
Incorporation de NTC dans des transistors à base de P3HT

Dans ce chapitre, le but est d'étudier l'incorporation des NTC en configuration transistor. Dans la littérature, l'orientation des NTC sous champ électrique est bien connue en solution [5] et est utilisée pour la fabrication de transistors et de capteurs de gaz [13][153]. La configuration transistor a donc été préférée dans un premier temps car l'orientation électrique des NTC dans la couche active des cellules solaires pose des difficultés techniques. En effet, l'un des principaux moyens de dépôt de la couche active des cellules est la tournette. Il n'existe pas de moyen simple d'orienter électriquement les NTC pendant ce type de dépôt. Après la tournette, la couche active est cristallisée et il est donc difficile d'orienter les NTC. De plus, il faut deux électrodes pour l'orientation électrique et la deuxième électrode est déposée après la couche active. Enfin, il est aussi difficile de vérifier si les NTC ont été orientés électriquement entre deux électrodes planes.

Après un bref rappel sur les transistors à base de P3HT, l'influence des NTC en configuration transistor à base de P3HT est étudiée. Pour cela, les effets de concentration, de fonctionnalisation et d'orientation des NTC ainsi que de recuit sont analysés. Enfin, les résultats surprenant obtenus quant à la percolation ont menés à de nouvelles expériences pour comprendre l'effet de la percolation et trouver le seuil de percolation des NTC dans les transistors fabriqués.

1) Le transistor à base de P3HT

Les transistors organiques sont étudiés depuis de nombreuses années. Le besoin d'obtenir des dispositifs peu coûteux et flexibles a intensifié les recherches ces dernières années. Les premiers transistors organiques ont été fabriqués il y a presque 30 ans en 1984. L'augmentation de la mobilité est impressionnante entre les premiers transistors proches de 10^{-5} alors que maintenant ils peuvent atteindre plus de $1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (Figure IV-1) [154]. En dépassant la barrière des $1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, les transistors organiques deviennent donc compétitifs avec les transistors inorganiques tels que ceux à film mince comprenant du silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H). L'augmentation de la mobilité des transistors organiques au cours des années est due à la fois à l'amélioration des techniques de fabrication des transistors et à la synthèse de nouvelles molécules plus performantes.

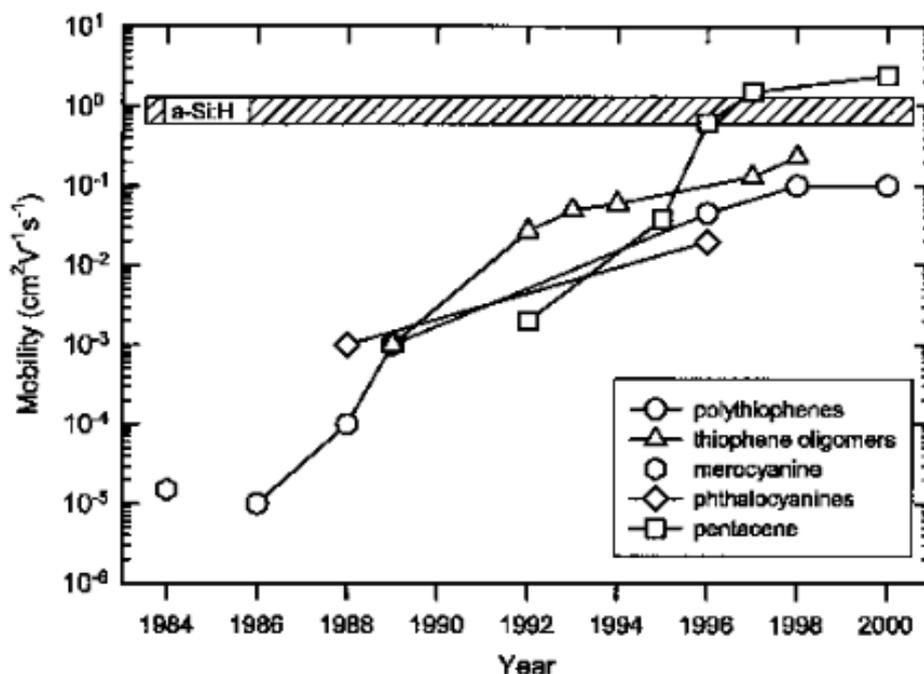


Figure IV-1 : Evolution de la mobilité pour les meilleurs transistors fabriqués chaque année pour différentes catégories de molécules. La représentation de la mobilité des électrons pour un transistor à film mince comprenant du silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H) est aussi représentée pour comparaison. [154]

Les transistors à base de P3HT ont été très étudiés car ils permettent d'avoir une bonne mobilité d'environ 0,01 à 0,1 $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et un bon rapport $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$ mesuré à l'air supérieur à 100 et atteignant 10^{-6} sous atmosphère inerte [155][156]. Cette forte mobilité est due aux interactions de π - π stacking possible impliquant une cristallinité d'une partie du polymère. Cette partie cristalline sert au transfert et transport des électrons alors que la partie amorphe sert au transfert et transport des trous [157]. Comme expliqué précédemment (chapitre III), les propriétés du P3HT sont dépendantes à la fois du P3HT et de l'environnement. Dans les transistors, deux principaux paramètres influencent les performances. Il s'agit du poids moléculaire du P3HT et de la méthode de dépôt.

Sirringhaus et al. ont été les premiers à montrer l'influence du poids moléculaire sur la cristallinité du P3HT [158]. Plus récemment, une étude a été menée par Kline et al. sur différents types de P3HT à différents poids moléculaires [159]. Il apparaît clairement quelque soit le type de P3HT que plus le poids moléculaire est élevé plus la mobilité augmente (Figure IV-2). Pour le P3HT commercial de la société Rieke utilisé lors de cette thèse l'augmentation du poids moléculaire d'environ 5 à 40 kDa fait augmenter la mobilité d'environ $10^4 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Le P3HT utilisé dans cette thèse à un poids moléculaire d'environ 20 à 30 kDa, la mobilité attendue est donc de l'ordre de $10^3 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

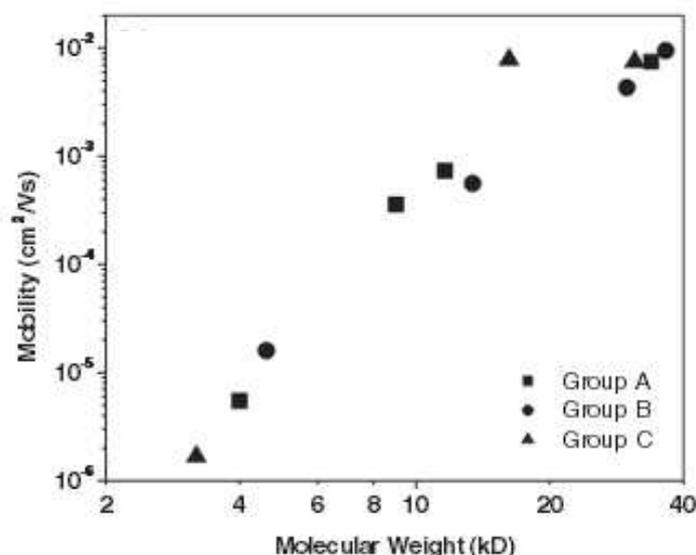


Figure IV-2 : Mobilité en fonction du poids moléculaire du P3HT pour différents types de P3HT. Le groupe A et C correspondent à du P3HT modifié et le groupe B à du P3HT commercial de la société Rieke [159].

La technique utilisée pour le dépôt du P3HT lors de la fabrication des transistors influence grandement la mobilité. En effet, Sirringhaus et al. [158][160] ont trouvé deux orientations préférentielles à l'aide de caractérisations par DRX pour les domaines cristallins du P3HT par rapport à la surface. Soit le P3HT se positionne parallèlement à la surface, soit perpendiculairement (Figure IV-3). Cette différence de positionnement entraîne une différence de la valeur de la mobilité qui peut être supérieure à $100 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. L'orientation perpendiculaire permet d'avoir de meilleures mobilités car le π - π stacking est dans le plan dans lequel le transport des charges a lieu. De plus, Sirringhaus et al. ont aussi montré que le dépôt à la tournette favorise l'orientation parallèle alors que le dépôt par goutte favorise l'orientation perpendiculaire [158]. En réalité, le positionnement dépend surtout de la vitesse à laquelle le solvant est évaporé. Cela veut dire que pour de faibles vitesses, le dépôt à la tournette permet aussi d'avoir une orientation perpendiculaire [161]. Le dépôt choisi lors de cette thèse est le dépôt par goutte. Le solvant sèche donc lentement à l'air. La technique de dépôt choisie doit donc être favorable pour avoir de bonne mobilité du P3HT.

En conclusion, la mobilité du P3HT dans les transistors organiques est fortement impactée par divers paramètres comme le poids moléculaire et la méthode de dépôt. Lors de cette étude, de bonnes mobilités doivent être observées. En effet, le P3HT utilisé a un poids moléculaire favorable. De plus, la technique de dépôt du P3HT choisie est favorable à une orientation perpendiculaire favorisant la mobilité. Les premiers résultats de DRX montrent que la plupart du P3HT est bien orientés perpendiculairement dans le cas de film de P3HT avec et sans NTC. D'autres caractérisations par DRX sont en cours.

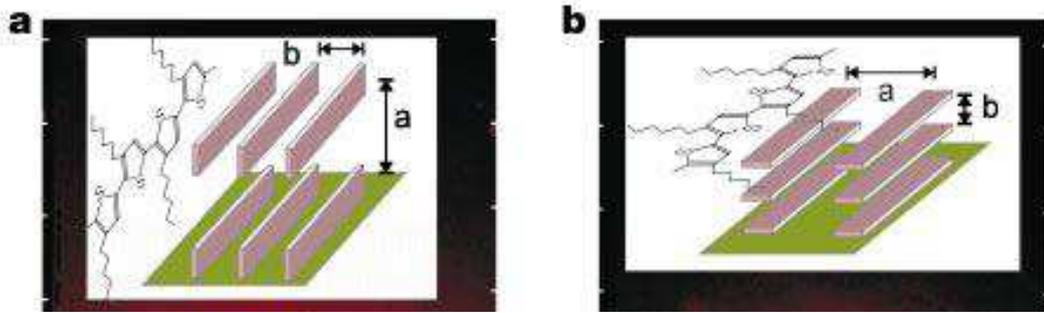


Figure IV-3 : Représentation schématique à gauche de la position du P3HT perpendiculaire du P3HT par rapport au substrat et à droite de la position du P3HT parallèle par rapport au substrat [158].

2) Influence de l'environnement sur les mesures des transistors

Les transistors organiques sont devenus intéressants car ils sont peu coûteux et potentiellement flexibles. Cependant, ces dernières années la stabilité de ces transistors par rapport à l'environnement a fait l'objet de nombreux travaux. L'instabilité environnementale des transistors organiques a été attribuée à de nombreux paramètres comme les impuretés chimiques, la structure moléculaire, le potentiel d'ionisation, l'eau, l'oxygène ou l'exposition à la lumière [162].

Le but de cette première étude est de voir l'influence de l'environnement de la mesure sur les performances des transistors. C'est pour cette raison que les mesures ont été réalisées à l'air puis sous vide et enfin après un recuit sous vide. Cinq solutions de composites ont été préparées puis 0,1 μL de la solution a été déposé par dépôt de goutte sur les transistors (Annexe III) :

- une de 1 mg/mL de P3HT
- une de 1 mg/mL de P3HT composé de P3HT/NTC contrôle (1 %) en proportion 1/0,01 en masse dans le chlorobenzène
- une de 1 mg/mL de P3HT composé de P3HT/NTC contrôle (10 %) en proportion 1/0,1 en masse dans le chlorobenzène
- une de 1 mg/mL de P3HT composé de P3HT/NTC fonctionnalisés (1 %) en proportion 1/0,01 en masse dans le chlorobenzène
- une de 1 mg/mL de P3HT composé de P3HT/NTC fonctionnalisés (10 %) en proportion 1/0,1 en masse dans le chlorobenzène

Dans cette première étude, les transistors ont été fabriqués en suivant le protocole de l'Annexe III. Les transistors obtenus ont comme paramètres une longueur entre les doigts interdigités de 5 μm , une largeur totale des doigts interdigités de 5250 μm et une taille de l'oxyde d'environ 150 nm. Les NTC utilisés sont les mêmes que ceux du paragraphe suivant (Figure IV-6).

Pour montrer l'influence de l'environnement de mesure le choix a été de calculer la pente sous le seuil pour les différents composites. La pente sous le seuil a été préférée au rapport $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$ car pour cette série de transistors il n'a pas été possible de mesurer la valeur des I_{off} à cause des courants de fuite. La pente

sous le seuil mesurée en V/décade doit être la plus faible possible pour qu'un transistor commute bien. La pente sous le seuil correspond donc à la variation de potentiel de grille nécessaire pour augmenter le courant de drain d'une décade. De manière générale (Figure IV-4), la pente sous le seuil diminue lors du passage sous vide pour atteindre une valeur d'environ 10 V/décade. Après le recuit sous vide à 110 °C pendant 4 h, il y a une nouvelle diminution de la pente sous le seuil. Les transistors atteignent alors une pente sous le seuil d'environ 4 V/décade. La pente sous le seuil semble donc être fortement impactée par les conditions dans lesquelles sont faites les mesures. De même que pour la mobilité, l'amélioration de la pente sous le seuil peut être attribuée à l'élimination de l'eau et de l'oxygène comme décrit dans les travaux de Mattis [163].

La valeur de la pente sous le seuil après le recuit sous vide pour les différents composites avec NTC contrôle et fonctionnalisés à 1 et 10 % et sans NTC est sensiblement la même avec une valeur d'environ 4 V/décade. La pente sous le seuil est un paramètre indiquant la qualité de la fermeture du transistor. La pente sous le seuil mesurée à l'air est très grande par rapport à celle mesurée après recuit sous vide. Cela implique qu'à l'air les transistors mesurés ont un fort dopage ce qui fait qu'ils ne ferment pas dans les conditions de mesure utilisées (choix de la gamme de V_G).

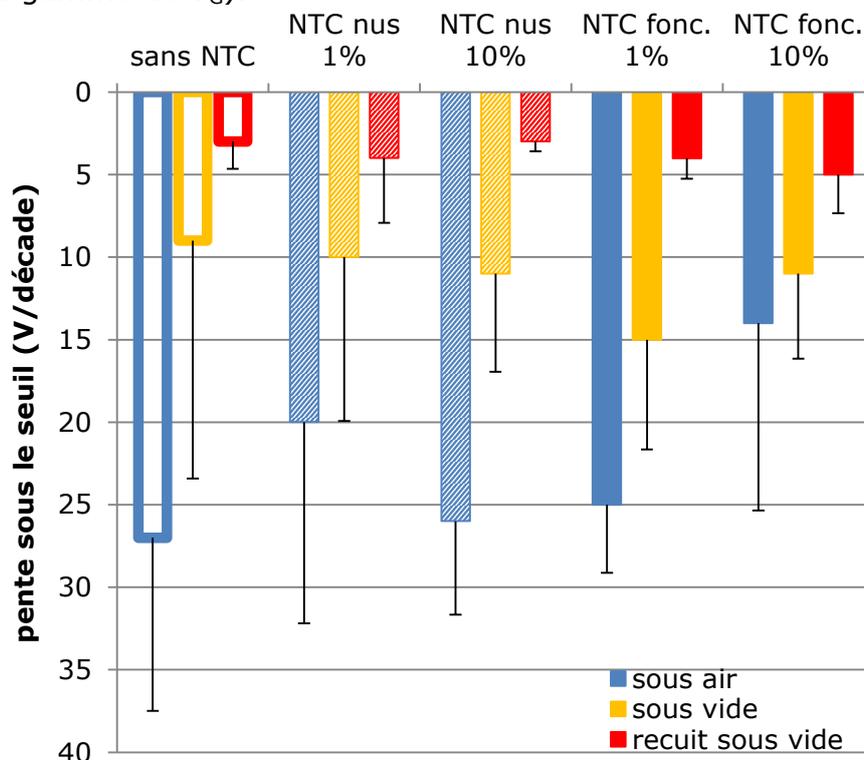


Figure IV-4 : moyenne de la pente sous le seuil mesurée à l'air puis sous vide puis après recuit sous vide pour des transistors sans NTC, avec NTC contrôle et fonctionnalisés à 1 et 10 %. La moyenne est faite sur une dizaine de mesure hormis pour les NTC contrôle à 10 % où la moyenne est uniquement sur 4 mesures.

En conclusion, cet exemple montre bien l'influence que peut avoir l'environnement de mesure sur les transistors. Cependant, ici le but n'est pas de jouer sur les paramètres environnementaux pour augmenter les performances

des transistors mais d'incorporer des NTC fonctionnalisés. Le recuit à 120 °C sous vide est un point difficile pour la réalisation de transistors imprimés ou de cellules organiques industriels. Il est donc espéré que l'incorporation des NTC fonctionnalisés augmente les performances du transistor sans avoir besoin de faire de recuit.

3) Influence des NTC dans les transistors à base de P3HT

L'étude en configuration transistor du composite P3HT-NTC a été réalisée sur des dispositifs interdigités. Ces dispositifs ont été fabriqués en salle blanche par nos collaborateurs de Limoges (J.Marzouk sous la direction de B.Ratier) à l'aide de techniques de micofabrication dites classiques [164]. Le composite a été déposé avec une micropipette en séchant 0,1 μL de solution sur les doigts interdigités (Figure IV-5). Les transistors obtenus ont comme paramètres une longueur entre les doigts interdigités de 5 μm , une largeur totale des doigts interdigités de 5250 μm et une taille de l'oxyde d'environ 220 nm. De plus, ces transistors ont la particularité d'avoir des cuvettes au niveau des électrodes réalisées en creusant dans une couche de résine afin de faciliter le dépôt (Figure IV-5). En effet, la cuvette permet de restreindre la zone dans laquelle la goutte va sécher.

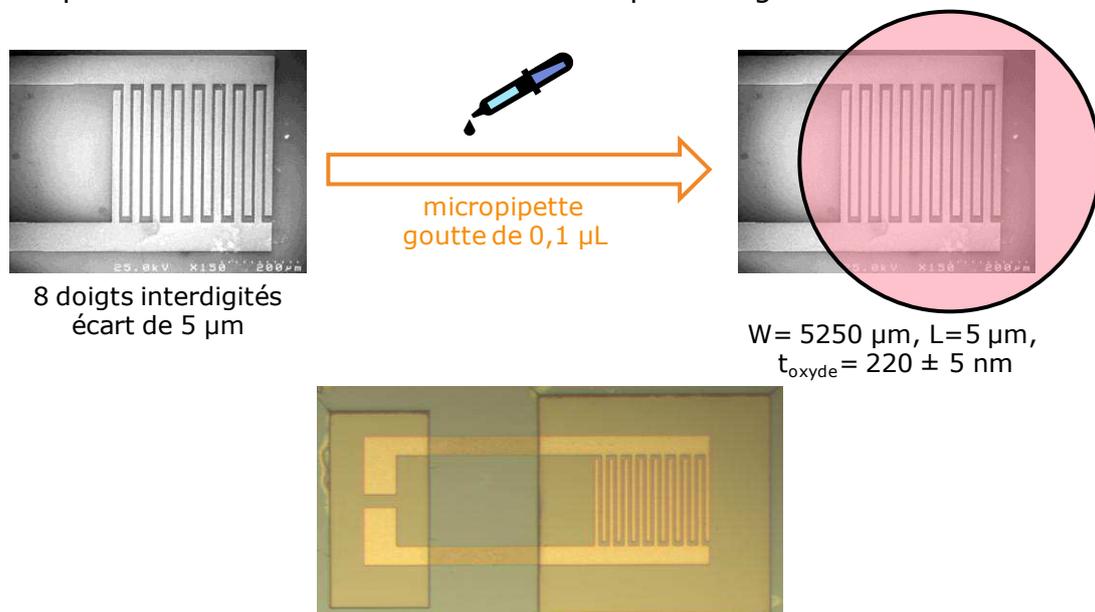


Figure IV-5 : En haut, représentation des transistors utilisés en image MEB et de la méthode de dépôt des solutions de P3HT-NTC. En bas, photographie d'un transistor à huit doigts interdigités avec la représentation des cuvettes creusées dans la résine en vert clair qui recouvre les électrodes.

Pour cette étude, le P3HT utilisé est régiorégulier non trié en longueur et commercial (P200, Rieke Metals) et les NTC (du fabricant Carbon Solution) ont été purifiés. Les NTC contrôle (non fonctionnalisés) sont comparés avec les NTC fonctionnalisés par le diazoether-COOMe (NTC métalliques fonctionnalisés à 97 % et NTC semi-conducteurs fonctionnalisés à 17 % (Figure IV-6)). Les NTC ont aussi été triés par chromatographie d'exclusion stérique. Lors de ces expériences en configuration transistor, les NTC choisis sont volontairement longs et caractérisés par images AFM (Figure IV-6) car les longueurs entre les doigts

interdigités sont grandes (5 μm) par rapport à la longueur maximale des NTC (2-3 μm). Quatre solutions ont été préparées puis déposées par dépôt de goutte (0,1 μL) :

- une de 1 mg/mL de P3HT
- une de 1 mg/mL de P3HT composé de P3HT/NTC contrôle (1 %) en proportion 1/0,01 en masse dans le chlorobenzène
- une de 1 mg/mL de P3HT composé de P3HT/NTC fonctionnalisés (1 %) en proportion 1/0,01 en masse dans le chlorobenzène
- une de 1 mg/mL de P3HT composé de P3HT/NTC fonctionnalisés (10 %) en proportion 1/0,1 en masse dans le chlorobenzène

Les transistors contenant 10 % de NTC contrôle n'ont pas été réalisés car des premiers tests ont montré de forts courts-circuits dans ce cas. Par la suite, il est montré que même 1 % de NTC contrôle produit un effet très fort, proche du court-circuit.

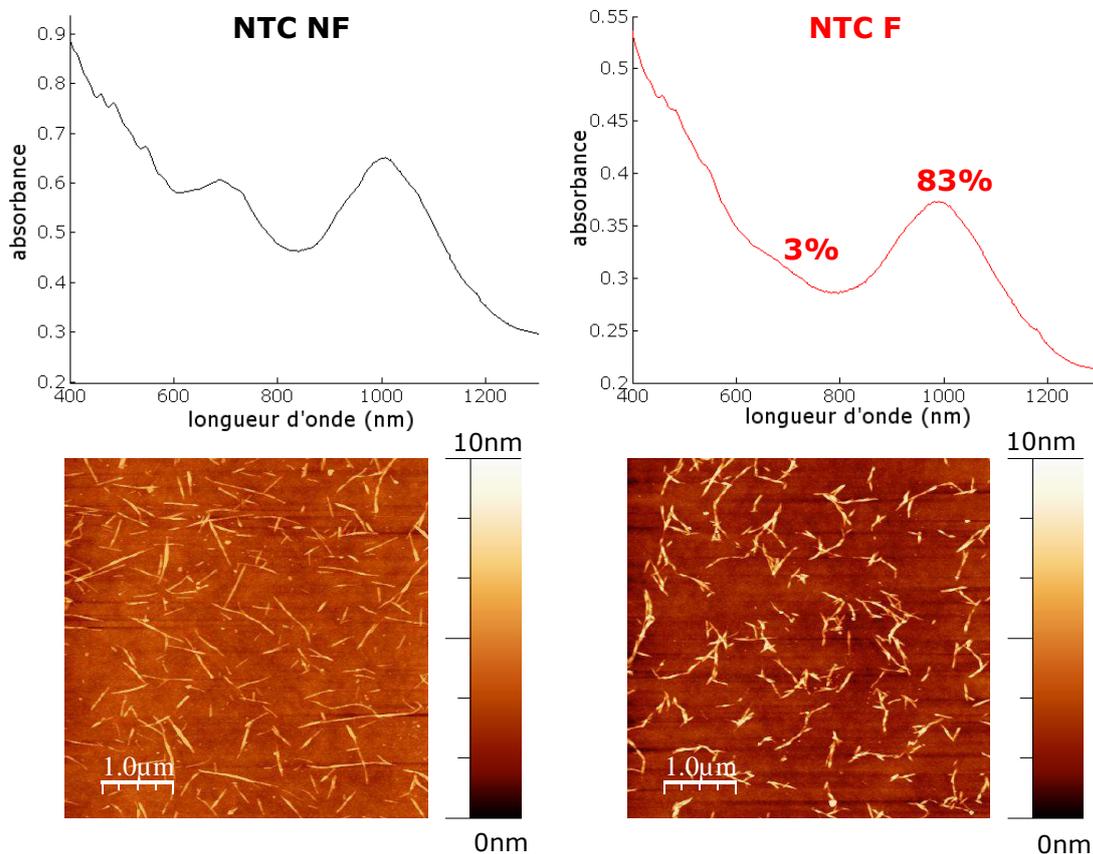


Figure IV-6 : En haut, absorbance en fonction de la longueur d'onde pour des NTC contrôle à gauche et pour des NTC fonctionnalisés à droite dans le F-127 à 2 % après tri en taille par chromatographie d'exclusion stérique. En bas, images AFM de la topographie des NTC contrôle à gauche et des NTC fonctionnalisés à droite dans le F-127 à 2 % après le tri en taille par chromatographie d'exclusion stérique.

Le but est d'identifier les changements de mobilité et de rapport $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$ pour les différents composites avec et sans NTC qu'ils soient fonctionnalisés ou non à différentes concentrations. Les études déjà réalisées pour ce type de transistors

ont montré que l'incorporation de NTC est bénéfique s'ils sont déposés en dessous du seuil de percolation (III.c. pour plus de détail sur la percolation des NTC dans les polymères) [164] [165]. Ici, l'objectif est de dépasser le seuil de percolation des NTC sans diminuer les performances du transistor grâce à la fonctionnalisation des NTC métalliques qui réduit le risque de courts-circuits. Cela doit permettre d'augmenter la mobilité du transistor à P3HT sans trop diminuer le rapport I_{on}/I_{off} .

Après avoir étudié la différence entre les 4 composites en configuration transistor, c'est l'effet du recuit du composite et de l'orientation électrique des NTC dans le composite qui sont analysés. Après avoir mesuré les transistors à l'air, les courbes d' $I_d(V_G)$ ont été analysées pour extraire la mobilité et le rapport I_{on}/I_{off} (Annexe VI).

a) Effets de la fonctionnalisation et de la concentration des NTC

Le rapport I_{on}/I_{off} en fonction de la mobilité est représenté pour les 4 solutions testées (Figure IV-7). La mobilité augmente avec l'incorporation des NTC avec un rapport de 29, de 3,5 et de 6 pour les transistors incorporant 1 % de NTC contrôle, 1 % de NTC fonctionnalisés et 10 % de NTC fonctionnalisés par rapport aux transistors sans NTC. Il est connu [164] [165] que les NTC augmentent la transconductance ou la mobilité. En effet, le transport électronique rapide surtout dans les NTC métalliques revient à réduire la longueur du canal source-drain dans le composite polymère-NTC. Comme attendu nos résultats montrent que la présence de NTC métalliques augmente beaucoup plus la mobilité.

Pour ce qui est du rapport I_{on}/I_{off} , il diminue d'un rapport 7 pour les transistors incorporant 1 % de NTC contrôle. La première supposition est que la présence des NTC métalliques implique des courts-circuits ce qui augmente fortement le I_{off} [165]. Le rapport I_{on}/I_{off} très bas autour de 3 signifie que l'incorporation de 1 % de NTC métalliques permet d'atteindre le seuil de percolation avec la présence de « chemins totalement métalliques ». Par contre pour les transistors à base de NTC fonctionnalisés à 1 et 10 %, il y a respectivement une diminution d'un rapport 1,8 et une augmentation d'un rapport 4. Ces variations du rapport I_{on}/I_{off} sont faibles, il n'y a donc pas de réelle variation du rapport I_{on}/I_{off} due à l'incorporation des NTC fonctionnalisés. L'augmentation du rapport I_{on}/I_{off} pour les NTC fonctionnalisés à 10 % implique que les NTC métalliques ne forment pas de chemin métallique malgré une forte incorporation de NTC. Cette augmentation permet de montrer l'intérêt de la fonctionnalisation des NTC dans la perspective d'une incorporation d'une grande concentration de NTC.

En conclusion, les meilleures performances sont obtenues pour les transistors incorporant 10 % de NTC fonctionnalisés. Cela implique que la fonctionnalisation des NTC permet d'augmenter à la fois la mobilité et le rapport I_{on}/I_{off} du transistor à P3HT. Après avoir étudié les influences de la fonctionnalisation des NTC et de la concentration de NTC incorporée, c'est l'effet du recuit des mêmes transistors qui est analysé.

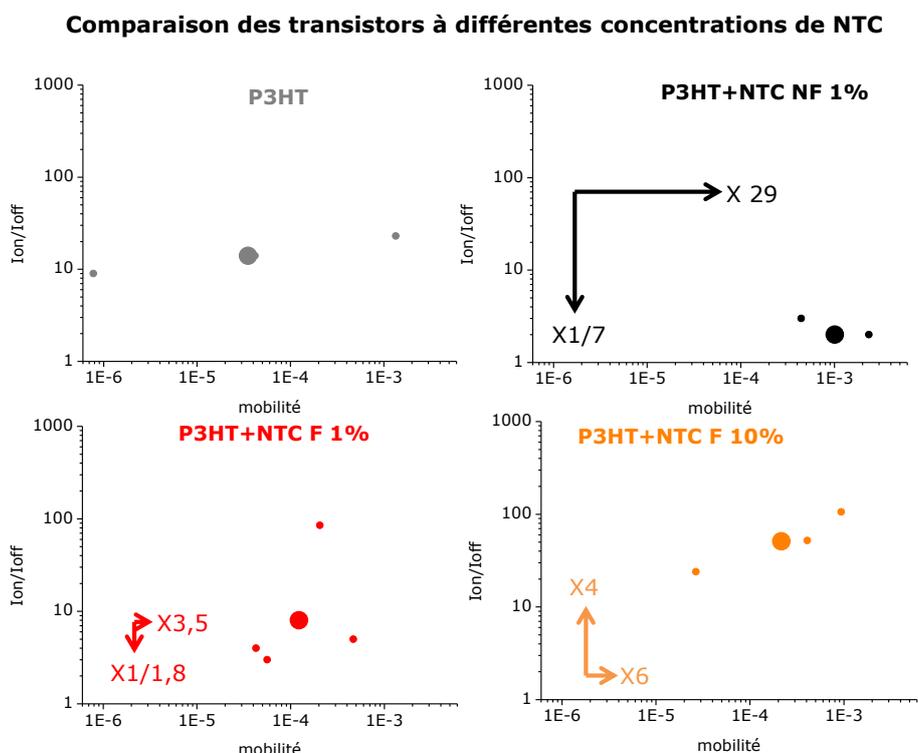


Figure IV-7 : Graphique du rapport I_{on}/I_{off} en fonction de la mobilité en $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ pour des transistors à base de P3HT (gris), P3HT+NTC contrôle 1 % (noir), P3HT+NTC fonctionnalisés 1 % (rouge) et P3HT+NTC fonctionnalisés 10 % (orange). Le gros rond est la moyenne et les flèches correspondent à l'augmentation ou à la diminution des moyennes de la mobilité et du rapport I_{on}/I_{off} des transistors par rapport aux moyennes des transistors à base P3HT.

b) Effets du recuit sur le composite P3HT-NTC en configuration transistor

Dans cette partie, les transistors mesurés ci-dessus sont recuits à 110 °C pendant 10 min sous vide avant d'être mesurés de nouveau à l'air (Figure IV-9). La température de 110 °C a été choisie car elle représente un bon compromis pour favoriser une restructuration bénéfique du composite sans défonctionner les NTC. En effet, dans le chapitre précédent, des tests de dégradation de la fonctionnalisation en fonction de la température ont montré qu'il ne faut pas dépasser 150 °C.

La comparaison des transistors est faite pour les mesures avant et après recuit (Figure IV-9). Sachant que les composites ont une proportion de P3HT importante par rapport au NTC, c'est le recuit du P3HT qui a le plus d'importance. Dans la littérature, il a été montré que le recuit thermique permet en général d'améliorer la cristallinité du P3HT et d'améliorer sa mobilité. Dans ce cas, c'est la conduction des trous qui est augmentée avec l'amélioration de la cristallinité [167]. Cependant, d'autres études ont montré l'effet inverse à savoir une diminution de la mobilité avec le recuit due à la décomposition morphologique, à la transformation de la longueur des chaînes du P3HT ou à l'apparition de grains car ces grains constituent des pièges pour les charges et diminuent la mobilité [168]. Une étude plus approfondie a été réalisée sur l'effet du recuit du P3HT en configuration transistor montrant qu'il existe trois gammes

de températures de recuit qui influencent les performances du transistor de manière différente (Figure IV-8) [163] :

- pour des températures proches de 60 °C, la mobilité augmente alors que le rapport I_{on}/I_{off} reste semblable
- pour des températures comprises entre 60 et 120 °C, la mobilité est dégradée en fonction de la température alors que le rapport I_{on}/I_{off} est fortement augmenté
- pour des températures supérieures à 120 °C, la mobilité et le rapport I_{on}/I_{off} sont tous les deux diminués

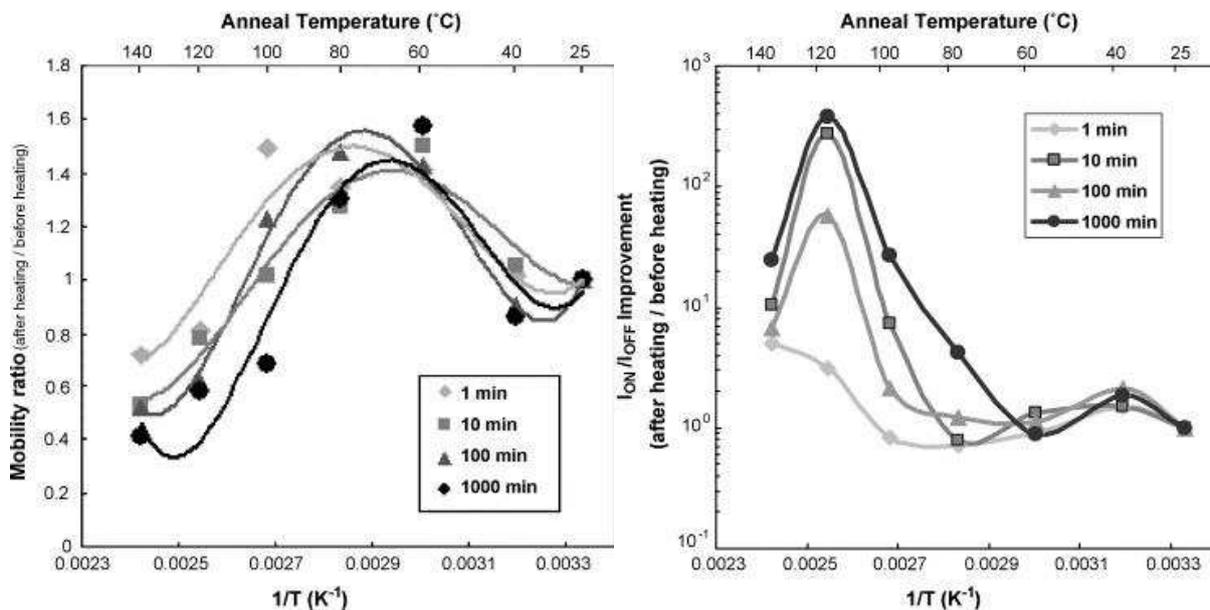


Figure IV-8: A gauche, rapport de la mobilité après le recuit sur la mobilité avant le recuit en fonction de la température et du temps de recuit et à droite rapport I_{on}/I_{off} après le recuit sur avant le recuit en fonction de la température et du temps de recuit [163].

Après le recuit de 10 min à 110 °C, la mobilité des transistors avec ou sans NTC, augmente ou diminue d'un facteur d'environ plus ou moins 2 (Figure IV-9). Cet effet est un peu plus fort que dans l'étude de Mattis et *al.* où la mobilité n'est presque pas modifiée après un recuit de 10 min à 110 °C [163]. Pour le rapport I_{on}/I_{off} , il y a une réelle augmentation d'un facteur supérieur à 10 (Figure IV-9). Cela est cohérent avec la littérature [163]. Cependant, les transistors à base de NTC fonctionnalisés à 10 %, n'ont pas d'augmentation du rapport I_{on}/I_{off} . Ce résultat contradictoire est difficile à expliquer. La première supposition est que l'incorporation d'un grand nombre de NTC a peut être modifié fortement la nanostructure et sa réponse au recuit. Cependant, en regardant les résultats sur d'autres transistors avec des NTC fonctionnalisés à 10 %, ce phénomène ne s'est pas reproduit (Figure IV-13).

En conclusion, le recuit à 110 °C est bénéfique avec très peu de changement sur la mobilité mais une réelle influence sur le rapport I_{on}/I_{off} . Dans le prochain paragraphe, on s'intéresse à l'orientation électrique de NTC pendant le séchage de la goutte.

Comparaison après le recuit des transistors à différentes concentrations de NTC

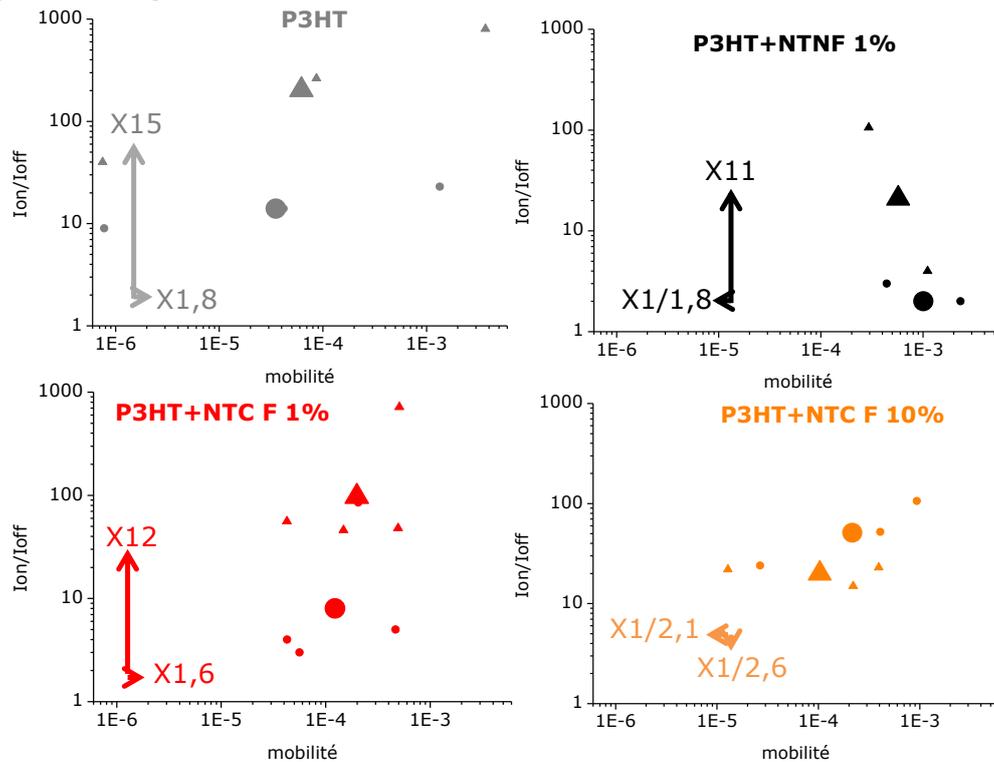


Figure IV-9 : Graphique du rapport I_{on}/I_{off} en fonction de la mobilité en $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ pour des transistors P3HT (gris), P3HT+NTC contrôle 1 % (noir), P3HT+NTC fonctionnalisés 1 % (rouge), P3HT+NTC fonctionnalisés 10 % (orange). Les ronds sont des mesures après dépôt et les triangles après un recuit à 110 °C pendant 10 min. Le gros rond et le gros triangle sont les moyennes et les flèches correspondent à l'augmentation ou à la diminution des moyennes de la mobilité et du rapport I_{on}/I_{off} des transistors avec recuit par rapport à sans recuit.

c) Effets de l'orientation électrique des NTC dans les composites P3HT-NTC en configuration transistor

➤ **Contexte :**

L'alignement des NTC dans un dispositif permet d'améliorer leurs propriétés par rapport à des NTC mis aléatoirement. Un exemple flagrant est que la meilleure mobilité obtenue pour un transistor à base de réseaux de NTC non alignés est de $30 cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ [169] contre $1300 cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ pour un même transistor ayant des NTC alignés [170]. Il existe deux catégories d'orientation des NTC soit pendant la synthèse soit après la synthèse des NTC. Dans le premier cas, les NTC sont alignés pendant la synthèse généralement par le contrôle de la croissance directe de NTC alignés soit par CVD soit par décharge électrique. Dans le deuxième cas, après la synthèse les NTC sont dispersés dans une solution avant d'être alignés par diverses méthodes comme la tournette, la technique de Langmuir-Blodgett, le soufflage de bulles, la diélectrophorèse. Toutes ces techniques d'orientation que ce soit pendant ou après la synthèse sont longuement discutées dans la littérature. Les revues de Lan et al. [171] et de Ma et al. [172] synthétisent assez bien les enjeux liés à ces techniques avec une étude plus spécifique pour les NTC monoparois pour la revue de Ma et al.

Lors de cette thèse, l'orientation des NTC a été effectuée uniquement par la méthode de l'orientation électrique. En effet, cette méthode permet d'aligner les NTC dans le sens du champ électrique car la polarisabilité le long de l'axe du tube est plus grande que celle perpendiculaire au tube. Chen et al. [173] ont été les premiers à orienter avec un courant alternatif des NTC entre des électrodes interdigitées. Leur étude montre que l'alignement des NTC est fortement dépendant de la fréquence et de la tension choisie.

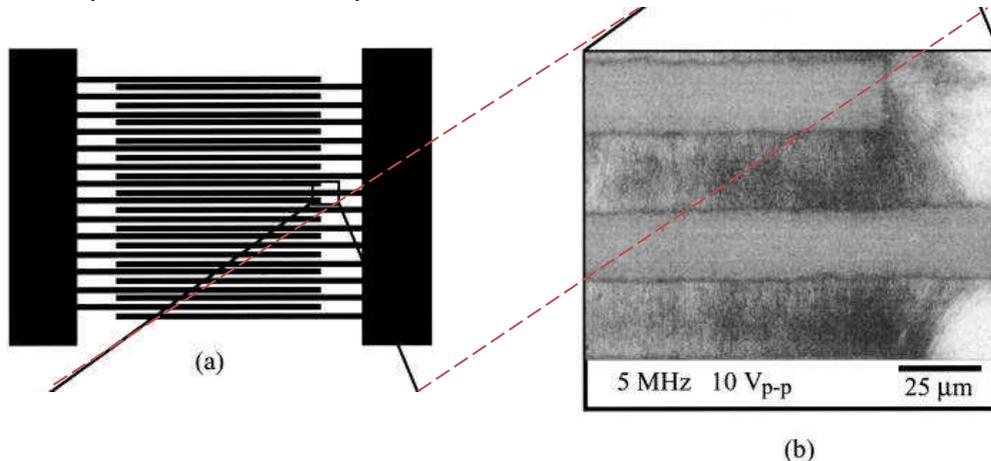


Figure IV-10 : (a) représentation schématique d'électrodes interdigitées en or ayant une épaisseur de 50 nm et un écart entre les électrodes de 25 μm. (b) Image de microscopie électronique à balayage montrant les NTC alignés entre deux interdigitées [173].

Nos collaborateurs de Limoges et plus particulièrement J.Marzouk a longuement étudié l'influence des paramètres électriques pour une orientation des NTC avec ou sans P3HT dans le cadre de sa thèse [164]. Les paramètres qu'il a trouvés pour des transistors à huit doigts interdigités ayant un écart entre les interdigités de 10 μm sont une fréquence de 10 MHz et une tension sinusoïdale de 10 V crête à crête appliquée pendant toute la durée du séchage du solvant. Pour l'étude décrite ci-dessous, il est évident que pour orienter de manière optimale les NTC il faudrait réaliser une analyse des paramètres d'orientation. Cependant, les mêmes paramètres que ceux trouvés par J.Marzouk vont être utilisés car la seule différence avec son étude est qu'ici les transistors ont un écart entre les interdigités de 5 μm au lieu de 10 μm.

➤ **Orientation électrique des NTC dans le composite P3HT-NTC en configuration transistor :**

L'orientation électrique a été appliquée pendant le séchage du dépôt du composite lors de la fabrication des transistors. Comme expliqué précédemment, le champ appliqué est sinusoïdal à une fréquence de 10 MHz pour une tension de 10 V crête à crête.

La comparaison a été faite entre les transistors sans NTC et ceux avec NTC (Figure IV-12). En effet, dans cette expérience, les composites utilisés ont vieilli plusieurs jours entre la fabrication des transistors avec et sans orientation électrique des NTC. Ce vieillissement ajoute un paramètre de variation qui peut influencer les résultats d'où le choix de ne pas comparer les transistors avec et

sans orientation des NTC mais seulement les transistors avec orientation entre eux, mesurés tous au même moment.

L'orientation des NTC augmente la mobilité comme observés précédemment avec les NTC non orientés (Figure IV-7), mais cette augmentation est globalement 3 fois supérieure quand les NTC sont orientés. Cela signifie que les NTC orientés réduisent encore plus la longueur du canal source-drain dans le composite polymère-NTC. Une autre explication possible est que l'application d'un champ électrique permet aux NTC de se concentrer plus dans la zone des doigts interdigités, ce qui augmente localement leur concentration. Cela est observé à très fort champ par le dépôt massif de NTC au bord des électrodes (Figure IV-11).

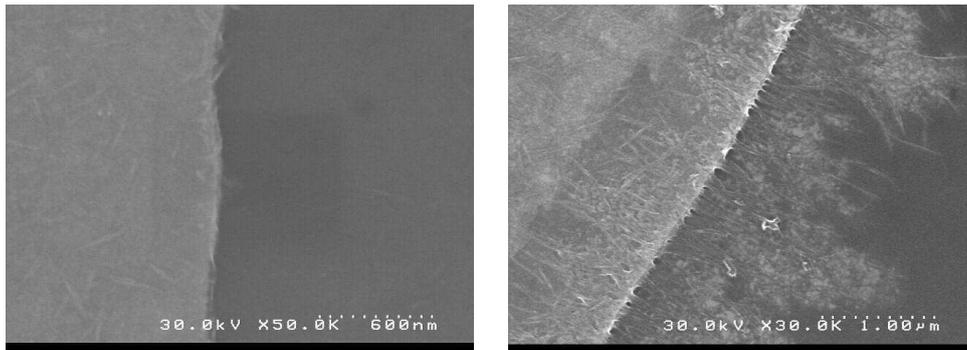


Figure IV-11 : Image MEB de transistors incorporant des NTC sans orientation à gauche et avec orientation électrique pendant le séchage de la goutte à droite.

Pour le rapport I_{on}/I_{off} , il semble y avoir une légère diminution quand les NTC sont incorporés au P3HT. Cependant, il est difficile de conclure car le rapport I_{on}/I_{off} est faible pour cette série de transistors. Une explication à ce mauvais résultat est peut-être le vieillissement de la solution par rapport aux transistors de la série précédente (Figure IV-7). En effet, après différents tests, il semble qu'effectuer un recuit de 30 min de la solution à 80 °C avant le dépôt permet une meilleure nanostructure du P3HT. Cela n'a pas été fait pour cette série, ce qui peut expliquer le faible rapport I_{on}/I_{off} dû à une mauvaise nanostructure. Par la suite, ce recuit a été systématiquement réalisé avant de déposer les solutions et les performances en ont été améliorées. Une autre explication est peut-être la gamme de V_G dans laquelle les mesures sont effectuées. En effet, lorsque les mesures sont prises à l'air, le transistor P3HT est fortement dopé (III.b). Du coup dans la gamme de V_G choisi, les transistors ne ferment pas, alors qu'ils auraient pu fermer pour des V_G plus grands.

En conclusion, l'orientation des NTC semble avoir un impact majeur sur la mobilité. Pour ce qui est du rapport I_{on}/I_{off} , de nouvelles mesures de transistors doivent être effectuées afin de confirmer les résultats de cette série.

Comparaison après l'orientation électrique des transistors à différentes concentrations de NTC

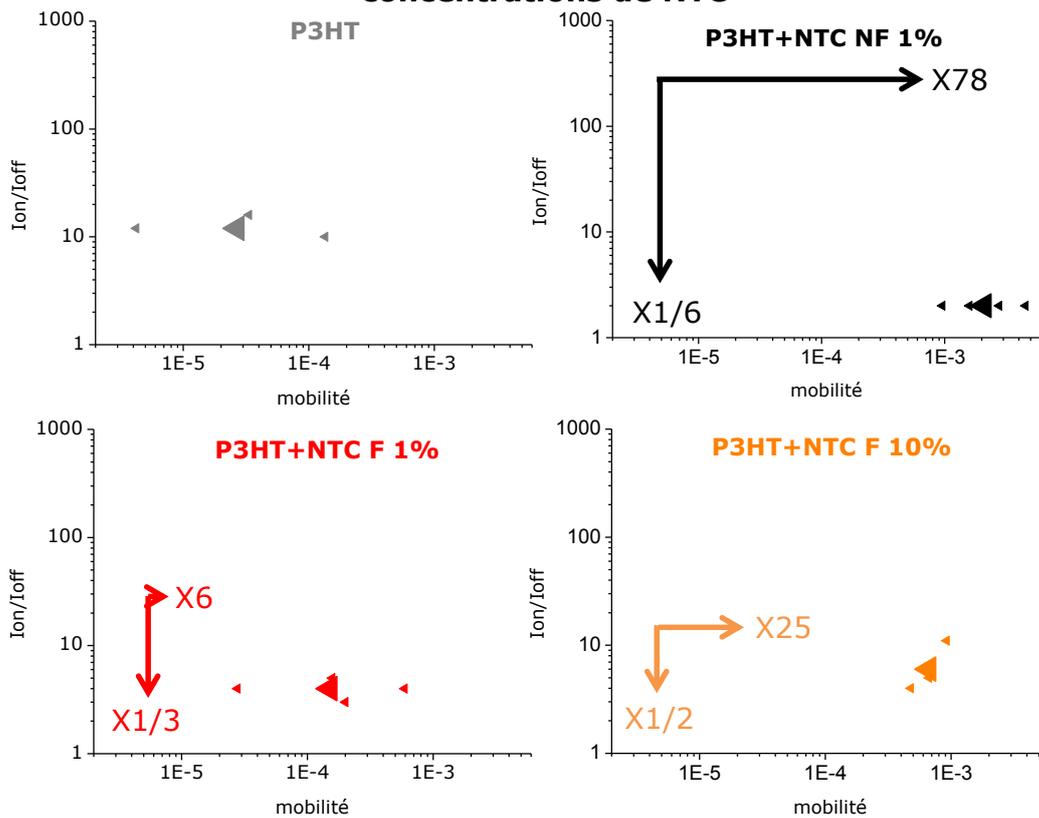


Figure IV-12 : Graphique du rapport I_{on}/I_{off} en fonction de la mobilité en $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ pour des transistors P3HT (gris), P3HT+NTC contrôle 1 % (noir), P3HT+NTC fonctionnalisés 1 % (rouge), P3HT+NTC fonctionnalisés 10 % (orange). Les mesures ont été prises après le dépôt qui a séché sous orientation électrique. Les gros triangles sont les moyennes et les flèches correspondent à l'augmentation ou à la diminution des moyennes de la mobilité et du rapport I_{on}/I_{off} des transistors par rapport aux transistors à base de P3HT.

d) Effets combinés de l'orientation électrique et du recuit pour les composites P3HT-NTC en configuration transistor

Dans cette partie, les transistors du paragraphe précédent (avec des NTC orientés) sont recuits à 110 °C pendant 10 min sous vide puis mesurés à l'air et comparés aux mesures effectuées sans le recuit (Figure IV-13).

La mobilité diminue de manière négligeable pour les transistors incorporant des NTC fonctionnalisés. Par contre elle augmente d'un facteur 2 pour les transistors sans NTC et elle diminue d'un facteur 4 pour les transistors avec des NTC contrôle à 1 %. L'effet du recuit pour le P3HT est du même ordre de grandeur que pour les transistors à base de P3HT non orienté (Figure IV-9). Par contre, pour les transistors à base de P3HT et de NTC contrôle à 1 % la diminution est plus importante que pour les NTC contrôle à 1 % non orientés. Peut-être que la restructuration due au recuit couplée à l'orientation des NTC a permis d'augmenter la présence des courts-circuits. Cependant, la valeur finale de la mobilité après recuit est de l'ordre de $4 \times 10^{-4} cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ avec et sans orientation

des NTC ce qui signifie que le bénéfice de l'orientation pour la mobilité est perdu avec le recuit.

Pour le rapport I_{on}/I_{off} , l'augmentation est visible pour tous les types de transistors. Cependant, l'augmentation semble plus significative pour les NTC fonctionnalisés à 10 %. De plus, l'augmentation est moins significative que pour les transistors avec les NTC non orientés. Une possible raison est le problème de vieillissement des composites avancé précédemment ou la gamme de V_G choisie. En conclusion, malgré les difficultés expérimentales et les incertitudes dues aux mesures à l'air, les transistors incorporant 10 % de NTC fonctionnalisés, orientés puis recuits sont les transistors ayant la meilleure combinaison de mobilité élevée et de rapport I_{on}/I_{off} élevé. Cela confirme donc l'intérêt d'incorporer des NTC en grande concentration tout en les orientant et en recuisant le composite. De plus, il semble que l'incorporation de NTC implique une dispersion des mesures moins importante que pour les transistors sans NTC. Afin de confirmer ces résultats, une deuxième étude a été menée. En effet, ces premières mesures ont révélé de possibles problèmes liés au vieillissement du composite et aux conditions de mesures qui vont être étudiées dans le prochain paragraphe.

Comparaison après l'orientation électrique et le recuit des transistors à différentes concentrations de NTC

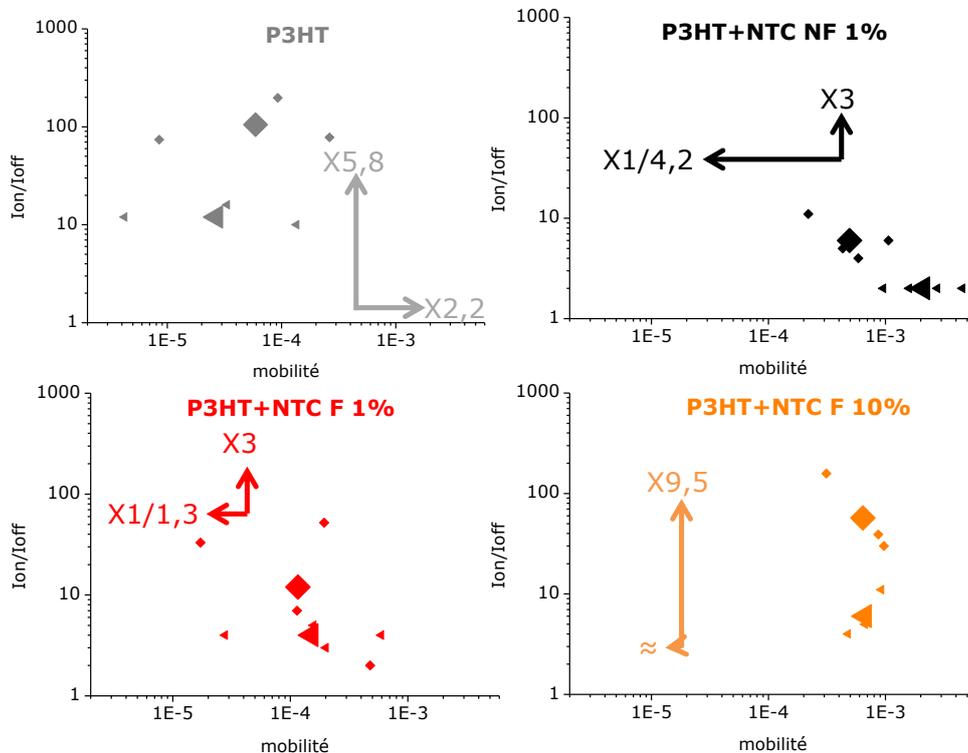


Figure IV-13 : Graphique du rapport I_{on}/I_{off} en fonction de la mobilité en $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ pour des transistors P3HT (gris), P3HT+NTC contrôle 1 % (noir), P3HT+NTC fonctionnalisés 1 % (rouge), P3HT+NTC fonctionnalisés 10 % (orange). Les triangles sont des mesures après le dépôt qui a séché sous orientation électrique et les losanges sont des mesures après un recuit à 110 °C pendant 10 min de ces mêmes transistors. Le gros triangle et le gros losange sont les moyennes et les flèches correspondent à l'augmentation ou à la diminution des moyennes de la mobilité et du rapport I_{on}/I_{off} des transistors avec recuit par rapport à ceux sans recuit.

e) Effet de l'environnement lors de la mesure pour des transistors P3HT-NTC avec orientation électrique des NTC

Pour confirmer les résultats obtenus pour l'orientation des NTC, une nouvelle étude a été réalisée pour de nouveaux transistors. La fabrication des transistors est la même que pour l'étude de l'influence de l'environnement sur les mesures des transistors (2) de ce chapitre). La différence avec les précédents transistors est l'épaisseur de l'oxyde de 150 nm contre 220 nm et le fait qu'il n'y a pas de cuvettes qui restreignent le dépôt du solvant pour ces nouveaux transistors. Du coup, une étude des paramètres d'orientation a cette fois été réalisée afin de trouver les paramètres adéquats pour ce type de transistor à l'aide d'images AFM et MEB. Le but est de trouver le bon compromis afin d'orienter les NTC sans en agglomérer trop et en préservant l'état des électrodes. Pour cela, j'ai fait varier trois paramètres, la fréquence, la tension et surtout le temps. En effet, après des tests à plusieurs fréquences et tensions suivis par une caractérisation par AFM ou même visuelle avec l'apparition d'arc électrique, la fréquence et la tension ont été fixées à 500 kHz et 5 V. Le dernier paramètre fixé a été le temps durant lequel l'orientation est effectuée. Ce paramètre est très important car de grandes fluctuations de l'orientation des NTC ont été observées (Figure IV-14). En effet, sans orientation, la structure du composite n'est pas ordonnée et les NTC sont difficilement distinguables. En comparaison, après 5 s d'orientation, il commence à y avoir une structuration du P3HT avec l'apparition de fibrille et la diminution par environ deux de la hauteur maximale du composite mais les NTC restent encore difficilement distinguables. Par contre, après 10 s d'orientation, le composite semble parfaitement structuré avec la présence de fibrille de P3HT, des NTC parfaitement distinguables et une hauteur maximale du composite diminuée par quatre par rapport au composite sans orientation. Enfin, pour 20 s d'orientation, beaucoup de NTC sont rabattus vers les électrodes et de nombreux fagots se forment. Le temps optimal d'orientation semble donc être de 10 s pour structurer au maximum le composite tout en orientant les NTC sans en avoir une trop grande concentration entre les électrodes afin d'éviter la formation de fagot de NTC.

Suite à cette étude préliminaire, l'orientation des NTC est donc effectuée en appliquant un champ électrique alternatif avec une fréquence de 500 kHz, une tension de 5 V pendant 10 s lors du séchage de la goutte de 0,1 μ L de composite déposée sur les doigts interdigités. De plus, pour s'affranchir des conditions climatiques du laboratoire le dépôt est fait sur un bloc en laiton chauffé à 25 °C qui maintient le substrat à température constante.

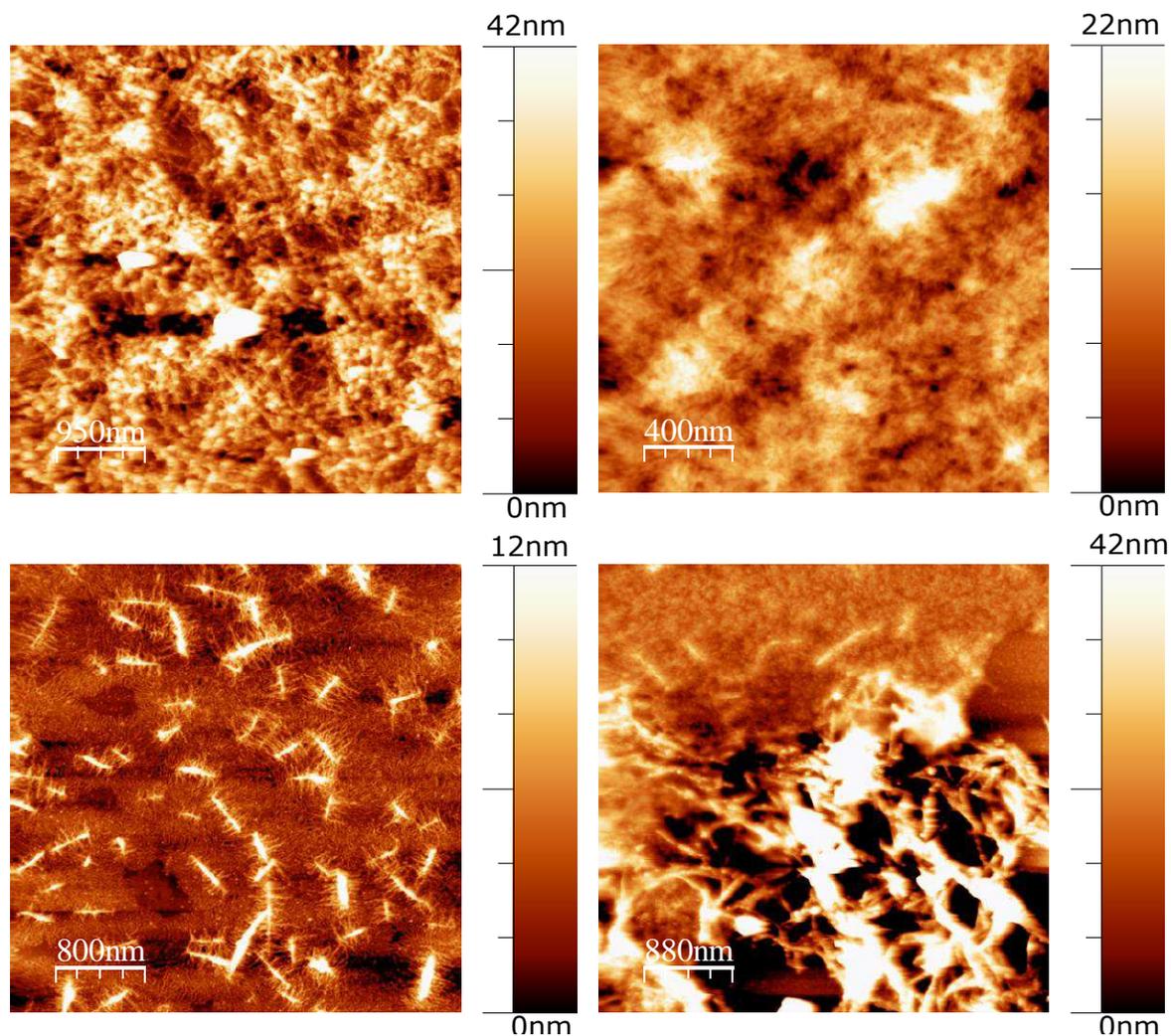


Figure IV-14 : Images AFM de topographie entre deux des huit doigts interdigités pour des transistors P3HT (1 mg/mL)-NTC fonctionnalisés à 1 % pour toutes les images sauf pour celle en bas à gauche qui est à 10 %. En haut à gauche, le composite P3HT-NTC n'a pas été orienté. Les trois autres images correspondent à des composites avec les NTC orientés électriquement à 500 kHz et 5 V. La différence est la durée pendant laquelle le champ électrique est appliqué à savoir 5 s en haut à droite, 10 s en bas à gauche et 20 s en bas à droite.

➤ **Mobilité**

Les mesures ont tout d'abord été prises à l'air puis sous vide et enfin après un recuit de 4 h à 110 °C sous vide pour des transistors avec des NTC contrôlés ou fonctionnalisés à 10 % qui sont non orientés ou orientés.

La mobilité des différents composites est tout d'abord étudiée (Figure IV-15). De manière générale, la mobilité est diminuée d'un facteur d'environ 2 lorsque la mesure est prise après le recuit sous vide. Cela est cohérent avec la précédente étude (Figure IV-13) et montre bien que le recuit n'est pas bénéfique pour l'augmentation de la mobilité. Par contre le recuit sous vide permet de diminuer fortement les barres d'erreurs. La supposition est qu'après ce recuit tous les transistors sont dans les mêmes conditions par rapport aux molécules d'eau ou d'oxygène. L'effet le plus important vient de l'orientation des NTC. En effet, il y a

une augmentation d'un rapport d'environ 3,5 de la mobilité avec l'orientation des NTC qu'ils soient contrôle ou fonctionnalisés. Cela est cohérent avec l'augmentation de la mobilité observée lors de la première étude (Figure IV-12). De plus comme attendu, la mobilité des transistors avec les NTC contrôle est la plus élevée à cause de la présence des NTC métalliques.

Les mesures du rapport I_{on}/I_{off} ne sont pas présentées car tous les transistors ont des rapports élevés. Cela veut dire qu'aucun des transistors incorporant des NTC (même à 10% de NTC) n'est percolant. L'effet de la fonctionnalisation ou de l'orientation des NTC est donc difficile à voir car la qualité de la grille est insuffisante.

En conclusion, cette nouvelle série de mesure confirme que l'orientation des NTC sous champ électrique permet d'avoir une forte augmentation de la mobilité dans les composites P3HT-NTC. Cependant, les mesures des rapports I_{on}/I_{off} n'ont pas permis de confirmer l'impact des NTC métalliques néfastes car les NTC ne percolent pas.

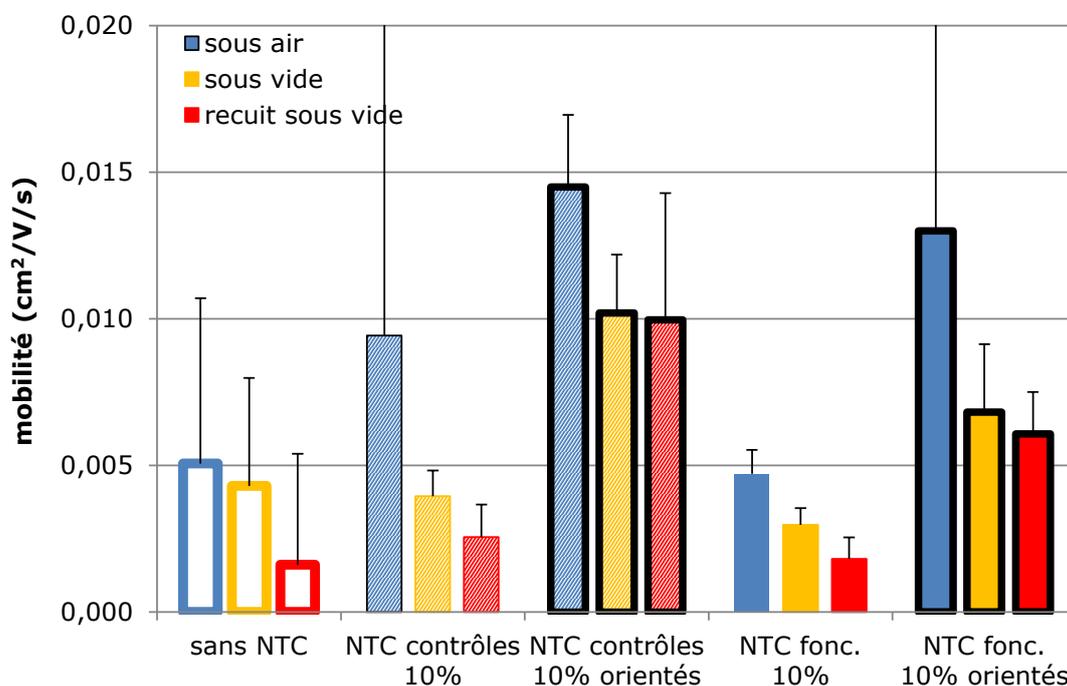


Figure IV-15 : Moyenne de la mobilité mesurée à l'air puis sous vide puis après recuit sous vide pour des transistors avec des NTC contrôle et fonctionnalisés à 10 % qui sont non orientés ou orientés. Pour comparaison le transistor avec du P3HT non orienté est aussi représenté. La moyenne est faite sur cinq mesures sauf pour le P3HT sur une dizaine de mesures.

➤ **AFM**

Afin de confirmer l'absence de la percolation des NTC orientés même avec 10 %, des images AFM ont été réalisées (Figure IV-16). Il apparaît clairement que les NTC ne percolent pas. Cela explique donc l'absence de courts-circuits due normalement à la présence de NTC métalliques pour les transistors incorporant des NTC contrôle. Cependant, ces images montrent la belle nanostructure formée

avec les NTC qui sont entourés de P3HT. De plus, il y a aussi une meilleure affinité pour les NTC fonctionnalisés car ils semblent moins en fagots que les NTC contrôle (Figure IV-16).

En conclusion, la mobilité est meilleure pour les NTC orientés mais l'influence de la fonctionnalisation n'a pas pu être confirmée pour le rapport I_{on}/I_{off} car les NTC ne percolent pas même pour une incorporation de 10%.

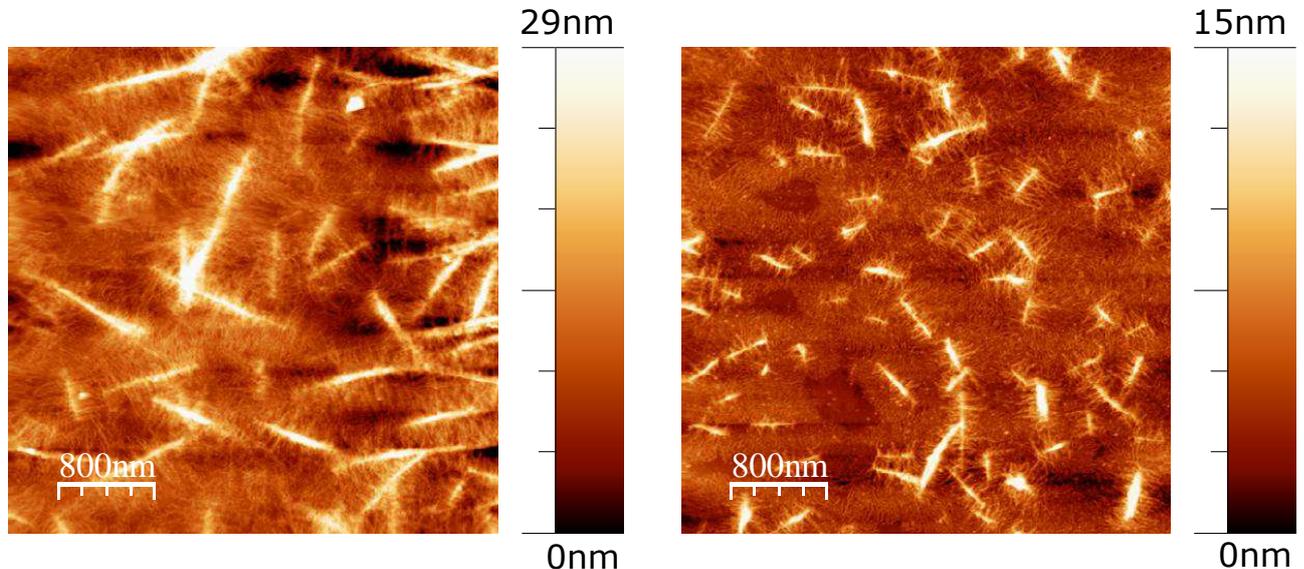


Figure IV-16 : Images AFM de topographie à gauche pour un transistor incorporant du P3HT (1 mg/mL) et des NTC contrôle (0,1 mg/mL) orientés pendant le séchage du dépôt à 500 kHz et 5 V pendant 10 s et à droite pour un transistor incorporant du P3HT (1 mg/mL) et des NTC fonctionnalisés (0,1 mg/mL) orientés pendant le séchage du dépôt à 500 kHz et 5 V pendant 10 s.

4) Seuil de percolation des NTC dans un polymère composite

Le seuil de percolation des NTC dans les composites organiques a été étudié en 1998 par Coleman et *al.* [174] qui ont montré que le seuil de percolation influençait majoritairement la conductivité du composite NTC-PmPV (poly-m-phenylenevinylene). Le seuil de percolation des NTC représente la concentration de NTC nécessaire pour avoir un « chemin de NTC » qui relie l'échantillon d'un bout à l'autre (Figure IV-17). Lorsque ce seuil est dépassé les propriétés du composites changent brutalement car la conduction électrique dans les NTC devient importante. Il existe plusieurs façons pour calculer la percolation comme la percolation mécanique, rhétorique ou électrique. Dans notre cas, on s'intéressera uniquement à la percolation électrique.

Pour les NTC, il y a deux seuils de percolation différents, celui des NTC métalliques et celui des NTC semi-conducteurs. Dans cette étude, c'est le seuil de percolation des NTC métalliques qui est cherché car au-dessus de ce seuil, le rapport I_{on}/I_{off} doit chuter brutalement. En effet, la percolation des NTC métalliques implique des courts-circuits ce qui fait brutalement augmenter le courant I_{off} .

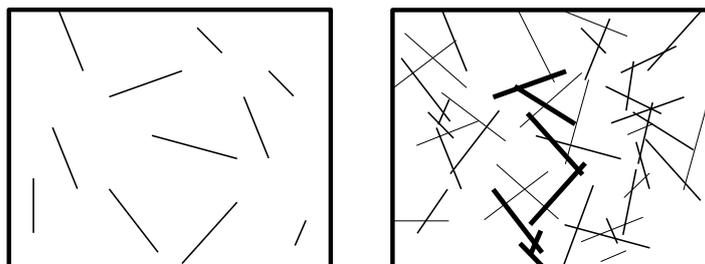


Figure IV-17 : Représentation schématique du seuil de percolation de NTC avec à gauche des NTC ayant une concentration en dessous du seuil de percolation et à droite des NTC ayant une concentration au-dessus du seuil de percolation. Les NTC en gras représentent la percolation c'est-à-dire un « chemin de NTC » qui relie l'échantillon d'un bout à l'autre.

Dans la littérature, la percolation des NTC dans des polymères a beaucoup été étudiée comme le montre la revue de Bauhofer et Kovacs [175]. Pour eux, la percolation peut être calculée de manière théorique grâce à la notion de volume exclu [176]. Dans ce cas, $\Phi_c \approx 1/\eta$ avec Φ_c qui est la percolation (en wt %) et η qui est le facteur de forme des NTC. Le facteur de forme des NTC correspond à la longueur sur le diamètre des NTC et est donc d'environ 1000. La percolation théorique pour les NTC est donc de 0,1 % [175] dans le cas où les NTC se place de manière aléatoire dans la matrice. Pour Bauhofer et Kovacs, lorsque la percolation est plus élevée que 0,1 % c'est que les particules ne sont pas dispersées de manière homogène. Et lorsque la percolation est inférieure à 0,1 %, c'est qu'il y a floculation des particules dispersées de manière homogène [175].

Dans notre cas, le diamètre des NTC est d'environ 1,4 nm et la longueur est comprise entre 500 et 1000 nm selon que les NTC sont contrôlés ou fonctionnalisés (Figure IV-16). Cela correspond à un facteur de forme compris entre 400 et 800 et donc à une percolation théorique de l'ordre de 0,13 à 0,25 %. Cependant, les mesures électriques précédentes et les images AFM (Figure IV-16) réalisés même sur des composites avec 10 % de NTC montre que la percolation ne semble pas être atteinte (pas de chute du rapport I_{on}/I_{off}). Bauhofer et Kovacs indiquaient que l'incorporation d'une grande concentration de NTC implique une mauvaise dispersion. Cependant, dans notre cas la dispersion des NTC à 10 % est bonne comme observé précédemment par AFM (Figure IV-16). En effet, la rugosité du composite P3HT-NTC contrôlé 10 % est d'environ 12 nm et la hauteur des NTC contrôlés enrobés de P3HT d'environ 20 nm. De même, la rugosité du composite P3HT-NTC fonctionnalisés 10 % est d'environ 5 nm et la hauteur des NTC fonctionnalisés enrobés de P3HT d'environ 10 nm (Figure IV-16).

Une autre explication à ce seuil de percolation est que le calcul expérimental de la percolation dépend de nombreux paramètres comme le type de NTC, la méthode de synthèse des NTC, les traitements de purification et de dispersions des NTC, le polymère... Bauhofer et *al.* [175] puis Ma et *al.* [177] ont regroupé les seuils de percolation donnés dans la littérature pour différents polymères et pour des NTC multi et monoparois. Il apparaît clairement que pour un même

polymère et un même type de NTC le seuil de percolation peut varier jusqu'à 4 ordres de grandeur (Figure IV-18).

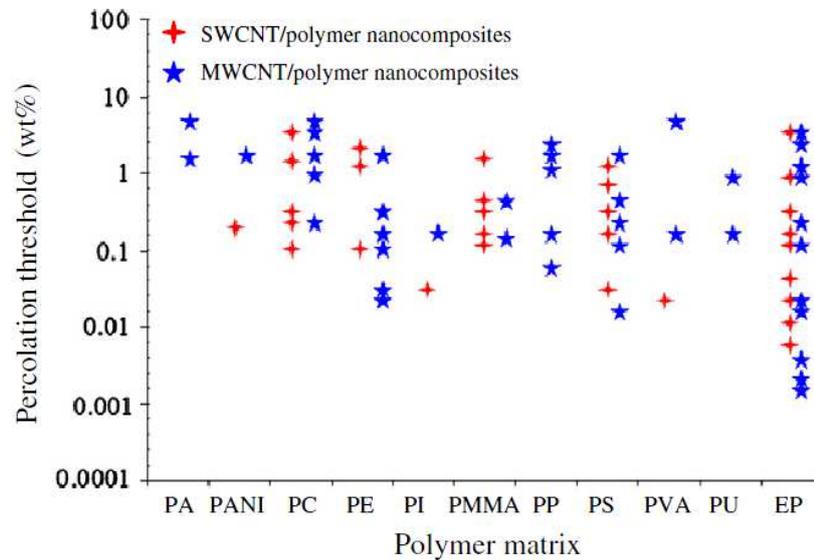


Figure IV-18 : Seuil de percolation pour différents polymères pour des NTC mono (en rouge) et multi (en bleu) parois [177]

Li et al. [178] ont cherché le seuil de percolation pour un composite de NTC et d'époxy et ont trouvé une percolation pour une concentration en NTC qui varie de 0,1 % à plus de 1 %. A partir de ces résultats, ils ont déterminé trois principaux facteurs qui déterminent le seuil de percolation et qui ont été repris dans les revues de Bauhofer et al. [175] et de Ma et al. [177]. Le premier est le ratio entre le diamètre et la longueur des NTC. Le deuxième est l'agglomération des NTC c'est-à-dire le nombre de NTC contenus dans un fagot à l'échelle nanoscopique. Le troisième est la répartition des NTC qu'elle soit individuelle ou en fagots à l'échelle macroscopique.

De même Kymakis et Amaratunga ont eux aussi trouvé une grande différence entre la percolation de leur composite P3OT-NTC à 4 % de NTC contre moins de 0,1 % pour d'autres études [179]. Ils ont attribué cet écart en s'appuyant sur les travaux de Munson-McGee [180] à la différence entre le rapport de la longueur sur le diamètre des lots de NTC utilisés dans les différents travaux. Singh et al. ont eux aussi montré que la variation de la longueur des NTC pour un même diamètre fait varier le seuil de percolation. En effet, l'augmentation de la longueur des NTC augmente le seuil de percolation (Figure IV-19). Le rapport longueur sur le diamètre des NTC ressort donc comme un paramètre important pour le seuil de percolation.

Dans la littérature, il ne semble pas y avoir d'étude expérimentale montrant un seuil de percolation supérieur à 10 % (Figure IV-18) pour les NTC dans un polymère. L'explication principale retenue de la littérature est que le seuil de percolation dépend du lot de NTC utilisés et varie donc dès que ce lot de NTC change surtout si la longueur ou le diamètre des NTC sont modifiés. Une dernière expérience a donc été réalisée pour trouver le seuil de percolation des NTC

utilisés et pour comprendre si oui ou non l'incorporation de NTC fonctionnalisés a un effet sur le transistor à base de P3HT.

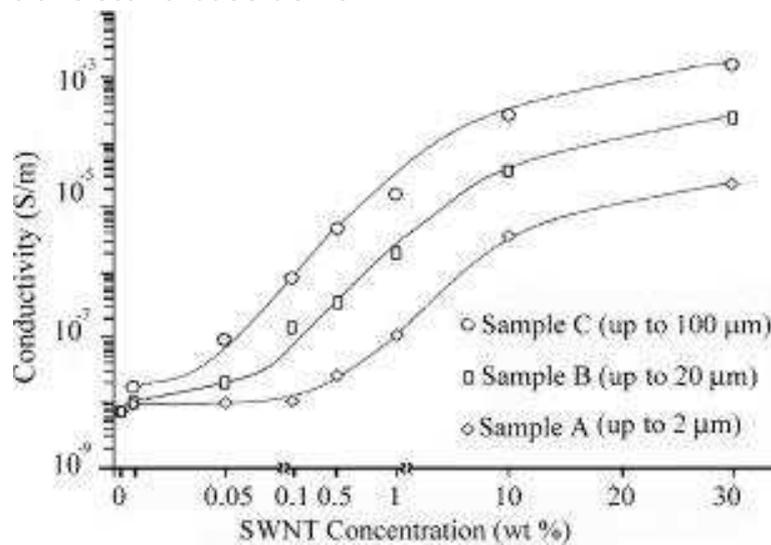


Figure IV-19 : Variation de la conductivité pour différents échantillons (A, B et C) de composite P3OT-NTC en fonction de la concentration, de la longueur et du diamètre des NTC. La longueur des NTC varie de plus de 2 μm pour l'échantillon A à plus de 100 μm pour l'échantillon C. Le diamètre des NTC est identique pour tous les NTC et est compris entre 1 et 2 nm. La concentration du P3OT est de 10 mg/mL pour tous les échantillons [181].

5) Seuil de percolation des NTC dans les transistors P3HT-NTC fabriqués

Le but de cette expérience est de trouver le seuil de percolation des NTC pour les transistors P3HT-NTC fabriqués. Dans cette dernière étude, les transistors ont été fabriqués en suivant le protocole de l'annexe III. Les transistors obtenus ont comme paramètres une longueur entre les doigts interdigités de 5 μm, une largeur totale des doigts interdigités de 5250 μm et une taille de l'oxyde d'environ 150 nm. Les solutions de composites P3HT-NTC ont été préparées avec du P3HT régiorégulier commercial dispersé dans du chlorobenzène puis chauffé 1 h à 90 °C et avec des NTC contrôle ou fonctionnalisés à 94 % pour les NTC métalliques et à 18 % pour les NTC semi-conducteurs. Les NTC ne sont pas triés en longueur car cette étape limite fortement la quantité de NTC disponibles. Le taux de fonctionnalisation a été mesuré par spectroscopie (Figure IV-20). Les NTC sont dispersés par sonication dans le chlorobenzène avant d'être ajoutés au P3HT puis de nouveau chauffé à 90 °C 1 h. Les solutions composées de P3HT à 1 mg/mL et de NTC de 0 à 0,9 mg/mL sont déposées en ajoutant 0,1 μL préalablement soniqué dans un bain pendant au moins 10 min à l'aide d'une micropipette sur les électrodes interdigitées. Après le séchage à l'air du solvant, les transistors sont mesurés à l'air puis sous vide et enfin après un recuit de 4 h sous vide à 110 °C.

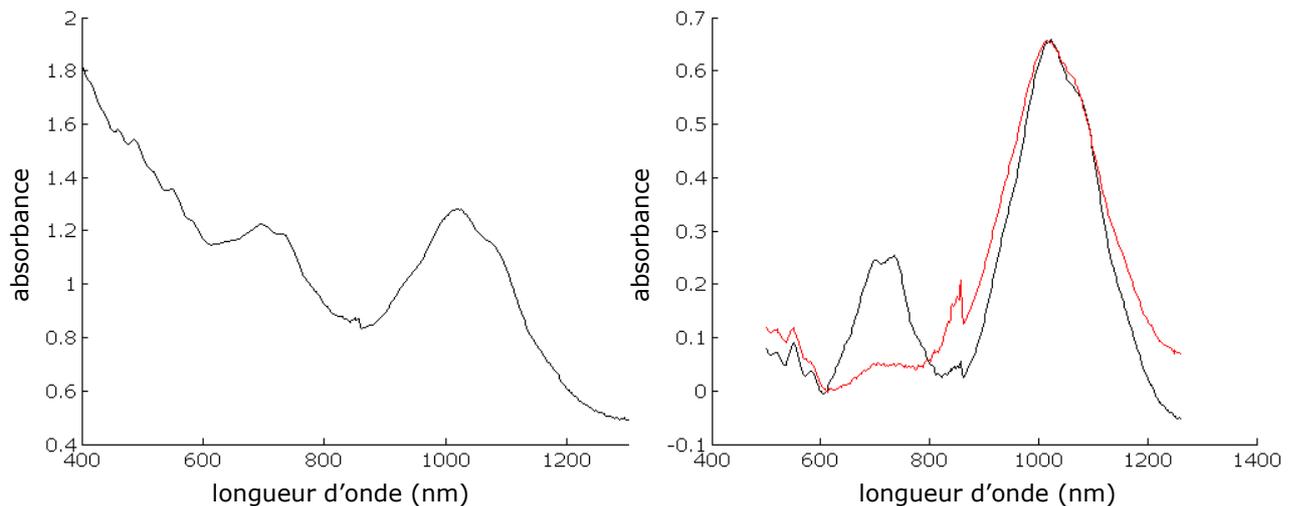


Figure IV-20 : Spectre d'absorption pour les NTC contrôle à gauche après ajout du facteur de dilution et pour les NTC fonctionnalisés à droite après traitement pour calculer la fonctionnalisation avec le spectre noir qui correspond aux NTC avant fonctionnalisation et le spectre rouge qui correspond aux NTC après fonctionnalisation à 94 % des NTC métalliques et 18 % des NTC semi-conducteurs.

a) Mesures électriques

Pour les mesures à l'air et sous vide, les mêmes observations que pour les expériences précédentes ont été faites. En effet, la mobilité diminue une première fois d'environ un facteur 1,6 lors du passage de l'air au vide puis de nouveau d'environ un facteur 1,5 lors du passage de la mesure sous vide à après recuit sous vide. De même pour le rapport I_{on}/I_{off} , les mêmes observations sont faites que pour la pente sous seuil avec une première augmentation d'environ un facteur 2,3 pour le passage de l'air au vide puis une deuxième augmentation d'environ un facteur 3,6 pour le passage de la mesure sous vide à après recuit sous vide.

Les mesures des transistors incorporant différentes concentrations de NTC après recuit sous vide de 4 h sont comparées en s'intéressant à la mobilité et au rapport I_{on}/I_{off} (Figure IV-21). Pour ce qui est de la mobilité pour les transistors P3HT-NTC contrôle, il y a une augmentation d'environ un facteur 5 pour 1 % d'incorporation de NTC et d'environ un facteur 340 pour 50 % d'incorporation de NTC en comparaison aux transistors sans NTC. Pour la mobilité des transistors P3HT-NTC fonctionnalisés, il y a aussi une augmentation par rapport aux transistors sans NTC mais un peu plus faible qui va d'environ un facteur 2 pour 1 % d'incorporation de NTC à environ un facteur 83 pour 50 % d'incorporation de NTC. L'incorporation de NTC contrôle permet d'avoir une plus grande augmentation de la mobilité en comparaison aux NTC fonctionnalisés à cause des NTC métalliques présents comme attendu.

Pour le rapport I_{on}/I_{off} , comme précédemment les transistors ayant des rapports supérieurs à 10000 ne sont pas exactement mesurables à cause des courants de fuite. Du coup tous les transistors dépassant 10000 sont considérés comme ayant un rapport de 10000 pour plus de simplicité sur la Figure IV-21. Les

transistors à P3HT ont une mobilité supérieure à 10000 cela signifie qu'ils ferment bien. En comparaison, les transistors P3HT-NTC contrôle ou fonctionnalisés ferment aussi bien jusqu'à 1 % d'incorporation de NTC. Ensuite pour des concentrations de 5 % de NTC, une différence flagrante apparaît entre les NTC contrôle et les NTC fonctionnalisés. En effet, le rapport I_{on}/I_{off} est environ 46 fois plus grand pour les NTC fonctionnalisés que pour les NTC contrôle (Figure IV-21). Cette écart diminue ensuite avec l'incorporation de concentration plus élevées de NTC et passe à 13 fois pour 7 % de NTC et à 9 fois pour 10 % de NTC. Cette différence de l'évolution du rapport I_{on}/I_{off} pour les NTC fonctionnalisés en fonction des NTC contrôle montrent bien l'effet bénéfique de la fonctionnalisation qui permet de déplacer le seuil de percolation des NTC métalliques. A partir, d'une certaine concentration de NTC fonctionnalisés comme par exemple 12 %, le rapport I_{on}/I_{off} des NTC a beaucoup chuté (passage de plus de 10000 à 1 % à environ 10 pour 12 %). L'explication est que les NTC ne sont pas totalement fonctionnalisés (Chapitre II) et qu'il reste des NTC métalliques qui peuvent créer des courts-circuits quand la quantité de NTC devient trop grande.

La différence entre cette étude où le seuil de percolation des NTC contrôle est entre 1 et 5 % et l'étude précédente où le seuil de percolation des NTC contrôle est au-dessus de 10 % est la longueur des NTC. En effet, dans l'étude précédente les NTC sont plus petits et il y a moins de fagots car ils ont été triés par chromatographie d'exclusion stérique. Comme expliqué précédemment, différentes études comme celle de Li et *al.* [178] ont montrés que l'augmentation de la longueur des NTC et l'augmentation de fagots fait diminuer la concentration de NTC à incorporer pour atteindre le seuil de percolation. Donc la supposition pour cette étude est que l'augmentation de la longueur des NTC et des fagots fait diminuer la concentration de NTC à incorporer pour atteindre le seuil de percolation. La même observation est faite pour les NTC fonctionnalisés et cela explique donc les différences observées sur les seuils de percolation. Pour s'assurer de cette différence et pour confirmer les seuils de percolation trouvés par les mesures électriques une caractérisation par images AFM est discutée dans le prochain paragraphe.

En conclusion, l'incorporation de NTC dans un transistor P3HT permet d'augmenter sa mobilité jusqu'à plus de 3 ordres de grandeurs avec 90 % de NTC contrôle. Cette augmentation de la mobilité s'accompagne d'une perte de plus de 4 ordres de grandeur sur le rapport I_{on}/I_{off} . Il faut donc trouver le juste équilibre entre gagner en mobilité sans trop perdre en rapport I_{on}/I_{off} . Dans ce cas, la fonctionnalisation des NTC est intéressante car elle permet d'augmenter la mobilité sans diminuer le rapport I_{on}/I_{off} pour des concentrations plus élevées de NTC. Cela est visible sur l'exemple du transistor P3HT-NTC fonctionnalisés à 5 % qui permet d'augmenter la mobilité par un facteur 12 tout en perdant seulement un facteur d'environ 2 sur le rapport I_{on}/I_{off} en comparaison à un transistor P3HT.

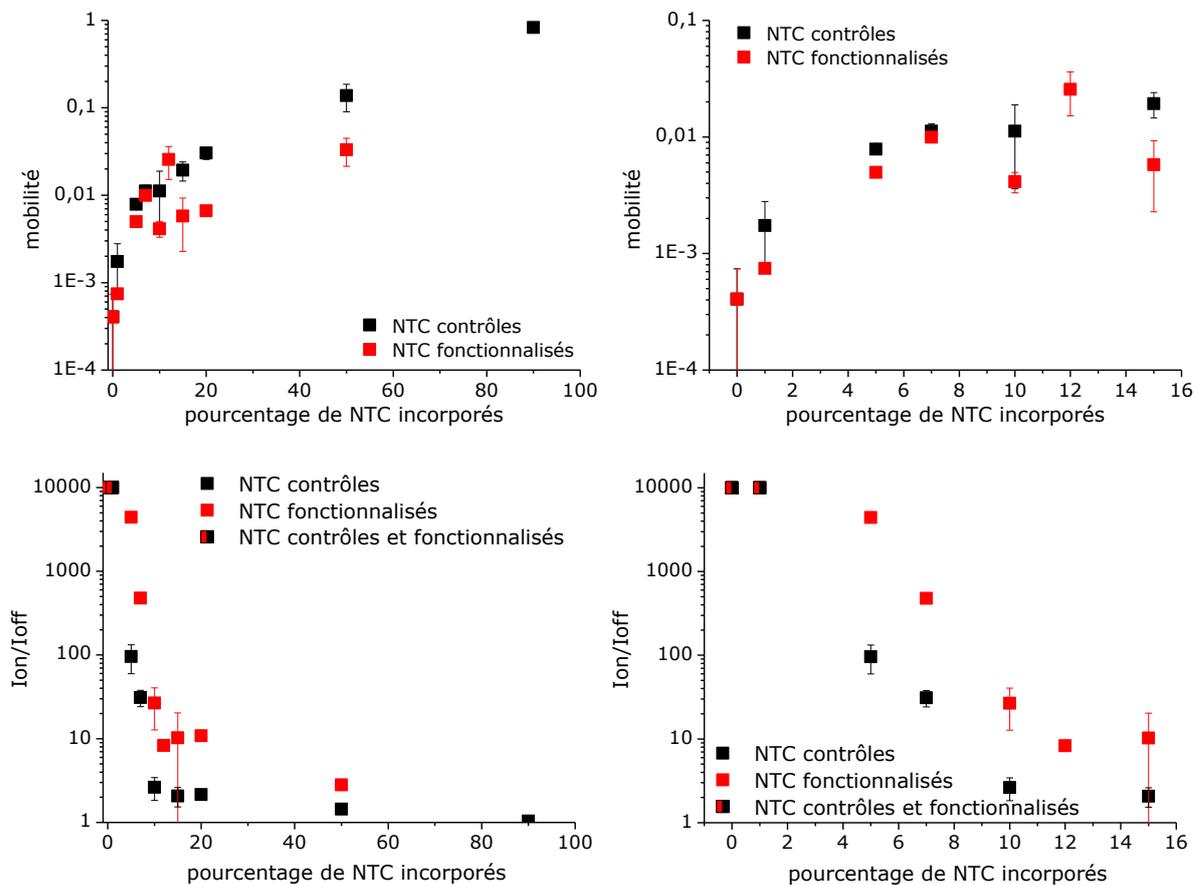


Figure IV-21 : En haut, mobilité exprimée en $\text{cm}^2/\text{V}/\text{s}$ pour des transistors à base de P3HT (1 mg/mL) et de NTC contrôle en noir et fonctionnalisés en rouge en fonction du pourcentage de NTC incorporés au P3HT avec à droite le zoom dans la zone 0 à 15 % de NTC incorporés. En bas, rapport I_{on}/I_{off} pour des transistors à base de P3HT (1 mg/mL) et de NTC contrôle en noir et fonctionnalisés en rouge en fonction du pourcentage de NTC incorporés au P3HT avec à droite le zoom dans la zone 0 à 15 % de NTC incorporés. Les mesures ont été réalisées sur 2 à 3 transistors et les carrés sans barre d'erreur correspondent à des transistors uniques ou sans barre d'erreur pour 0, 1 et 90 % d'incorporation de NTC.

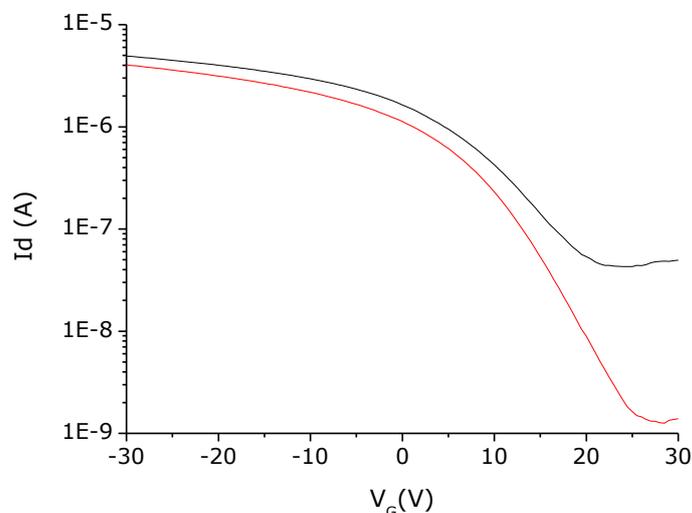
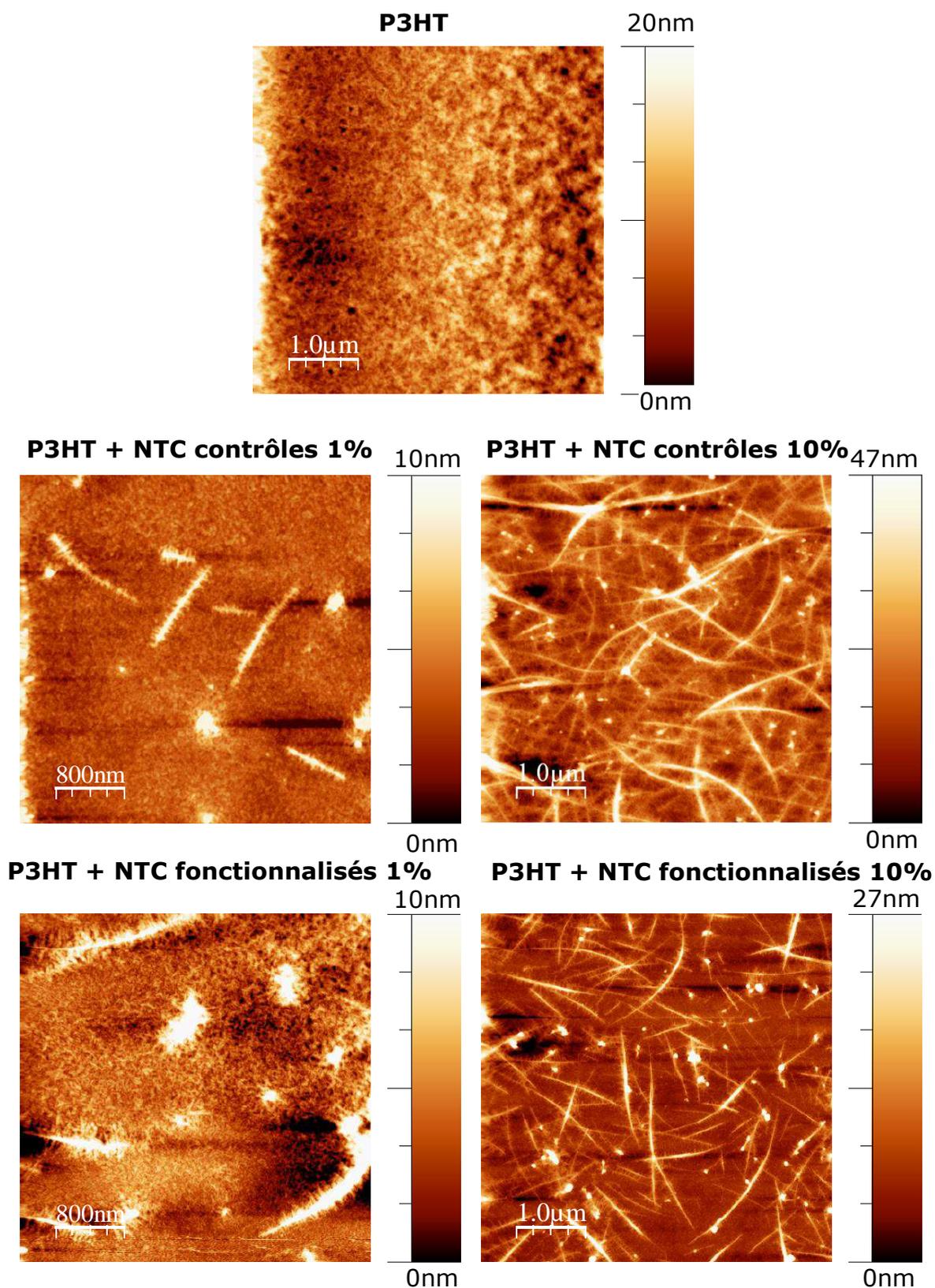


Figure IV-22 : Courant de drain en fonction de la tension de grille pour un transistor P3HT-NTC contrôle 5 % en noir et pour un transistor P3HT-NTC fonctionnalisés 5 % en rouge.

b) AFM

Pour confirmer les seuils de percolation trouvés par mesures électriques et pour voir la morphologie des composites, une caractérisation par images AFM a été réalisé (Figure IV-23). Les NTC de cette dernière expérience qui n'ont pas été triés en longueur ont une longueur d'environ 1 à 2 μm alors que les NTC des expériences précédentes qui ont été triés en longueur ont une longueur d'environ 0,8 à 1 μm (Figure IV-23 et Figure IV-16). De plus, il apparait clairement sur les images AFM que les NTC ont atteint le seuil de percolation pour une intégration de 10 % de NTC, ce qui n'était pas le cas pour les NTC des études précédentes (Figure IV-23 et Figure IV-16). La longueur des NTC joue donc un rôle important pour ce qui est du seuil de percolation et les images AFM permettent de confirmer à la fois la percolation visible par mesures électriques et les différences entre les composites avec des NTC triés ou non en longueur.

De plus, les images AFM montrent un film mince, dense et homogène correspondant au P3HT et des fils plus hauts en taille en blanc correspondant aux NTC. Ces fils sont recouverts par du P3HT et sont répartis de manière homogène. De plus, il y a des fibrilles qui entourent les NTC (Figure IV-23 pour le P3HT-NTC à 10 % fonctionnalisés) et qui semblent perpendiculaire à leur axe. Ce type d'arrangement a été défini dans la littérature par une étude de modélisation qui montre que cette disposition vient d'un empilement de « Π -stacking » entre les premières chaînes de P3HT absorbés sur le CNT qui agissent ensuite comme des sites de nucléation pour la croissance des fibres [182]. Ce type d'interaction entre des NTC multiparois et le P3HT a déjà été montré dans la littérature [183][184][185] avec une représentation schématique de l'arrangement perpendiculaire des fibrilles du P3HT avec les NTC (Figure IV-24). Ici les NTC sont monoparois et les mêmes phénomènes que pour les NTC multiparois sont observés.



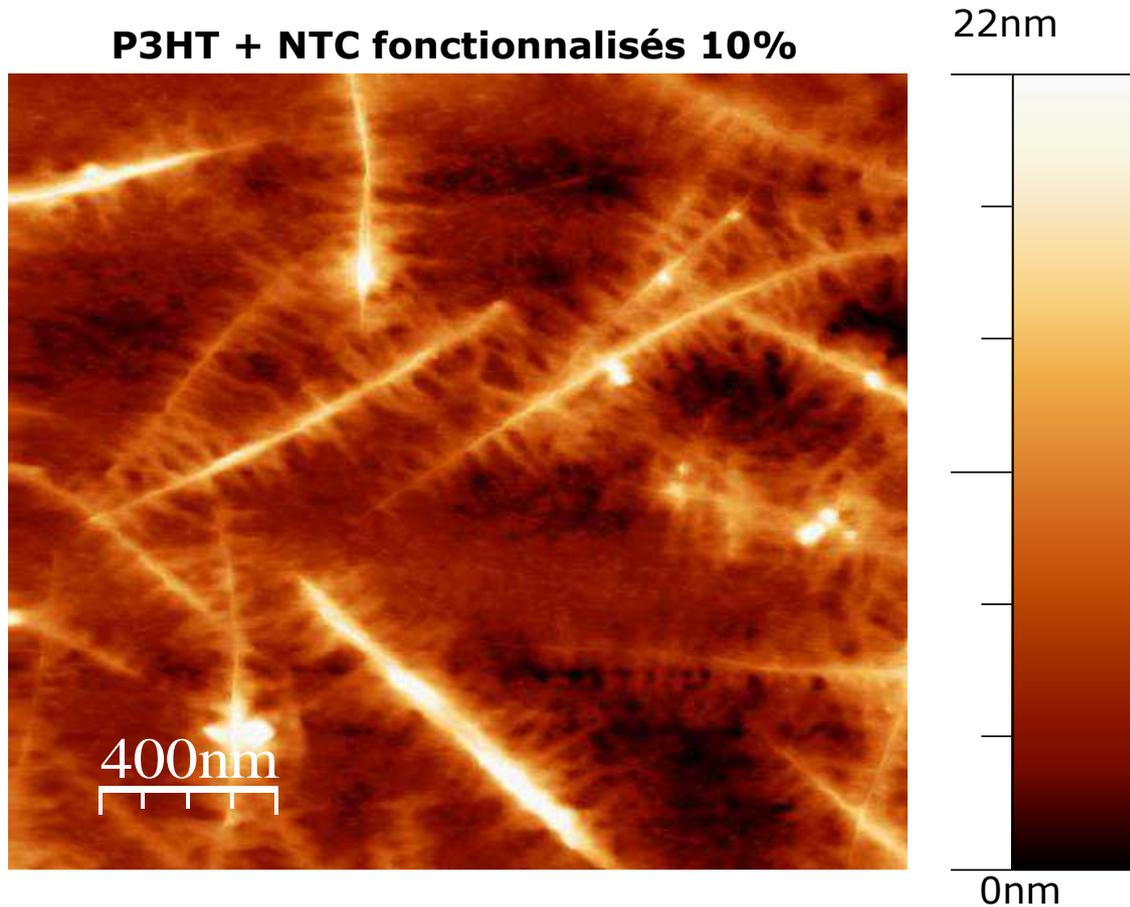


Figure IV-23 : Images AFM de topographie pour différents transistors P3HT-NTC. En haut, image AFM pour un transistor à base de P3HT (1 mg/mL), puis en descendant pour des transistors à base de P3HT (1 mg/mL) et de NTC contrôle à 0,01mg/mL à gauche et à 0,1 mg/mL à droite. Encore plus bas, images AFM pour des transistors à base de P3HT (1 mg/mL) et de NTC fonctionnalisés à 0,01 mg/mL à gauche et à 0,1 mg/mL à droite. Enfin tout en bas, image AFM zoomée pour un transistor à base de P3HT (1 mg/mL) et de NTC fonctionnalisés (0,1 mg/mL).