminuer artificiellement la longueur effective du canal. Les porteurs sont drainés par les NCT entre le drain et la source, permettant ainsi d'augmenter très sensiblement la mobilité effective [17]. Le Tableau 16 ci-dessous résume les principaux paramètres électriques des transistors en fonction de l'addition de 0.1% en masse de NTC dans le P3HT.

	<b>P3HT</b>	<b>P3HT/NTC (0.1%)</b>
$\mu_{\text{Sat}}(\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	$5 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-3}$
$V_{\text{Th}}(\text{V})$	-12	-5
$I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$ ( $I_{\text{on}}$ à $V_{\text{gs}} = -80\text{V}$ et $I_{\text{off}}$ à $V_{\text{gs}} = 0\text{V}$ )	$4 \cdot 10^2$	$6 \cdot 10^2$

**Tableau 16 : Paramètres électriques des transistors à base de P3HT seul et d'un composite P3HT/NTC concentré à 0.1% en masse en NTC.**

Les mobilités extraites à partir des courbes de transfert de la Figure 78 sont de l'ordre de  $5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  et  $2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  respectivement pour le P3HT seul et pour le composite P3HT/NTC. On obtient ainsi clairement une amélioration d'environ un ordre de grandeur de la mobilité des porteurs de charge grâce à l'incorporation des nanotubes. De plus, la tension de seuil nécessaire pour atteindre le régime d'accumulation diminue d'environ 7V avec l'addition des nanotubes de carbone dans la couche active, passant d'une valeur de -12V pour le P3HT seul à -5V pour le composite, ce qui laisse penser que l'incorporation en NTC s'accompagne quand même d'une augmentation de la densité de porteurs dans le canal. Les rapports  $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$  ( $I_{\text{on}}$  à  $V_{\text{gs}} = -80\text{V}$  et  $I_{\text{off}}$  à  $V_{\text{gs}} = 0\text{V}$ ) extraits de la Figure 79 (ci-dessous) sont de l'ordre de  $4 \cdot 10^2$  et  $6 \cdot 10^2$  respectivement pour le P3HT seul et pour le mélange P3HT/NTC. Par conséquent, il n'y a pratiquement pas d'impact de l'addition de 0.1% en masse de NTC sur le gain en courant. Cette observation peut être probablement expliquée par la faible concentration de nanotube dans le mélange.

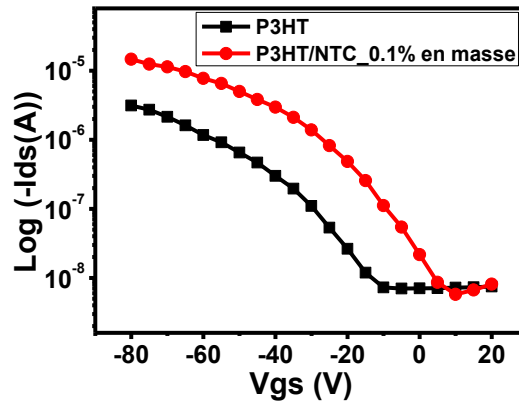


Figure 79: Caractéristiques électriques  $(-I_{ds}) = f(V_{gs})$  en échelle semi-logarithmique de transistors à base de P3HT seul et de composite P3HT/NTC (0.1%) à  $V_{ds} = -60V$ .

Suite à l'obtention de ces résultats très encourageants obtenus avec une relativement faible concentration en nanotubes, nous étudions dans la suite de ce chapitre de plus fortes concentrations, avant de chercher à visualiser l'influence d'un alignement des NTC dans le composite sur les propriétés électriques des couches actives réalisées.

### III.3. Transistors à effet de champ à couche active P3HT/NTC.

#### Effet de la concentration en NTC

Plusieurs séries de transistors à effet de champ ont été réalisées en fonction du pourcentage de nanotubes de carbone utilisé dans la matrice de P3HT. Les concentrations massiques finales en NTC sont de l'ordre de 0.1, 1, 5 et 10% dans le polymère. Tous les transistors ont été élaborés sur des dispositifs planaires inter-digités (longueur du canal  $L = 10\mu m$  et largeur du canal  $W = 5250\mu m$ ) sur le même substrat en conditions ambiantes. Les caractérisations ont été effectuées dans le noir en conditions ambiantes. L'ensemble des expériences qui suivent a été réalisé avec la concentration optimale de P3HT dans le solvant (chlorobenzène) de 0.2 mg/ml. Pour toutes les concentrations en NTC, l'épaisseur de la couche active déposée à la micro-seringue est identique et proche de 50 nm.

Sur la Figure 80, les caractéristiques de transfert des transistors à base de composites P3HT:NTC réalisés pour différentes concentrations en NTC sont présentées, pour une tension  $V_{ds}$  de -60V.

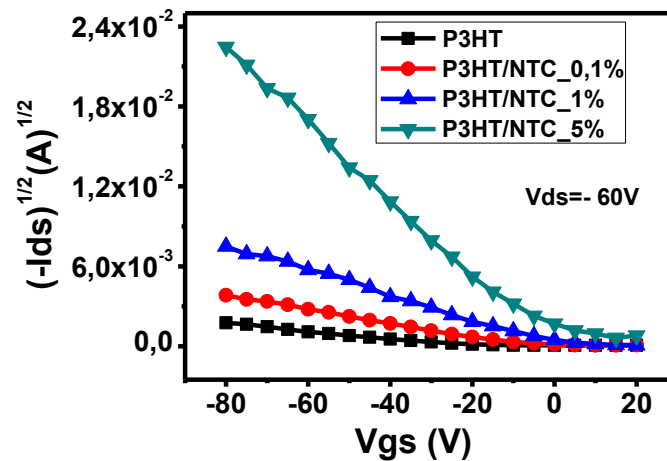
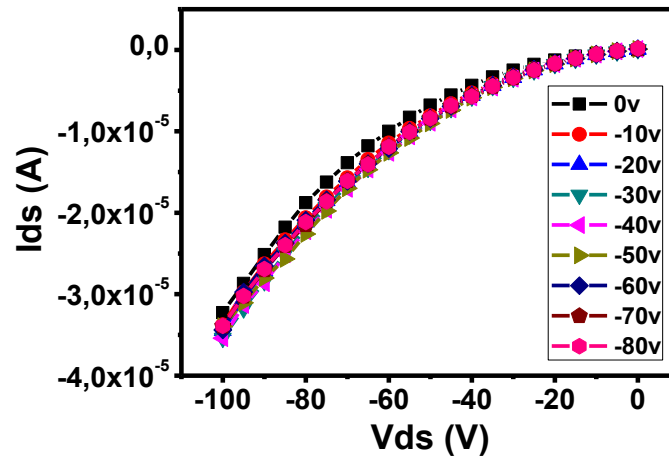


Figure 80 : Caractéristiques de transfert  $(-I_{ds})^{1/2} = f(V_{gs})$  à  $V_{ds} = -60V$  de transistors à base de P3HT en fonction de la concentration en NTC incorporés.

On note une nette augmentation du courant de drain ( $I_{ds}$ ) au fur et à mesure que le pourcentage de nanotubes de carbone dans la matrice augmente. Ainsi, le transistor correspondant à une concentration en NTC de 0.1% présente un courant de drain de l'ordre de  $-8\mu A$ , ce courant passant à environ  $-350\mu A$  pour la concentration de 5% (augmentation de presque 50 fois). Cette amélioration confirme la tendance observée dans le paragraphe précédent, et montre l'influence importante des NTC sur les propriétés de transport des composites. Toutefois, pour les dispositifs P3HT/NTC à forte concentration en nanotubes ( $> 10\%$ ), le fonctionnement du transistor n'est plus conservé, comme le montre la Figure 81. On peut remarquer en particulier que le courant de drain est indépendant de la tension de polarisation de la grille, ce qui indique que la tension de grille n'affecte pas le transport de charge. Dans ce cas, le composite P3HT/NTC à 10% présente un comportement métallique, engendré par la densité importante de NTC incorporés. Ce comportement est compatible avec une percolation des nanotubes métalliques présents dans le composite. [18]



**Figure 81 : Représentation de  $I_{ds} = f(V_{ds})$  pour différentes tensions de grille ( $V_{gs}$ ) d'un transistor à base d'un composite P3HT:NTC pour une concentration de 10% en masse de NTC dans le P3HT.**

Sur la Figure 82, nous représentons la mobilité en régime de saturation déduite des courbes précédentes en fonction de la concentration en NTC (jusqu'à 5% en masse). Lorsque la concentration en NTC dans la solution composite augmente, la mobilité des porteurs de charge augmente, passant d'une valeur de  $5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  pour le polymère seul à une valeur d'environ  $10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  pour la concentration en NTC de 5%. Deux ordres de grandeurs ont donc été gagnés par rapport au polymère seul, grâce à l'ajout de 5% de nanotubes non orientés. Nous pensons dans une première approximation que cette augmentation de la mobilité du P3HT avec l'incorporation de NTC n'est pas liée à la concentration des porteurs dans le canal conducteur, mais est due aux bonnes propriétés électriques des nanotubes qui jouent probablement le rôle de ponts conducteurs entre les zones cristallines du polymère [18, 19]. Cette hypothèse est avancée par exemple par Bo et al. [20] qui attribuent l'effet des NTC à une diminution du parcours effectif des charges dans le canal, et donc à une diminution du temps de transit. La mobilité mesurée serait donc plus une mobilité effective, conséquence de cette diminution du temps de transit.

En deuxième lieu, il est également possible que les NTC aient un effet sur l'arrangement du P3HT en cristallites (voir analyses par diffraction des rayons X effectuées au chapitre 2), et de ce fait une part de l'augmentation de la mobilité serait due aussi à l'amélioration du transport dans le P3HT.



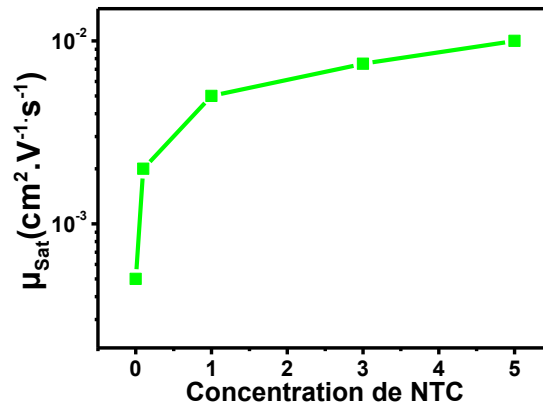


Figure 82: Variation de la mobilité de charges extraite du régime de saturation (pour  $V_{ds} = -60\text{V}$ ) en fonction de la concentration de nanotubes dans la solution composite P3HT/NTC.

Par ailleurs, nous représentons sur la Figure 83 le tracé du rapport  $I_{on}/I_{off}$  ( $I_{on}$  à  $V_{gs} = -80\text{V}$  et  $I_{off}$  à  $V_{gs} = 0\text{V}$ ) et de la tension de seuil en fonction de la concentration en NTC.

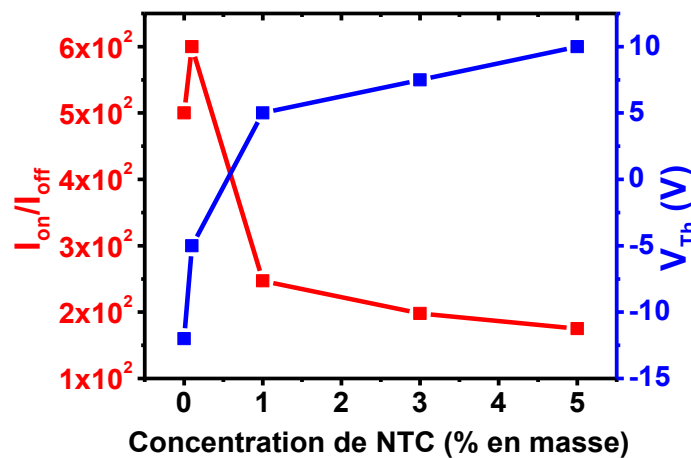


Figure 83: Représentation de la variation du rapport  $I_{on}/I_{off}$  et de la tension seuil  $V_{Th}$  en fonction de la concentration en nanotubes de carbone dans le composite P3HT/NTC (pour  $V_{gs} = -60\text{V}$ ).

On peut observer que le gain en courant diminue d'environ un facteur 3 avec l'augmentation de la densité de NTC incorporés. Ce comportement du transistor, qui montre une amélioration de la mobilité des charges en même temps qu'une dégradation du gain en courant en fonction de la concentration de nanotubes est évoqué dans la littérature [21, 22, 23]. En effet, on observe généralement que le rapport  $I_{on}/I_{off}$  commence à diminuer lorsque la mobilité commence

à augmenter. Ce compromis peut être lié au seuil de percolation des nanotubes métalliques dans le composite ainsi qu'à la structure unidimensionnelle des nanotubes. Ces derniers peuvent commencer à percoler à faibles concentrations, dès qu'il y a assez de nanotubes dans le mélange. Cette percolation se traduit par une amélioration considérable de la mobilité des porteurs due à la conductivité élevée des NTC dans le canal, toutefois celle-ci augmente aussi le courant  $I_{off}$ , [24] réduisant ainsi le rapport  $I_{on}/I_{off}$ .

On peut aussi noter une variation de la tension seuil ( $V_{Th}$ ) en fonction de la concentration en nanotubes. Cette dernière passe de valeurs négatives vers les valeurs positives pour les concentrations plus fortes en NTC. Il est probable que ce décalage soit lié à la concentration de porteurs de charge qui évolue en fonction de l'ajout des NTC dans le polymère, conduisant à un piégeage de charge et créant ainsi un champ électrique près de l'interface isolant de grille ( $SiO_2$ )/ couche active (P3HT/NTC) [25].

Dans ce paragraphe, nous avons ainsi pu montrer que l'ajout de nanotubes de carbone dans le composite permet d'améliorer significativement ses propriétés de transport de charge. Pour des concentrations importantes en NTC, une diminution du rapport  $I_{on}/I_{off}$  est observée. Néanmoins, notre étude indique que les nanotubes permettent un drainage efficace des charges entre les électrodes (drain et source), en jouant le rôle de ponts entre zones cristallines du polymère. Afin d'aller plus loin dans le contrôle de la structuration des nanotubes dans la couche active de ces transistors, nous étudions dans les paragraphes suivants l'influence d'une orientation des nanotubes dans le polymère, en utilisant l'approche développée dans les chapitres précédents.

#### **IV. Effet de l'orientation de nanotubes sur les transistors à couche active P3HT/NTC**

Afin de contrôler de façon fine la structuration des NTC dans la matrice polymère, et ainsi exploiter au mieux les spécificités des nanotubes, nous étudions maintenant l'effet de l'alignement des nanotubes dans le P3HT sur les performances des transistors à couche active P3HT/NTC. Ces transistors ont été réalisés sur des dispositifs planaires inter-digités en utilisant une structure « bottom contact » (voir Figure 84), identique à celle utilisée dans les parties précédentes. Les paramètres que nous avons étudiés sont la concentration en NTC dans le

polymère au sein des couches composites déposées et les propriétés (nature, fréquence) du champ électrique d'alignement appliqué sur les électrodes lors du dépôt de la goutte à la micro-seringue.

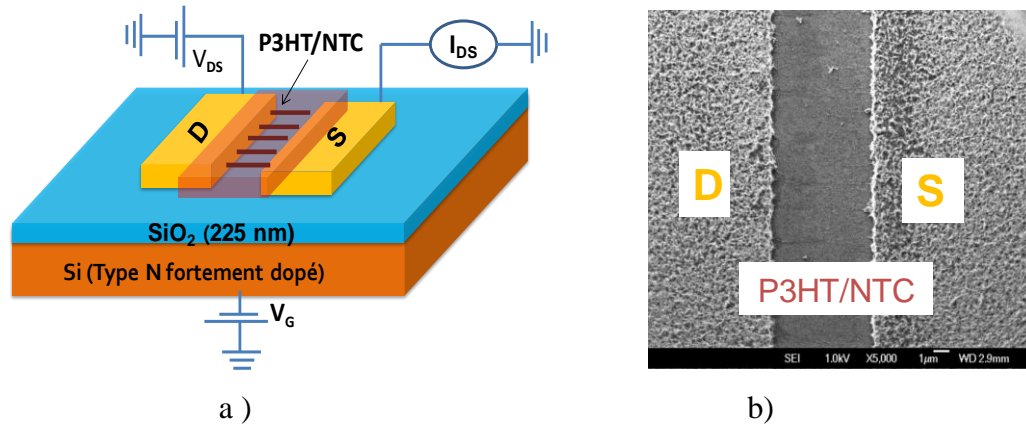
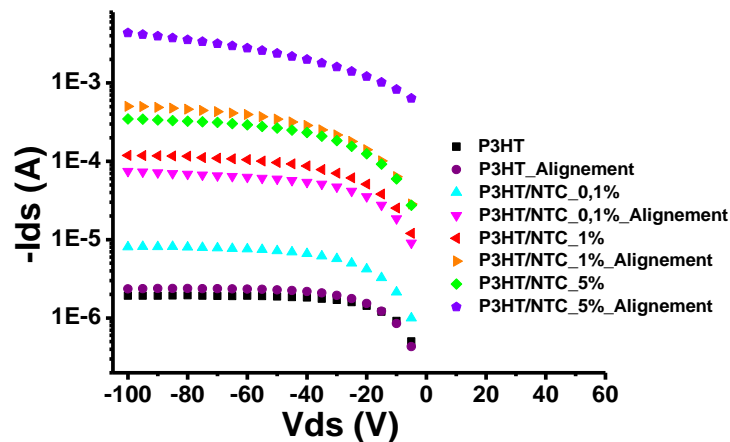


Figure 84: a) Structure typique d'un transistor à effet de champ à base d'un composite P3HT/NTC ayant subi la procédure d'orientation sous champ électrique. (Image montrant seulement deux électrodes) et b) composant réalisé correspondant (image MEB).

#### IV.1. Effet de l'orientation sous un champ électrique alternatif et de la concentration en NTC

Plusieurs séries de transistors à effet de champ ont été réalisées avec les composites P3HT/NTC (SWNT-ODA) pour différentes concentrations en NTC dans le polymère (0.1% et 1% en masse). Pour la procédure d'orientation, une tension électrique sinusoïdale de 10 V<sub>c-c</sub>, sans composante continue (offset), et de fréquence 10 MHz a été appliquée sur les électrodes des dispositifs avant et après le dépôt de la couche active, jusqu'à l'évaporation du solvant. Ces paramètres correspondent aux paramètres optimaux pour lesquels la meilleure orientation des NTC a été observée dans les composites à base de nanotubes seuls. Nous présageons que la présence du polymère en très faible concentration dans le solvant, bien qu'elle puisse modifier la qualité de l'orientation, ne modifie pas de façon drastique cet optimum. Nous verrons que les résultats obtenus semblent aller dans ce sens.

Les caractéristiques de sortie  $I_{ds} = f(V_{ds})$  des transistors correspondants aux dispositifs non orientés et orientés sont présentés dans Figure 85 pour différentes concentrations massique en NTC 0.1%, 1% et 5% pour une tension de grille fixe ( $V_{gs} = -60V$ ).



**Figure 85:** Caractéristiques de sortie  $-I_{ds} = f(V_{ds})$  en échelle semi-logarithmique pour  $V_{gs} = -60V$  pour des transistors à base de composites P3HT/NTC pour différentes concentrations de NTC en masse (de 0.1 à 5%), avec et sans alignement sous champ électrique.

Plusieurs observations peuvent être faites. D'une part, on constate une nette augmentation du courant de drain ( $I_{ds}$ ) lorsque la procédure d'orientation des nanotubes est utilisée. Le courant augmente d'environ un facteur 15 (de  $8.07\mu A$  à  $120\mu A$ ) pour la concentration en NTC de 0.1%, et d'un facteur 7 (de  $74.7\mu A$  à  $504\mu A$ ) pour la concentration de 1% en NTC. Cette augmentation du courant indique que l'incorporation des NTC et leur alignement dans le polymère peut efficacement améliorer la conductivité électrique du composite. L'alignement du polymère (P3HT) seul ne permet pas une grande amélioration du courant de drain, ce qui indique que l'amélioration obtenue suite à l'alignement des NTC en présence du P3HT est un effet propre aux NTC. D'autre part, pour la concentration de 5% en masse en NTC, le dispositif non aligné présente une bonne caractéristique de sortie, alors que cette dernière s'écarte clairement d'un comportement typique de transistor à effet de champ lorsque la procédure d'orientation est utilisée. On observe en effet dans ce dernier cas une augmentation linéaire du courant de drain avec la tension. Ce résultat est très probablement associé à la percolation de nanotubes métalliques entre la source et le drain, suite à l'application du champ électrique et à l'orientation des tubes. Dans la partie précédente, nous avons montré que ce comportement est observé pour de plus fortes concentrations en NTC (10%) lorsqu'aucune procédure d'alignement n'est utilisée. Ces observations sont cohérentes avec un abaissement du seuil de percolation des NTC métalliques avec la procédure d'alignement. Sans champ électrique, les NTC sont déposés

aléatoirement entre les électrodes d'or du dispositif. Sous alignement, les nanotubes s'orientent de façon privilégiée dans la direction du champ électrique appliqué (perpendiculairement aux électrodes), et peuvent donc former plus rapidement des ponts conducteurs entre les électrodes. Cette observation met en évidence l'efficacité de la procédure d'alignement, même en présence du polymère.

Pour déterminer la relation entre l'alignement des NTC dans le P3HT et la caractéristique électrique du composite, nous estimons la mobilité des porteurs dans le régime de saturation ( $V_{ds} = -60V$ ) à partir des caractéristiques de transferts. La Figure 86 et le Tableau 17 résume les mobilités obtenues pour les différentes concentrations en NTC dans le composite, et en fonction de l'utilisation de la procédure d'alignement ou non.

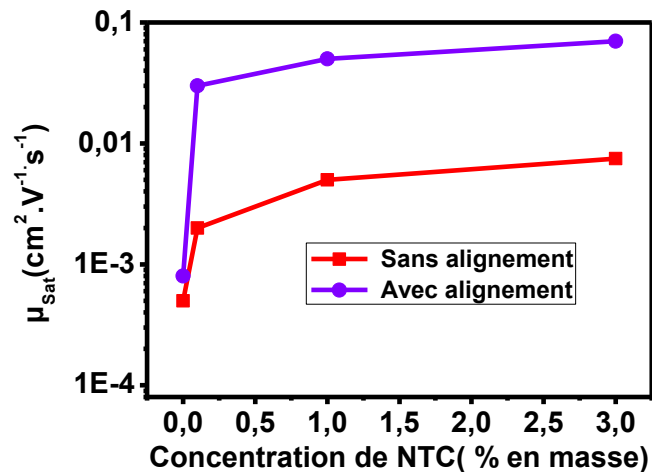


Figure 86: Variation en échelle semi-logarithmique de la mobilité estimée dans le régime de saturation (pour  $V_{ds} = -60V$ ) en fonction de la concentration en nanotubes de carbone dans le composite P3HT:NTC, avec et sans alignement de nanotubes.

<b>Mobilité</b> $\mu_{\text{sat}}$ ( $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )	<b>P3HT</b>	<b>P3HT/NTC_0.1%</b>	<b>P3HT/NTC_1%</b>	<b>P3HT/NTC_3%</b>
<b>Sans alignement</b>	$5 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$7,5 \cdot 10^{-3}$
<b>Avec alignement</b>	$8 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$	$7 \cdot 10^{-2}$

**Tableau 17 : Variation de la mobilité estimée dans le régime de saturation (pour  $V_{\text{ds}} = -60\text{V}$ ) en fonction de la concentration de NTC dans le composite P3HT/NTC, avec et sans alignement de NTC.**

Conformément aux observations précédentes, on remarque une nette amélioration de la mobilité des porteurs de charge dans le canal avec l'alignement des nanotubes. Ainsi, la mobilité passe de  $7,5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  pour un dispositif non aligné concentré à 3% en NTC en masse, à  $7 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  pour le même dispositif aligné. De plus, l'incorporation et l'alignement de NTC permet d'atteindre un gain en mobilité d'environ 2 ordres de grandeur par rapport au P3HT seul déposé sans alignement. Cette remarquable amélioration de la mobilité des porteurs de charge, montre que l'alignement des NTC dans le P3HT permet de mieux drainer les charges dans la couche active des transistors (OFET).

On note que l'effet d'alignement est aussi visible sur le dispositif à base de P3HT seul. La mobilité associée passe de  $5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  à  $8 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  respectivement sans et avec alignement de P3HT, soit une augmentation d'un facteur de l'ordre de 1.6, suggérant que la procédure d'orientation permet aussi d'induire une orientation relative des domaines cristallins présents dans le polymère. Dans la littérature plusieurs études ont montré une organisation fibrillaire des chaînes de P3HT sous forme de réseau suite à un traitement thermique [26] ou suite à l'application d'un champ électrique polarisant les fibrilles de P3HT [27, 28, 29]. L'ordre à l'échelle moléculaire obtenu suite à l'orientation conduit à une forte densité de courant au sein du dispositif, permettant ainsi une amélioration des propriétés de transport de charges. L'augmentation de la mobilité est toutefois sans commune mesure avec celle induite par la présence et l'alignement des NTC dans le composite.

Suite à ces différentes observations, il est possible de dresser une première image simplifiée du système composite et de l'effet d'alignement sur ses propriétés électriques. Le P3HT déposé présente une structuration partielle, avec la présence de domaines cristallins répartis aléatoirement dans le film (même sans recuit). La présence de ces zones cristallines a été mise en évidence par diffraction des rayons X (Chapitre 2). Les zones désordonnées ou amorphes sont des régions où la mobilité est réduite, en raison d'un moins bon empilement des chaînes ( $\pi$ -stacking) (désordre dans les zones non cristallines) et en raison d'une densité de pièges plus importante, notamment à cause d'une diffusion importante de l'oxygène. Les charges drainées dans un tel système doivent surmonter les barrières de potentiels plus importantes associées aux zones amorphes, conduisant à un transport peu efficace. Dans les composites P3HT/NTC, les nanotubes de carbone incorporés peuvent alors agir comme des ponts conducteurs ou semi-conducteurs entre les zones cristallisées du polymère. <sup>[21]</sup> L'alignement des nanotubes permet d'améliorer fortement les propriétés de transport de charges du composite en abaissant les barrières énergétiques effectives dues aux zones amorphes du polymère, et en améliorant le transport dans ces zones. La Figure 87 illustre ces mécanismes de façon simplifiée.

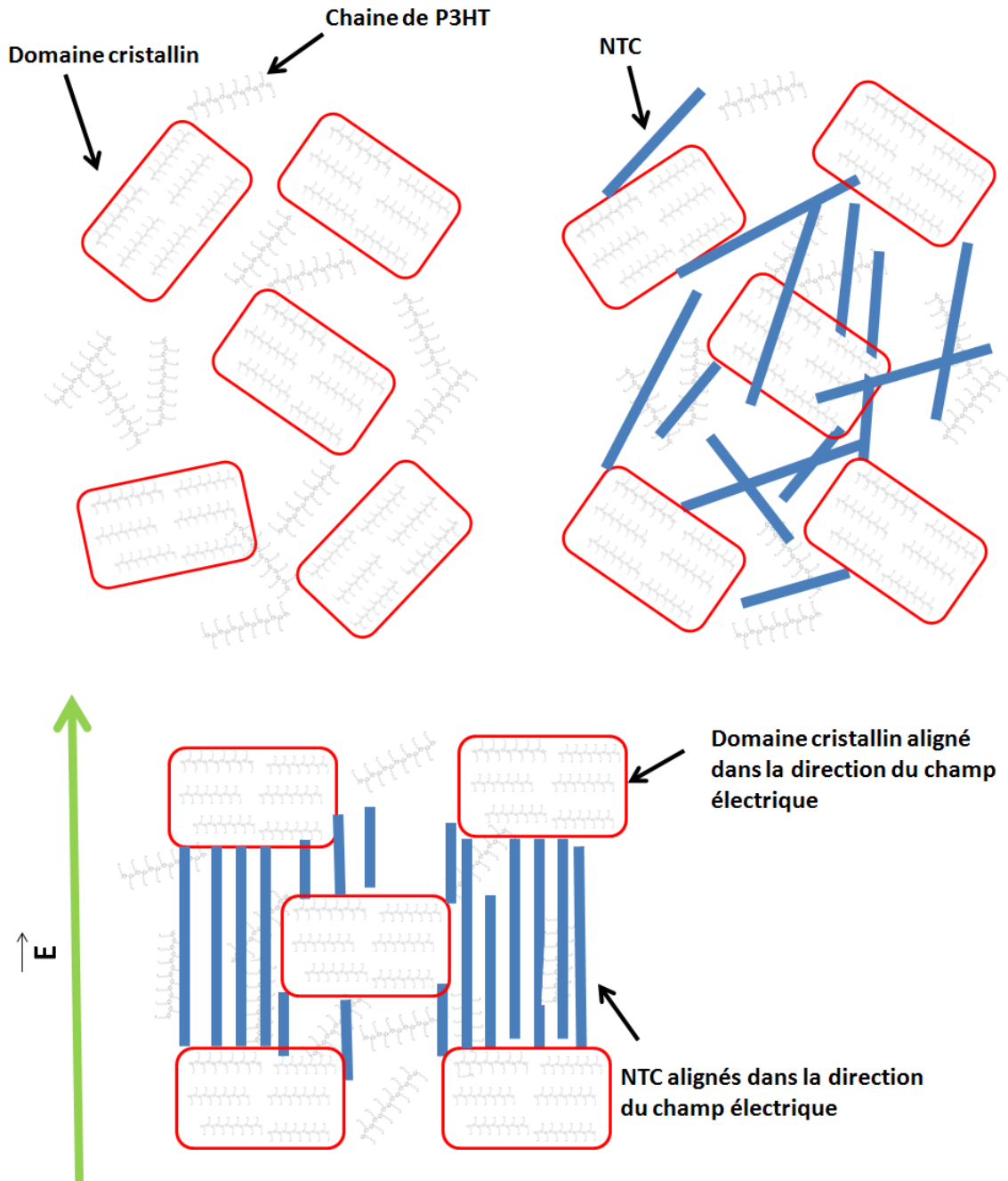


Figure 87 : Présentation schématique montrant les nanotubes de carbone agissant comme des ponts entre les domaines cristallins de P3HT suite à l'application d'un champ électrique  $\vec{E}$ . a ) P3HT seul, b) P3HT/NTC sans alignement et c) P3HT/NTC avec alignement.

Pour conclure de façon complète sur l'influence de l'alignement sur les propriétés électriques des transistors, nous présentons dans la Figure 88 ci-dessous la variation de la tension



de seuil ( $V_{Th}$ ) et du rapport  $I_{on}/I_{off}$  ( $I_{on}$  à  $V_{gs} = -80V$  et  $I_{off}$  à  $V_{gs} = 0V$ ) en fonction de la concentration en NTC dans le polymère, avec et sans procédure d'alignement.

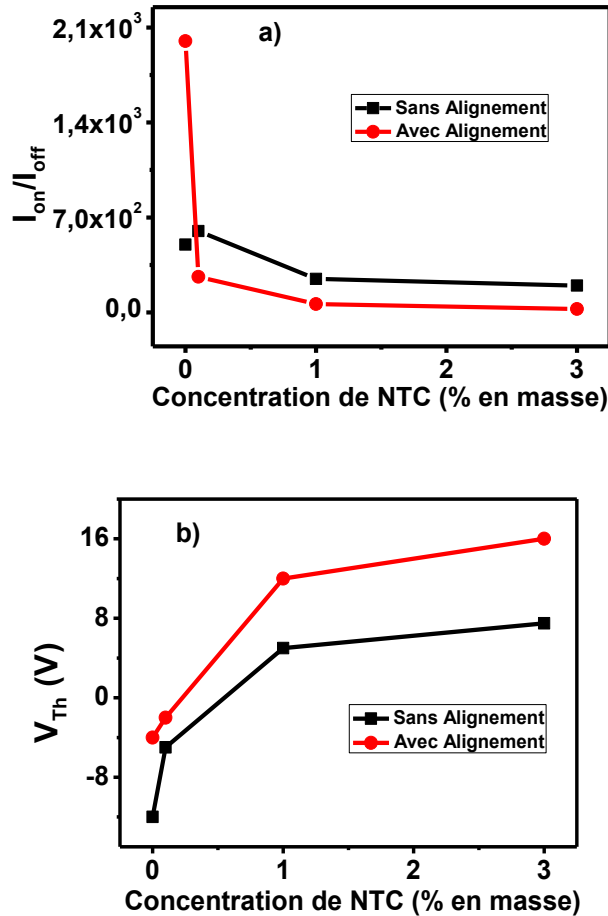


Figure 88: a) Evolution du rapport  $I_{on}/I_{off}$  ( $I_{on}$  à  $V_{gs} = -80V$  et  $I_{off}$  à  $V_{gs} = 0V$ ) et b) évolution de la tension seuil  $V_{Th}$  de transistors à base de composites P3HT/NTC pour différentes concentration en NTC, sans et avec alignement sous champ électrique (pour  $V_{gs} = -60V$ ).

On peut noter d'une part un décalage de la tension seuil vers les tensions positives avec l'alignement. Comme nous l'avons exposé dans le paragraphe précédent sur l'effet de la concentration de nanotubes, suivant l'équation A-4 (annexe expérimental) nous pouvons penser que ce décalage est lié à l'augmentation de la concentration de porteurs de charge dans le canal avec l'ajout des NTC (semi-conducteurs). D'autre part, le gain en courant chute fortement avec la concentration en nanotubes alignés. Cette diminution est cohérente avec l'application du champ électrique qui permet à la fois d'orienter les NTC dans le canal, mais aussi qui permet

d'augmenter la densité de NTC déposés (voir le chapitre 2, où cet effet a été nettement observé pour les dispositifs à base de NTC seuls).

## IV.2. Influence de la tension d'orientation utilisée

Dans cette partie, nous étudions les propriétés des transistors à base de composites P3HT/NTC en faisant varier la nature de la tension électrique appliquée aux électrodes pendant la procédure d'alignement. Nous avons vu dans le chapitre 2 que la nature du signal d'orientation conditionne la qualité de l'alignement des NTC entre les électrodes. Dans le cas des composites, un tel contrôle doit permettre une large gamme d'applications, et nous cherchons donc à illustrer cet aspect dans ce paragraphe. Dans ce cas, nous utilisons deux type de signaux : un signal continu (DC) (5V); Un signal alternatif (AC) sinusoïdal ou triangulaire de fréquence 10 MHz et d'amplitude  $10 V_{c-c}$ .

Les caractéristiques de sortie  $I_{ds} = f(V_{ds})$  pour une tension de polarisation de grille fixe  $V_{gs} = -60 V$  et de transfert  $(I_{ds})^{1/2} = V_{gs}$  pour  $V_{ds} = -60V$  des transistors incluant 1% massique de NTC sont présentées Figure 89 et

Figure 90 respectivement, en fonction des paramètres d'orientation utilisés.

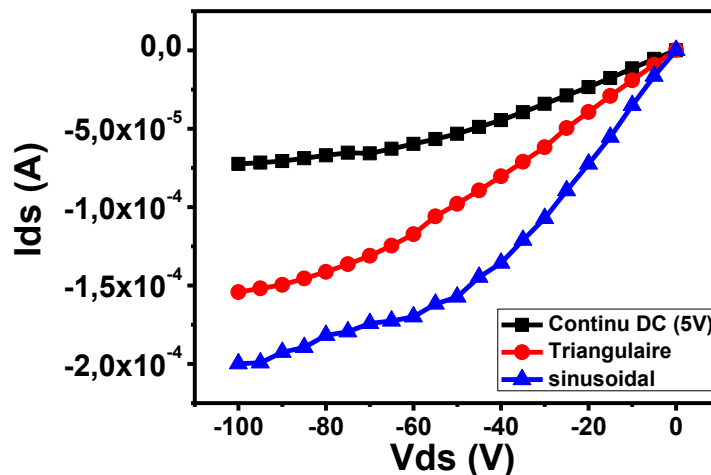


Figure 89 : Caractéristiques de sortie  $I_{ds} = f(V_{ds})$  pour  $V_{gs} = -60V$  de transistors à base de composites P3HT/NTC (1% en masse) en fonction du signal d'orientation utilisé.

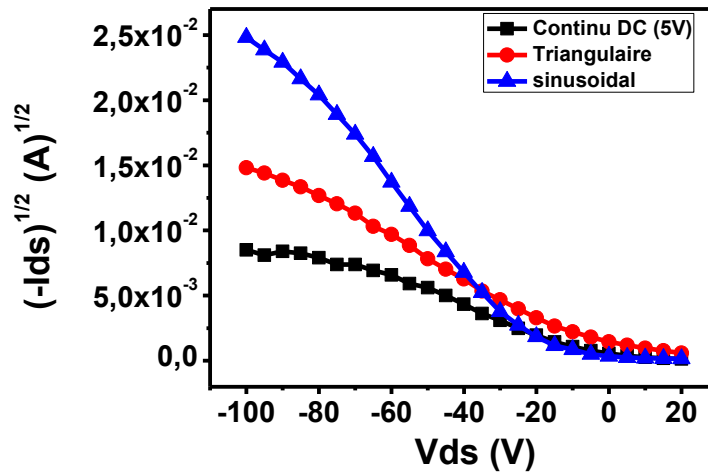
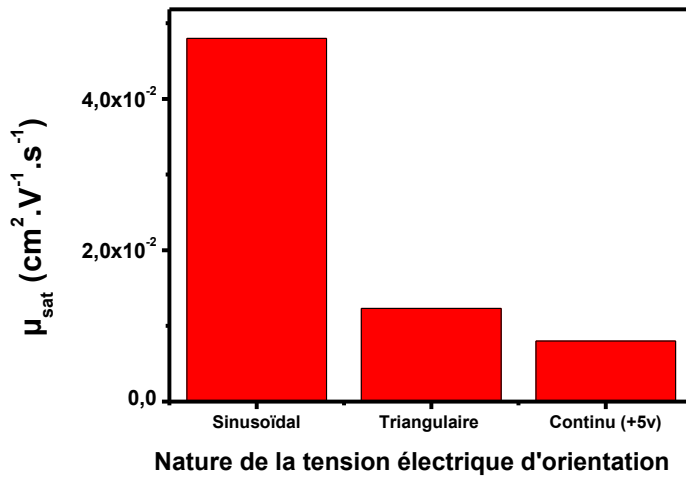


Figure 90: Caractéristiques de transfert  $(-I_{ds})^{1/2} = f(V_{gs})$  à  $V_{ds} = -60\text{V}$  de transistors à base de composites P3HT/NTC (1% en masse) en fonction du signal d'orientation utilisé.

On peut observer une variation significative du courant de drain ( $I_{ds}$ ) en fonction du type de signal d'orientation appliqué. Le meilleur courant de drain est obtenu en appliquant un signal sinusoïdal. L'utilisation d'une polarisation continue ne permet pas d'amélioration franche du comportement électrique du transistor. La Figure 91 montre l'évolution de la mobilité estimée dans le régime de saturation ( $V_{ds} = -60\text{V}$ ) pour les différents types de champ électrique d'orientation utilisés.



**Figure 91: Mobilité estimée dans le régime de saturation ( $V_{ds} = -60V$ ) des transistors à base de composites P3HT/NTC (1% massique) en fonction de type de signal d'orientation appliqué.**

La mobilité extraite est fortement améliorée (de l'ordre de  $5 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) lorsqu'un signal alternatif sinusoïdal est utilisé. Le signal triangulaire et la polarisation continue sont associés à une mobilité plus réduite de l'ordre de  $10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . Cette amélioration est associée à l'amélioration du degré d'alignement des NTC dans le canal avec le signal sinusoïdal, comme nous l'avons observé dans le chapitre II. Dans le cas d'un signal alternatif, le moment dipolaire induit sur un NTC génère une agitation locale favorisant l'espace libre autour de lui, et permettant son orientation dans les lignes de champ appliqué.

### **IV.3. Influence du solvant**

Compte-tenu des conclusions apportées au chapitre 2 sur l'influence du solvant sur l'alignement des NTC, une série de transistors supplémentaire a été réalisée en utilisant le chloroforme comme solvant. Pour mémoire, il apparaît que les solvants les moins volatiles favorisent l'alignement des nanotubes sous champ lors du dépôt de la goutte composite sur les structures planaires. Dans notre cas, nous comparons donc le chlorobenzène au chloroforme, puisque tous deux sont compatibles avec une bonne dissolution du polymère P3HT. Nous réalisons donc des transistors à base de composites P3HT/NTC (1% massique) avec le chloroforme et le chlorobenzène, avec et sans alignement, en utilisant les conditions optimales observées dans le paragraphe précédent.

La Figure 92 présente les caractéristiques de sortie des transistors correspondants (les mesures sont effectuées en conditions ambiantes).

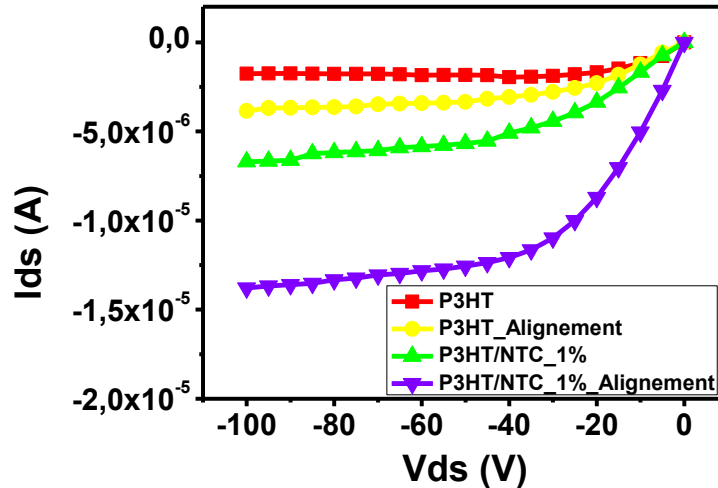


Figure 92: Caractéristiques de sortie  $I_{ds} = f(V_{ds})$  pour  $V_{gs} = -60V$  de transistors à base de P3HT seul et de composites P3HT/NTC (1% massique) élaborés avec le chloroforme, avec et sans alignement sous champ électrique.

Les caractéristiques confirment dans un premier temps les tendances déjà observées pour les dispositifs réalisés à base de chlorobenzène. L'addition de NTC permet d'améliorer le courant de drain ( $I_{ds}$ ). Ce dernier est encore amélioré avec l'alignement des nanotubes sous champ. D'autre part, l'influence de la concentration en NTC sur les propriétés électriques des transistors (non représenté) est similaire à celle observée dans le cas du chlorobenzène : pour une concentration en NTC de 10% et sans alignement, les transistors présentent un fonctionnement dégradé associé à la percolation des NTC métalliques ; avec alignement, la concentration permettant cette percolation diminue à environ 5% en masse. Une comparaison entre les dispositifs élaborés avec le chlorobenzène ou le chloroforme montre que le courant de drain ( $I_{ds}$ ) est plus important d'environ un ordre de grandeur avec le chlorobenzène par rapport au chloroforme. Cette différence d'amplitude de courant se confirme au travers de la mobilité estimée dans le régime de saturation pour  $V_{ds} = -60V$ , comme le montre la Figure 93.a pour les dispositifs non alignés, et la Figure 93.b pour les dispositifs ayant subi la procédure d'alignement sous champ électrique pendant leur dépôt.

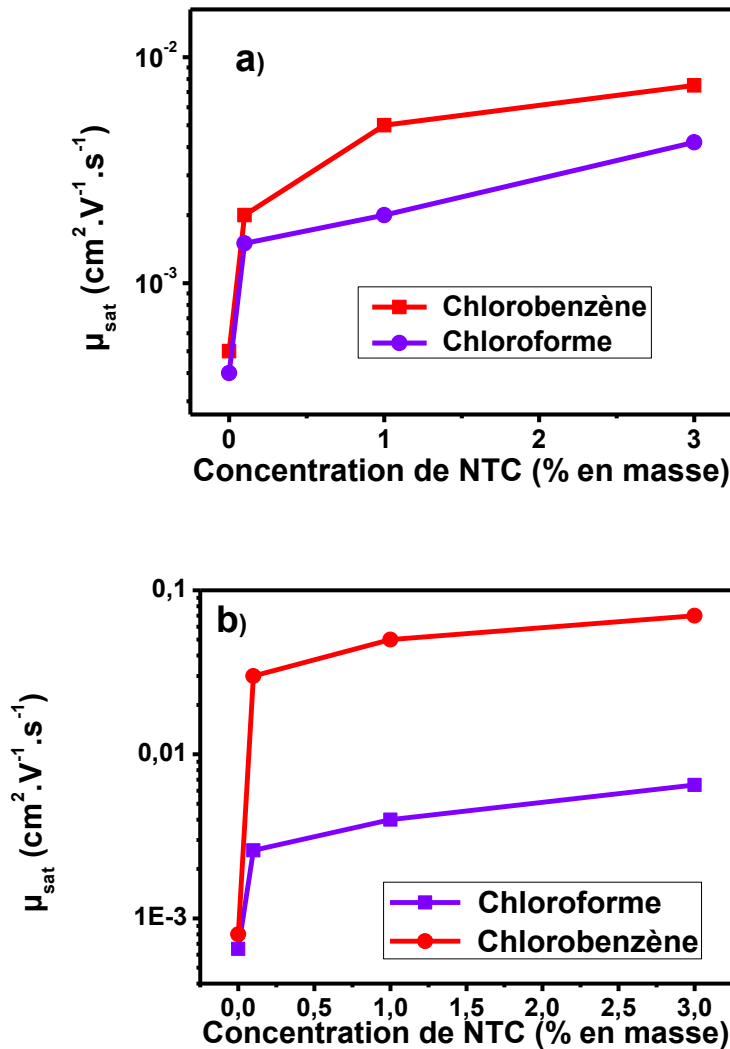


Figure 93: Evolution des mobilités estimées dans le régime de saturation (pour  $V_{ds} = -60\text{V}$ ) en fonction de la concentration en nanotubes dans les composites P3HT/NTC préparés dans le chlorobenzène et le chloroforme. Les mobilités sont données (a) sans alignement et (b) avec alignement sous champ électrique.

Conformément aux observations précédentes, on note que la mobilité des porteurs de charge dépend du solvant utilisé. Ainsi, pour une concentration en NTC de 1% et sans alignement, la mobilité est de l'ordre de  $5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  pour le dispositif élaboré avec le chlorobenzène et d'environ  $2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  pour le chloroforme. Pour la même concentration et avec l'orientation, les mobilités obtenues sont de  $5 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  et  $4 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  respectivement. Cette différence de mobilité est conforme aux observations réalisées dans le chapitre 2. Dans un premier temps, un solvant à faible point d'évaporation ( $62^\circ\text{C}$  pour le

chloroforme et 132°C pour le chlorobenzène) laissera moins de temps au composite pour se structurer. [30] Notamment, les domaines cristallins du polymère sont susceptibles d'être moins étendus, conduisant à des propriétés de transport réduites. Ceci est généralement observé pour le P3HT dans le domaine du photovoltaïque. D'autre part, l'alignement sous champ électrique est moins efficace dans le chloroforme, en raison d'une constante diélectrique sensiblement plus faible que celle du chlorobenzène (environ 4.8 contre 5.6) [31, 32], conduisant à des forces d'interaction champ/dipôles plus faibles, mais aussi en raison d'un temps d'évaporation du solvant plus rapide, moins favorable aux réorganisations pendant le dépôt.

On note que jusqu'à présent, tous les dispositifs ont été réalisés à partir de solutions composites P3HT/NTC déposées en conditions ambiantes et qu'aucun recuit n'a été utilisé. Pourtant, la littérature associée au P3HT montre qu'une étape de recuit thermique à faible température (de 100 à 150°C) permet d'améliorer la cristallisation du polymère de façon drastique, conduisant à des propriétés de transport nettement améliorées par rapport au cas non recuit [33, 34, 35]. Cette spécificité est utilisée dans le domaine des cellules photovoltaïques organiques, et conduit à la démonstration de rendements de conversion de puissance améliorés [36, 37]. Dans le paragraphe suivant, nous nous sommes intéressés à l'influence d'un tel traitement sur les propriétés électriques des composites réalisés.

#### **IV.4. Effet d'un recuit thermique**

Parmi les techniques utilisées pour le contrôle de la morphologie des dépôts de semi-conducteurs organiques, le traitement thermique à faible température est très utilisé. Il permet d'améliorer la cristallinité de la couche, et donc, les propriétés de transport de charges du matériau. Dans ce paragraphe, nous cherchons donc à étudier l'influence d'un tel recuit sur les performances des transistors à base de composites P3HT/NTC orientés et non orientés. Nous limitons notre étude à la concentration massique en NTC de 1%. La température de recuit optimale a été extrapolée à partir d'études réalisées au laboratoire sur divers composites à base de P3HT (cellules photovoltaïques notamment). Dans tous les cas, le polymère utilisé est identique, et nous nous sommes donc contentés d'étudier brièvement l'influence de la température de recuit sur les propriétés de nos composites à base de NTC.

Une première optimisation a été réalisée dans des conditions identiques à celles des expériences précédentes : solution P3HT/NTC dans le chlorobenzène. Plusieurs transistors à base de P3HT seul ont été analysés en fonction de la température de recuit (de 50°C à 150°C). Les recuits sont toujours réalisés dans la boîte à gants pendant 10 min. Les caractéristiques de sortie et de transferts de ces transistors à P3HT seuls sont réalisées à l'air libre dans le noir et sont présentées dans la Figure 94 et la Figure 95 respectivement.

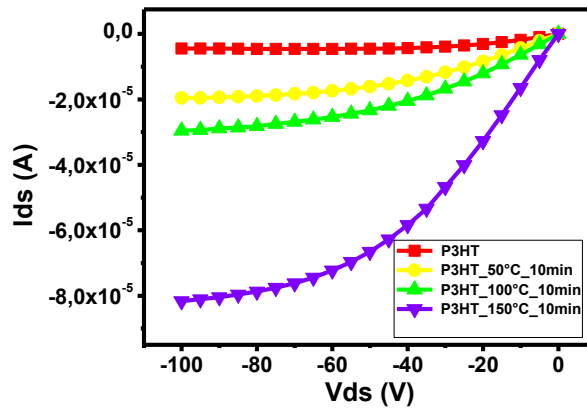


Figure 94: Caractéristiques de sortie  $I_{ds} = f(V_{ds})$  pour  $V_{gs} = -60V$  de transistors à base de P3HT seul pour différentes températures de recuit (réalisé sous azote pendant 10 min).

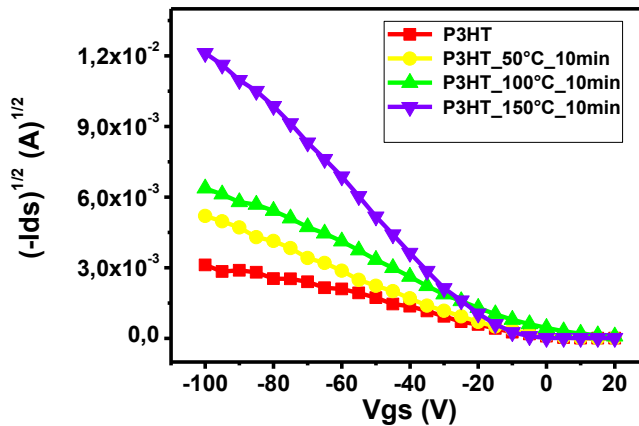


Figure 95: Caractéristiques de transfert  $(-I_{ds})^{1/2} = f(V_{gs})$  à  $V_{ds} = -60V$  de transistors à base de P3HT seul pour différentes températures de recuit (réalisé sous azote pendant 10 min).

Le dispositif non recuit montre des performances similaires à celles observées dans les parties précédentes : courant de drain  $I_{ds} = 4,6\mu A$  à  $V_{gs} = -60V$  et  $V_{ds} = -80V$  ; mobilité extraite  $\mu_{sat} = 5,810^{-4} \text{ cm}^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$  ( $V_{ds} = -60V$ ). Les performances du transistor s'améliorent avec



l'augmentation de la température de recuit. Ainsi, le recuit à 150°C permet une augmentation substantielle de la mobilité de charges qui passe à  $9,5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  (Figure 96), ainsi qu'un gain important du rapport  $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$  ( $I_{\text{on}}$  à  $V_{\text{gs}} = -80\text{V}$  et  $I_{\text{off}}$  à  $V_{\text{gs}} = 0\text{V}$ ) qui passe à environ  $4 \cdot 10^5$  au lieu de  $10^3$  pour le transistor non recuit (Tableau 18). Aucune tendance significative n'est observée sur la tension de seuil.

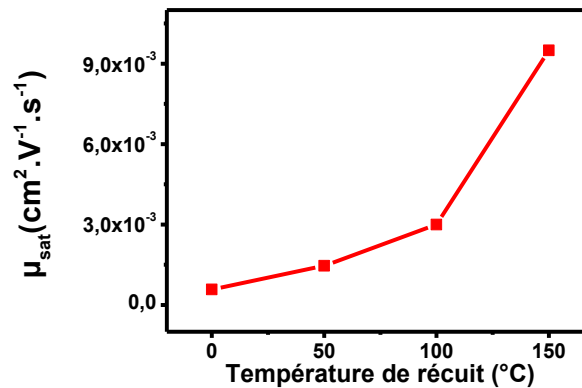


Figure 96: Variation de la mobilité dans le régime de saturation ( $V_{\text{ds}} = -60\text{V}$ ) en fonction de la température de recuit des transistors à base de P3HT seul préparé dans le chlorobenzène.

Le tableau ci-dessous résume la variation du gain au courant et la tension seuil en fonction de la température de recuit :

	0°C	50°C	100°C	150°C
<b>Gain en courant (<math>I_{\text{on}}/I_{\text{off}}</math>)</b>	6,6.1	1,3.10	1,5.10	3.1
<b>(<math>I_{\text{on}}</math> à <math>V_{\text{gs}} = -80\text{V}</math> et <math>I_{\text{off}}</math> à <math>V_{\text{gs}} = 0\text{V}</math>)</b>	$0^3$	$3$	$2$	$0^5$
<b>Tension seuil <math>V_{\text{th}}</math> (V)</b>	-5	-1	-1	-8

Tableau 18 : Gain en courant et tension de seuil des transistors de P3HT seul en fonction de la température de recuit (réalisé sous azote pendant 10 min).

Les performances obtenues pour nos transistors sont compatibles avec les performances observées dans la littérature [33,35]. Le traitement thermique permet d'améliorer les performances des dispositifs recuits par rapport à ceux non recuit, probablement en améliorant la cristallinité du P3HT.

Cette étude préliminaire nous permet d'évaluer une température « optimale » de recuit à environ 150°C. A cette température, qui est supérieure à la température de transition vitreuse du P3HT (environ 125°C), les chaînes de polymère sont capables de se réorganiser et de se structurer les unes par rapports aux autres, conduisant à des domaines cristallins mieux définis, plus vastes et plus nombreux, qui favorisent le drainage des charges. Cette température est d'ailleurs compatible avec les tendances observées dans la littérature pour le P3HT. [38]

Suite à cette étape d'optimisation, nous avons appliqué cette méthodologie aux composite P3HT/NTC, avec et sans alignement sous champ électrique, dans l'objectif d'étudier l'effet du recuit sur les performances des dispositifs.

Dans la série présentée, deux transistors ont été réalisés dans des conditions identiques, en utilisant une concentration massique de NTC de 1%. L'un a été réalisé sans alignement, l'autre avec alignement (en utilisant les conditions optimales d'alignement : tension sinusoïdale à 10MHz et de 10V<sub>c-c</sub>). Tous les transistors ont été caractérisés avant et après le recuit à 150°C pendant 10 min (sous azote) dans des conditions ambiantes. Les paramètres électriques des transistors sont résumés dans le ci-dessous.

	<b>P3HT/NTC</b>	<b>P3HT/NTC</b>	<b>P3HT/NTC</b>	<b>P3HT/NTC</b>
	<b>Avant recuit</b>	<b>Après recuit</b>	<b>alignés</b>	<b>alignés</b>
			<b>avant recuit</b>	<b>après recuit</b>
$\mu_{\text{Sat}}$ ( $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$4,1 \cdot 10^{-2}$	$5,2 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^{-2}$
$V_{\text{Th}}$ (V)	-12	10	11	20
$I_{\text{off}}$ (A)	$3,5 \cdot 10^{-6}$	$3,1 \cdot 10^{-6}$	$5,7 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$
$I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$	81	$1,7 \cdot 10^2$	$1,45 \cdot 10^2$	50

**Tableau 19** : les performances (mobilité en régime de saturation ( $V_{\text{ds}}=-60\text{V}$ ), tension de seuil et gain au courant ( $I_{\text{on}}$  à  $V_{\text{gs}}= -80\text{V}$  et  $I_{\text{off}}$  à  $V_{\text{gs}}= 0\text{V}$ )) de transistors à base P3HT/NTC (1%) préparé dans le chlorobenzène caractérisé avant et après le recuit à  $150^\circ\text{C}$  pendant 10min.

Nous pouvons remarquer une amélioration de la mobilité estimée dans le régime de saturation de ces dispositifs après l'application du traitement thermique. Celle-ci passe de  $1,6 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  à  $4,1 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  sans alignement, ce qui reste comparable avec des résultats obtenu dans la littérature [19]. Lorsque la procédure d'alignement est utilisée celle-ci passe de  $5,2 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  à  $6 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . Il n'y a donc pas d'amélioration dans ce cas. Cela pourrait s'expliquer par le fait que la réorganisation et l'augmentation de la cristallinité du P3HT est déjà induite par le seul alignement des NTC. Il n'y aurait donc plus de réarrangement drastique induit par le traitement thermique. D'autre par le recuit est effectué à une température bien au-delà de la température de transition vitreuse du P3HT et peut contribuer sûrement à un désalignement des NTC. On note également une forte dégradation par le recuit thermique du rapport  $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$  pour les dispositifs alignés (passage de  $1,45 \cdot 10^2$  à 50), probablement pour la même raison.

On peut observer que l'alignement de NTC au sein de la matrice polymère sans recuit permet d'obtenir des transistors avec des performances quasi-comparables (mobilité) à celle des transistors avec recuit sans alignement. L'alignement de NTC peut donc permettre de s'affranchir du procédé de recuit, qui reste généralement une contrainte dans les procédés d'élaboration des matériaux organiques et notamment dans le cas d'utilisation de substrats souples.

D'une façon générale, dans la littérature l'utilisation de composites P3HT/NTC dans la couche active des OFET permet une amélioration de la mobilité d'à peu près un ordre de grandeur par rapport au polymère P3HT [18,19] ce qui reste compatible avec notre étude dans le cas d'utilisation de NTC sans alignement. Une autre étude a montré que l'utilisation de NTC (SWCNT) dans la couche active (P3HT/NTC) d'un dispositif à électrodes (drain et source) à base de NTC (MWCNT) permet aussi d'augmenter la mobilité d'un ordre de grandeur [39]. Dans notre étude, la procédure d'alignement des NTC au sein du composite P3HT/NTC, sans traitement thermique, a permis d'augmenter la mobilité de deux ordres de grandeur. Ce résultat est un résultat marquant de ce travail.

## **V. Conclusion**

Dans ce chapitre, nous avons cherché à illustrer l'influence de l'incorporation et de la structuration de nanotubes de carbone mono-parois fonctionnalisés sur les propriétés électriques de transistors à effet de champ organiques basés sur le polymère P3HT. Pour atteindre cet objectif, notre approche a été en particulier basée sur l'utilisation d'un procédé simple (dépôt par la technique de la goutte) en conditions ambiantes à l'air. Dans un premier temps, une optimisation des conditions de dépôt de couches de P3HT seul a été menée pour aboutir à l'épaisseur optimale (environ 50 nm) permettant la morphologie la plus adaptée pour l'application.

Nous avons ensuite montré qu'il est possible d'améliorer très significativement la mobilité estimée en régime de saturation en incorporant une faible fraction de nanotubes dans la couche active. L'influence de la concentration des nanotubes a été mise en évidence dans les caractéristiques des transistors par l'observation d'un seuil de percolation nuisible au fonctionnement classique du dispositif. L'application d'une procédure d'alignement sous champ électrique, appliquée de façon simple pendant le dépôt des couches actives, permet d'augmenter encore les propriétés électriques des transistors. Un gain de deux ordres de grandeurs sur la mobilité est observé pour un dispositif à NTC alignés par rapport à la matrice de polymère seule, aboutissant à une valeur de près de  $7 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . Cette valeur, obtenue sans recuit thermique, est significative par rapport à la littérature. L'utilisation de solvant peu volatiles est dans ce

contexte primordial pour permettre une organisation améliorée des couches non alignées, ainsi qu'une bonne orientation des NTC lorsqu'une procédure d'alignement est utilisée.

D'autre part, l'influence d'un recuit à 150°C a été étudiée. Le fonctionnement des dispositifs non alignés est fortement amélioré par ce traitement, alors que les dispositifs alignés sont plutôt dégradés par cette étape de recuit. Cet aspect illustre la pertinence de l'approche, puisqu'une orientation semble permettre de s'affranchir de l'étape de recuit conventionnelle, en permettant d'obtenir des paramètres électriques comparables aux échantillons recuits.

Globalement, ces différents aspects montrent qu'un contrôle de la structuration des NTC dans la matrice polymère conduit à un contrôle des propriétés électriques et de transport des couches composites à base de NTC. Ces développements sont particulièrement pertinents dans le domaine de l'optoélectronique organique et hybride.

- <sup>1</sup> H. Sirringhaus, N. Tessler, R.H. Friend, "Integrated optoelectronic devices based on conjugated polymers", *Science*, (1998), ;280 (5370), p.1741–1744.
- <sup>2</sup> D.H.Kim, Y.D.Park, Y.Jang, H.Yang, Y.H.Kim, K.Cho, et al, "Enhancement of field-effect mobility due to surfacemediated molecular ordering in regioregular polythiophene thin film transistors", *Adv Funct Mater*, (2005),15(1), p.77–82.
- <sup>3</sup> J.F.Chang, .B.Sun, D.W.Breiby, M.M.Nielsen, T.I.So" lling, H.Sirringhaus, et al, "Enhanced mobility of poly(3-hexylthiophene) transistors by spin-coating from highboiling- point solvents", *Chem Mater*, (2004),16(23), p. 4772–4776
- <sup>4</sup> T.A.Chen, X.Wu, R.D.Rieke, "Regiocontrolled synthesis of poly(3-alkylthiophenes) mediated by reik zinc: their characterization and solid-state properties", *J Am Chem Soc*(1995), 117(1) p.233–244
- <sup>5</sup> M.C.Iovu, E.E.Sheina, R.R.GilR, R.D.McCullough, "Experimental evidence for the Quasi- 'living' nature of the grignard metathesis method for the synthesis of regioregular poly(3-alkylthiophenes)", *Macromolecules*, (2005), 38(21), p.8649–8656.
- <sup>6</sup> Z.Bao, A.Dodabalapur, and A.J. Lovinger, "Soluble and processable regioregular poly(3-hexylthiophene) for thin film field-effect transistor applications with high mobility", *Appl. Phys. Lett*, (1996), 69 (26), p 4108-4110.
- <sup>7</sup> G.Wang, J.Swensen, D.Moses, and A.J. Heeger, "Increased mobility from regioregular poly(3-hexylthiophene) field-effect transistors", *Journal of Applied Physics*, (2003),93, 10, p.6137-6140
- <sup>8</sup> B.Gburek, V.Wagner, "Influence of the semiconductor thickness on the charge carrier mobility in P3HT organic field-effect transistors in top-gate architecture on flexible substrates", *Organic Electronics*, (2010), 11, p.814–819.
- <sup>9</sup> M.K.Dai, J.T.Lian, T.Y.Lin, M.C.Chen, Y.Tai Y.F.Chen, "Air-stable polymer organic thin-film transistors by solution-processed encapsulation", *Organic Electronics*, (2011), 12, p.179–184.
- <sup>10</sup> "High-performance polythiophene thin-film transistors with nematic liquid crystal modification", *Organic Electronics* (2012), 13, p.2229–2234
- <sup>11</sup> K.E.Aasmundtveit, E.J.Samuelsen, T.M.Seeberg, L.A.A.Petttersson, R.Feidenhans, S.Ferrer, et al "Structural anisotropy of poly(alkylthiophene) films. *Macromolecules*, (2000), 33(8), p.3120–3127.
- <sup>12</sup> H.G.O. Sandberg, G.L. Frey, M.N. Shkunov, H. Sirringhaus, R.H. Friend and all, "Ultrathin poly(3-hexylthiophene) field-effect transistors", *Langmuir* 18 (2002), (26), p.10176–10182.
- <sup>13</sup> G.Wang, T. Hirasu, D.Moses, A.J. Heeger, "Fabrication of regioregular poly(3-hexylthiophene) field-effect transistors by dip-coating", *Synth. Met.*, (2004), 146, p.127-132.
- <sup>14</sup> B.Gburek and V.Wagner "Influence of the semiconductor thickness on the charge carrier mobility in P3HT organic field-effect transistors in top-gate architecture on flexible substrates", *Organic Electronics*, (2010),11, p.814–819.
- <sup>15</sup> A.Assadi, C.Svensson, M.Willander, and O.Inganas, "Field-effect mobility of poly(3hexylthiophene)", *Applied Physics Letter*, (1988), 53(3),p.195-197.
- <sup>16</sup> R.Radbeh, E.Parbaile, M.Chakaroun, B.Ratier M.Aldissi A.Moliton, "Enhanced efficiency of

- polymeric solar cells via alignment of carbon nanotubes”, *Polymer International*, (2010), 59, 11, p.1514-1419.
- <sup>17</sup> X. Z. Bo, C. Y. Lee, M. S. Strano, M. Goldfinger, C. Nuckolls, and G. B. Blanchet, “Carbon nanotubes-semiconductor networks for organic electronics: the pickup stick transistor,” *Appl. Phys. Lett*, (2005), vol. 86, no. 18, 182102, p.1-3.
- <sup>18</sup> Y.D.Park, J.A.Lim, Y.Jang, M.Hwang, H.S.Lee, D.H.Lee, H.J.Lee, J.B.Baek, K.Cho,” Enhancement of the field-effect mobility of poly(3 hexylthiophene/ functionalized carbon nanotube hybrid transistors”, *Organic Electronics*, (2008), 9 , p.317–322.
- <sup>19</sup> Y. Song, J.k.Lee, W.H.Jo “Multi-walled carbon nanotubes covalently attached with poly(3-hexylthiophene) for enhancement of field-effect mobility of poly(3- hexylthiophene)/ multi-walled carbon nanotube composites”, *Carbon*, (2010), 48, p.389-395.
- <sup>20</sup> X. Z. Bo, C. Y. Lee, M. S. Strano, M. Goldfinger, C. Nuckolls, and G. B. Blanchet, “Carbon nanotubes-semiconductor networks for organic electronics: the pickup stick transistor,” – *Appl. Phys. Lett*, (2005), vol. 86, no. 18, 182102, p.1-3.
- <sup>21</sup> S.W. Bae, K.Kim, Y.D.Han, S.H.Kim, J.Joo, J.H.Choi, C.J.Lee “Percolation threshold related to field-effect transistors using thin multi-walled carbon nanotubes composites », *Synthetic Metals*, (2009), Volume 159, Issues 19–20, p.2034-2037.
- <sup>22</sup> A.K. Geim, K.S. Novoselov, “The rise of grapheme”, *Nat. Mater*, (2007), 6, p.183-191.
- <sup>23</sup> J.Huang, D.R. Hines, B.J.Jung, M.S. Brongseest, A.Tunnell, V.Ballarotto H.E. Katz, M. S. Fuhrer, E. D. Williams, J.Cumings, “Polymeric semiconductor/graphene hybrid field-effect transistors”, *Organic Electronics*, (2011), 12, p.1471–1476.
- <sup>24</sup> W.Xue, Y.Liu, and T.Cui, “High-mobility transistors based on nanoassembled carbon nanotube semiconducting layer and SiO<sub>2</sub> nanoparticle dielectric layer”, *Appl. Phys. Lett*, (2006), 89, 163512, p.1-3.
- <sup>25</sup> Schoonveld, W.A., J.B. Oostinga, J. Vrijmoeth and T.M. Klapwijk, “Charge trapping instabilities of sexithiophene thin film transistors”, *Synthetic Metals*, (1999), 101, p.608-609
- <sup>26</sup> T.J.Savenije, J.E.Kroeze, X.Yang, J.Loos,”The formation of crystalline P3HT fibrils upon annealing of a PCBM:P3HT bulk heterojunction”, *Thin Solid Films* 2006, 511-512, p.2-6.
- <sup>27</sup> S.Grigorian, D.Tranchida, D.Ksenzov, F.Schäfers, H.Schönherr, U.Pietsch “Structural and morphological changes of P3HT films in the planar geometry of an OFET device under an applied electric field”, *European Polymer Journal*, (2001), 47, p. 2189–2196.
- <sup>28</sup> M.Mas-Torrent, D.den Boer, M.Durkut, P.Hadley, A.P.H.J.Schenning, “Field effect transistors based on poly(3-hexylthiophene) at different length scales”, *Nanotechnology* (2004), 15, p.S265-S269.
- <sup>29</sup> Y.M.Shen, C.S.Chen, P.C.Yang, S.Y.Ma, C.F.Lin, “Improvement of surface morphology of thin films and performance by applying electric field on P3HT:PCBM based solar cells”, *Solar Energy Materials & Solar Cells* (2012), 99, p.263–267.
- <sup>30</sup> J F Chang, B Q Sun, D W Breiby , M M Nielsen, T I Solling, M Giles, I McCulloch, H Sirringhaus, “Enhanced mobility of poly(3-hexylthiophene) transistors by spin-coating from high-boiling-point solvents”, *Chem. Mater.*, (2004), 16, p.4772-47726

- <sup>31</sup> X. Liu, J.L. Spencer, A.B. Kaiser, W. Mike Arnold, "Electric-field oriented carbon nanotubes in different dielectric solvents", *Current Applied Physics*, (2004), 4, p.125–128.
- <sup>32</sup> W.M. Arnold, G.C. Turner, *Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*, IEEE, p. 360 (1998).
- <sup>33</sup> A.Zen, j.Pflaum, S.Hirschman, W.Zhang, F.Jaiser, U.Asawapirom, J.P.Rabe,U.Scherf, D.Neher, "Effect of molecular weight and annealing of poly(3-hexylthiophene)s on the performance of organic field-effect transistors", *Adv.Funct,Mater* , (2004),14, 8, p. 757-764.
- <sup>34</sup> C.H. Woo, C.Pilego,T.W. Holcombe, M.F. Toney, and J.M. J. Fréchet "A Quantitative Correlation between the Mobility and Crystallinity of Photo-Cross-Linkable P3HT", *Macromolecules*, (2012), 45, p.3057–3062.
- <sup>35</sup> S.Cho, K.Lee, J.Yuen, G.Wang, D.Moses et al, "Thermal annealing-induced enhancement of the field-effect mobility of regioregular poly(3-hexylthiophene) films", *J. Appl. Phys.*, (2006), 100, 114503, p.1-6.
- <sup>36</sup> X.Yang, J.Loos, S.C. Veenstra, W.J.H.Verhees, M.M.Wienk, J.M Kroon, M.A.J.Michels,R.A.J Janssen, "Nanoscale morphology of high-performance polymer solar cells", *Nan Letters* (2005), 5 (4) , p. 579-583.
- <sup>37</sup> Y.Kim, S.A.Choulis, J.Nelson, D.D.C.Bradley, S.Cook, J.R.Durrant, "Device annealing effect in organicsolar cells with blends of regioregular poly(3- hexylthiophene) and soluble fullerene", *Applied Physics Letters*, (2005),86(6), 063502, p.13.
- <sup>38</sup> J.M. Nunzi, "Organic photovoltaic materials and devices", *C.R. Physique3*, (2002), p.523-542.
- <sup>39</sup> C.H. Chang and C.H.Chien, "Functionalized Single-Walled Carbon-Nanotube-Blended P3HT-Based Thin-Film Transistors With Multiwalled Carbon-Nanotube Source and Drain Electrodes", *IEEE Electron device Letters*, (2011), Vol. 32, N°. 10, p.1457-1459.



---

---

## Conclusion Générale et Perspectives

---

---

L'objectif de ce travail de thèse concerne le développement et l'optimisation d'un procédé d'incorporation et d'alignement de nanotubes de carbone dans des dispositifs électroniques et optoélectroniques. En particulier, nous avons cherché à contrôler les paramètres de dispersion de nanotubes de carbone en solution ainsi que leur structuration et leur orientation seuls ou incorporés dans une matrice de polymère conducteur. Pour ce faire, nous avons proposé une procédure simple, réalisée en conditions ambiantes, pour le dépôt de couches planaires à base de nanotubes seuls ou de composites polymère /NTC. Un des objectifs principaux de ce travail a consisté à explorer l'influence des NTC sur les propriétés électriques de couches minces de poly(3-hexylthiophene) (P3HT), qui constitue une des principales références dans le domaine des polymères semi-conducteurs. Nous avons visé un procédé bas coût permettant un contrôle fin des propriétés de transport de charge des dispositifs réalisés.

Après un rappel bibliographique sur les problématiques liées à la dispersion de nanotubes de carbone et à leur incorporation dans des dispositifs optoélectroniques, nous avons commencé dans un premier temps par optimiser les paramètres de dispersion de NTC fonctionnalisés commerciaux dans des solvants purs, puis dans des solutions de polymère dissout. Nous avons ensuite développé une procédure d'orientation des nanotubes de carbone sous champ électrique, compatible avec le dépôt des composites en solution. Pour ce faire, nous avons proposé une géométrie planaire de dispositifs en utilisant une structure à base d'électrodes inter-digitées permettant aussi bien les caractérisations morphologiques qu'électriques des nano-composites obtenus, ceci en fonction des principaux paramètres expérimentaux d'élaboration (concentration en NTC dans le solvant, rapport massique polymère/NTC, nature du solvant, caractéristiques du champ électrique d'orientation appliqué). L'influence des paramètres expérimentaux a été étudiée en fonction du degré d'alignement des NTC déposés à l'aide d'estimations de

distributions angulaires des nanotubes entre les électrodes du dispositif, et par rapport à la direction du champ d'orientation appliqué. Les observations morphologiques ont ainsi montré une forte dépendance du degré d'alignement des nanotubes de carbone avec les différents paramètres expérimentaux étudiés. En particulier, le mécanisme d'orientation des nanotubes a été discuté, mettant en évidence l'influence de la permittivité diélectrique du solvant et des paramètres de champ électrique appliqué. Les meilleurs résultats ont été obtenus par l'application d'un champ sinusoïdal de fréquence de l'ordre de 10 à 20 MHz et d'amplitude de l'ordre de  $7.10^5 \text{ V. m}^{-1}$ . La transposition des caractérisations aux composites P3HT/NTC s'est avérée délicate concernant l'étude morphologique de la dispersion des NTC, mais les caractéristiques indirectes des composites (propriétés électriques) révèlent une bonne reproductibilité du procédé, et une influence importante de la procédure d'alignement.

Nous avons d'autre part tenté d'élucider les mécanismes de transport de charges dans des dispositifs réalisés à base de nanotubes seuls ou à base de nanotubes incorporés dans la matrice de P3HT. L'incorporation et l'orientation des nanotubes au sein de la matrice de P3HT ne semblent pas modifier de façon drastique les mécanismes de transport associés à la matrice de polymère seule. D'autre part, les caractéristiques électriques des composites montrent des limitations associées à la fois aux interfaces et au volume des composites (présence de pièges associés principalement aux NTC).

Dans le dernier chapitre, nous avons cherché à exploiter le procédé d'élaboration des composites P3HT:NTC pour réaliser des transistors à effet de champ organiques (OFET). Ces derniers ont été réalisés sur les structures planaires inter-digitées par une technique de dépôt à la micro-seringue, en conditions ambiantes. L'incorporation de nanotubes de carbone dans la matrice de P3HT, même en faibles concentrations, nous montre qu'il est possible d'améliorer significativement la mobilité des porteurs d'un ordre de grandeur par rapport au P3HT seul. Cette dernière passe de  $5.10^{-4} \text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$  à environ  $7,5.10^{-3} \text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$  pour une concentration en NTC de 3% en masse. L'utilisation conjointe d'une procédure d'orientation des NTC incorporés sous champ électrique permet d'améliorer encore les propriétés électriques des transistors, avec un gain supplémentaire d'un facteur dix, permettant de démontrer des mobilités de l'ordre de  $7.10^{-2} \text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$ , sans qu'aucune procédure de recuit thermique ne soit nécessaire.

l'incorporation de NTC en fortes concentrations dans la couche active aboutit à la disparition de l'effet de champ dans les dispositifs, probablement en raison de la percolation d'une densité importante de nanotubes métalliques entre les électrodes de source et de drain. D'autre part, la nature du solvant et du champ électrique d'orientation influence fortement les propriétés électriques des OFET. L'utilisation de solvants à point d'ébullition élevé, de même que l'orientation par un champ électrique sinusoïdal, permet une structuration améliorée de la couche active. Ce contrôle de l'organisation des NTC au sein de la matrice polymère nous a permis de contrôler les propriétés électriques des composites polymère/NTC élaborés, illustrant les potentialités fortes de notre stratégie pour de nombreuses applications.

De façon générale, les perspectives de ce travail sont nombreuses. Tout d'abord, il est nécessaire d'approfondir les caractérisations afin d'observer qualitativement et quantitativement l'alignement des nanotubes de carbone au sein de la matrice polymère. Une collaboration a été initiée au cours de ce travail avec l'institut des matériaux de Nantes (Institut Jean Rouxel) qui vise à caractériser les dispositifs polymère:NTC à l'aide de la spectroscopie Raman polarisée. L'observation de la réponse Raman des composites en fonction de l'orientation apparaît comme une stratégie très adaptée pour mettre en évidence le caractère unidimensionnel des nanotubes et l'efficacité de la procédure d'alignement.

D'autre part, il est nécessaire d'aller plus loin dans la compréhension des mécanismes de transport se déroulant au sein des composites. Une étude systématique plus approfondie des caractéristiques courant-tension des dispositifs, en faisant par exemple varier les contacts métalliques et les architectures, ainsi qu'en effectuant les mesures adaptées en fonction de la température ou en fonction du champ électrique appliqué, doivent permettre d'élucider avec certitude les modèles conditionnant les propriétés de transport des charges des composites P3HT/NTC. D'autre part, les résultats obtenus suite à l'incorporation de nanotubes dans la couche active d'OFET ouvrent la voie à de nouvelles études visant à exploiter ces propriétés électriques améliorées. Par exemple, la procédure d'orientation des NTC sous champ électrique est transposable aux couches actives de composants photovoltaïques organiques. Cette idée a déjà été exploitée au laboratoire dans le cadre de l'ANR CONAPOSOL, qui avait pour but l'étude

de cellules solaires à couche active P3HT/NTC/PCBM et qui a montré des résultats très probants. Toutefois ce projet ANR a mis aussi en évidence des verrous qu'il convient de contourner afin d'obtenir une technologie qui apporte une rupture au niveau des performances. Cela a constitué en fait le point de départ des travaux que nous avons menés au cours de cette thèse. L'objectif premier était de réaliser des transistors ambipolaires avec une couche active de composition similaire à celle des cellules solaires, afin d'optimiser la balance de mobilité entre les charges positives et négatives. Finalement la seule mise au point de composites P3HT/NTC a occupé l'essentiel de notre thèse. La suite a été initiée au laboratoire en collaboration avec le Laboratoire d'Electronique Moléculaire (LEM, CEA IRAMIS/SPEC de Saclay, Gif sur Yvette). Notamment, un couplage entre la stratégie d'alignement proposée dans ce travail et une stratégie de tri entre les NTC métalliques et semi-conducteurs permet d'envisager des améliorations significatives des performances des dispositifs. La transposition aux transistors ambipolaires est bien évidemment toujours dans les objectifs à court terme.

Finalement, notre stratégie ouvre la porte à d'autres applications, notamment dans le domaine des communications hyperfréquences. On peut citer par exemple la possibilité de réaliser des absorbeurs de puissance radiofréquence intégrés. Des applications du type « smart packaging » sont aussi réalistes dans ce contexte. Ces objectifs hyperfréquences font l'objet d'une collaboration avec l'équipe MINT/MINACOM de XLIM spécialisé dans le domaine des communications hyperfréquences.

---

---

## **Annexe A – Méthodes expérimentales**

---

---

Dans cette annexe nous décrivons les différentes étapes expérimentales de fabrication et de caractérisation des dispositifs à base de nanotubes de carbone réalisés au cours de ce travail. Ainsi, nous décrivons dans un premier temps la dispersion et la préparation des solutions de nanotubes seuls et des solutions composites P3HT/NTC. Nous présentons dans un second temps les étapes d'élaboration en salle blanche des structures planaires utilisées pour le dépôt des films à base de NTC, avant de décrire la technique de « la goutte », utilisée pour le dépôt des composites en conditions ambiantes. Nous détaillons aussi les aspects expérimentaux associés à l'observation par microscopie électronique à balayage (MEB) et à transmission (MET) des échantillons, de même que les paramètres d'analyses par microscopie à force atomique (AFM). Nous présenterons en particulier la méthodologie employée pour évaluer les distributions angulaires des NTC déposés seuls sur nos structures planaires. Finalement, nous présentons les différentes procédures de caractérisation électrique des dispositifs utilisées au cours de ce travail.

### **VI. Dispersion des NTC et préparation des solutions**

Pour la dispersion des nanotubes de carbone, deux systèmes de sonification peuvent être utilisés :

- Dispersion des nanotubes dans un solvant à l'aide d'un bac standard à ultrasons (voir Figure 97, à gauche). Ce système très simple est un système à basse énergie, où les ultrasons produit ne transfèrent que peu d'énergie à la solution. Un bac à ultrasons s'avère parfois insuffisant pour disperser des nanoparticules (pas seulement des nanotubes).
- Une sonde à ultrasons haute-puissance. Ce type de sonde ressemble à un stylo de diamètre variable, plongé dans la solution à disperser, et qui transmet une quantité intense d'énergie aux particules à désagréger. Ce système est utilisé pour contrôler la

rhéologie d'un grand nombre de systèmes, notamment pour les nanoparticules de toute nature [1]. Le système à sonde (MISONIX, S-4000, puissance 600W) se compose d'un générateur d'impulsions, d'un convertisseur, et de sondes à ultrasons de différents diamètres (sonde standard de 13 mm de diamètre et microsonde de diamètre de 3 mm environ), comme le montre la partie droite de la Figure 97. Ce système est bien adapté pour disperser de faibles quantités de solutions (< 10 ml).



**Figure 97: Techniques de dispersion des NTC utilisées au laboratoire : 1) bac à ultrasons ; 2) sonde à ultrasons**

Nous reportons ici l'exemple de l'élaboration d'une solution composite P3HT:NTC dans le chlorobenzène présentant une concentration massique de NTC de 1 % dans le P3HT (une fois le film déposé et le solvant évaporé). Deux solutions sont initialement préparées :

- Une solution de P3HT concentrée à 0.4 mg/ml dans le chlorobenzène, chauffée à 50 °C pendant 30 mn sous agitation magnétique (pour garantir une bonne dissolution).
- Une solution diluée de nanotubes fonctionnalisés par l'ODA (NTC-ODA) concentré à 3mg/100 ml dans le chlorobenzène. La dispersion des nanotubes dans le solvant a été réalisée en 2 étapes :
  - Première sonification dans le bac à ultrasons standard pendant 6 heures.
  - Deuxième étape de sonification à l'aide de la sonde haute puissance pour paramètres : 10 min en mode pulsé (temps ON : 1s, temps OFF : 1s), à une puissance de 20% (correspond à une énergie électrique fourni au convertisseur de ~ 3600 J).

La deuxième étape de dispersion s'est avérée inutile dans la plupart des cas. En effet, une observation (visuelle et par microscopie électronique à balayage) préalable n'a pas montré d'agrégation des NTC au sein de la solution dispersée à l'aide du bac à ultrasons standard.

On mélange ensuite 0.5 ml de la première solution de P3HT et 0.5 ml de solution de NTC dispersés. Ce mélange est effectué immédiatement après l'étape de dispersion par ultrasons des nanotubes dans la première solution, permettant d'obtenir un mélange composite P3HT:NTC dans le chlorobenzène. Cette solution est homogénéisée par agitation magnétique pendant 30 min, sous une température de 50 °C avant d'être utilisée pour le dépôt sur substrats.

## **VII. Réalisation des dispositifs inter-digités**

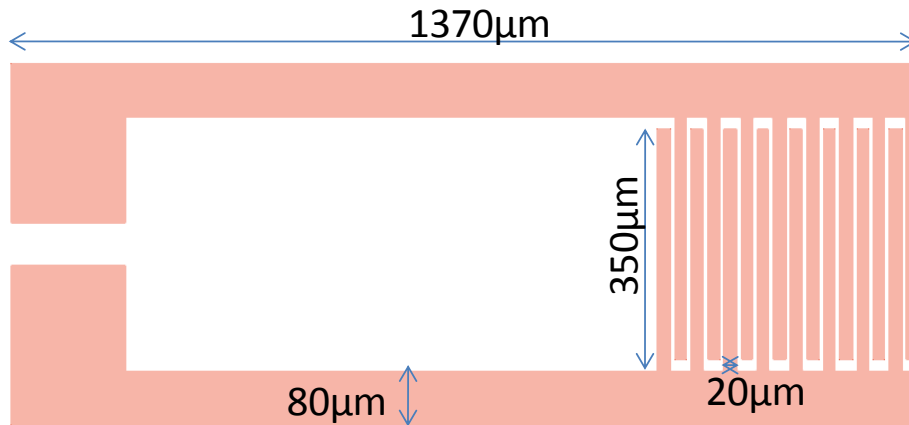
Les dispositifs inter-digités utilisés dans ce travail de thèse ont été fabriqués en salle blanche au sein de la plateforme technologique PLATINOM de l'institut XLIM de Limoges, ceci à l'aide des techniques de micro-fabrication classiques. Les différentes étapes du procédé sont décrites ci-dessous.

### **VII.1. Réalisation des masques**

Nous avons réalisé un masque d'électrodes pour nos dispositifs inter-digités afin de nous affranchir d'une étape d'alignement délicate, ceci pour deux raisons principales :

La réalisation des deux électrodes à l'aide d'un même métal (l'or) permet d'aboutir à une structure compatible avec des transistors à effet de champ classiques (drain et source en or). La deuxième raison a été imposée par les contraintes de résolution associées aux équipements disponibles en salle blanche.

Le motif utilisé est présenté à la Figure 98. L'utilisation d'un nombre relativement élevé de doigts sur les dispositifs inter-digités permet d'obtenir une surface relativement importante (350  $\mu\text{m}$  x 20  $\mu\text{m}$ ) adaptée à la technique de dépôt utilisée et aux observations morphologiques (plusieurs zones du dispositif peuvent être analysées).

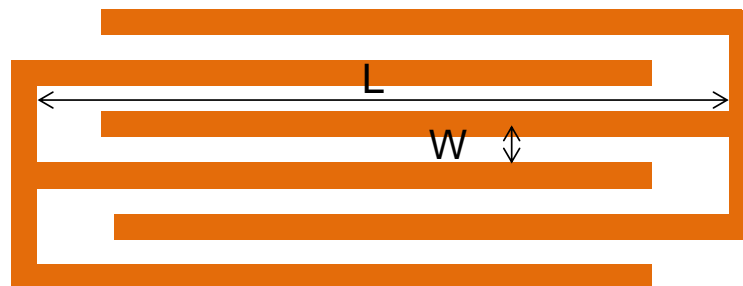


**Figure 98:** Schéma de masque utilisé pour la réalisation des dispositifs planaires inter-digités (espacement entre électrodes varie entre 3 et 10  $\mu\text{m}$ )

Nous décrivons dans les paragraphes suivant les différentes étapes d'élaboration de ces dispositifs planaire.

## **VII.2. Lithographie des structures inter-digitées**

L'infrastructure de lithographie en salle blanche dans notre laboratoire offre une résolution de 2 à 3  $\mu\text{m}$ . Les difficultés technologiques ne résident pas seulement dans la résolution des motifs du masque, puisque la différence entre les doigts varie entre 3 et 10  $\mu\text{m}$ , mais elles sont aussi associées à l'étape de gravure des métallisations, qui s'avère assez délicate. Pour de petites dimensions de masques (le paramètre pertinent étant le rapport entre les dimensions  $W$  et  $L$  définies sur le ci-dessous), les traitements chimiques et métallisations génèrent un grand nombre de défauts des structures réalisées (court-circuits entre électrodes).



**Figure 99 :** Schéma d'un masque définissant les dimensions  $W$  et  $L$ .



Les épaisseurs des contacts ont été optimisées pour notre étude lors du bain d'électrolyse, afin de permettre l'application de la tension d'alignement sans détérioration du dispositif. Les premiers essais réalisés sur des structures inter-digitées simples ont montré que le dépôt des composites P3HT/NTC à la micro-seringue génère l'étalement assez important de la goutte. Pour éviter cet effet, nous avons opté pour la réalisation des « cuvettes » à la surface des dispositifs inter-digités, dont le rôle est de confiner la solution déposée au centre des dispositifs pendant la phase d'évaporation du solvant.

### **VII.3. Etapes technologiques de fabrication des composants**

Dans cette partie nous détaillerons de façon chronologique les étapes technologiques mises en œuvre pour réaliser les structures inter-digitées finales.

#### **VII.3.1.a. Nettoyage des substrats**

Tous les dispositifs ont été réalisés sur des substrats de silicium de type N frottement dopé (la résistivité  $< 0.005 \Omega \cdot \text{cm}$ ) recouverte d'une couche d'oxyde de silicium ( $\text{SiO}_2$ ) d'une épaisseur d'environ 225 nm, ces substrats ont été commandés de chez BT Electronics. Les substrats sont nettoyés dès le début du processus technologique :

- Bains successifs pendant 2 min dans l'acétone puis dans l'isopropanol.
- Séchage à l'azote

#### **VII.3.1.b. Dépôt (par canon à électron) Ti/Au (10nm/150nm)**

Le dépôt par évaporation au canon à électron est une technique très utilisée pour déposer des couches minces (couches isolantes ou couches métalliques). Après avoir assuré un vide secondaire de l'ordre de  $10^{-6}$  pascal dans l'enceinte, on chauffe le filament pour créer des électrons. Ces derniers sont ensuite accélérés par une différence de potentiel (de l'ordre de 10kv) fourni par un générateur de puissance. Ce faisceau d'électrons va alors d'écrire une trajectoire circulaire sous l'effet d'induction magnétique créée par un aimant placé à côté du creuset. Le point d'impact du faisceau peut se déplacer latéralement et longitudinalement sur le matériau. Pour contrôler le processus d'évaporation on mesure en temps réel l'épaisseur et la vitesse de dépôt grâce à une balance à quartz. Le fonctionnement de celle-ci est basé sur la mesure de la dérivée de la fréquence de résonance d'un cristal de quartz lorsque celui-ci est soumis à une variation de masse. Pour le dépôt de la couche d'accrochage (Titane)

de 10 nm on a utilisé une vitesse de dépôt de 2 nm / s et pour l'or (150nm) une vitesse de dépôt de 5nm /s).

### VII.3.1.c. Lithographie des électrodes

Les couches d'or déposées au canon à électrons sont ensuite gravées à l'aide d'un procédé par lithographie qui se déroule en 3 étapes principales :

- Dépôt d'une résine photosensible (tournette) et polymérisation
- Insolation (nécessite un alignement de masque)
- Immersion dans une solution afin d'enlever la résine (développeur)

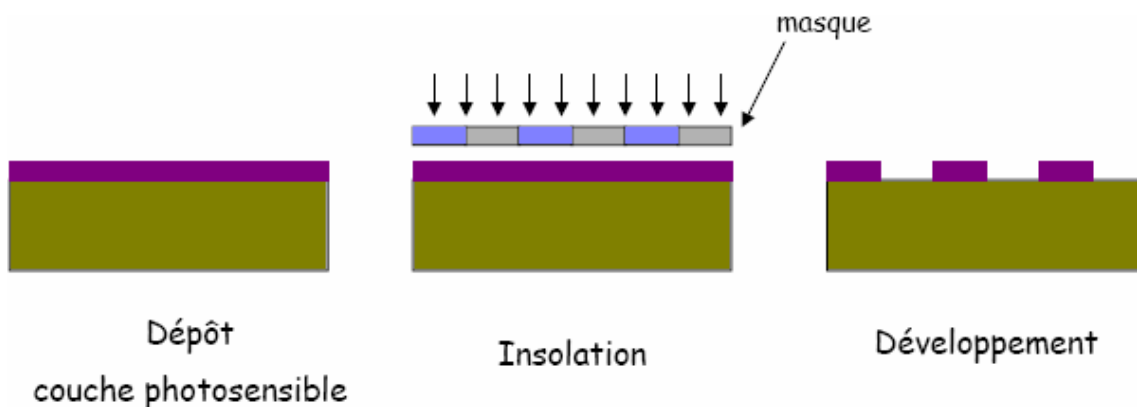


Figure 100: Description des étapes de lithographie

Les étapes de lithographie sont réalisées de la façon suivante :

- Dépôt de la résine (1805) à la tournette à 4000 tours/min pendant 40 secondes et recuit à 110°C à l'air pendant une minute.
- Exposition (appareil MJB-4) sous lumière ultra-violette ( $\lambda = 450 \text{ nm}$ ) avec le masque décrit dans le paragraphe précédent pendant 15 secondes.
- On développe la résine avec un développeur « Micro Dev » pendant 40 S.
- Traitement par plasma d'oxygène ( $\text{O}_2$ ) pour éliminer les résidus de résine pendant 1 minute (50W).

### VII.3.1.d. Gravure chimique de l'or (Au) :

La gravure d'or est effectuée par voie humide avec une solution d'iodure de potassium. La gravure est rapide, simple à mettre en œuvre, et son contrôle est possible directement de manière visuelle. Le temps de gravure est de l'ordre d'une minute.

#### **VII.3.1.e. 4. Elimination de la résine restante par lithographie UV**

On expose les substrats sous UV pendant 20 secondes pour enlever la résine restante, puis on développe à l'aide de l'équipement « micro Dev » pendant une minute avant de rincer à l'eau et de sécher les substrats. Finalement, on termine par un nettoyage dans un plasma d'oxygène (2 min à 150W).

#### **VII.3.1.f. 5. Bain d'électrolyse d'or :**

Pour augmenter l'épaisseur des électrodes, on utilise un bain d'électrolyse contenant des ions d'or. Sous application d'un courant, les ions d'or diffusent vers les surfaces métalliques où un dépôt solide est réalisé. Le bain est réalisé en 2 étapes :

- On plonge les substrats dans le bain d'électrolyse pendant 5 min avec application d'un courant (2mA).
- On rince, on sèche et on contrôle les structures réalisées sous microscope optique.

Le bain permet d'augmenter l'épaisseur des électrodes d'or de 500 nm.

#### **VII.3.1.g. 7. Gravure de la couche d'accrochage de titane :**

On retire la couche d'accrochage de Titane (10 nm) à l'aide d'une gravure à l'acide fluorhydrique (HF) concentré à 5 %. La durée de gravure est estimée à 10 s environ.

#### **VII.3.1.h. Réalisation des Cuvettes**

Après la fabrication des dispositifs à électrodes inter-digitées d'or, on réalise les cuvettes dont le rôle est de confiner la solution composite au centre du dispositif lors de son dépôt à la micro-seringue. Pour ce faire, on dépose une première couche d'accrochage (résine négative) très épaisse, avant de déposer la résine SU8 qui formera les futures cuvettes. La fabrication de ces « cuvettes » qui consiste au dépôt des deux résines, puis à une étape de photo-lithographie, est détaillée dans l'ordre suivant :

- Dépôt de la résine négative Ohmicot étalée à la tournette à 3000 tours/min pendant 30 secondes, et recuit à 200°C à l'air pendant une minute.

- Dépôt de la résine SU8 étalée à la tournette à 3000 tours/min pendant 70 secondes, et recuit à 65°C à l'air pendant une minute, suivi d'un autre recuit à 95°C à l'air pendant une minute.
- Alignement et exposition sous lumière ultra-violette ( $\lambda=450$  nm) avec le masque correspondant, pendant 55 secondes, suivie de deux recuits : le premier à 65°C et le deuxième à 95 °C pendant une minute (pour activer la résine).
- On développe la résine à l'aide d'un développeur «SU8 Developer» pendant 1 minute et 15 secondes. On développe la couche d'accrochage à l'aide d'un équipement « MF-26A ».
- Recuit 120°C pendant 2 min

Dans la Figure 34 ci-dessous une photo de dispositif final après fabrication

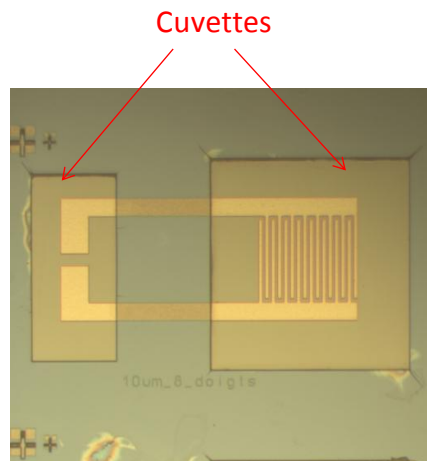


Figure 101 : Photo d'un dispositif planaire inter digité

## **VIII. Microscopie électronique à transmission (MET)**

Nous avons utilisé un microscope électronique à transmission (MET) (Hitachi) avec une tension d'accélération 10KV afin de visualiser la qualité de dispersion de nanotubes de carbone seuls, ou au sein de la matrice polymère (P3HT). Tous les échantillons ont été préparés à l'aire libre dans des conditions ambiantes, par le dépôt d'une microgoutte de solution sur des grilles d'observation à membrane de carbone amorphe (Agar). Les nanotubes ont été dispersés dans le chlorobenzène et déposés seuls ou dans le composite sur les grilles

d'observation. Les observations sont effectuées à l'issue de l'évaporation du solvant sur les grilles d'observation.

## **IX. Microscopie électronique à balayage (MEB)**

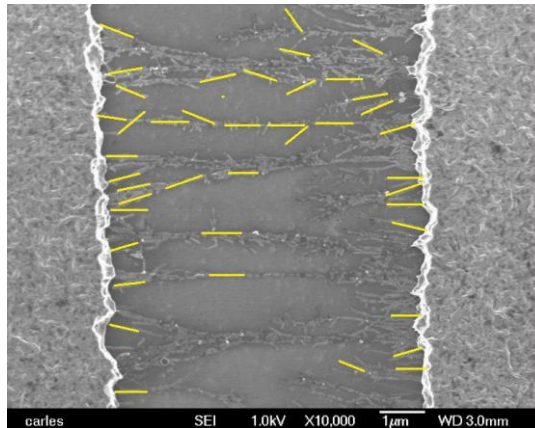
La microscopie électronique à balayage a été utilisée pour observer les dispositifs planaires après dépôts des NTC seuls ou des composites P3HT/NTC, avec ou sans procédure d'alignement. Nous avons utilisé un MEB type F.E.G (pour (Field Emission Gun) du service commun de microscopie de l'Université de Limoges, hébergé par le laboratoire SPCTS du Centre Européen de la Céramique. Pour tous les échantillons, la tension appliquée pour l'accélération des électrons est de 1 KV. Tous les échantillons à observer ont été préparés dans des conditions ambiantes par le dépôt d'une microgoutte en utilisant une micro seringue (0.2 $\mu$ L) sur le dispositif planaire avec ou sans application de champ électrique jusqu'à l'évaporation du solvant, cette étape de dépôt a été effectuée sous microscope optique. Les échantillons sont fixés sur des plots métalliques, soit au moyen de pastilles autocollantes conductrices, soit au moyen d'une colle (colle d'argent), afin d'éviter les perturbations qui résultent des effets « de charge ».

### **IX.1. Distribution angulaire des images MEB**

Les distributions angulaires des NTC à partir des images MEB ont été estimées afin de caractériser la qualité de l'alignement des nanotubes par la procédure d'orientation. Ces distributions ont été estimées de façon « manuelle » en utilisant une procédure simplifiée inspirée des travaux de Chainais et al. [2].

Le principe repose sur le dénombrement des NTC alignés en effectuant un comptage sur les images MEB des éléments linéaires présentant une dimension égale à la longueur moyenne des nanotubes réels (environ 750 nm) (Figure 102) et présents entre les électrodes du dispositif. Toutes les estimations sont réalisées sur une surface équivalente entre les électrodes inter-digitées des dispositifs de 350  $\mu$ m<sup>2</sup>, et sur au moins 200 éléments individuels. La direction angulaire de chaque élément est reportée par rapport à la direction d'application du champ électrique d'orientation, perpendiculairement aux électrodes ( $\theta = 0^\circ$ ) (Figure 102). Les distributions angulaires associées à un bon alignement sont donc centrées sur  $0^\circ$  et

présentent des largeurs à mi-hauteur faibles, alors que des NTC peu alignés seront associés à des distributions très larges.



**Figure 102: Image MEB montrant des NTC (environ 750nm) colorés en jaune alignés par rapport à l'horizontale montrant**

Les fichiers image issus des observations MEB ont été traités à l'aide du logiciel libre ImageJ 1.45 (Wayne Rasband, National Institute of Health, USA) qui permet d'estimer précisément les orientations d'éléments linéaires.

ImageJ a été initialement développé pour des applications biomédicales. Il permet par exemple de faire des analyses de gels d'électrophorèse, ou de la détection et analyse de tumeurs. Son usage s'est depuis étendu à d'autres domaines, comme la science des matériaux (détermination de tailles de grains, dénombrer des particules, d'évaluer leurs ratios d'aspect, de mesurer diverses grandeurs (distances, angle, surfaces..)).

Les données sont ensuite traitées à l'aide d'Origin 8 Pro, qui permet de tracer les distributions angulaires correspondantes et de les ajuster à l'aide de fonctions Lorentzienne permettant d'extraire les largeurs à mi-hauteur associées, ci-dessous l'expression de la fonction Lorentzienne :

$$y = y_0 + \frac{2A}{\pi} \frac{W}{4(\alpha - \theta_c)^2 + W^2}$$

Avec  $y_0$  : Constante (ligne de base)

$W$  : Largeur à mi-hauteur (°)

$\theta_c$  : Position centrale de la distribution (°)

$\alpha$  : L'angle de NTC par rapport à l'horizontal (°)

$A$  : Aire de la distribution

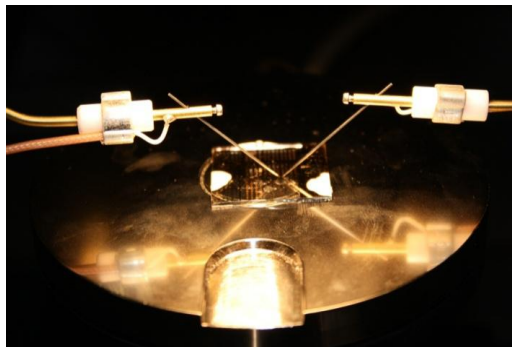
## **X. Microscopie par force atomique (AFM)**

Afin de tenter d'observer l'influence de l'incorporation et de l'alignement des NTC dans la matrice polymère, nous avons effectué quelques observations par microscopie à force atomique. L'appareil utilisé est de marque Nano-Observer.

Les observations ont été effectuées en mode résonant sans contact (« tapping ») à la surface des dispositifs, à l'air libre et en conditions ambiantes. La pointe utilisée est une pointe de raideur de l'ordre de 36 - 90 N/m.

## **XI. Caractérisation électrique des dispositifs (I(V))**

Les dispositifs ont tous été caractérisés électriquement en utilisant une station sous pointe utilisée en conditions ambiantes à l'air et dans l'obscurité. Les pointes sont positionnées sur les zones de contact des dispositifs par microscope optique ( Figure 103 )

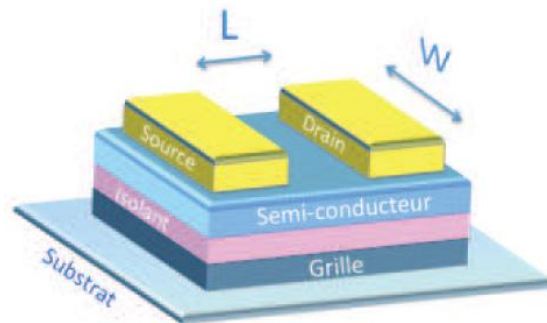


**Figure 103 : Photo montrant le positionnement de pointe sur les zone de contact d'un dispositifs planaire inter-digité**

Pour les caractéristiques courant-tension conventionnelle, les pointes sont reliées à une source de courant-tension de type Keithley 2440 interfacé sous Labview. Une rampe de tension est appliquée à l'échantillon et le courant drainé par le dispositif est mesuré. La plage et le pas de tension sont adaptés aux structures caractérisées, et dépendent des épaisseurs des couches actives et des distances inter-électrodes.

## **XII. Description et principe de fonctionnement des OFET**

Un transistor à effet de champ (OFET) est un interrupteur électronique dans lequel une résistance entre deux électrodes est contrôlée par un courant externe. En général, il est constitué d'un empilement de couches minces déposé sur un substrat qui peut être rigide ou souple (Figure 104).



**Figure 104 : Schéma d'un transistor organique de type « Botom contact » (grille en bas et source/drain au dessus).**

Le semi-conducteur correspond à la couche active du transistor. Il est le siège du transport des charges dans le canal et conditionne les propriétés électroniques et les performances du transistor. Le transistor à effet de champ est quant à lui composé de trois électrodes :

- La source, c'est de cette électrode que proviennent les charges qui seront acheminées par la couche active.
- Le drain, c'est entre cette électrode et la source que la tension de Drain ( $V_{ds}$ ) est appliquée, permettant ainsi le transport des charges dans le canal (courant  $I_{ds}$ ).
- La grille, cette électrode permet de contrôler le courant circulant dans le canal du transistor en polarisant la couche active. Cette polarisation se fait on appliquant une tension entre la grille et la source ( $V_{gs}$ ), générant ainsi un champ électrique, d'où l'appellation « transistor à effet de champ ».

Entre la couche active et l'électrode se trouve ce qu'on appelle l'isolant de grille. Cette couche permet d'isoler la grille du canal. Son rôle est important dans le fonctionnement du transistor au travers de ses propriétés diélectriques et au travers de l'interface grille/couche active.



W et L sont les principaux paramètres morphologiques du transistor et représentent respectivement la largeur et la longueur du canal.

On distingue deux architectures d'OFET. La première est la structure « *bottom contact* » dans laquelle le semi-conducteur organique (la couche active) est déposé sur les électrodes métalliques drain et source (Figure 105.a). La deuxième est la structure « *top contact* » dans laquelle les électrodes métalliques (drain et source) sont déposées sur le semi-conducteur organique (Figure 105.b). Dans les deux architectures, le semi-conducteur et l'isolant sont déposés respectivement sur un isolant de grille et une électrode métallique; l'ensemble ainsi constitué forme une capacité Métal-Isolant-Semi-conducteur (MIS). D'un point de vue des performances de transistors, ces différentes géométries ne seront pas équivalentes. Chaque géométrie possède ses avantages et ses inconvénients en fonction des matériaux, des technologies de dépôt utilisées et des caractéristiques finales de transistors. Dans notre travail, nous avons uniquement utilisé la structure « *bottom contact* », qui présente l'avantage d'une part d'être adaptée à la procédure d'orientation des NTC dans la matrice polymère (P3HT) sous l'application d'un champ électrique et d'autre part de limiter la pollution de la couche active. Une structure « *top-contact* » pose quant à elle quelques difficultés technologiques supplémentaires.

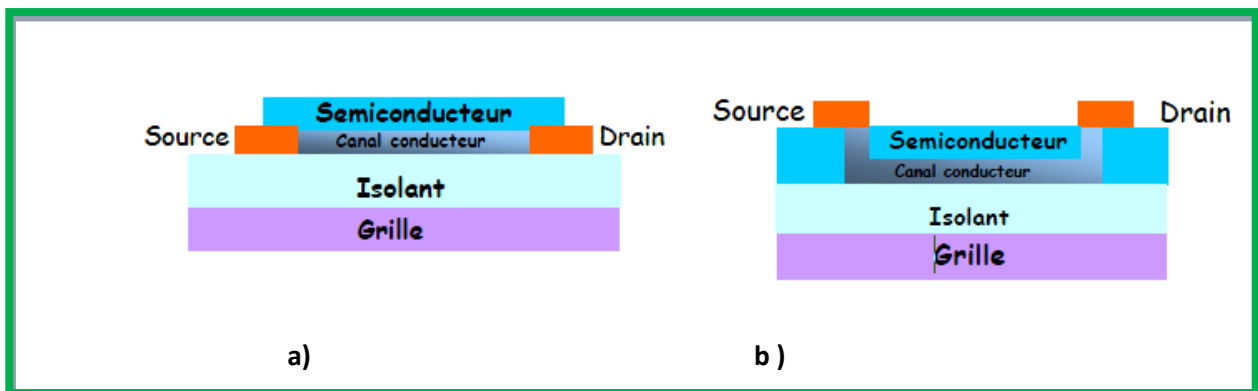


Figure 105: OFETs en configuration a) « *bottom-contact* » et b) « *top-contact* »

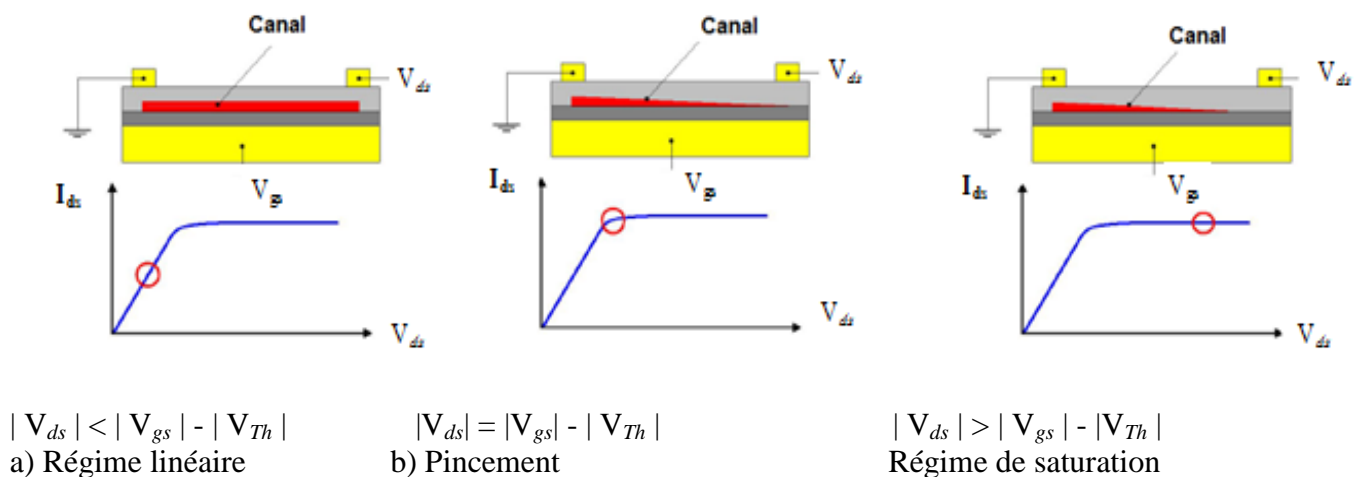
### **XIII. Fonctionnement d'un OFET**

Lorsqu'on applique une tension électrique entre les électrodes de grille et de source ( $V_{gs}$ ), l'interface entre l'isolant et le semi-conducteur organique se comporte comme un condensateur et se charge, créant ainsi un canal conducteur. Suite à l'application d'une

tension entre les électrodes source et drain ( $V_{ds}$ ), les charges accumulées dans le canal peuvent être drainées.

Dans le canal, les porteurs de charge majoritaires dépendent de la nature du semi-conducteur utilisé. Ainsi dans le cas d'un semi-conducteur de type-p, les trous sont majoritaires, alors que les électrons sont majoritaires dans un canal de type-n.

Considérons le cas d'un semi-conducteur organique de type-p comme le P3HT (cas considéré dans ce travail). En appliquant une tension positive sur l'électrode de grille, le courant circulant dans le canal est nul quelque soit la valeur de la tension appliquée. Toutefois, en polarisant la grille négativement (tension négative), les porteurs de charge (trous) seront accumulés à l'interface isolant/semi-conducteur. Le transistor peut alors fonctionner dans un mode qualifié « d'accumulation ». Dans ce mode, on distingue trois régimes de fonctionnement pour une tension  $V_{gs}$  fixe (Figure 106):



**Figure 106 : Schéma illustrant les différents régimes de fonctionnement d'un OFET en mode d'accumulation avec les caractéristiques de sortie pour chaque régime**

Dans le régime linéaire (Figure 106.a), les charges sont injectées en continu et un courant traverse le canal ( $I_{ds}$ ). Dans ce régime le courant reste linéaire avec la tension  $V_{ds}$  appliqué, et il est donné par [3] :

$$I_{ds} = \frac{W\mu C_i}{2L} [(V_{gs} - V_{Th})V_{ds}] \quad \text{Equation VI- 1}$$

Avec  $C_i$  la capacité du diélectrique de grille,  $V_{Th}$  la tension de seuil (que nous décrivons un peu plus loin) et  $\mu$  la mobilité des porteurs de charge. Lorsque  $V_{ds}$  devient équivalent à  $|V_{gs}| - |V_{Th}|$ , il y a pincement du canal. Une zone de déplétion se forme au voisinage de l'électrode de drain (Figure 106.b). Lorsque  $V_{ds}$  devient supérieur à  $|V_{gs}| - |V_{Th}|$ , le point de pincement

va s'éloigner du drain, la région de déplétion va alors s'agrandir. Le fort champ électrique latéral présent dans la zone de déplétion va permettre au courant de drain de continuer à atteindre le drain. Toutefois, le potentiel au niveau du point de pincement reste constant et égal à  $|V_{gs}| - |V_{Th}|$ . Ainsi, la différence de potentiel entre la source et le point de pincement va rester inchangée. Par conséquent, le courant de drain ne variera plus et atteindra une valeur de saturation. On est alors dans le régime de saturation du transistor (Figure 106.c). Dans ce cas, le courant atteint son maximum et il est appelé « courant de saturation »  $I_{ds} = I_{dsSat}$  [3]

$$I_{ds} = \frac{W\mu C_i}{2L} (V_{gs} - V_{Th})^2 \quad \text{Equation VI- 2}$$

En général, pour extraire les paramètres électriques d'un transistor (OFET), deux types de caractéristiques sont utilisées. La première caractéristique correspond à la courbe de sortie du transistor  $I_{ds} = f(V_{ds})$ , donnée pour une tension de polarisation  $V_{gs}$  constante. Ce faisceau de courbes pour différentes valeurs de  $V_{gs}$  constitue un premier indicateur qualitatif du fonctionnement du transistor. La Figure 107 montre les caractéristiques de sortie typiques d'un transistor organique à base de P3HT (couche active).

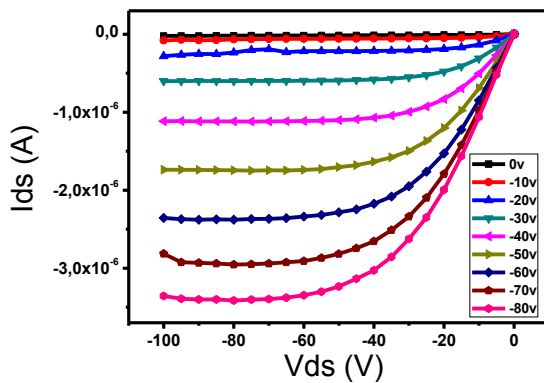


Figure 107: Caractéristiques de sortie d'un transistor à base de P3HT

La deuxième caractéristique correspond aux caractéristiques de transfert  $I_{ds} = f(V_{gs})$ , données pour une tension  $V_{ds}$  constante. Ces dernières permettent d'extraire d'autres paramètres importants caractérisant le fonctionnement du transistor, comme nous le verrons dans le paragraphe suivant.

### XIII.1.1. La tension de seuil ( $V_{Th}$ ) et la mobilité ( $\mu$ )

La tension de seuil ( $V_{Th}$ ) est une caractéristique intéressante des transistors. Elle représente la valeur de la tension de grille à partir de laquelle le canal commence à être formé. L'extraction de  $V_{Th}$  se fait à partir des caractéristiques de transfert, en extrapolant la tangente dans la zone linéaire jusqu'à visualiser son intersection avec l'axe des abscisses (l'axe  $V_{gs}$ ) (Figure 108). Il est aussi possible de calculer la tension de seuil à partir de la tension de bande plate ( $V_{FB}$ ) qui représente la tension de polarisation nécessaire à la formation d'un régime de bandes plates (les bandes de conduction et de valence sont horizontales dans le diagramme d'énergie d'une interface métal/semi-conducteur [4] :

$$V_{Th} = \pm \frac{qn_0d}{C_i} + V_{FB} \quad \text{Equation VI- 3}$$

Où  $C_i$  est la capacité de l'isolant,  $n_0$  la densité des porteurs et  $d$  l'épaisseur de la couche active.

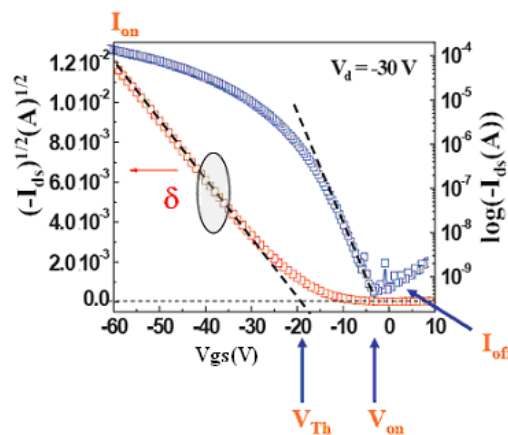


Figure 108 : Caractéristiques du transfert d'un transistor organique à effet de champ de type p montrant les différents paramètres en courant et en tension [5]. La tension  $V_{on}$  est la tension d'allumage du transistor (tension nécessaire pour que le composant puisse passer de l'état off à l'état on). Le paramètre  $\delta$  de la figure représente la pente (qui permet le calcul de mobilité).

La mobilité ( $\mu$ ) s'exprime en  $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . Elle représente la faculté des porteurs de charge à être mis en déplacement par l'application d'un champ électrique. En général, la

mobilité dépend fortement de la morphologie de la couche active, mais aussi des propriétés intrinsèque du semi-conducteur utilisé.

Deux expressions de la mobilité peuvent être extraites, celle dans le régime linéaire qui est donné par la relation suivante [4] :

$$\mu_{Lin} = \left( \frac{\partial I_{ds}}{\partial V_{gs}} \right)_{V_{ds}=Cte} \frac{L}{WC_i V_{ds}} \quad \text{Equation VI- 4}$$

Et celle dans le régime de saturation qui est donné par [4] :

$$\mu_{Sat} = \left( \frac{\partial \sqrt{I_{ds,Sat}}}{\partial V_{gs}} \right)_{V_{ds}=Cte}^2 \frac{2L}{WC_i} \quad \text{Equation VI- 5}$$

### **XIII.1.2. Gain en courant (I<sub>on</sub>/I<sub>off</sub>)**

Le rapport I<sub>on</sub>/I<sub>off</sub> est un paramètre qui correspond au rapport des courant circulant entre le drain et la source lorsque la tension V<sub>gs</sub> commute entre l'état On et Off. Ainsi, lorsqu'aucune tension de grille n'est appliquée (V<sub>gs</sub>=0V), le transistor est à l'état « off ». On parle dans ce cas d'un courant I<sub>off</sub> qui correspond alors à un courant de fuite. Quand on applique une tension V<sub>gs</sub>, le composant passe à l'état « on », et on parle dans ce cas d'un courant I<sub>on</sub>. L'extraction des courants I<sub>on</sub> et I<sub>off</sub> s'effectue sur la caractéristique de transfert représentée en échelle logarithmique (Figure 108).

Le rapport I<sub>on</sub>/I<sub>off</sub> est défini comme le rapport entre le maximum et le minimum du courant de drain (I<sub>ds</sub>) pour une tension V<sub>ds</sub> donnée : [6]

$$\frac{I_{On}}{I_{Off}} = \frac{I_{ds}(V_{gs} > V_{Th})}{I_{ds}(V_{gs} = 0V)} \quad \text{Equation VI- 6}$$

- <sup>1</sup> J.Bouclé, N.Herlin-Boime, A.Kassiba, "Influence of silicon and carbon excesses on the aqueous dispersion of SiC nanocrystals for optical application", *Journal of Nanoparticles Research*, (2005) 7, p.275-285.
- <sup>2</sup> P.Chainais, B.Lebental, « Caractérisation statistique d'une assemblée de nanotubes en imagerie microscopique », (2011).
- <sup>3</sup> S.M. Sze, "Physics of the semiconductors devices", A Wiley interscience publication John Wiley and Sons, 2nd edition edition, (1981).
- <sup>4</sup> G. Horowitz, R. Hajlaoui, H. Bouchriha, R. Bourguiga, and M. Hajlaoui, "The concept of threshold voltage in organic field-effect transistors", *Adv. Mater.*, (1998), 10, 923-927.
- <sup>5</sup> Heeger Center for Advanced Materials, "Organic Field Effect Transistors (OFETs) Effect Transistors (OFETs)", Gwangju institute of science and technologie.
- <sup>6</sup> L. Torsi, "Organic transistors, as discrete elements or implemented in plastic circuits, are challeng, field-effect-based sensing systems», *Anal. Chem. A*, (2005), 1, p.381-387.



## Résumé

Les objectifs de ce travail de thèse concernent le développement de composites polymères conjugués/nanotubes de carbone (NTC) et l'étude de leurs propriétés électriques. En effet, du fait de leur taille nanométrique et de leurs propriétés électroniques originales, les nanotubes de carbone apparaissent comme très prometteurs pour améliorer le drainage des charges de couches actives à base de semi-conducteurs organiques. Néanmoins, il est nécessaire de contrôler de façon fine leur structuration dans la matrice polymère, pour aboutir à des composants optoélectroniques aux propriétés améliorées. Dans ce contexte, nous proposons un procédé d'élaboration en conditions ambiantes simple et bas coût pour la réalisation de structure planaires inter-digitées à base de couches composites polymère/NTC. Associé à l'utilisation d'une procédure d'orientation des nanotubes sous champ électrique, cette stratégie nous a permis de montrer qu'il est possible de contrôler les propriétés de transport des composites au travers des principaux paramètres expérimentaux d'élaboration (composition du composite, nature du solvant utilisé, nature du signal électrique d'orientation). L'analyse des distributions angulaires des nanotubes incorporés par rapport à la direction du champ d'orientation a permis une optimisation des conditions d'élaboration des composites pour l'obtention de propriétés électriques optimales. Puis, les caractérisations électriques des composites planaires ont montré que l'incorporation et l'orientation des nanotubes au sein du polymère (P3HT) ne semblent pas modifier de façon drastique les mécanismes de transport de la matrice. Finalement, nous avons cherché à exploiter ces résultats en élaborant des transistors organiques à effet de champs P3HT/NTC à l'aide du même procédé d'élaboration. Les conditions optimales de structuration des nanotubes ont conduit à un gain significatif de deux ordres de grandeurs sur la mobilité des porteurs de charge par rapport à une matrice de polymère seul. Ces résultats illustrent les fortes potentialités des composites polymère/NTC dans le domaine de l'optoélectronique organique, et ouvrent des perspectives dans des domaines variés tels que les communications hyperfréquences ou l'optique non linéaire.

**Mots clés** : Nanotubes de Carbone, Polymères Conjugués, P3HT, Optoélectronique Organique, Transistors à Effet de Champ Organiques, Orientation, Alignement, Transport de Charges.

## Abstract

This work aims at developing conjugated polymer/carbon nanotubes (CNT) composites and studying their electrical properties. Thanks to their structure and electronic configuration, carbon nanotubes are indeed found to be very promising to improve the charge transport properties of active layers based on organic semi-conductors such as polymers. However, it is necessary to control their structuration within the matrix, in order to demonstrate functional components with improved performance. In this context, we propose a simple fabrication process, realized in ambient conditions and compatible with low cost technologies, to achieve planar inter-digitized architectures based on polymer/CNT composites. By using a specific procedure for the alignment of carbon nanotubes under an electric field, this strategy allows us to control the charge transport properties of the composites by varying the various experimental conditions used during their fabrication (composition of the composite, nature of the solvent used, nature of the electric signal used for the orientation of the CNT). The analysis of the angular distributions of the incorporated nanotubes with regard to the direction of orientation electric field allowed the optimization of the processing conditions, towards optimal electric performance. Then, the electric characterization of the planar devices showed that the incorporation and orientation of CNT within the polymer matrix (P3HT in our case) do not drastically modify the charge transport mechanisms occurring in the polymer. Finally, we illustrate the potentialities of the approach by implementing organic field effect transistors based on the P3HT/CNT composites. The optimal fabrication conditions were associated with a strong improvement of the associated charge mobility by two orders of magnitude with regard to the pristine polymer matrix. These results demonstrate the strong potentialities associated with polymer/CNT composites in the field of organic optoelectronics, and open various perspectives in related areas such as radiofrequency communications or nonlinear optics.

**Key word**: Carbon Nanotubes, Conjugated Polymers, P3HT, Organic Optoelectronics, Organic Field Effect Transistors, Orientation, Alignment, Charge Transport.