

Etude du transport de charges dans les polymères semi-conducteurs à faible bande interdite et de son impact sur les performances photovoltaïques

Sadiara Fall

▶ **To cite this version:**

Sadiara Fall. Etude du transport de charges dans les polymères semi-conducteurs à faible bande interdite et de son impact sur les performances photovoltaïques. Autre. Université de Strasbourg, 2013. Français. NNT : 2013STRAD011 . tel-00975750

HAL Id: tel-00975750

https://theses.hal.science/tel-00975750

Submitted on 9 Apr 2014

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

École Doctorale Mathématiques, Sciences de l'Information et de l'Ingénieur

THÈSE

présentée par

Sadiara FALL

Soutenue publiquement le 12 Avril 2013

pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Strasbourg

Discipline : Instrumentation et Micro-électronique
Spécialité : Physique des Polymères Semi-conducteurs

Etude du transport de charges dans les polymères semi-conducteurs à faible bande interdite et de son impact sur les performances photovoltaïques.

Membres du jury

Président du jury : Mme Anne-Sophie CORDAN, Professeur, UDS, Strasbourg

Rapporteur externe : M. Kamal LMIMOUNI, Professeur, IEMN, Lille

Rapporteur externe : M. Jorg ACKERMANN, Maître de conférences, CINAM, Marseille

Membre: M. Giovanni NISATO, Directeur du département d'optoélectronique-polymère, CSEM, Suisse

Co-encadrant : M. Patrick LEVEQUE, Maître de conférences, UDS, Strasbourg

Directeur de thèse : M. Thomas HEISER, Professeur, UDS, Strasbourg

« Certaines vérités ne nous paraissent invraisemblables que, tout simplement, parce que notre connaissance ne les atteint pas. »

Amadou Hampâté Bâ, écrivain et ethnologue africain (1900-1992)

A ma mère, femme de vertu, épouse modèle et mère parfaite,

A mon père, homme de raison et père endurant,

A mes frères et sœurs dont l'amour guide mes pas,

A toute ma famille socle inébranlable de tout mon être et de mon existence,

A mes amis, harmonie de ma vie.

Résumé

Le transport de charges dans une série de copolymères à faible bande interdite basés sur l'alternance de motifs riches en électrons (thiophène, thiénothiophène) et d'unités déficients en électrons (benzothiadiazole) et dans leurs mélanges avec un dérivé du fullerène (PCBM-C60) a été étudié. Les polymères sont différenciés par la structure moléculaire de leur cœur conjugué et par la nature, la position et la densité de leurs chaines latérales.

Dans les polymères purs, la mobilité a été étudiée en fonction de la densité de charges par le biais de l'analyses de caractéristiques électriques de transistors à effet de champ et de dispositifs à un seul type de porteurs dont le courant est limité par la charge d'espace. En utilisant le modèle de transport de charges développé par Vissenberg et al., nous avons pu estimer le degré de désordre dans le film organique et corréler le transport de charge avec le degré d'ordre structural mesuré par la diffraction des Rayons-X.

Ces polymères ont été conçus pour être utilisés dans la couche active des cellules solaires organiques. Grâce à l'étude du transport de charges dans les mélanges à différents ratios massiques polymères:fullerène, nous avons mis en évidence l'effet considérable de la structure moléculaire sur le ratio optimal polymère:fullerène. Aussi, nous avons pu montrer que la nature des chaînes latérales joue un rôle important dans l'obtention d'un chemin de percolation optimal à la conduction des électrons.

Mots-clé : Transport de charges dans les polymères semi-conducteurs - Transistors organiques à effet de champ - Transistors organiques à effet de champ ambipolaires - Dispositifs aux courants limités par la charge d'espace - Cellules photovoltaïques organiques.

Summary

The charge transport in a series of low band-gap copolymers based on the alternation of electron-rich units (thiophene, thienothiophene) and electron-deficient units (benzothiadiazole) and in their blends with a fullerene derivative (PCBM-C60) is investigated. The polymers are differentiated by the molecular structure of the conjugated backbone and by the nature, position and density of alkyl side chains.

In pristine polymer films, the hole mobility has been investigated as a function of charge carrier density by analyzing the electrical response of field-effect transistors and single carrier space-charge-limited current devices. By using the charge transport model developed by Vissenberg et al., we could quantify the structural disorder for the different polymers and correlate their degree of anisotropy with structural data obtained by Grazing Incidence Wide Angle X-ray diffraction.

These polymers have been used in the active layer of organic solar cells. The ambipolar charge transport was investigated in the corresponding polymer:fullerene blends. The results show that the side chains play a major role on the polymer: fullerene interactions and controls the optimal weight ratio. Also, we have shown that the nature of the side chains has a strong impact in the optimal electron conducting pathways.

Key words: Charge transport in semiconducting polymers – Organic field-effect transistors – Ambipolar organic field-effect transistors – Space-charge limited current devices – Organic solar cells

Remerciements

Je tiens à remercier le Pr. Daniel Mathiot, pour m'avoir ouvert les portes de son laboratoire et de la recherche en général. A travers lui, je remercie tous les collègues que j'ai côtoyés durant ces années de thèse.

J'adresse mes sincères remerciements aux membres du jury et plus particulièrement au Pr. Anne-Sophie Cordan qui m'a fait l'honneur de le présider. Je remercie également le Pr. Kamal Lmimouni et le Dr. Jorg Ackermann qui ont évalué ce travail et m'ont fourni des conseils et commentaires avisés. Finalement je remercie le Dr. Giovanni Nisato pour avoir activement et judicieusement pris part à ce jury.

Cette thèse a été menée dans le cadre d'un groupe dans lequel j'ai évolué avec harmonie et gaieté. Je remercie toute l'équipe organique à qui, pour la constante bonne humeur et la rigueur scientifique, je témoigne toute mon amitié.

Particulièrement, j'adresse ma profonde gratitude à Dr. Laure Biniek pour m'avoir fourni de quoi m'occuper durant ces trois années de thèse, pour les discussions et les fous rires.

Mes plus sincères remerciements vont au Dr. Nicolas Leclerc pour sa constante énergie, bonne humeur et son conseil adéquat et idéal pour continuer.

Je ne pourrai jamais remercier à sa juste valeur le Dr. Patrick Lévêque pour l'efficacité de son encadrement, son aide technique, sa rigueur scientifique, sa gentillesse, sa constante bonne humeur.

Enfin, je remercie très chaleureusement le Pr. Thomas Heiser, mon directeur de thèse qui a su m'insuffler sa passion des semi-conducteurs organique. Il m'a fourni un constant encadrement de très haute qualité mené avec rigueur scientifique et beaucoup d'humanité.

Je remercie les amis et collègues de route avec qui j'ai partagé les joies et galères du doctorat.

Ma gratitude s'adresse aussi à tous mes amis non chercheurs pour leur présence et leur soutien.

Ma profonde et inaltérable gratitude va à ma famille, source de mon envie et de ma volonté d'aller vers de l'avant dans la vie. Je leur dédie ce mémoire.

Sommaire

Introduction générale 16

Chapitre 1 : Transport de charges dans les polymères semi-conducteurs désordonnés. 20

INTRODUCTION 21

1.1. Approches générales du transport de charge dans les semi-conducteurs organiques désordonnés 22

1.1.1. Transport par sauts successifs 22

1.1.2. Le modèle du polaron 23

1.1.3. Désordre Gaussien 23

1.1.4. Distribution de densité d'états de type Gaussien 24

1.1.4.1. Modèle de désordre gaussien 24

1.1.4.2. Effet Poole-Frenkel 25

1.1.4.3. Modèle de désordre corrélé 26

1.1.5. Distribution de densité d'états de type exponentiel 26

1.2. Les différentes techniques de mesure du transport de charge 28

1.2.1. Les transistors organiques à effet de champ 29

1.2.1.1. Caractéristiques courant-tension et leurs exploitations générales 30

1.2.1.2. Optimisation des dispositifs 32

1.2.1.3. Les transistors ambipolaires 37

1.2.1.3. Description du transport de charges dans les OFETs 41

1.2.2. Courants limités par la charge d'espace 42

1.2.2.1. Théorie 42

1.2.2.2. Impact de la hauteur de barrière énergétique métal-matériau organique 43

1.2.3. Temps de vol 44

1.3. Le transport de charge dans les cellules solaires 46

1.3.1 Rappel sur les cellules solaires organiques 46

1.3.1.1 Fonctionnement 46

1.3.1.1. Caractéristique électrique et exploitation 47

1.3.2 Transport de charge 48

CONCLUSION 51

Références 52

Chapitre 2 : Elaboration et optimisation des dispositifs : exploitation de leurs caractéristiques électriques. 58

INTRODUCTION 59

2.1. Les transistors organiques à effet de champ 60

2.1.1. Procédure standard d'élaboration 61

2.1.2. Caractérisations électriques 61

2.1.2.1. Système expérimental 61

2.1.2.2. Caractéristiques électriques 62

2.1.2. Traitement de la surface de l'oxyde de silicium 64

2.1.2.1. Traitement par immersion 64

2.1.2.2. Dépôt à la tournette 66

2.2.3. Impact du traitement de la surface de l'oxyde 69

2.2.4. Extraction de la mobilité à effet de champ 70

2.2. Dispositifs limités par la charge d'espace 70

2.2.1. Dispositifs à trous 71

2.2.1.1. Elaboration 71

2.2.1.2. Caractéristiques électriques 72

2.2.2. Dispositifs à électrons 73

2.2.2.1. Elaboration 73

2.2.2.2. Caractéristiques électriques 74

2.2.3. Exploitations électriques 75

2.2.3.1. Exploitation générale 75

2.2.3.2. Méthodologie de vérification 77

2.3.2.2. Dispositifs à trous 78

2.2.2.3. Dispositifs à électrons 79

CONCLUSION 81

Références 81

Chapitre 3 : Impact de la structure moléculaire sur les propriétés de transport de charge. 86

INTRODUCTION 87

3.1. Présentation des matériaux 88
3.1.1. Objectifs 88
3.1.1.1. Amélioration du spectre d'absorption et contrôle des niveaux énergétiques 88
3.1.1.2. Amélioration du transport des porteurs de charge 89
3.1.2. Stratégie 90
3.1.2.1. Alternance motifs donneur et accepteur d'électron 90
3.1.2.2. Planarisation de la molécule 91
3.1.2.1. Effet des chaînes latérales solubilisantes 91
3.2. Transport de charges dans les polymères purs 94
3.2.1. Effet de la nature et de la position des chaînes latérales 94
3.2.1.1. Mobilité à effet de champ 94
3.2.1.2. Mobilités à partir des dispositifs SCLC 97
3.2.1.3. Comparaison des mobilités OFET et SCLC 99
3.2.2. Effet de la densité des chaînes latérales 101
3.2.3. Impact du thiophène, du thieno-thiophène et du bi-thiophène 104
3.2.4. Planarisation par l'introduction d'un motif échelle (« ladder ») 107
3.3. Estimation du désordre énergétique et de l'anisotropie 109
3.3.1. Estimation du désordre énergétique 110
3.3.2. Estimation de l'anisotropie 114
3.4. Analyses structurales par diffraction des rayons X 116
CONCLUSION 119
Références 120

Chapitre 4 : Structures moléculaires, rendements photovoltaïques et transport de charge. 124
INTRODUCTION 125
4.1. Rendements photovoltaïques 126
4.1. 1. Élaboration des dispositifs photovoltaïques 126
4.1.2. Rendements photovoltaïques en fonction du ratio massique polymère:PCBM_C60 128
4.1.2.1. Impact de la nature des chaînes latérales 128
4.1.2.2. Impact de la densité des chaînes latérales 129
4.1.2.3. Cas du CHLAR8 et CHLAR9 131
4.1.2.4. Conclusions sur l'impact de la nature et de la position des chaînes latérales sur le ratio optimal 132

4.2. Etude du transport de charge dans les mélanges polymère:PCBM : mieux comprendre l'origine du ratio optimal polymère:PCBM 132
4.2.1. Etat de l'art sur le ratio optimal 132
4.2.2. Etude du transport de charge 133
4.2.2.1. Transistors ambipolaires à effet de champ 133
4.2.2.2. Impact sur les rendements photovoltaïques 137
4.2.3. Mobilités extraites par SCLC 140
4.2.3.1. Mobilité des électrons et des trous en fonction du ratio polymère:PCBM 140
4.2.3.2. Impact sur les rendements photovoltaïques 142
CONCLUSION 143
Références 143

Conclusion générale 146

Annexes 150
1. Procédure standard d'élaboration d'un transistor organique 150
1.1. Transistor « bottom contact » 150
1.2. Transistor « top-contact » 151
2. Procédure standard d'élaboration des dispositifs SCLC 152
2.1. Dispositif SCLC à trous 152
2.2. Dispositif SCLC à électrons 153
3. Valeurs de mobilité des polymères 154
3.1. Mobilité à effet de champ 154
3.2. Mobilité SCLC 155
4. Paramètres photovoltaïques 155
5. Listes des publications et communications 157
Papiers : 157
Orales 157
Posters 157

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

A l'ère du croisement entre l'augmentation des besoins énergétiques mondiaux et la diminution des réserves d'énergie, l'exploitation à long terme de sources alternatives est une condition plus que nécessaire à la survie humaine. De surcroit, on assiste au développement d'une conscience gouvernementale et populaire de plus en plus écologique. Les énergies dites vertes et renouvelables ne cessent d'alimenter en effet les discussions politiques et, d'une manière générale, sociétales.

En comparaison aux quatre éléments constituant le monde, la Terre, l'Eau, l'Air et le Feu, on distingue les sources d'énergie respectives suivante :

- La géothermie : exploitation de la chaleur interne de la terre
- L'hydroélectricité, énergie houlomotrice : exploitation des cycles de l'eau, des vagues…
- L'énergie éolienne : exploite les déplacements de masses d'air de l'atmosphère
- L'énergie solaire : peut être thermique ou photovoltaïque

Cette dernière source d'énergie, au contraire des autres, offre des opportunités énergétiques colossales. En effet, l'exploitation maximale de 40 minutes du rayonnement solaire peut combler pendant une année, nos besoins énergétiques. Aussi, un km^2 de désert reçoit annuellement une énergie solaire équivalente à 1,5 millions de barils de pétrole. La surface totale des déserts sur la planète entière fournirait plusieurs centaines de fois l'énergie utilisée actuellement dans le monde. A titre d'exemple, couvrir seulement 0.3% des 40 millions de désert de la planète en centrales solaires thermiques permettrait de couvrir les besoins de toute la planète.

Mais aujourd'hui, l'heure n'est pas encore à ces exploitations de grande envergure. En effet, une utilisation au cœur des activités quotidiennes doit d'abord être généralisée. L'exploitation de l'énergie solaire la plus commune passe par le biais des cellules photovoltaïques. Et, malgré la croissance rapide de la technologie, l'utilisation de ces dispositifs reste encore marginale. La cause est associée au prix encore excessif du Kwh photovoltaïque. Ce prix est tout simplement lié au matériau utilisé. De nos jours, les cellules solaires commercialisées sont très majoritairement à base de silicium. Les procédés de purification de ce matériau faisant appel à des technologies de pointe, gourmandes en température, rendent les prix d'achat inaccessibles à la plupart du commun des mortels.

Néanmoins, grâce à la découverte dans les années 1970 des matériaux polymères semi-conducteurs, nous avons l'espoir de mettre en place, en court terme, une technologie alternative : les cellules photovoltaïques organiques. Appelée encore « cellules en plastiques », elles sont mises en œuvre par des techniques de production à très bas coût similaires à celles utilisées pour la fabrication de films en plastiques.

Le caractère encore jeune de cette filière favorise un engouement effréné du milieu scientifique. En effet, depuis 20 ans, le domaine des cellules photovoltaïques organiques constitue un champ d'investigation dont l'objectif est non seulement de comprendre mais aussi d'améliorer les performances de ces dispositifs.

En général, la couche active (qui permet la conversion des photons en porteurs de charges) dans les cellules photovoltaïques organiques est composée d'une hétérojonction en volume (mélange) de polymères semi-conducteurs de type donneur d'électrons et de dérivés solubles de fullerène de type accepteur d'électrons. Leur seuil d'absorption élevé (énergie que les photons doivent avoir pour être absorbés), en comparaison au silicium par exemple, rend la couche active transparente dans les grandes longueurs d'onde du spectre visible. Il est indispensable, afin d'améliorer les rendements photovoltaïques, de mettre en œuvre de nouveaux matériaux polymères semi-conducteurs à plus faible bande interdite (présentant un spectre d'absorption plus large).

D'autres contraintes liées au fonctionnement intrinsèque des dispositifs photovoltaïques organiques doivent néanmoins être prises en compte. En particulier, le rendement de conversion photovoltaïque dépend fortement de l'efficacité d'extraction des charges photogénérées. Un transport efficace de ces porteurs de charges doit alors être assuré au sein de la couche active.

C'est dans ce contexte que se situe cette thèse. Elle a comme but de réaliser une étude approfondie du transport des porteurs de charge dans des polymères semi-conducteurs à faible bande interdite. Ces derniers sont synthétisés à l'Institut de Chimie et Procédés pour l'Energie, l'Environnement et la Santé (ICPEES) de l'Université de Strasbourg. Cette synthèse de matériaux a fait l'objet d'une thèse de doctorat effectuée par Dr Laure Biniek. Ces polymères sont utilisés comme donneurs d'électrons dans les cellules photovoltaïques organiques et ont la particularité de se différencier par leurs motifs π-conjugués ainsi que par leurs chaînes latérales. L'objectif premier est d'identifier les corrélations entre transport de charge, structure moléculaire, morphologie des films minces et performances photovoltaïques. L'étude du transport des porteurs de charge a été réalisée par le biais de l'élaboration et de l'exploitation de dispositifs électroniques élémentaires.

Ce manuscrit s'articule autour de quatre chapitres. Le premier traitera du transport de charges dans sa généralité. On commencera tout d'abord par rappeler les approches communément utilisées pour décrire le mécanisme de transport de charges dans les matériaux organiques désordonnés. Nous discuterons des techniques de mesures exploitées pour sonder la mobilité des porteurs de charge. Nous nous attarderons autour des différents verrous technologiques pouvant influencer la valeur de la mobilité extraite. Enfin, nous aborderons l'importance du transport de charges dans les dispositifs photovoltaïques.

Le chapitre 2 s'articulera autour de l'optimisation des dispositifs utilisés. Nous montrerons l'importance de l'état du diélectrique sur les caractéristiques électriques des transistors organiques à effet de champ. L'impact du contact ohmique entre le métal et le semi-conducteur organique dans les dispositifs au courant limité par la charge d'espace sera étudié. Enfin, une méthode simple et rapide de vérification de la validité du modèle sera proposée.

Dans le chapitre 3, nous appliquerons les techniques optimisées à l'étude de la nouvelle famille de polymères semi-conducteurs à faible bande interdite synthétisée dans notre groupe. La discussion portera sur l'impact de la structure moléculaire sur les propriétés de transport des trous en corrélation avec des études structurales effectuées par diffraction des rayons X.

Enfin, les polymères conçus sont des constituants de la couche active des cellules solaires. Le chapitre 4 rapportera l'évolution des rendements photovoltaïques de ces matériaux lorsqu'ils sont mélangés avec du fullerène à différents ratios massiques. Nous tenterons d'expliquer l'influence de la composition de la couche active sur le rendement à travers l'étude de la mobilité des trous et des électrons dans ces mêmes mélanges.

CHAPITRE 1

Chapitre 1 : Transport de charges dans les polymères semi-conducteurs désordonnés.

Sommaire

INTRODUCTION 21
1.1. Approches générales du transport de charge dans les semi-conducteurs organiques désordonnés 22
1.1.1. Transport par sauts successifs 22
1.1.2. Le modèle du polaron 23
1.1.3. Désordre Gaussien 23
1.1.4. Distribution de densité d'états de type Gaussien 24
1.1.4.1. Modèle de désordre gaussien 24
1.1.4.2. Effet Poole-Frenkel 25
1.1.4.3. Modèle de désordre corrélé 26
1.1.5. Distribution de densité d'états de type exponentiel 26
1.2. Les différentes techniques de mesure du transport de charge 28
1.2.1. Les transistors organiques à effet de champ 29
1.2.1.1. Caractéristiques courant-tension et leurs exploitations générales 30
1.2.1.2. Optimisation des dispositifs 32
1.2.1.3. Les transistors ambipolaires 37
1.2.1.3. Description du transport de charges dans les OFETs 41
1.2.2. Courants limités par la charge d'espace 42
1.2.2.1. Théorie 42
1.2.2.2. Impact de la hauteur de barrière énergétique métal-matériau organique 43
1.2.3. Temps de vol 44
1.3. Le transport de charge dans les cellules solaires 46
1.3.1 Rappel sur les cellules solaires organiques 46
1.3.1.1 Fonctionnement 46
1.3.1.1. Caractéristique électrique et exploitation 47
1.3.2 Transport de charge 48
CONCLUSION 51
Références 52

INTRODUCTION

Dans ce chapitre, il sera discuté de l'état de l'art du transport des porteurs de charge dans les polymères semi-conducteurs organiques.

En premier lieu, les approches générales permettant de comprendre les mécanismes fondamentaux régissant le transport de charges dans les matériaux organiques seront rappelées. Dans la deuxième partie, les techniques courantes utilisées pour sonder le transport de charges dans les matériaux organiques seront décrites. Enfin, dans la mesure où les polymères étudiés sont des constituants de la couche active de dispositifs photovoltaïques, l'importance du transport des porteurs de charges dans ces dispositifs sera abordée telle que discutée dans la littérature.

1.1. Approches générales du transport de charge dans les semi-conducteurs organiques désordonnés

1.1.1. Transport par sauts successifs

Généralement, dans les polymères semi-conducteurs, le phénomène de transport élémentaire s'effectue par transfert de charge entre deux molécules adjacentes ou deux segments de la même chaine moléculaire. Le transport de charges s'effectue donc par sauts élémentaires intermoléculaires et intramoléculaires. La fréquence des sauts élémentaires dépend à la fois de la température *T* et du champ électrique *E*. La grandeur physique macroscopique mesurable qui caractérise le transport de charges est la mobilité. Tout comme les sauts élémentaires, la mobilité est thermiquement activée et elle dépend aussi du champ électrique qui règne au sein du film. La contribution intermoléculaire du saut élémentaire trouve son origine dans la différence physique entre les sites de sauts due au désordre local. La contribution intramoléculaire du saut élémentaire est due au changement de la conformation moléculaire lors de l'apport ou de l'enlèvement d'un électron. Le transfert de charge requiert alors un transfert concomitant de la distorsion moléculaire : on parle de transfert de polaron.

Le premier modèle de sauts successifs fut développé par Mott pour décrire le transport de charge dans des semi-conducteurs inorganiques amorphes. Cependant, il aboutit à une dépendance en température qui ne reproduit pas les résultats expérimentaux [1]. Plus tard, Miller et Abrahams proposent un modèle de transport basé sur la description de sauts assistés par phonons. Dans ce modèle, la fréquence *v* de saut des charges, d'un site occupé *i* vers un site non occupé *j*, dépend de la hauteur de la barrière énergétique E_j-E_i et de la distance R_{ij} séparant les sites *i* et *j* et est donnée par:

$$\boldsymbol{\nu_{i\to j} = \nu_0 \exp(-2\gamma R_{ij})} \begin{cases} \exp\left(-\frac{E_j - E_i}{kT}\right) & \textit{pour } E_j > E_i \\ 1 & \textit{pour } E_j < E_i \end{cases} \qquad (1.1)$$

où ν_0 est la fréquence de vibration du phonon (autrement dit la fréquence de «tentative de saut »), γ est l'inverse de la longueur de localisation et *k* la constante de Boltzmann. Le premier terme exponentiel exprime le recouvrement spatial des états localisés dont dépend la probabilité de transition des charges. Le second terme exponentiel quant à lui traduit l'activation thermique des sauts. Dans ce modèle, les effets polaroniques ne sont pas pris en compte.

1.1.2. Le modèle du polaron

Le modèle du polaron a d'abord été introduit pour les cristaux inorganiques [2], et plus tard pour les cristaux moléculaires [3] et les polymères conjugués [4].
Etant donnée les faibles liaisons intermoléculaires, essentiellement, de type van der Waals et compte tenu du couplage électron-phonons important, le porteur de charge est accompagné d'un nuage de déformation. Cet ensemble porteur+déformation, appelé polaron, peut être considéré comme une quasi-particule. Le taux de transition d'un polaron d'un site *i* vers un site *j* d'énergies respectives E_i et E_j a été formulé par Marcus [5] :

$$\gamma_{i\to j} \propto \frac{1}{\sqrt{E_r T}} \exp\left[-\frac{(E_j - E_i + E_r)^2}{4E_r kT}\right] \qquad (1.2)$$

où E_r représente l'énergie intramoléculaire de réorganisation. Les polarons se déplaçant par sauts successifs thermiquement activés, ils ont une mobilité qui dépend de la température et du champ électrique [5].

1.1.3. Désordre Gaussien

Un polymère semi-conducteur n'est jamais parfaitement conjugué. Il subit des courbures, des ruptures de chaînes, peut présenter des défauts chimiques... Il existe alors dans le matériau une variation aléatoire des sites d'énergie. Par conséquent, les sites de transport sont localisés et possèdent une distribution énergétique aléatoire, généralement gaussienne (Figure 1.1). Cette dispersion d'énergie est approximée par une distribution de densité d'états de type Gaussienne (DOS pour Density Of States). Cette forme gaussienne est corroborée par le fait que les spectres d'absorption et de fluorescence des polymères semi-conducteurs possèdent une forme Gaussienne [6]. La forme de la distribution de la densité d'états est importante dans la description du transport de charge car elle reflète le désordre énergétique et spatial présents dans le système. Ce désordre gaussien a été exploité par Bässler pour développer l'un des premiers modèles numériques exploitable pour les matériaux organiques [6].

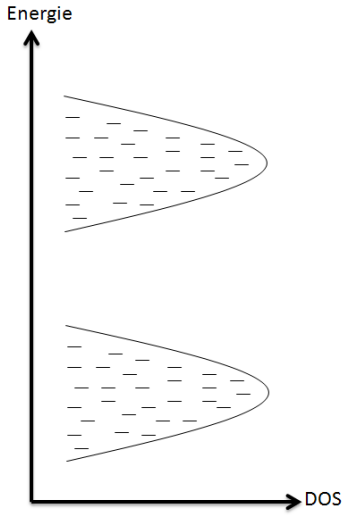


Figure 1.1 : Représentation schématique de la distribution d'énergie des états localisés

1.1.4. Distribution de densité d'états de type Gaussien

1.1.4.1. Modèle de désordre gaussien

Bässler propose en 1993 un modèle de transport de charge pour les systèmes organiques désordonnés basé sur une distribution énergétique gaussienne des états localisés d'où son nom : Modèle de Désordre Gaussien (GDM pour Gaussian Disorder Model) [6]. Ce modèle suppose que le couplage électron-phonon est suffisamment faible pour négliger l'effet polaronique. Pour calculer la probabilité de sauts, il exploite le modèle Miller-Abrahams (equation (1.1)). Il tient compte du désordre non-diagonal ou spatial (dû aux fluctuations sur la distance entre les sites) et du désordre diagonal ou énergétique (dû aux fluctuations sur l'énergie des sites) présents au sein du matériau.

La distribution de la densité d'états localisés est approximée par une fonction gaussienne :

$$\boldsymbol{DOS} = \frac{N_t}{(\sqrt{2\pi}\sigma)} \exp\left(-\frac{\epsilon^2}{2\sigma^2}\right) \qquad (1.3)$$

où N_t est la densité totale des sites, σ est la variance de la distribution gaussienne des états, qu'on utilise généralement pour quantifier le désordre et ε l'énergie relative au centre de la gaussienne.

Le choix de cette forme particulière de densité des états est basé sur l'observation, généralement, d'un profil gaussien des spectres d'absorption des matériaux organiques [7]. Etant donné la distribution désordonnée des sites d'énergie (aléatoire), cette forme gaussienne peut se comprendre aussi intuitivement d'après le Théorème de la Limite Centrale (TLC) qui

stipule que la somme de variables aléatoires indépendantes et distribuées identiquement donne lieu à une variable aléatoire gaussienne.

Bässler a du recourir à des méthodes de simulations de type Monte Carlo [6] pour modéliser le transport de charge dans un désordre gaussien. Il aboutit à une mobilité des porteurs de charge qui dépend aussi bien de la température que du champ électrique. L'expression empirique obtenue par ajustement de courbes issues de la modélisation numérique est donnée par :

$$\mu_{GDM} = \mu_0 exp\left[-\left(\frac{2\sigma}{3kT}\right)\right] x \begin{cases} exp\left[C\left(\left(\frac{\sigma}{kT}\right)^2 - \Sigma^2\right)\sqrt{E}\right] \ pour \ \Sigma \leq 1,5 \\ exp\left[C\left(\left(\frac{\sigma}{kT}\right)^2 - 2,5\right)\sqrt{E}\right] \ pour \ \Sigma \geq 1,5 \end{cases} \quad (1.4)$$

où μ_0 est la mobilité à champ nul lorsque $T \rightarrow \infty$, avec des valeur entre 10^{-6} et 10^{-5} $m^2/V.s$, C est une constante qui dépend de l'espacement entre les sites, et Σ représente le degré du désordre de position.

Le modèle de Bässler reproduit assez bien les résultats expérimentaux sur une plage étendue de température. Cependant, sa validité est limitée aux forts champs électriques ($E > 10^5$ V/cm).

1.1.4.2. Effet Poole-Frenkel

La figure 1.2 représente la situation d'une charge piégée dans un puits coulombien à l'intérieur du matériau. L'effet Poole-Frenkel est l'abaissement de la hauteur de barrière énergétique permettant à la charge de s'échapper grâce à l'application d'un champ électrique. La mobilité dans ce cas suit la loi suivante :

$$\mu(E) = \mu_0 \exp\left(\gamma\sqrt{E}\right) \quad (1.5)$$

où μ_0 est la mobilité à champ nul et γ traduit l'abaissement de la barrière de saut du porteur par le champ électrique.

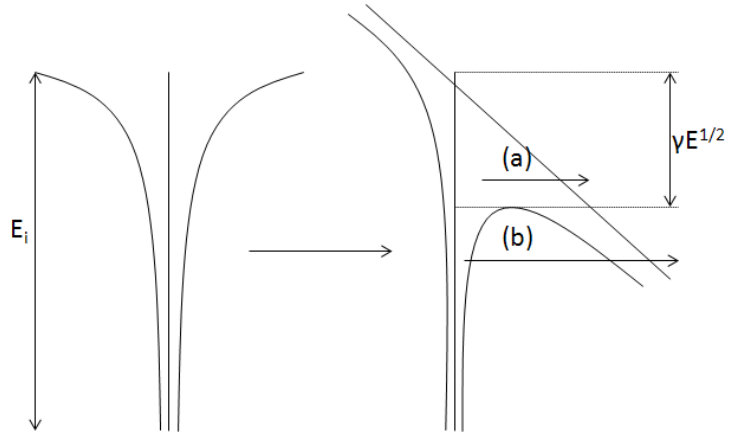


Figure 1.2 : Réduction de l'énergie d'ionisation dans la direction du champ électrique par $\gamma E^{1/2}$. L'émission de la charge peut se faire au dessus de la barrière (a) ou par effet tunnel (b)

1.1.4.3. Modèle de désordre corrélé

Dans ce modèle, une corrélation spatiale des énergies de sites adjacents est considérée [8]. Avec cette corrélation, la dépendance de la mobilité au champ électrique est prise en compte pour les faibles valeurs de champ. Les corrélations entre les énergies des sites et l'espace peuvent être le résultat d'interactions de longue portée des charges avec des dipôles dans le matériau. Dans ce cas, le désordre est déterminé par une orientation aléatoire des moments dipolaires des molécules voisines. Dans ce modèle de désordre corrélé (CDM pour Correlated Disorder Model), l'expression empirique de la mobilité est donnée par [9] [10] :

$$\mu_{CDM} = \mu_0 exp\left[-\left(\frac{3\sigma}{5kT}\right)^2\right] \times exp\left[C_0\left(\left(\frac{\sigma}{kT}\right)^{\frac{3}{2}} - \Gamma\right)\sqrt{\frac{eaE}{\sigma}}\right] \qquad (1.6)$$

où $C_0=0,78$ est une valeur empirique, a est la distance entre les sites et $\Gamma=2$ pour les matériaux organiques, σ est la largeur de la densité gaussienne des états, E est le champ électrique, T est la température, e est la charge élémentaire et k est la constante de Boltzmann. Contrairement au GDM, le CDM a montré de meilleurs résultats aux faibles champs électriques [9] [11].

1.1.5. Distribution de densité d'états de type exponentiel

Le modèle de saut proposé par Miller-Abrahams a été étendu à ce qu'on appelle le modèle de saut de portée variable (VRH pour Variable Range Hopping) [12]. Dans ce

modèle, les porteurs de charge peuvent nécessiter une grande énergie pour effectuer un saut sur une petite distance mais aussi une faible énergie pour un saut de longue portée.

Le VRH a ensuite été exploité par Vissenberg et Matters dans le but d'expliquer le transport de charge dans les transistors organiques à base de matériaux amorphes [13]. Ce modèle de transport prend en compte le remplissage des sites localisés contrairement à celui de Bässler où l'étude est portée sur une seule particule. Ce modèle prédit que, à faible densité de charge et à faible température, les propriétés de transport de charge sont déterminées par les états dans la queue de la densité d'états gaussienne, qui est approximée par une densité d'états exponentielle :

$$\boldsymbol{DOS_{exp} = \frac{N_t}{kT} exp\left(\frac{\varepsilon}{kT_0}\right)} \qquad (1.7)$$

où N_t est le nombre total des états, T_0 est le paramètre représentant la largeur de la distribution exponentielle et ε le niveau d'énergie. Il est considéré que la distribution d'énergie des charges à l'équilibre est donnée par la distribution de Fermi-Dirac. Si le système est rempli par une densité de charge δN_t qui occupe une petite fraction $\delta \in [0,1]$ des sites localisés, la position du niveau de Fermi est fixée par la condition :

$$\boldsymbol{\delta \approx exp\left(\frac{\epsilon_F}{kT_0}\right) \Gamma\left(1-\frac{T}{T_0}\right) \Gamma\left(1+\frac{T}{T_0}\right)} \qquad (1.8)$$

où $\Gamma(z) \equiv \int_0^\infty \exp(-y) y^{z-1} dy$ et avec l'hypothèse $-\varepsilon_F >> kT_0$, ce qui signifie que la plupart des porteurs occupent les sites avec une énergie $\varepsilon << 0$. Cette condition est obtenue pour les faibles valeurs de δ et T.

Le transport des charges, gouverné par un mécanisme de sauts entre les différents sites localisés, dépend aussi bien de la distance du saut que de l'énergie des états. Aux faibles tensions, le système peut être décrit comme un réseau de résistance [14]. Dans ce cas, on peut déterminer une conductance $G_{ij} = G_0 e^{-s_{ij}}$ entre les sites i et j, où

$$\boldsymbol{s_{ij} = 2\alpha R_{ij} + \frac{|\varepsilon_i-\varepsilon_F|+|\varepsilon_j-\varepsilon_F|+|\varepsilon_i-\varepsilon_j|}{2kT}} \qquad (1.9)$$

Le premier terme décrit le mécanisme de transition qui dépend du recouvrement des fonctions d'onde électronique des sites i et j. Ce mécanisme de tunneling est caractérisé par la distance R_{ij} entre les sites et le paramètre de recouvrement effectif des fonctions d'onde électronique α. Le second terme tient compte de l'énergie d'activation du saut vers les hautes énergies et des probabilités d'occupation des sites i et j.

En utilisant la théorie de la percolation [14], une expression de la conductivité en fonction de l'occupation δ et de la température T peut être déduite :

$$\boldsymbol{\sigma(\delta, T) = \sigma_0 \left(\frac{\pi N_t \delta (T_0/T)^3}{(2\alpha)^3 B_c \Gamma(1-T/T_0)\Gamma(1+T/T_0)} \right)^{\frac{T_0}{T}}} \qquad (1.10)$$

où σ_0 est un préfacteur de la conductivité et B_c le nombre critique pour un début de percolation. Pour un système amorphe tridimensionnel $Bc \approx 2{,}8$.

1.2. Les différentes techniques de mesure du transport de charge

Le paramètre qui caractérise le transport de charge dans les matériaux est la mobilité. En l'absence de champ électrique externe, le transport est guidé par la diffusion et est généralement exprimé par :

$$\boldsymbol{\langle x^2 \rangle = nDt} \qquad (1.11)$$

où $\langle x^2 \rangle$ traduit le déplacement moyen des charges, D est la constante de diffusion, t le temps et n représente un nombre entier égal à 2, 4 ou 6 pour des systèmes à, respectivement 1, 2 ou 3 dimensions. La mobilité de charge est reliée au coefficient de diffusion par l'équation d'Einstein :

$$\boldsymbol{\mu = \frac{eD}{kT}} \qquad (1.12)$$

où e est la charge élémentaire, k est la constante de Boltzmann.
L'application d'un champ électrique externe entraine une dérive des porteurs de charge. La mobilité peut ainsi être définie comme le rapport entre la vitesse moyenne v des charges et l'amplitude du champ appliqué E :

$$\boldsymbol{\mu = \frac{v}{E}} \qquad (1.13)$$

La diffusion peut être considérée comme un déplacement local de la charge autour de sa position moyenne tandis que le champ entraine un déplacement de la position moyenne. La dérive des porteurs domine fréquemment la migration des charges à travers les composants organiques. La mobilité de charge est exprimée communément en $cm^2/V.s$.

La mobilité de charge dans les matériaux organiques peut être déterminée par différentes techniques [15]. Celles-ci donnent lieu généralement à une valeur de mobilité macroscopique. En effet, dans les dispositifs utilisés pour étudier la mobilité, le matériau est présent sous forme de film mince dont les dimensions sont très supérieures à la taille des molécules conjuguées qui le composent. Cependant, étant donnée la complémentarité des techniques au niveau de leur configuration (direction du transport par rapport au substrat), la valeur de la mobilité peut traduire une certaine organisation du matériau. Il faut tenir compte du fait que, même macroscopique, la mobilité dépend de l'organisation spatiale des molécules au sein du film et des interactions intermoléculaires qui en résultent.

1.2.1. Les transistors organiques à effet de champ

Le concept de transistor à effet de champ (FET pour Field Effect Transistor), proposé en premier lieu par Lilienfield en 1930 [16] et plus tard étudié par Schockley et Pearson en 1948 [17], a commencé à être utilisé pour des applications pratiques seulement en 1960 [18]. Le FET le plus connu est le métal oxyde semi-conducteur FET (MOSFET).
Tout FET (organique ou inorganique) possède les éléments suivants : une fine couche active qui est séparée de l'électrode nommée grille par une couche diélectrique, deux électrodes source et drain de largeur *W* séparées d'une distance *L* qui sont en contact avec la couche active (Figure 1.3)).

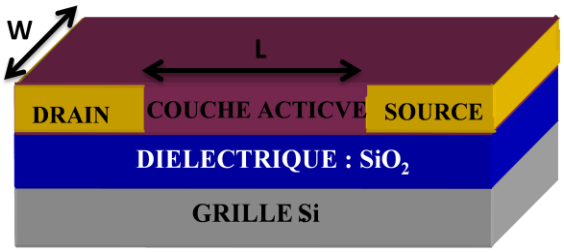


Figure 1.3 : Structure d'un transistor

Dans le cas des transistors organiques, la couche active est généralement déposée par évaporation, à la tournette ou en encore par drop-casting selon la nature du matériau. L'électrode de grille peut être un métal ou, du silicium fortement dopé. Comme diélectrique de grille, des isolants inorganiques tels que l'oxyde de silicium (obtenu par croissance thermique sur du silicium ou déposé par pulvérisation), l'oxyde d'aluminium et le nitrure de silicium ou des polymères isolants tels que le poly(methylmetracrylate) (PMMA) ou le poly(4-vinylphenol) (PVP) [19] sont souvent utilisés en fonction de la structure du transistor.

Les électrodes de source et de drain sont souvent des métaux à fort travail (transistor type P) d'extraction comme l'or mais aussi des métaux à faible travail d'extraction comme le palladium, l'argent ou l'aluminium (transistor type N).

1.2.1.1. Caractéristiques courant-tension et leurs exploitations générales

L'idée de base du FET est de moduler le courant qui circule entre les électrodes source et drain par l'application d'une tension sur la grille. Le fonctionnement d'un transistor de type P (conduisant des trous) et de type N (conduisant des électrons) est illustré à travers les diagrammes de bande d'énergie présentés à la figure 1.4 [20].

Les caractéristiques courant-tension dans les différents régimes d'opération du FET sont décrites en assumant l'approximation du canal graduel. Celle-ci nous permet de considérer une mobilité constante, un effet négligeable du champ électrique longitudinal, un isolant de grille parfait.

En résolvant l'équation de Poisson, le courant I_D circulant dans le canal est donné par :

$$\boldsymbol{I_D = \frac{W}{L}\mu C_i\left[(V_G - V_T)V_D - \frac{1}{2}{V_D}^2\right]} \qquad (1.14)$$

où μ est la mobilité des porteurs de charges, C_i est la capacité de l'isolant, V_T la tension de seuil, c'est-à-dire la tension de la grille à partir de laquelle on obtient un courant non négligeable dans le canal.

Selon le régime considéré, cette expression générale du courant devient :

- Le régime linéaire : $\boldsymbol{I_{Dlin} = \frac{W}{L}\mu_{lin}C_i[(V_G - V_T)V_D]}$ (1.15)
- Le régime de saturation : $\boldsymbol{I_{Dsat} = \frac{W}{2L}\mu_{sat}C_i[(V_G - V_T)^2]}$ (1.16)

Dans les précédentes expressions il est supposé que la mobilité est constante dans tout le canal. Elle peut s'extraire aisément et s'exprime de la façon suivante :

- régime linéaire : $\boldsymbol{\mu_{lin} = \frac{\partial I_{Dlin}}{\partial V_G}.\frac{L}{WC_iV_D}}$ (1.17)
- en régime de saturation : $\boldsymbol{\mu_{sat} = \left(\frac{\partial\sqrt{I_{Dsat}}}{\partial V_G}\right)^2.\frac{2L}{WC_i}}$ (1.18)

La figure 1.5 représente les caractéristiques courant-tension d'un transistor organique à effet de champ. Elle indique les caractéristiques de sortie (a) montrant les différents régimes de

fonctionnement en même temps que les caractéristiques de transfert (b et c) dans ces différents régimes. Les caractéristiques de transfert montrent la manière dont on peut extraire les différents paramètres de fonctionnement du transistor (mobilité μ, tension de seuil…).

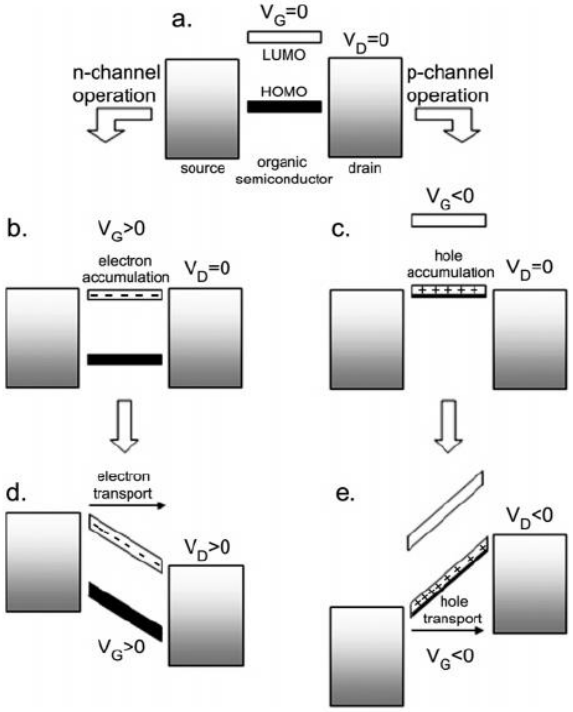


Figure 1.4 : (a) Diagramme de bandes idéal pour un OFET à V_G = 0V et V_D = 0V. (b-e) montrent le principe de fonctionnement d'un FET dans le cas d'une accumulation et de transport d'électrons dans la bande LUMO (b et d) et de trous dans la bande HOMO (c et e) [20].

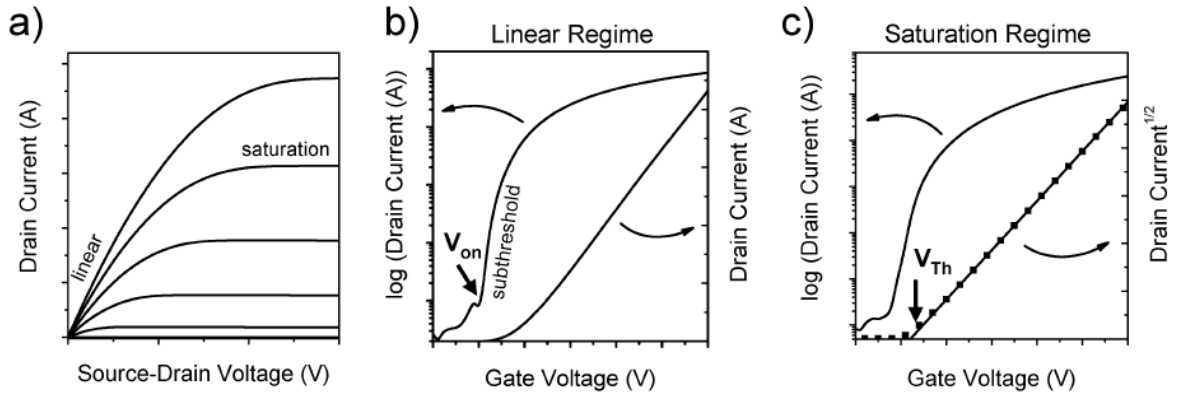


Figure 1.5: Caractéristiques courant-tension d'un OFET : (a) caractéristiques de sortie indiquant le régime linéaire et de saturation ; (b) caractéristiques de transfert en régime linaire ; (c) caractéristiques de transfert en régime de saturation [19].

Ainsi, l'exploitation des caractéristiques courant-tension d'un OFET peut permettre de sonder le transport de charge dans les matériaux semi-conducteurs organiques via la valeur macroscopique de la mobilité. Néanmoins, à cause des différents éléments intrinsèques au

transistor (diélectrique de grille, électrodes de source et drain), la mobilité extraite peut varier de plusieurs ordres de grandeurs. Dans ce sens, il faut porter une attention particulière à l'optimisation du dispositif afin d'obtenir des valeurs de mobilité représentatives du matériau et reproductibles.

Nous allons voir dans la suite les différentes optimisations sur le dispositif à considérer afin d'obtenir une valeur de mobilité la plus exacte possible.

1.2.1.2. Optimisation des dispositifs

1.2.1.2.1. Différentes configurations

La nature physique du matériau et du diélectrique de grille utilisés peut nécessiter la fabrication de différentes configurations. Les plus utilisées (par rapport au substrat) sont le « bottom contact/top gate », le « bottom contact/bottom gate » et le «top contact/bottom gate » (figure 1.6). Les transistors à base du même semi-condcuteur mais différenciés par la géométrie employée peut donner lieu à des résultats très différents [21].

La différence particulière entre ces trois configurations réside dans la position des électrodes de source et drain par rapport à celle de la grille. Dans la configuration « bottom contact/bottom gate », les charges sont injectées directement dans le canal à l'interface semi-conducteur-diélectrique. Par contre, dans les deux autres configurations les électrodes source-drain et le canal sont séparés par une couche semi-conductrice. Les charges doivent traverser plusieurs nanomètres de semi-conducteur avant d'atteindre le canal. On peut noter aussi que dans ces deux dernières configurations, la surface d'injection des charges est plus grande.

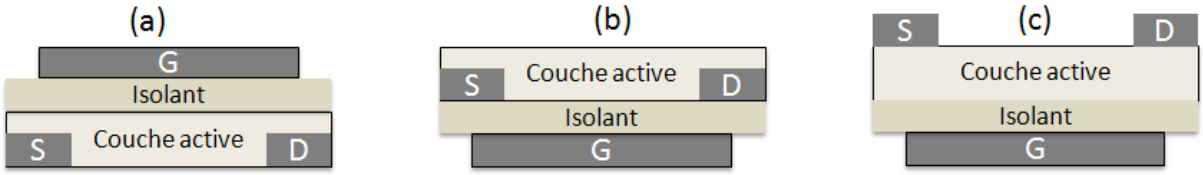


Figure 1.6 : Configuration standards de transistors organiques à effet de champ : (a), bottom contact/top gate ; (b) bottom contact/bottom gate ; (c), top contact/bottom gate.

1.2.1.2.2. Influence des électrodes

Afin d'obtenir un courant de canal, les charges doivent être injectées dans le semi-conducteur à partir de la source : i.e. injection d'électrons pour un canal de type N dans le niveau LUMO ou de trous pour un canal de type P dans le niveau HOMO. Cette interface métal-semi-conducteur peut être traitée en première approximation comme une barrière Mott-Schottky où la hauteur de celle-ci est donnée par la différence entre le travail d'extraction du métal et le niveau HOMO ou LUMO du semi-conducteur. Un contact ohmique est obtenu lorsque cette barrière est nulle ou négligeable [22]. Dans le cas opposé, l'existence d'une barrière énergétique entrainera une baisse de l'injection. Cette hauteur de barrière peut être mesurée par sonde Kelvin [23]. On peut aussi déterminer la résistance de contact induite par cette barrière par la mesure du courant en fonction de la longueur du canal en régime linéaire. Cette méthode appelée TLM (Transfer Line Method) [24], s'illustre à travers l'expression suivante obtenue pour les faibles tensions de drain :

$$\boldsymbol{R_{TOT} = R_{canal} + R_{contact} = \frac{L}{WC_i\mu(V_G - V_T)} + R_{contact}} \qquad (1.19)$$

$R_{TOT} = \frac{V_D}{I_D}$ est la résistance totale du dispositif, R_{canal} et $R_{contact}$ sont respectivement les résistances de canal et de contact. On peut noter que la résistance de canal est proportionnelle à la longueur de canal tandis que la résistance de contact en est indépendante. En traçant la résistance en fonction de la longueur de canal, l'extrapolation à zéro de la droite obtenue permet d'extraire la valeur de la résistance de contact (Figure 1.7).

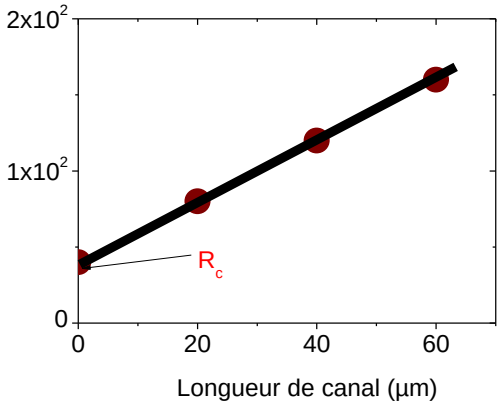


Figure 1.7 : Exemple d'utilisation du TLM ($R_{TOT}.W=f(L)$) pour une tension de grille donnée. L'extrapolation à L=0 donne la résistance de contact.

La barrière énergétique présente à l'interface métal-semi-conducteur peut ne pas être due à la différence entre le travail d'extraction de l'électrode et le niveau d'énergie du semi-conducteur. En effet, la présence de dipôles peut modifier le travail d'extraction du métal [25] et donc la barrière d'injection. Aussi, l'électrode peut entrainer une perturbation de la morphologie du semi-conducteur à son entourage (surtout en bottom contact) (figure 1.8). On peut assister alors à des problèmes d'injection de la part des électrodes.

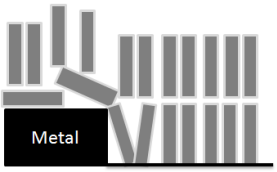


Figure 1.8 : Représentation de la morphologie d'un semi-conducteur organique près de l'électrode de source

La conséquence de la présence d'un contact non-ohmique est, en général, l'obtention d'un courant de canal non linéaire pour les faibles tensions de drain.

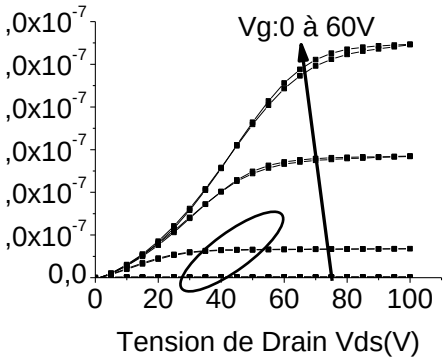


Figure 1.9 : Caractéristiques de sortie typiques d'un transistor de type N présentant un contact non ohmique

Dans ce cas, la valeur de la mobilité extraite à partir des équations (1.17) et (1.18) est sous-estimée. Il est néanmoins possible de corriger sa valeur en utilisant la méthode proposée par Hamadani et al. [26]. En présence d'une résistance de contact non-négligeable, le courant s'exprime par :

$$\boldsymbol{I_D = \frac{W}{l-d} C_i \mu \left[(V_G - V_T)(V_D - V_C) - \frac{1}{2}\left({V_D}^2 - {V_C}^2 \right) \right]} \qquad (1.20)$$

où V_C est la chute de tension entrainée par la résistance de contact sur une distance *d*.

Pour exploiter cette équation, il faut disposer d'un échantillon possédant plusieurs transistors de longueurs de canal différentes. Le calcul de la mobilité corrigée se déroule en trois étapes :

- Pour une tension de grille donnée, extraire les paires de valeurs (I_D-V_D) données pour toutes les longueurs de canal
- Calculer les valeurs (I_D-V_C) correspondantes à partir de l'équation (1.20)
- Tracer la courbe I_D-V_C pour les différents canaux sur un même graphe. Ensuite, il faut faire varier la valeur de la mobilité jusqu'à ce que toutes les courbes se confondent en une seule. C'est la valeur de la mobilité corrigée.

1.2.1.2.3. Influence du diélectrique de grille

Le diélectrique de grille est un élément primordial pour le bon fonctionnement des transistors organiques à effet de champ. En effet, l'accumulation et le transport des porteurs de charge s'effectuent le long de l'interface diélectrique/semi-conducteur. La présence de défauts électroniques (pièges) ou de charges piégées dans le diélectrique ont un impact considérable sur les caractéristiques électriques (tension seuil et/ou mobilité des porteurs) du transistor.

Le diélectrique fréquemment utilisé pour étudier les semi-conducteurs organiques est l'oxyde de silicium. Obtenu par croissance thermique, il donne lieu à des couches d'oxyde de très bonne qualité, peu rugueuses et très reproductibles. Plusieurs équipes de chercheur ont étudié l'influence de la surface de l'oxyde de silicium sur les caractéristiques du transistor [27] [28]. Les résultats diffèrent selon le type de porteur étudié :

- pour les trous : l'état de surface du diélectrique interfère principalement avec l'assemblage des molécules et influence de ce fait la mobilité des charges. En traitant la surface de l'oxyde par un dépôt de différents silanes, tels que l'hexamethyldisilazane (HMDS) ou encore de l'octadecyldisilazane (OTS), on peut modifier l'énergie de surface de l'oxyde et changer la morphologie du semi-conducteur (Figures 1.10 et 1.11) et par conséquent le nombre de défauts associés au désordre moléculaire [29]. On observe généralement une amélioration du transport des trous avec le traitement de surface.

- Pour les électrons : il est difficile voire impossible d'observer un canal de type N sur des transistors utilisant l'oxyde de silicium non traité comme diélectrique de grille [30]. Cela s'explique par la nature chimique de l'interface SiO_2/semi-conducteur. En

effet, il existe à la surface du SiO_2 un grand nombre de groupements –OH, qui sont des pièges à électrons. Les moyens d'y remédier sont de changer de diélectrique (Ex : le benzocyclobutene (BCB) ou de passiver la surface de l'oxyde de silicium par des traitements de surface [30].

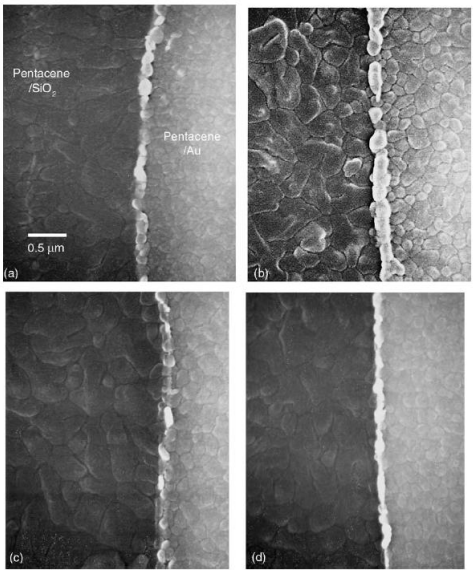


Figure 1.10 : Image de microscopie électronique à balayage de film de pentacene déposé sur du SiO2 : (a) sans traitement ; (b) traitement au plasma 0_2 ; (c) Traitement HMDS et (d) traitement OTS [29].

La figure 1.10 illustre l'impact de différents traitements de surface (OTS, HMDS, DTS, BTS) de l'oxyde de silicium sur le transport des électrons dans un film de poly(9,9-dioctylfluorene-alt-benzothiadiazole) (F8BT) [30]. On peut noter également que l'insertion d'une fine couche d'un diélectrique organique (le polyéthylène) entre le SiO_2 et le semi-conducteur améliore sensiblement les performances du transistor de type N. Le polyéthylène, ne possède en effet pas de groupements –OH.

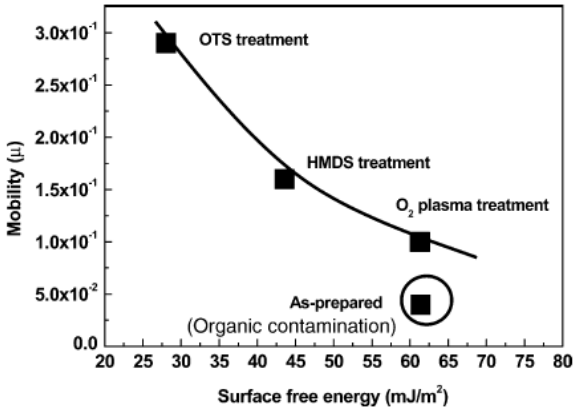


Figure 1.11 : Mobilité à effet de champ μ en cm²/V.s en fonction de l'énergie de surface de l'oxyde de silicium en corrélation avec le traitement de surface [29].

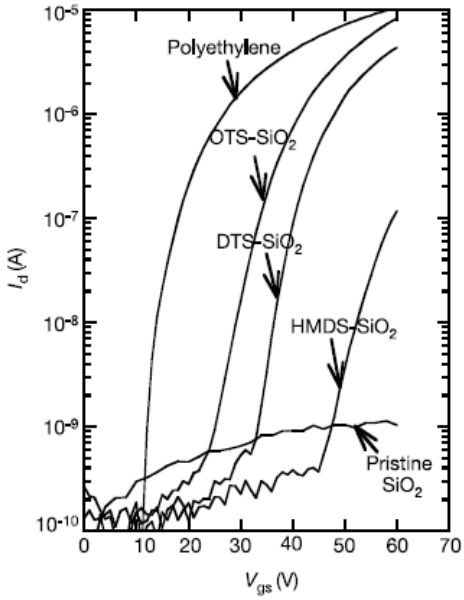


Figure 1.12 : Caractéristique de transfert à V_D=60V de transistors à base de F8BT avec différents traitements de la surface de l'oxyde de silicium [30].

Une attention particulière doit donc être portée au choix des électrodes et du diélectrique de grille afin d'assurer l'obtention de caractéristiques de transistors correctes et reproductibles. Ce choix, étant plus crucial pour la formation des canaux de type N, affecte aussi les transistors ambipolaires.

1.2.1.3. Les transistors ambipolaires

Un transistor ambipolaire est un transistor dans lequel selon la tension appliquée on peut avoir une accumulation d'électrons, de trous ou des deux. Il est ainsi possible d'obtenir un transistor de type N et de type P avec le même dispositif en appliquant respectivement des tensions positives ou négatives (Figure 1.13).

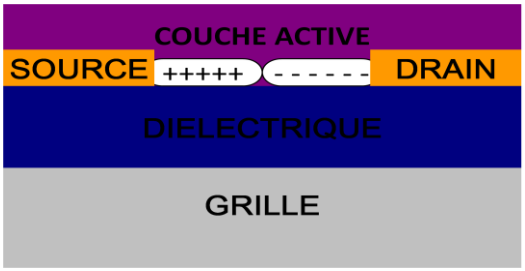


Figure 1.13 : Schéma d'un transistor ambipolaire avec une injection simultanée d'électrons et de trous dans le canal.

1.2.1.3.1. Fonctionnement

Disposons d'un transistor dans lequel le positionnement des niveaux énergétiques entre les source/drain et le matériau organique permet une injection simultanée des trous et des électrons (figure 1.14). Appelons $V_{t,h}$, la tension seuil pour une formation de canal de trous et $V_{t,e}$, la tension seuil pour une formation de canal d'électrons. Dans un transistor classique unipolaire, on assiste à une formation de canal de type P (type N) lorsque $V_G < V_{t,h}$ ($> V_{t,e}$). Dans un transistor ambipolaire, la démarche est tout simplement la même.

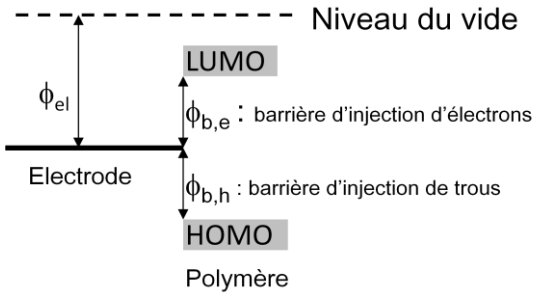


Figure 1.14 : Représentation de la hauteur de barrière d'injection des électrons et des trous.

On note la tension appliquée au drain V_D et à la grille V_G. La source est considérée comme une masse (V_S=0V). Pour illustrer l'exemple étudié ici, on applique des tensions positives. On distingue trois cas :

(1) $V_G > V_{t,e}$: injection d'électron par la source (transistor unipolaire de type N)

(2) $V_G < V_{t,e}$: on distingue deux cas

- Il n'y a pas d'injection d'électrons de la part de la source
- V_G-$V_D < V_{t,h}$: injection de trou par le drain. Ainsi, le drain se comporte comme une « source de trous ».

(3) $V_G > V_{t,e}$ et V_G-$V_D < V_{t,h}$: injection simultanée par la source et le drain d'électrons et de trous, respectivement.

Le courant de canal peut être modélisé d'une manière simple en exploitant les caractéristiques de fonctionnement d'un transistor standard [19] [31]. On distingue trois régimes de fonctionnement distincts dépendant de la tension de grille, de drain et seuil pour les électrons et les trous [31] :

- Le régime linéaire unipolaire lorsque $V_G > V_{t,e}$ et $V_D \leq (V_G - V_{t,e})$ et $V_D \leq (V_G - V_{t,h})$
- Le régime de saturation unipolaire lorsque $V_G > V_{t,e}$ et $V_D \geq (V_G - V_{t,e})$ mais $V_D \leq (V_G - V_{t,h})$
- Le régime ambipolaire lorsque $V_D < (V_G - V_{t,h})$

D'une manière simple et qualitative, on peut décrire ces trois régimes de la façon suivante :

- Le régime linaire unipolaire : apparait aux « fortes » tensions de grille (pour que l'injection des charges soit possible) et « faibles » tensions de drain
- Le régime de saturation unipolaire : obtenu pour les « fortes » tensions de grille (pour que l'injection des charges soit possible) et les « moyennes» tensions de drain
- Le régime ambipolaire : apparait aux « fortes » tensions de drain.

La figure 1.15 résume ces trois régimes de fonctionnement et présente une courbe I_{DS}-V_{DS} pour une tension de grille quelconque à partir de laquelle on peut voir ces mêmes régimes.

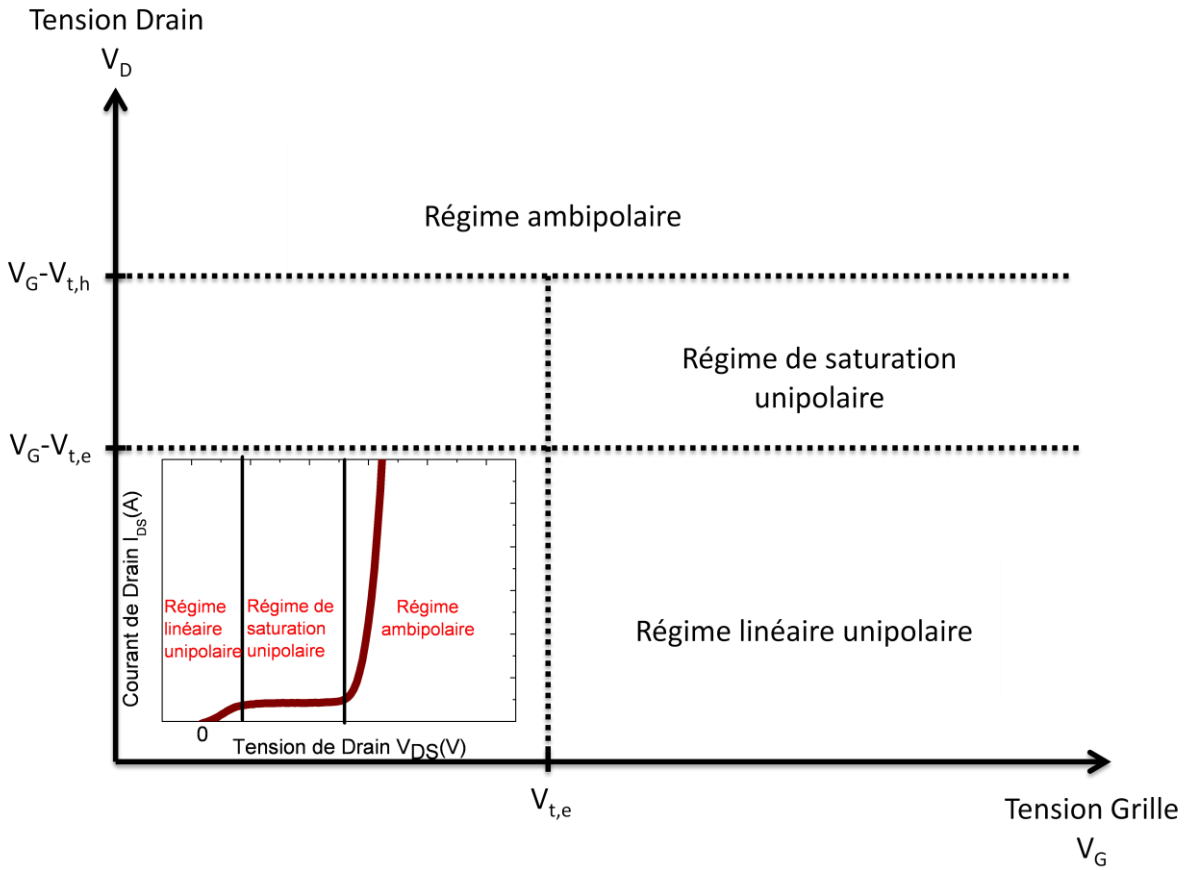


Figure 1.15 : Représentation des différents régimes de fonctionnement d'un transistor ambipolaire.

Les transistors ambipolaires possèdent des caractéristiques de sortie et de transfert particulières (figure 1.16). On voit très clairement apparaitre les trois régimes décrits

précédemment. A cause du régime ambipolaire, on constate que le transistor n'est jamais à l'état « off ». Au contraire, le courant augmente rapidement dû à l'injection des porteurs inverses.

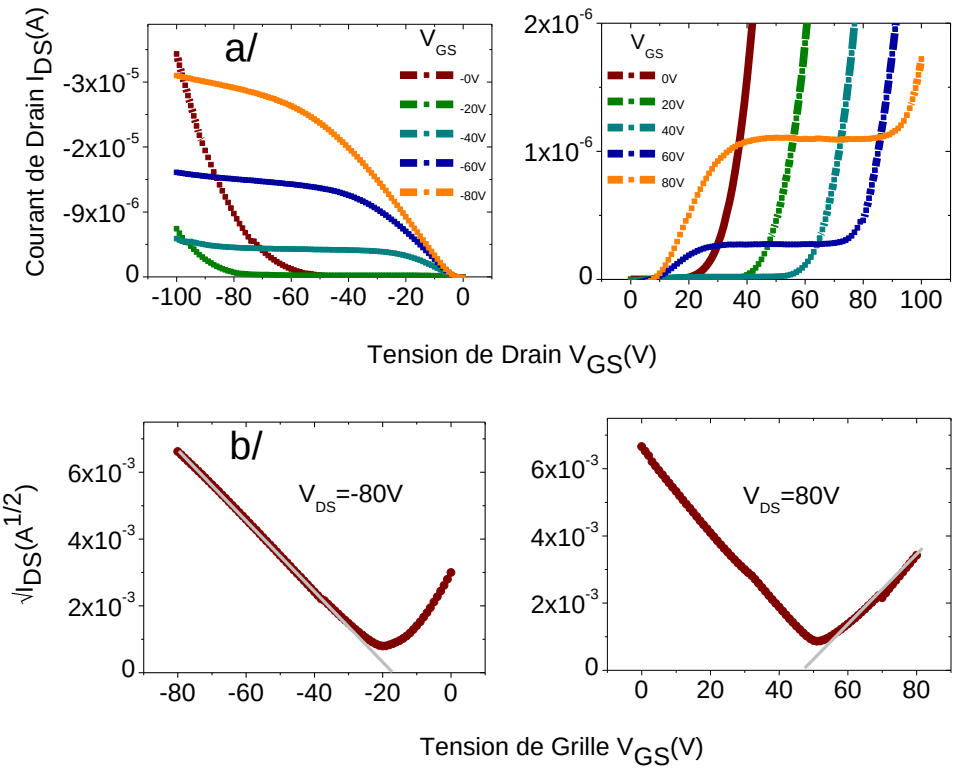


Figure 1.16 : Caractéristique de sortie(a) et de transfert (b) d'un transistor ambipolaire pour des tensions de grille et drain positives et négatives.

Dans les régimes linéaire et de saturation unipolaires, le courant s'exprime de la même manière qu'un transistor classique [32]. Ainsi, on peut exprimer le courant par les équations (1.15) et (1.16). Les mobilités s'obtiennent alors aisément à partir des équations (1.17) et (1.18). Pour extraire, μ_e et μ_h il suffit de varier le signe des tensions appliquées.

A part le fait d'être une alternative intéressante pour la fabrication des circuits intégrés à base de matériaux organiques [19], le transistor ambipolaire est aussi un bon outil pour sonder le transport de charge d'une manière complète (mobilité des électrons et des trous) dans les matériaux semi-conducteurs organiques.

Ainsi, nous pouvons remarquer que les caractéristiques des OFETs ne dépendent pas seulement de la nature du matériau étudié mais aussi de celle des électrodes source et drain et du diélectrique de grille. Plus particulièrement, la mobilité ainsi extraite peut être qualifiée de mobilité du dispositif. Ceci doit être pris en compte lorsqu'on cherche à comparer le transport de charge dans des matériaux différents.

1.2.1.3. Description du transport de charges dans les OFETs

Le modèle de transport de charge utilisé dans cette thèse pour décrire le transport de charges dans les transistors organiques à effet de champ à base de matériau désordonnés est celui de Vissenberg et Matters [13].

Dans ce modèle, la conductivité $\sigma\ (\delta,T)$, exprimée par l'équation (1.10), est utilisée pour décrire la mobilité à effet de champ dans un transistor. δ est le taux d'occupation des sites. La mobilité μ dans un matériau est définie par :

$$\boldsymbol{\mu = \frac{\sigma(\delta,T)}{e\delta N_t}} \qquad (1.21)$$

où δN_t,est la densité de charge.

Dans un transistor la densité de charge diminue avec la distance x à l'interface diélectrique-semi-conducteur. En particulier, $\delta(x)$ dépend de x à travers le potentiel $V(x)$ induit par la grille. En résolvant l'équation de Poisson et en considérant que le transistor fonctionne en régime linéaire, la mobilité à effet de champ μ_{FE} s'exprime :

$$\boldsymbol{\mu_{FE} = \frac{\sigma_0}{e}\left(\frac{\pi(T_0/T)^3}{(2\alpha)^3 B_c \Gamma(1-T/T_0)\Gamma(1+T/T_0)}\right)^{\frac{T_0}{T}} \times \left[\frac{(C_i V_G)^2}{2kT_0\varepsilon_s}\right]^{\frac{T_0}{T}-1}} \qquad (1.22)$$

σ_0 est un préfacteur de la conductivité, B_c est le nombre critique à partir duquel il y a un chemin de percolation ($B_c \approx 2{,}8$ pour les matériaux amorphes), T_0 est le paramètre représentant la largeur de la distribution exponentielle de la densité des sites localisés, α représente le recouvrement des orbitales.

La figure 1.17 représente μ_{FE} en fonction de T pour différentes tensions de grille pour des transistors à base de pentacene et polythienylene vinylene (PTV) [13]. La dépendance de μ_{FE} en fonction de la température suit une loi d'Arrhenius du type $\mu \sim \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right)$ avec E_a l'énergie d'activation qui dépend de V_G la tension de grille. La diminution de E_a avec l'augmentation de V_G est une conséquence de la distribution des charges parmi les états

localisés en fonction de leur énergie. Ainsi, aux faibles valeurs de V_G les charges occupent principalement les niveaux d'énergie profonds, caractérisés par une barrière énergétique (pour les sauts de site en site) élevée. En augmentant la densité de charge (via V_G), les sites moins profonds (c'est-à-dire plus délocalisés) sont occupés par les charges. Il en résulte une diminution de l'énergie d'activation moyenne pour le saut entre sites voisins.
L'exploitation de la caractéristique $\mu_{FE}=f(T)$ permet l'extraction des paramètres σ_0, T_0, et α. Ces deux derniers sont caractéristiques de la morphologie et de la conjugaison des molécules au sein du film.

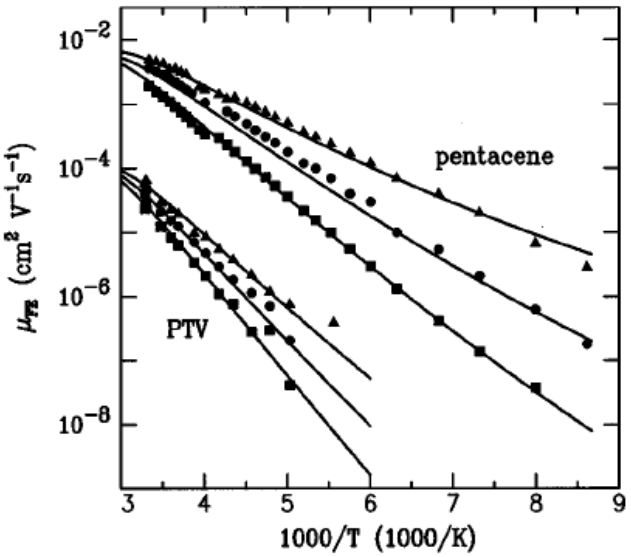


Figure 1.17 : mobilité à effet de champ μ_{FE} en fonction de la température T dans des transistors à base de pentacene et PTV pour différentes tension de grille V_G=-20V (triangles), -110V (cercles), et -5V (carrés).

1.2.2. Courants limités par la charge d'espace

1.2.2.1. Théorie

La théorie des courants limités par la charge d'espace (SCLC pour Space Charge Limited Current) a été proposée en 1940 par Mott et Gurney puis améliorée par Lampert en 1956 [33]. Les conditions pour que le courant soit limité par la charge d'espace sont :

- La densité des charges injectées dans le matériau est supérieure à celle des charges intrinsèques
- Le temps de transit des porteurs doit être supérieur au temps de relaxation diélectrique du matériau
- Contact ohmique entre l'électrode et le semi-conducteur organique étudié

Considérons un dispositif à un seul type de porteur. En résolvant le système d'équation composé de l'équation de poisson, l'équation de la continuité et la relation liant le champ à la tension, la densité du courant limité par la charge d'espace est :

$$J = \frac{9}{8}\varepsilon_s \mu \frac{V^2}{L^3} \qquad (1.23)$$

où ε_s est la constante diélectrique du matériau, V est la tension appliquée, L est l'épaisseur du film et μ est la mobilité des porteurs de charge.

Cette expression de la densité de courant est obtenue en négligeant le courant de diffusion et en supposant qu'il n'existe ni porteurs intrinsèques, ni pièges dans le diélectrique.
Aussi la mobilité est supposée constante et indépendante du champ électrique et de la densité des charges. Cependant dans les matériaux organiques, la mobilité peut évoluer fortement avec le champ électrique (effet Poole-Frenkel). Ainsi, en tenant compte de cet effet dans un dispositif au courant limité par la charge d'espace et par une résolution numérique de l'équation de Poisson, Murgatroyd abouti à l'expression suivante [34] :

$$J = \frac{9}{8}\varepsilon_0 \varepsilon \mu_0 e^{0,89\gamma\sqrt{E}} \frac{V^2}{d^3} \qquad (1.24)$$

où γ est un facteur de dépendance de la mobilité au champ électrique.

L'étude de la mobilité par les dispositifs SCLC consiste en l'exploitation de la caractéristique courant-tension de dispositif du type métal/semi-conducteur/métal. Les métaux doivent permettre l'injection d'un seul type de porteur : des trous seulement (métal à fort travail d'extraction) ou des électrons seulement (métal à faible travail d'extraction). Dans l'idéal il faudrait que les métaux soient de même nature. A défaut, ils peuvent posséder des travaux d'extraction similaires.
Néanmoins, cette technique ne peut être utilisée que pour les matériaux dont la mobilité est assez faible pour permettre l'apparition d'une charge d'espace pouvant limiter le courant ; ce qui est le cas de la plupart des matériaux organiques désordonnés.

1.2.2.2. Impact de la hauteur de barrière énergétique métal-matériau organique

Il est essentiel de disposer d'électrodes formant un contact ohmique avec le semi-conducteur étudié. Dans le cas contraire, le courant risque d'être limité par la barrière

d'injection (IJL pour Injection Limited Current). Dans cette situation la mobilité extraite avec le modèle SCLC risque d'être sous estimée. Wang et al ont montré l'influence de la nature des électrodes sur le courant dans les dispositifs à trous [35] et ont trouvé des valeurs de mobilité plus élevées en tenant compte de la barrière d'injection (Figure 1.18). Dans cette étude, la présence d'une barrière d'injection est d'autant plus surprenante que les métaux utilisés avaient des travaux d'extraction élevés (ITO 4.9 eV, Au/Al_2O_3 5.1 eV, et Ni_2O_x 5.2 eV) et auraient dû permettre une injection efficace de trous dans le matériau étudié.

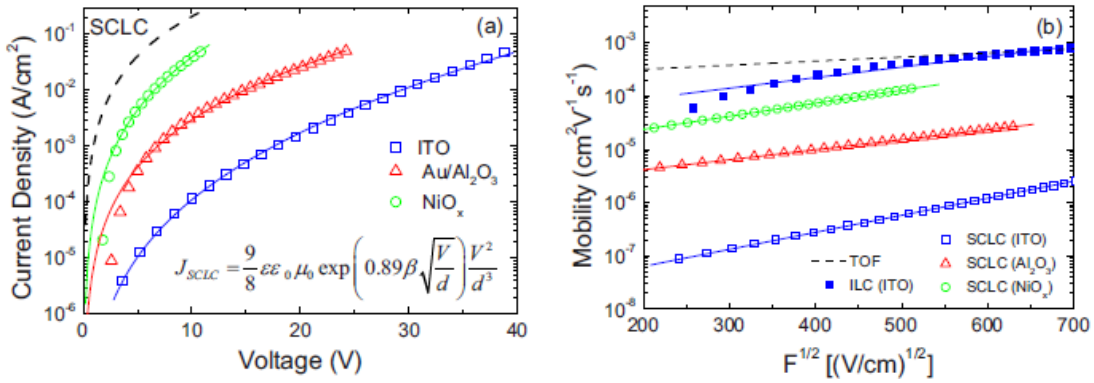


Figure 1.18 : (a) densité de courant de dispositifs à trou à base de α-NPD en fonction de la tension pour différentes anodes. (b) Mobilité par SCLC ou ILC en fonction du champ électrique pour différents anodes [35].

Cet exemple illustre que la valeur du travail d'extraction ne suffit pas pour garantir l'existence d'un contact ohmique avec la couche organique. L'apparition de dipôles liée à des transferts de charges au niveau de l'interface métal/organique peuvent induire des barrières énergétiques non-négligeables.

Pour discriminer tout effet du contact, il faut étudier l'évolution du courant en fonction de l'épaisseur du film étudié. En effet, le courant limité par la barrière est proportionnel à $\left(\frac{1}{d}\right)$ [36] tandis que celui limité par la charge d'espace évolue en $\left(\frac{1}{d}\right)^3$ comme le montre l'équation (1.24).

1.2.3. Temps de vol

Pour les solides moléculaires, les polymères, et les solides amorphes en général, l'expérience de temps de vol est parmi les méthodes les plus utilisées pour la mesure de la mobilité. Dans ces expériences le semi-conducteur est pris en sandwich entre deux électrodes dont l'une est semi-transparente. Une impulsion de laser à travers cette dernière crée un

paquet de porteurs de charge dont la distribution est assimilée à une gaussienne. Lorsque le transport est non-dispersif (mobilité identique pour l'ensemble des porteurs libres, figure 1.19a) l'élargissement du paquet est limité par la diffusion des porteurs.

La caractéristique du courant électrique obtenu présente alors un plateau suivi d'un coude au delà duquel il décroît rapidement. Ce coude correspond au temps de vol t_{vol}, au bout duquel les charges atteindront l'électrode opposée (figure 1.19). La mobilité est alors donnée par :

$$\mu = \frac{d^2}{t_{vol}V} \qquad (1.25)$$

où V est la tension appliquée et d l'épaisseur du film.

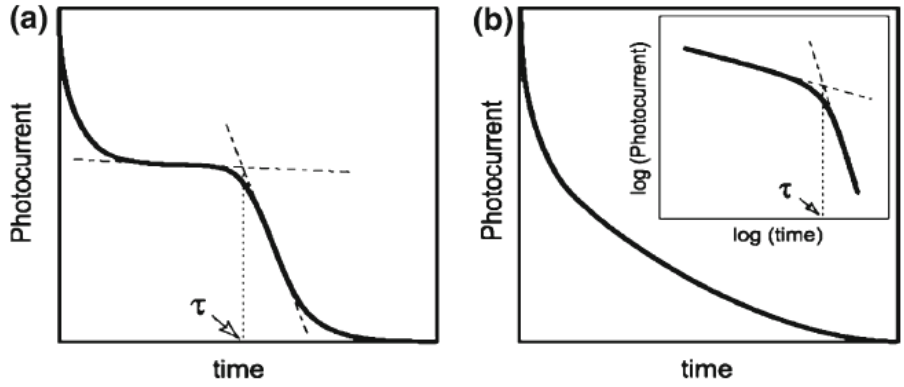


Figure 1.19 : Photocourants typiques de temps de vol : (a) non dispersif, (b) dispersif

Néanmoins, la notion de temps de vol n'a de sens que si les films ont une épaisseur très supérieure à la largeur du paquet de porteurs photogénérés. Cette condition nécessite généralement l'utilisation de film relativement épais (de l'ordre de quelques µm). Cette contrainte oblige à utiliser des solutions très concentrées (nécessitant des matériaux très solubles) qui font appel à des conditions de dépôts spécifiques (drop casting ou doctor blade). Par conséquent, la morphologie qui en découle est très différente de celle d'une couche active d'une cellule solaire ou d'un composant électronique.

Le temps de vol ne fait pas partie des techniques utilisées pour sonder le transport dans le cadre de cette thèse.

1.3. Le transport de charge dans les cellules solaires

1.3.1 Rappel sur les cellules solaires organiques

1.3.1.1 Fonctionnement

Une cellule photovoltaïque organique est composée d'une couche active de molécules organiques prise en « sandwich » entre deux électrodes. Généralement, cette couche active est composée d'une hétérojonction en volume (BHJ pour Bulk HeteroJunction) de domaines interpénétrés accepteur et donneurs d'électrons.

Le principe de fonctionnement d'une cellule solaire est schématiquement représenté à la figure 1.20. Plusieurs phénomènes régissent l'effet photovoltaïque organique [37] :

- (1) : l'absorption de la lumière donne lieu à la création d'excitons. Dans les mélanges polymères/fullerènes, ce processus a lieu principalement dans le polymère conjugué en raison de la faible absorption du fullerène (à l'exception des dérivés du C_{70}).
- (2) : L'exciton créé a une durée de vie de l'ordre de quelques nanosecondes au cours de laquelle il peut diffuser sur une distance de quelques nanomètres avant de se recombiner.
- (3) : Si avant sa recombinaison, l'exciton atteint l'interface donneur/accepteur, un transfert de charge ultra-rapide entre la LUMO du donneur et la LUMO de l'accepteur (ou de la HOMO de l'accepteur vers la HOMO du donneur si l'exciton a été crée dans la phase accepteur) peut avoir lieu. Ce transfert entraine la dissociation de l'exciton en une paire de charges séparées [38].
- (4) : les porteurs libres dérivent vers les électrodes sous l'influence du champ électrique interne, lequel est engendré par la présence d'électrodes aux travaux d'extractions différents.
- (5) : les porteurs libres sont collectés par les électrodes.

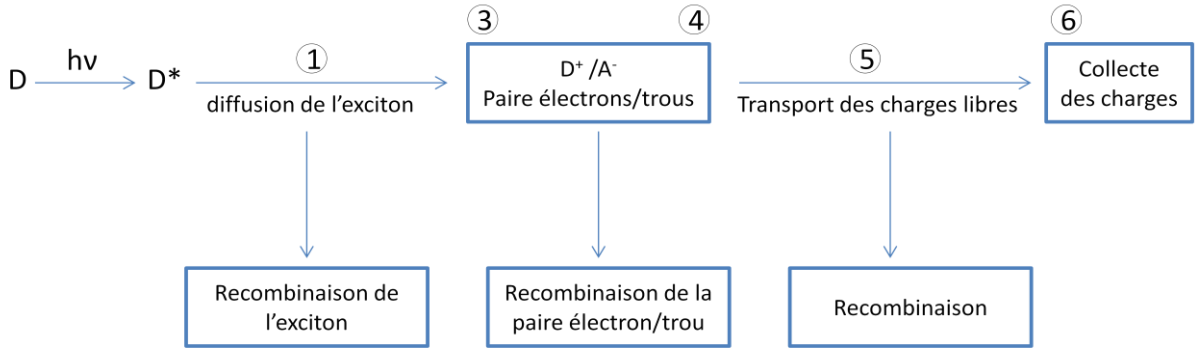


Figure 1.20 : Représentation schématique des différents mécanismes participant à l'effet photovoltaïque dans les matériaux organiques.

1.3.1.1. Caractéristique électrique et exploitation

La caractéristique courant-tension d'une cellule photovoltaïque sous obscurité et sous lumière est représentée sur la figure 1.21.

On peut noter, à partir de la caractéristique sous lumière, les différents paramètres photovoltaïques qui sont : la densité de courant de court-circuit (J_{sc}), la tension de circuit ouvert (V_{oc}) et le facteur de forme (FF). Ces paramètres qui permettent de calculer l'efficacité de conversion photovoltaïque du dispositif, traduisent le bon déroulement des différents mécanismes décrits précédemment :

- la densité de courant de court-circuit J_{sc} dépend de la génération-recombinaison des excitons et des charges libres ainsi que du transport et de la collecte des charges
- la tension de circuit ouvert V_{oc} quant à elle a été établie, empiriquement, comme étant reliée à la différence entre les niveaux énergétiques HOMO du polymère donneur et le niveau LUMO de l'accepteur [39].
- le facteur de forme est lié au nombre de porteurs de charges collectés aux électrodes au point de fonctionnement correspondant au maximum de la puissance fournie par la cellule. Il existe, au sein de la couche active, une compétition entre transport et la recombinaison de porteurs libres. Ainsi, il semble dépendre de la mobilité et de la durée de vie des porteurs de charges mais aussi des contacts électriques entre la couche active et les électrodes.

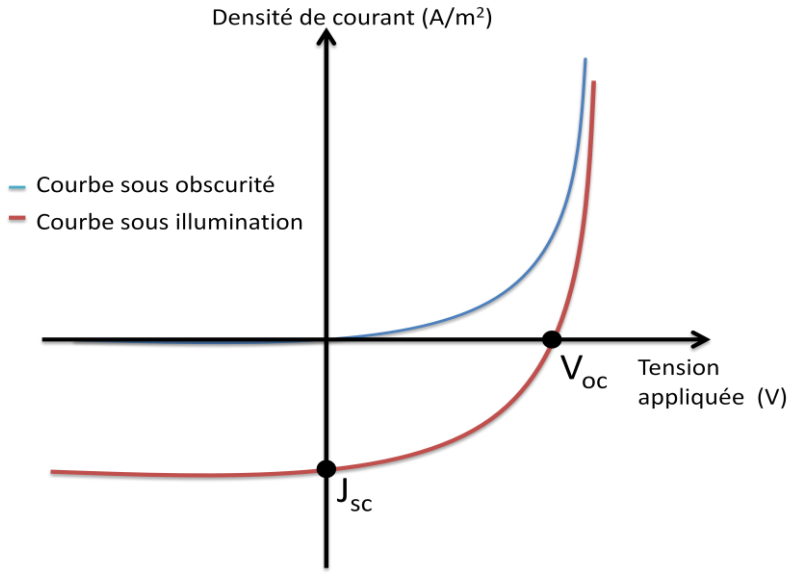


Figure 1.21 : Courbe courant-tension d'une cellule photovoltaïque dans l'obscurité (courbe en bleu) et sous illumination (courbe en rouge) montrant les différents paramètres caractéristiques du dispositif.

Ces paramètres suffisent rarement seuls à identifier précisément les mécanismes physiques qui limitent les performances du dispositif. Il faut des mesures complémentaires (telles que la mesure des mobilités de charge, les réponses transitoires ou l'évolution des différents paramètres avec l'intensité lumineuse…) pour pouvoir rationaliser le fonctionnement du dispositif.

1.3.2 Transport de charge

Après création des porteurs de charges libres, les électrons sont localisés dans les domaines de type accepteur tandis que les trous sont localisés dans les domaines riches en polymère donneur. Les électrons et trous libres peuvent être transportés respectivement dans les chemins de percolation du matériau accepteur et du polymère. Dans ce sens, il est crucial de comprendre le transport des porteurs aussi bien dans les matériaux purs que dans leurs mélanges.

Le photocourant obtenu dépend de la génération, de la recombinaison et du transport des charges libres [40]. Le photocourant externe devient maximal lorsque tous les électrons et trous libres sont extraits du semi-conducteur. Cela implique que le parcours des électrons et des trous $L_{e(h)} = \mu_{e(h)}\tau_{e(h)}E$ soit au minimum égal à l'épaisseur L du film, avec $\mu_{e(h)}$ la mobilité des électrons (trous), $\tau_{e(h)}$ la durée de vie des porteurs de charges et E le champ électrique.

Cependant lorsqu'on a $L_e < L$ *ou* $L_h < L$ ou les deux, il y aura formation de charge d'espace qui peut entrainer des mécanismes de recombinaison. Supposons par exemple que nous ayons $L_h << L_e$ *et* $L_h < L$, les trous vont s'accumuler sur une zone plus étendue dans le film que les électrons. Ce comportement va provoquer un champ électrique non uniforme dans le dispositif. On observe une augmentation du champ électrique du côté de l'anode pour accélérer l'extraction des trous. Le photocourant généré est ainsi limité par l'extraction des porteurs de plus faible mobilité et dépend de l'étendue de leur charge d'espace dans le film.

Ainsi, la mobilité des trous et celle des électrons doivent non seulement être les plus grandes possibles afin de tenter d'assurer la condition $L_{e(h)} > L$, mais également les plus équilibrées possibles pour éviter la création de charge d'espace au sein du film. Il est alors important d'estimer la différence limite entre les deux mobilités.

V. D. Mihailetchi et al. ont étudié le photocourant limité par la charge d'espace dans un mélange dérivé du PPV:PCBM [41]. Ils ont montré qu'on atteint cette limite lorsque la différence entre la mobilité des électrons et des trous est de deux ordres de grandeur. D'autre

part, ils ont montré sur des cellules solaires à base de P3HT:PCBM ratio 1:1 que l'un des principaux facteurs limitatifs est la mobilité des trous [42]. En effet, ils ont étudié le transport de charge à partir de dispositifs SCLC et regardé l'impact du recuit thermique sur la mobilité des électrons et des trous. La figure 1.22 montre que la mobilité des trous augmente d'une manière considérable de trois ordres de grandeur pour atteindre la mobilité dans le P3HT pur pour des températures de recuit supérieures à 120°C.

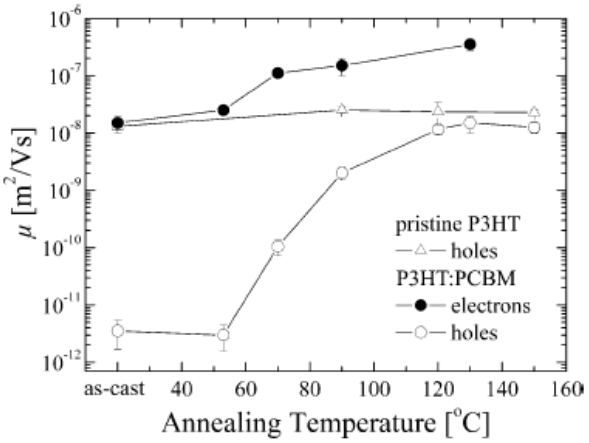


Figure 1.22 : Mobilité à champ nul des électrons et des trous à la température ambiante pour un mélange P3HT:PCBM ratio 1:1 [42].

La mobilité des électrons est aussi améliorée mais on voit que l'écart entre la mobilité des électrons et des trous passe d'environ trois ordres de grandeur sans recuit thermique à un peu plus d'un ordre de grandeur pour des températures de recuit supérieures à 120°C. Cette amélioration du transport de charges (mobilité suffisante et équilibrée pour les deux types de porteurs de charge) pour des températures de recuit supérieures à 120°C s'accompagne d'une nette augmentation des paramètres photovoltaïques (Figure 1.23). Pour les dispositifs recuits à la température non-optimale, la différence de mobilité entre les trous et électrons est trop élevée. Dans ces cas le photocourant J_{ph} et la densité de courant de court-circuit (J_{sc}) sot fortement limités par la charge d'espace. Aussi, cette large différence de mobilité des charges limite le facteur de forme *FF*.

J. D. Kotlarski et al. ont montré par simulation le rôle du transport de charge dans les cellules solaires à base de mélanges polymère à faible bande interdite et fullerène [43]. Ils font varier la mobilité des charges, l'épaisseur du film et la bande interdite en abaissant le niveau LUMO du polymère de telle manière à ne pas affecter la tension de circuit-ouvert V_{oc}. La figure 1.24 montre l'effet d'un transport équilibré ($\mu_e=\mu_h$) et déséquilibré ($\mu_h=0,1\mu_e$) sur le rendement en fonction de l'épaisseur de la couche active de la cellule. Un transport équilibré

pour un polymère de bande interdite E_g = *1,6 eV* entraine une augmentation du rendement de 4,1% à 5,5%. Et on note qu'une différence de seulement un ordre de grandeur peut fortement limiter les performances des dispositifs photovoltaïques.

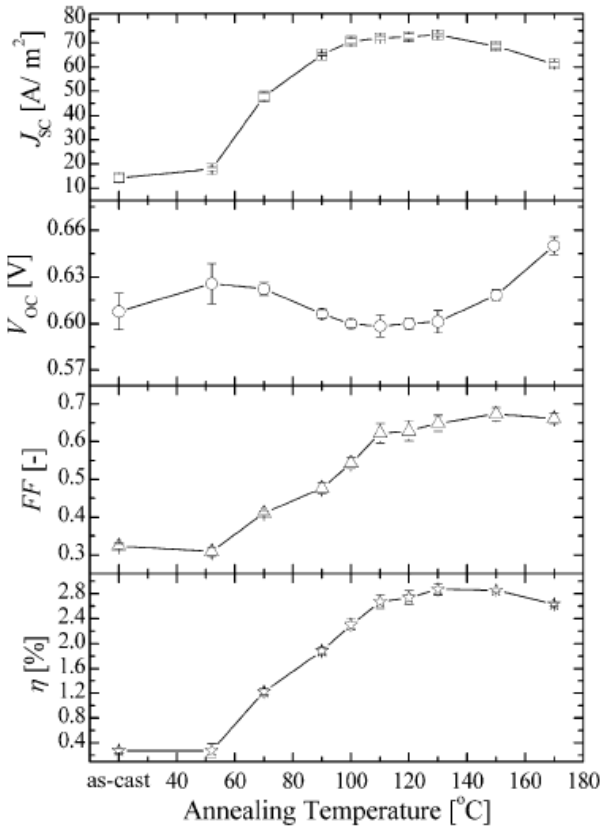


Figure 1.23 : Paramètres de cellules photovoltaïques à base de P3HT:PCBM ratio 1:1 en fonction de la température de recuit. Cette variation est corrélée avec du transport de charge (figure 1.22) [42].

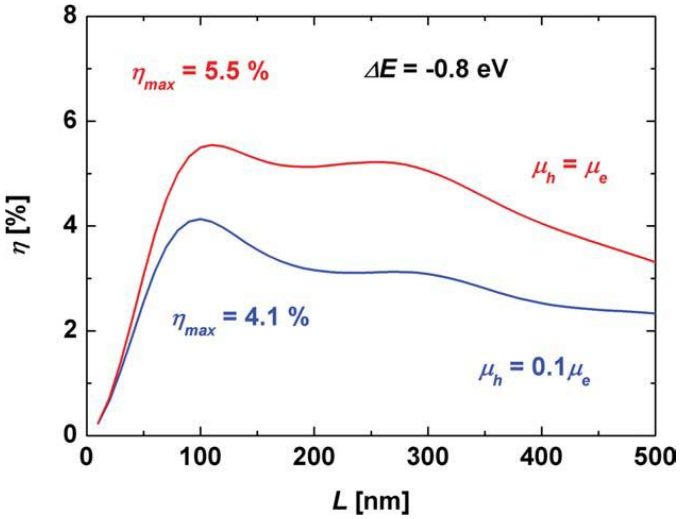


Figure 1.24 : Rendement en fonction de l'épaisseur de la couche active pour un polymère de bande interdite E_g=1,6 eV avec une mobilité d'électron de 2x10^{-7} m^2.V.s^{-1} [43]

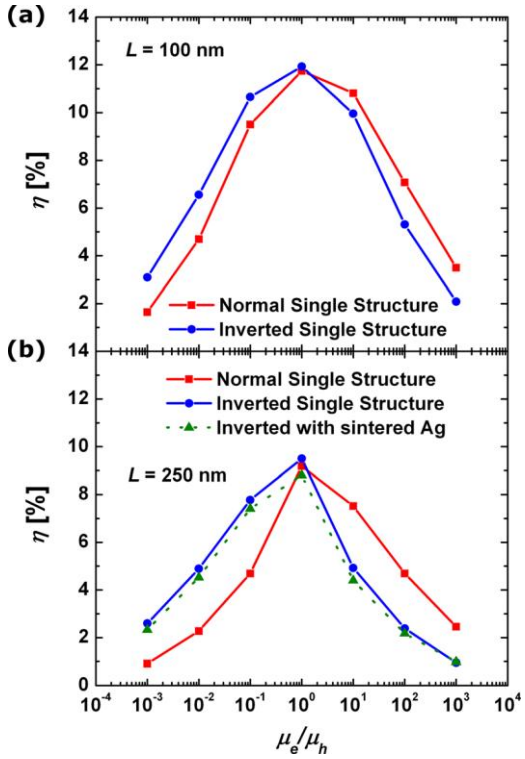


Figure 1.25 : Rendement de conversion photovoltaïque en fonction du rapport des mobilités d'électron et de trou pour cellule normale (courbe rouge) et inversée (courbe bleue) [44].

Aussi, la figure 1.25 compare l'impact du transport sur une cellule solaire de structure normale et inversée [44]. La structure normale (anode transparente) adoptée est ITO/PEDOT:PSS/Active layer/LiF/Al tandis que celle inversée (cathode transparente) est ITO/ZNO/Active layer/MoO_3/Al. Les résultats montrent que dans le cas où la mobilité des trous est plus faible, la cellule est optimale dans sa structure normale tandis que c'est le contraire lorsque la mobilité des trous est plus élevée. On observe que le rendement chute en passant d'une épaisseur de 100 à 250 nm. A cette épaisseur les effets d'un transport déséquilibré sont plus prononcés étant donné que les porteurs ont plus de distance à parcourir. Enfin, ces résultats montrent l'impact de la mobilité des électrons et des trous sur les performances d'une cellule photovoltaïque organique.

CONCLUSION

A travers ce chapitre, nous avons vu les différentes approches générales pour décrire le transport de charge dans les matériaux désordonnés. Etant donné que le paramètre qui caractérise le transport de charge dans les matériaux est la mobilité, nous avons rappelé les

techniques généralement utilisées dans les matériaux organiques pour accéder à cette valeur. Nous avons remarqué que celle-ci est influencée par beaucoup de paramètres dont principalement l'état du dispositif utilisé (le diélectrique et les électrodes pour les OFETs, et la hauteur de la barrière de contact pour SCLC). Une optimisation des dispositifs et une exploitation rigoureuse des mesures électriques s'imposent afin de s'assurer de la fiabilité de la mobilité extraite. Ceci fait l'objet du prochain chapitre.

Références

[1] E. A. D. F. N. Mott, Electronic Processes in non-crystalline matterials, 2nd Ed, London: Oxford University Press, 1979.

[2] T. K. J. Yamashita, *J. Phys. Chem. Solids,* vol. 5, p. 34, 1958.

[3] T. Holstein, *Ann. Phys.,* vol. 8, p. 325, 1959.

[4] K. Fesser, A. R. Bishop et D. K. Campbell, *Phys. Rev. B,* vol. 27, p. 4804, 1983.

[5] R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.,* vol. 81, p. 4494, 1984.

[6] H. Bässler, *Phys. Stat. Sol. B,* vol. 175, p. 15, 1993.

[7] K. D. Rockwitz et H. Bässler, *Chem. Phys.,* vol. 70, p. 307, 1982.

[8] E. M. C. Yu. N. Gartstein, *Chem. Phys. Lett.,* vol. 245, p. 351, 1995.

[9] D. H. Dunlap, P. E. Parris et V. M. Kenkre, *Phys. Rev. Let.,* vol. 77, p. 542, 1996.

[10] S. V. Novikov, D. H. Dunlap, V. M. Kenkre, P. E. Parris et A. V. Vannikov, *Phys.Rev. Let.,* vol. 81, p. 4472, 1998.

[11] P. W. M. Blom et M. C. J. M. Vissenberg, *Mat. Sci. Eng.,* vol. 27, p. 53, 2000.

[12] F. N. Mott et E. A. Davis, Electronic Processes in non-crystalline matterials, 2nd Ed, London: Oxford University Press, 1979.

[13] M. C. J. M. Vissenberg et M. Matters, *Phys. Rev. B,* vol. 57, p. 12 964, 1998.

[14] V. Ambegaokar, B. I. Halperin et J. S. Langer, *Phys. Rev. B,* vol. 4, p. 2612, 1971.

[15] S. Tiwari et N. C. Greenham, *Opt. Quant. Electron.,* vol. 41, p. 69, 2009.

[16] J. E. Lilienfield, *U. S. Patent ,* vol. 1745175, 1930.

[17] G. L. P. W. Shockley, *Phys. Rev. ,* vol. 74, p. 232, 1948.

[18] D. Kahn et M. M. Atalla, chez *IRE Solid-State Device Research Conference*, Carnegie Institute of Technology, Pittsburgh, 1960.

[19] J. Zaumseil et H. Sirringhaus, *Chem. Rev.,* vol. 107, p. 1296, 2007.

[20] C. R. Newman, C. D. Frisbie, D. A. da Silva Filho, J.-L. Bredas, P. C. Ewbank et K. R. Mann, *Chem. Mater.,* vol. 16, p. 4436, 2004.

[21] D. Gupta, M. Katiyar et D. Gupta, *Organic Electronics,* vol. 10, p. 775, 2009.

[22] H. Ishii, K. Sugiyama, E. K. Ito et Seki, *AdV. Mater.,* vol. 11, p. 605, 1999.

[23] L. Burgi, T. J. Richards, R. H. Friend et H. Sirringhaus, *J. Appl. Phys.,* vol. 94, p. 6129, 2003.

[24] J. Zaumseil, K. W. Baldwin et J. A. Rogers, *J. Appl. Phys.,* vol. 93, p. 6117, 2003.

[25] A. Wan, J. Hwang, F. Amy et A. Kahn, *Org. Electron.,* vol. 6, p. 47, 2005.

[26] B. H. Hamadani et D. Natelson, *J. Appl. Phys.,* vol. 97, p. 064508, 2005.

[27] W. -Y. Lee, K.-F. Cheng, C.-L. Liu, S.-T. Lin, C.-C. Chueh et F.-Y. T.-C. Chen, «Journal of Polymer Research,» vol. 16, p. 239, 2009.

[28] F. Todescato, R. Capelli, F. Dinelli, M. Murgia, N. Camaioni, M. Yang, R. Bozio et M. Muccini, *J. Phys. Chem. B,* vol. 112, p. 10130, 2008.

[29] S. C. Lim, S. H. Kim, J. H. Lee, M. K. Kim, D. J. Kim et T. Zyung, *Synthetic Metals,* vol. 148, p. 75, 2005.

[30] L. L. Chua, J. Zaumseil, J. F. Chang, E. C. W. Ou, P. K. H. Ho, H. Sirringhaus et R. H. Friend, *Nature,* vol. 434, p. 194, 2005.

[31] R. Schmechel, M. Ahles et H. von Seggern, *J. Appl. Phys. ,* vol. 98, p. 084511, 2005.

[32] R. Schmechel, M. Ahles et H. von Seggern, *J. Appl. Phys.,* vol. 98, p. 084511, 2005.

[33] M. A. Lampert et P. Mark, Current injection in solids,,, New York: Academic Press, 1970.

[34] P. N. Murgatroyd, *J. Phys. D: Appl. Phys.,* vol. 3, p. 151, 1970.

[35] Z. B. Wang, M. G. Helander, M. T. Greiner, J. Qiu et L. Z. H., *J. Apll. Phys.,* vol. 107, p. 034506, 2010.

[36] J. C. Scott et G. G. Malliaras, *Chem. Phys. Lett.,* vol. 299, p. 115, 1999.

[37] P. W. M. Blom, V. D. Mihailetchi, L. J. A. Koster et D. E. Markov, *Adv. Mater.,* vol. 19, p. 1551, 2007.

[38] N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger et F. Wudl, *Science,* vol. 258, p. 1474, 1992.

[39] M. C. Scharber, D. Mühlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A. J. Heeger et C. J. Brabec, *Adv. Mater,* vol. 18, p. 789, 2006.

[40] A. M. Goodman et A. Rose, *J. Appl. Phys.,* vol. 42, p. 2823, 1971.

[41] V. D. Mihailetchi, J. Wildeman et P. W. M. Blom, *Phys. Rev. Lett.,* vol. 94, p. 126602, 2005.

[42] V. D. Mihailetchi, H. Xie, B. de Boer, L. J. A. Koster et P. W. M. Blom, *Adv. Funct. Mater,* vol. 16, p. 699, 2006.

[43] J. D. Kotlarski, D. J. D. Moet et P. W. M. Blom, *Journal of polymer science part B:polymer physics,* vol. 49, p. 708, 2011.

[44] J. D. Kotlarski et P. W. M. Blom, *Appl. Phys. Lett.,* vol. 100, p. 013306 , 2012.

[45] W. D. Gill, *J. Appl. Phys.,* vol. 43, p. 5033, 1972.

[46] C. L. Braun, *J. Chem. Phys.,* vol. 80, p. 4157, 1984.

[47] E. M. C. Yu. N. Gartstein, «, (),» *Chem. Phys. Lett.,* vol. 245, p. 351, 1995.

[48] J. Yamashita et T. Kurosawa, *J. Phys. Chem. Solids,* vol. 5, p. 34, 1958.

[49] Z. B. Wang, M. G. Helander, M. T. Greiner, J. Qiu et Z. H. Lu, *J. Apll. Phys.,* vol. 107, p. 034506, 2010.

[50] C. Tanase, P. W. M. Blom, D. M. de Leeuw et E. J. Meijer, *phys. stat. sol. (a),* vol. 201, 2004.

[51] A. Miller et E. Abrahams, *Phys. Rev. ,* vol. 120, p. 745, 1960.

Etude du transport de charges dans les polymères semi-conducteurs à faible bande interdite et de son impact sur les performances photovoltaïques

CHAPITRE 2

Chapitre 2 : Elaboration et optimisation des dispositifs : exploitation de leurs caractéristiques électriques.

Sommaire

INTRODUCTION 59
2.1. Les transistors organiques à effet de champ 60
2.1.1. Procédure standard d'élaboration 61
2.1.2. Caractérisations électriques 61
2.1.2.1. Système expérimental 61
2.1.2.2. Caractéristiques électriques 62
2.1.2. Traitement de la surface de l'oxyde de silicium 64
2.1.2.1. Traitement par immersion 64
2.1.2.2. Dépôt à la tournette 66
2.2.3. Impact du traitement de la surface de l'oxyde 69
2.2.4. Extraction de la mobilité à effet de champ 70
2.2. Dispositifs limités par la charge d'espace 70
2.2.1. Dispositifs à trous 71
2.2.1.1. Elaboration 71
2.2.1.2. Caractéristiques électriques 72
2.2.2. Dispositifs à électrons 73
2.2.2.1. Elaboration 73
2.2.2.2. Caractéristiques électriques 74
2.2.3. Exploitations électriques 75
2.2.3.1. Exploitation générale 75
2.2.3.2. Méthodologie de vérification 77
2.3.2.2. Dispositifs à trous 78
2.2.2.3. Dispositifs à électrons 79
CONCLUSION 81
Références 81

INTRODUCTION

Nous avons vu dans le chapitre précédent les différents dispositifs généralement utilisés pour sonder la mobilité des charges dans les matériaux organiques. Même si, théoriquement, l'extraction de cette valeur de mobilité semble être aisée, dans la pratique, cela peut s'avérer être ardu. On a pu voir que beaucoup de paramètres peuvent influencer les caractéristiques électriques. Il est important de procéder à une optimisation de ces dispositifs afin d'obtenir une valeur de mobilité fiable et reproductible.

Dans ce chapitre, les deux principales techniques utilisées pour étudier le transport de charges seront discutées : les OFETs et les dispositifs SCLC. Dans la première partie, l'impact des différentes méthodes de traitement de la surface de l'oxyde de silicium sur les caractéristiques de sortie et de transfert des OFETs sera montré. Dans la deuxième partie, il sera discuté de l'influence des électrodes sur les courbes courant-tension des dispositifs SCLC. Il sera aussi montré une méthode simple pour s'assurer de la fiabilité et de la reproductibilité de la valeur de la mobilité extraite.

2.1. Les transistors organiques à effet de champ

Les transistors utilisés sont fabriqués à partir de substrats « bottom-contact » préfabriqués et commercialisés par l'institut IPMS Fraunhofer [1]. Le schéma d'une configuration « bottom-contact » est rappelée à la figure 2.1.

Les substrats vendus sont déjà composés de :

- l'électrode de grille : couche de silicium fortement dopée type N ($3x10^{17}$ cm^{-3}),
- d'une couche d'isolant : oxyde de silicium d'une épaisseur de 230 ± 10 nm,
- des électrodes source/drain : 30 nm d'or avec 10 nm d'oxyde d'indium-étain (ITO pour Indium Tin Oxyde) comme couche d'accroche

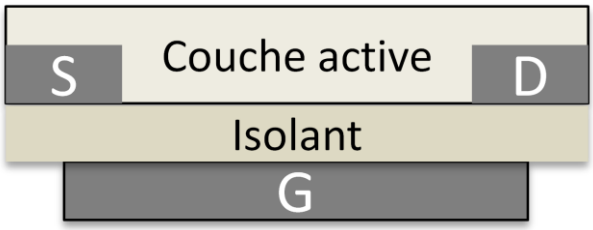


Figure 2.1 : Configuration de transistor utilisé.

Un échantillon Fraunhofer, représenté à la figure 2.2, possède plusieurs transistors de longueurs de canal L différentes (20, 10, 5 et 2,5 µm). Sauf pour un cas exceptionnel, toutes nos études sont menées sur des transistors de dimensions W/L=10000/20 µm.

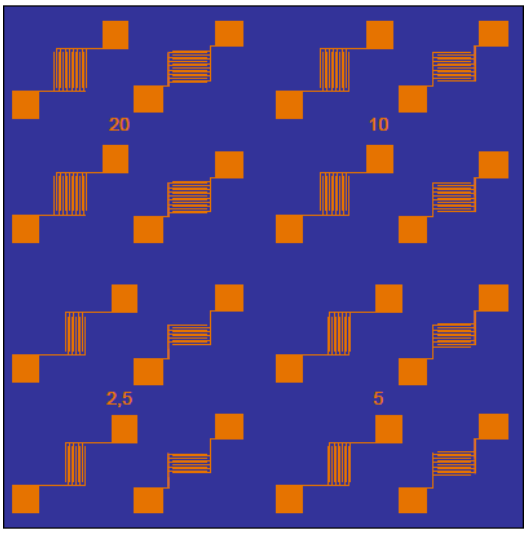


Figure 2.2 : Schéma d'un échantillon Fraunhofer comprenant 16 transistors de différentes tailles de canal.

2.1.1. Procédure standard d'élaboration

La procédure standard de fabrication des transistors est constituée de quatre étapes successives (figure 2.3) :

- Nettoyage : permet d'enlever la couche de résine protégeant les transistors. Il permet aussi d'enlever d'éventuelles saletés présentes à la surface.
- Traitement à l'UV-ozone : permet d'enlever les résidus de saletés à la surface du diélectrique.
- Dépôt de la couche active : les conditions de cette étape sont choisies selon les matériaux étudiés et le solvant utilisé.
- Mise sous vide : elle permet d'extraire les traces de solvant résiduelles par évaporation.

Ces quatre étapes sont nécessaires. Elles garantissent le bon fonctionnement des transistors et la bonne reproductibilité des résultats.

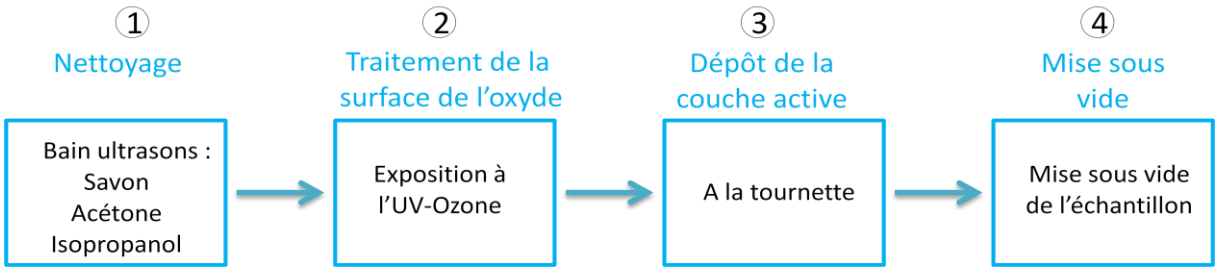


Figure 2.3 : Les étapes d'élaboration des transistors organiques à effet de champ

2.1.2. Caractérisations électriques

2.1.2.1. Système expérimental

Le système expérimental utilisé est composé d'une table coulissante sur laquelle le transistor est maintenu. Un microscope, une caméra reliée à un moniteur et des pointes en tungstène de taille micrométrique montées sur des micro-positionneurs permettent la prise de contact sur les électrodes source/drain avec précision. Le contact avec l'électrode de grille se fait à travers le support qui est conducteur. La mesure des caractéristiques courant-tension s'effectuent à l'aide d'un analyseur de composants électroniques (Agilent ou Keithley).

Je signale que toutes les premières mesures électriques sur les OFETs se sont effectuées à l'air ambiant. Au préalable, le banc de mesure était situé dans un premier système de boite à gants (atmosphère inerte) dans lequel il était difficile voire impossible de déposer les pointes correctement sur les différentes électrodes. Cela était dû aux incessants appels d'azote qui, entrainant des variations brutales de pression dans la boite à gants, provoquaient un déplacement non contrôlé des pointes. Nous avons assisté le plus souvent au percement des électrodes par ces dernières.

L'installation d'une nouvelle structure de boite à gants et une station sous pointe plus sophistiquée ont permis, dans la suite de la thèse, de mesurer sans encombre les OFETs dans une ambiance inerte.

2.1.2.2. Caractéristiques électriques

Des OFETs à base de poly(3-hexylthiophène) (P3HT) ont été élaborés avec les étapes décrites plus haut et mesurés à partir de notre système expérimental. Les caractéristiques électriques de sortie et de transfert sont représentées respectivement aux figures 2.4.a et 2.4.b. Ici, le transport des trous est étudié (d'où le signe négatif des tensions et courants).

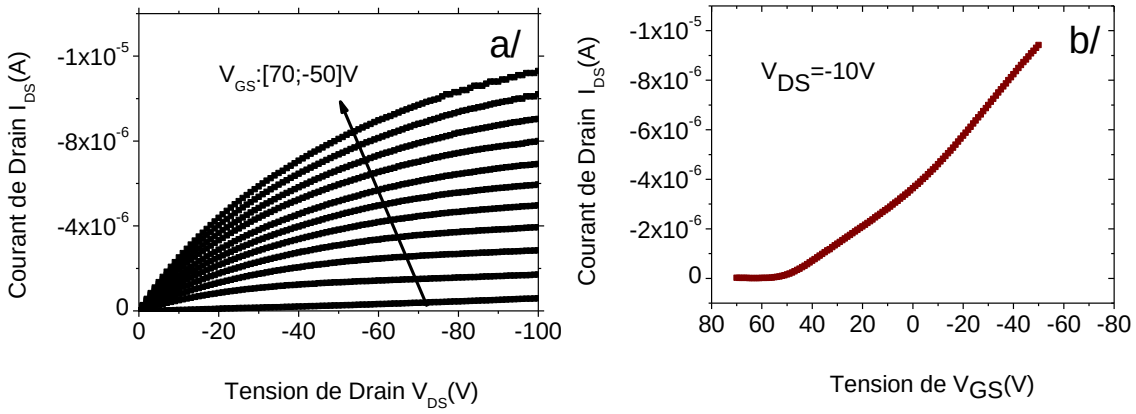


Figure 2.4 : Caractéristiques de sortie et de transfert obtenues à l'air d'un transistor à base de P3HT

En analysant la figure 2.4, on remarque que :

- La distinction des deux régimes de fonctionnement du transistor, à savoir le régime linéaire et le régime de saturation, est difficile à déceler. En particulier, nous n'observons pas de saturation du courant aux fortes tensions de drain.

- La tension de grille V_{GS} varie de 70V à -50V.
- Il existe encore un courant de canal (~0,5µA) à 70V de la tension de grille V_{GS} et à -100V de la tension de drain.
- Le courant n'augmente pas linéairement avec la tension de grille

Ce dernier point est du à la présence d'une résistance de contact entre les électrodes sources/drain et le P3HT. Nous pouvons d'ailleurs l'observer aussi sur la caractéristique de sortie. Néanmoins, nous pouvons exploiter la courbe de transfert pour essayer de comprendre les mécanismes qui surviennent.

En général, l'intersection de la pente de la courbe de transfert en régime linéaire avec l'axe des abscisses fournit la tension de seuil du transistor [2]. Dans notre cas, nous pouvons affirmer que la tension de seuil est aux alentours de 50V. Cette valeur est différente de celle trouvée en général dans la littérature, pour les transistors à base de P3HT, qui est entre 10 et -10V selon l'épaisseur du film [3].

Par définition, la tension de seuil est la valeur de tension à appliquer sur la grille afin d'obtenir un courant dans le canal. Autrement dit, c'est la valeur de la tension de grille à partir de laquelle les pièges profonds sont remplis, rendant ainsi mobiles les charges supplémentaires [2] [4] [5]. Ainsi, cette valeur de la tension de seuil, positive dans notre cas, traduit la présence d'une forte densité de pièges dans la couche active ou à l'interface oxyde de silicium/P3HT avant même l'application de toute tension. Ceci peut être la conséquence directe de la nature de l'oxyde de silicium ou d'un dopage non intentionnel.

Cette présence de pièges dans la couche active peut résulter d'une contamination à l'oxygène et à l'humidité [6]. Ce dopage non intentionnel de la couche active provoque une chute de la résistivité. Elle peut entrainer ainsi la couche active à se comporter comme un barreau conducteur. On voit apparaitre un courant qui va augmenter linéairement avec la différence de potentiel entre la source et le drain. Dans ce cas, on obtiendrait un courant total qui découlerait de deux contributions : celle due à l'effet de champ lié à la tension de la grille et celle provoquée par le déplacement des charges présentes dans la couche actives grâce à la tension de drain. Ce comportement peut expliquer l'absence de régime de saturation dans les transistors.

Aussi, il a été bien établi que le transport des charges dans les OFETs s'effectue sur quelques couches moléculaires. L'état de l'interface oxyde de silicium/P3HT peut avoir un impact considérable sur les performances électriques. En plus, il est bien connu que l'oxyde de silicium contient à sa surface des groupements hydroxyles qui sont des pièges (principalement

à électrons). Leur impact négatif sur les caractéristiques électriques est relativement bien établi [7].

D'après les résultats électriques obtenus, nous remarquons qu'une optimisation des OFETs est nécessaire. Je vous propose de regarder les différentes méthodes qui ont été appliquées afin de passiver la surface de l'oxyde de silicium.

2.1.2. Traitement de la surface de l'oxyde de silicium

Il existe plusieurs traitements de la surface de l'oxyde de silicium [2] [7] [8]. Nous avons opté pour un traitement à l'héxamethyldisilazane (HMDS) de formule chimique (CH3)3-Si-O-Si(CH3)3. L'HMDS présente l'avantage d'être peu sensible à l'humidité et à l'oxygène et permet ainsi sa plus facile utilisation. Il réagit principalement avec les groupements –OH présents à la surface de l'oxyde de silicium (figure 2.5). La couche d'HMDS influence aussi l'hydrophobicité de la surface de l'oxyde et ainsi la morphologie de la couche active [9].

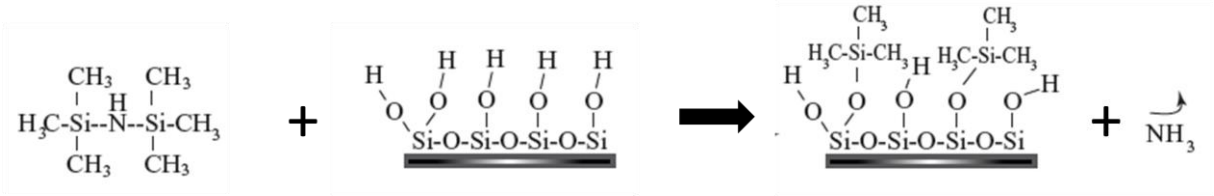


Figure 2.5 : Réaction de l'HMDS avec les groupements hydroxyles de la surface de l'oxyde de silicium.

Le traitement de la surface intervient entre l'étape 2 (traitement à l'UV-Ozone) et 3 (dépôt de la couche active) de la procédure standard d'élaboration de transistor (figure 2.3).

2.1.2.1. Traitement par immersion

Cette méthode, effectuée sur un échantillon qui a déjà subi un traitement à l'UV-Ozone, est menée en 3 étapes :

- Immersion de l'échantillon dans une solution de HMDS diluée au chloroforme, ratio (1:9) durant 30 minutes.
- Bain aux ultrasons au chloroforme durant 5 minutes.
- Séchage à l'azote

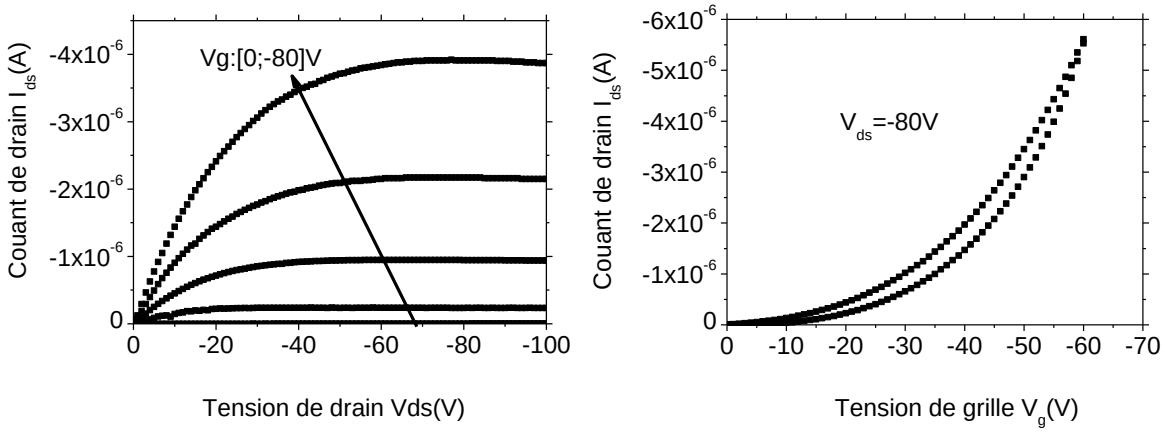


Figure 2.6 : Caractéristiques de sorties et de transfert d'un transistor organique à effet de champ à base de P3HT dans le cas d'une oxyde de grille traitée par immersion de l'échantillon dans une solution de HMDS diluée dans du chloroforme.

Un transistor à base de P3HT ayant subi ce traitement de surface a été élaboré. Pour former la couche active une solution de 4mg/mL de P3HT dans de l'ortho-dichlorobenzene (o-DCB) a été déposée à la tournette à (1250 rpm pour 60 s puis 2000 rpm pour 120 s) sur l'oxyde traité. Les caractéristiques électriques obtenues sont représentées à la figure 2.6. Nous remarquons que :

- le transistor est « off » (courant noyé dans le bruit de mesure) à 0V de la tension de grille.
- On distingue les deux régimes de fonctionnement du transistor
- Une hystérésis négligeable traduisant l'existence d'une faible densité de pièges dans la zone sondée (couche active et interface oxyde/couche active).

Ce traitement de la surface de l'oxyde de silicium a permis une nette amélioration des propriétés électriques des OFETs à base de P3HT.

Néanmoins, ce procédé se réalise en dehors des boites à gants. Ainsi, lors du transport de l'échantillon ainsi passivé, il peut survenir d'éventuelles contaminations non maitrisées qui peuvent influencer le dépôt du film ou les résultats électriques.

Pour éviter cela, il est nécessaire de mettre en place un procédé qui se déroule totalement en boite à gants.

2.1.2.2. Dépôt à la tournette

2.1.2.2.1. Recette proposée par Koo et al.

Koo et al. ont étudié les effets du traitement de la surface de l'oxyde de silicium sur les performances électriques de transistor à base de pentacène. Ils ont utilisé une procédure de traitement de surface qui se déroule de la manière suivante [10] :

- rapide exposition à l'UV-ozone (10s) de l'échantillon nettoyé
- dépôt de la solution d'HMDS pure à la tournette (3000 rpm, 30 s)
- recuit à 150°C durant 1 heure

En suivant cette procédure, nous avons réalisé un transistor à base de P3HT. La caractéristique de sortie obtenue est montrée à la figure 2.7. On obtient les mêmes problèmes que pour un transistor non traité (figure 2.4) : non saturation du courant, transistor non « off » à 0V.
Ainsi, comme on peut le noter on se heurte à un problème de reproductibilité des résultats de Koo et al.

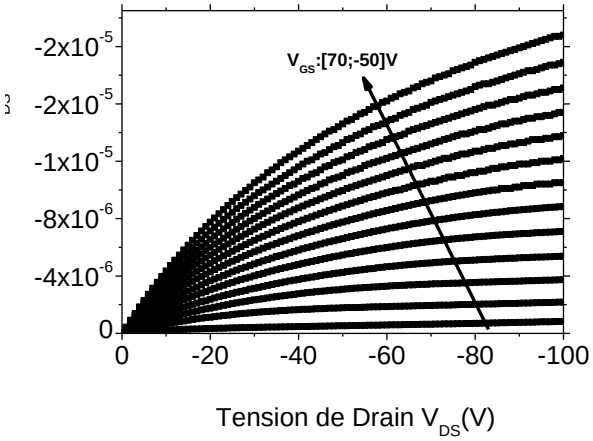


Figure 2.7 : Caractéristiques de sorties d'un transistor organique à effet de champ à base de P3HT dans le cas d'une oxyde de grille traité avec la méthode de Koo et al. [10] *et d'une caractérisation électrique à l'air libre.*

2.1.2.3.2. Recette proposée par Tiwari et al.

La précédente recette propose un post recuit du film d'HMDS à 150°C durant 1 heure. Il est possible que cette température soit trop élevée. En effet, elle est très supérieure à la température de fusion de l'HMDS qui est de 126°C. En plus, la durée du post recuit (une heure) peut sembler très longue. On peut assister à une dégradation de la couche d'HMDS.

Tiwari et al. proposent une recette alternative [11]. Selon celle-ci, la formation de la couche d'HMDS sur un échantillon ayant subi un traitement à l'UV-Ozone standard (15 minutes) se fait de la manière suivante :

- dépôt de la solution d'HMDS pur à la tournette (500 rpm, 5s puis 4000 rpm, 50s)
- recuit thermique à 120°C pendant 5 minutes

Des transistors à base de P3HT ont été élaborés avec ce traitement de la surface de l'oxyde de silicium. On obtient les caractéristiques électriques montrées à la figure 2.8. On observe, pour la caractéristique de sortie (a), que le courant dans le régime de saturation semble diminuer légèrement en fonction de la tension de drain. On observe ce même comportement sur la courbe de transfert en régime de saturation. Cette diminution du courant peut découler de l'existence d'une forte résistance de contact [12].

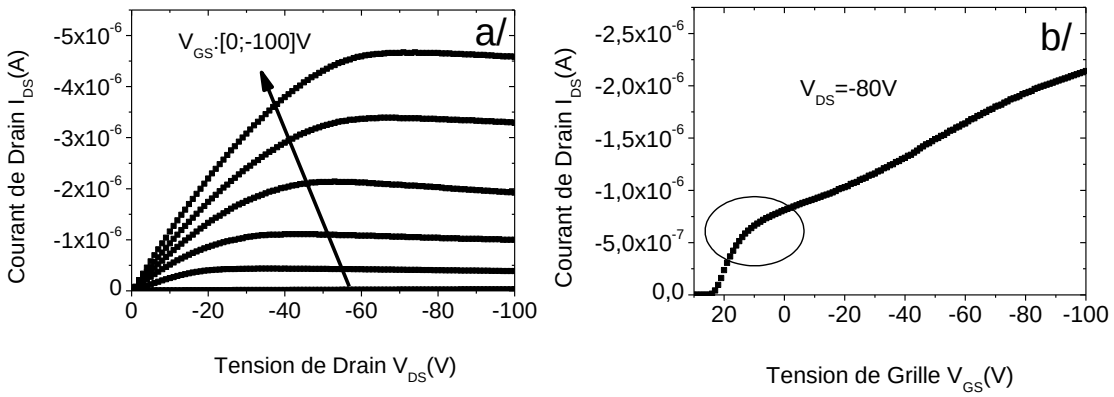


Figure 2.8 : Caractéristiques de sorties et de transfert d'un transistor organique à effet de champ à base de P3HT dans le cas d'un oxyde de grille traité par la méthode de Tiwari et al [11].

Cela pourrait aussi provenir de la couche d'HMDS (trop épaisse) qui écrante le champ électrique de la grille. En effet, après un recuit thermique à 140°C durant 15 minutes du transistor, nous observons une dégradation fulgurante de la caractéristique de sortie (figure 2.9). Nous croyons que le recuit thermique provoque une évaporation d'une partie de l'HMDS qui vient contaminer la couche active. Ce dopage non intentionnel peut être la source de l'absence du régime de saturation, du courant « off » élevé, de la tension de seuil positive et de la forte présence de résistance de contact observé.

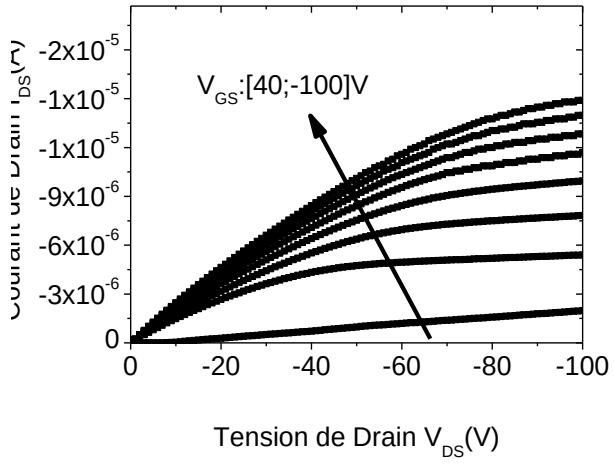


Figure 2.9 : Caractéristiques de sorties d'un transistor organique à effet de champ à base de P3HTrecuit à 140°C, 15 minutes dans le cas d'un oxyde de grille traité par la méthode de Tiwari et al.

Pour remédier à cela, le post recuit thermique de la couche d'HMDS est augmenté à 130°C. Les résultats électriques obtenus sont représentés à la figure 2.10. Nous remarquons que l'irrégularité dans la courbe de transfert observée précédemment a totalement disparu.
Cette procédure de la passivation de la surface de l'oxyde de silicium présente l'avantage de se dérouler totalement en boite à gants et permet ainsi de préserver la surface de toutes contaminations fortuites.

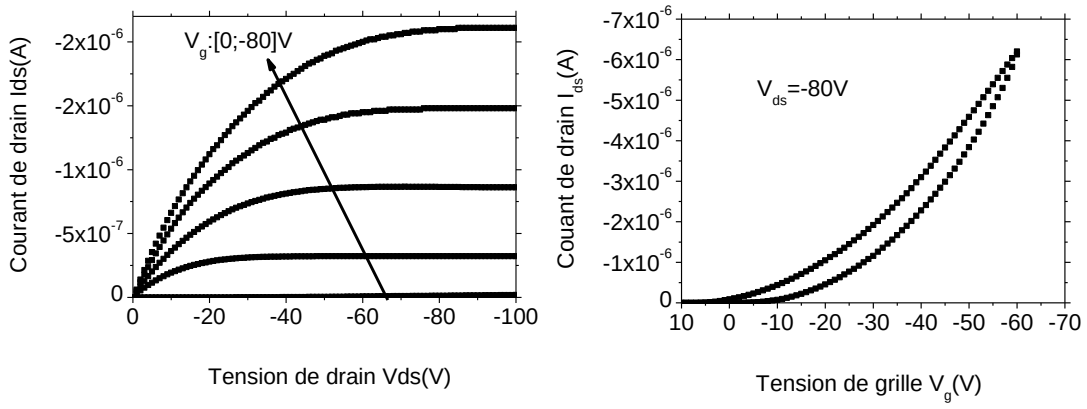


Figure 2.10 : Caractéristiques de sorties et de transfert d'un transistor organique à effet de champ à base de P3HT dans le cas d'un oxyde de grille traité par la méthode de Tiwari et al. améliorée.

Dans la suite de l'étude du transport dans les polymères semi-conducteurs, nous retiendrons cette méthode de traitement de la surface de l'oxyde de silicium.

2.2.3. Impact du traitement de la surface de l'oxyde

Les groupements hydroxyles présents à la surface de l'oxyde de silicium sont principalement des pièges à électrons. Ainsi, pour valider la procédure de passivation choisie, des transistors de type N ont été élaborés. Le matériau choisi est le PCBM_C60, connu pour être un matériau ambipolaire [13].

Des transistors à base de PCBM_C60 dont la surface de l'oxyde de silicium n'a pas été traitée ont aussi été réalisés et utilisés comme références.

La couche active a été obtenue à partir du dépôt à la tournette d'une solution de 15mg/mL de PCBM_C60 dans du chloroforme. Les conditions de dépôt sont 1500 rpm pendant 60s.

Les premiers transistors mesurés n'ont pas fonctionné. Aucun courant de canal n'a été observé. De prime abord, il a été difficile de trouver une explication à cela.

Nous avons ensuite pu effectuer les mesures dans la boite à gants. La figure 2.11 montre les courbes électriques obtenues dans le cas d'un oxyde non traitée (a) et d'un oxyde traité à l'HMDS (b). Nous voyons très clairement que la passivation de la surface de l'oxyde de silicium permet l'apparition d'un courant de canal. Nous voyons aussi que le PCBM_C60 est plus sensible à l'oxygène et l'humidité que le P3HT. C'est pour cela qu'en général, les transistors de type N nécessitent une encapsulation afin d'être stable à l'air libre.

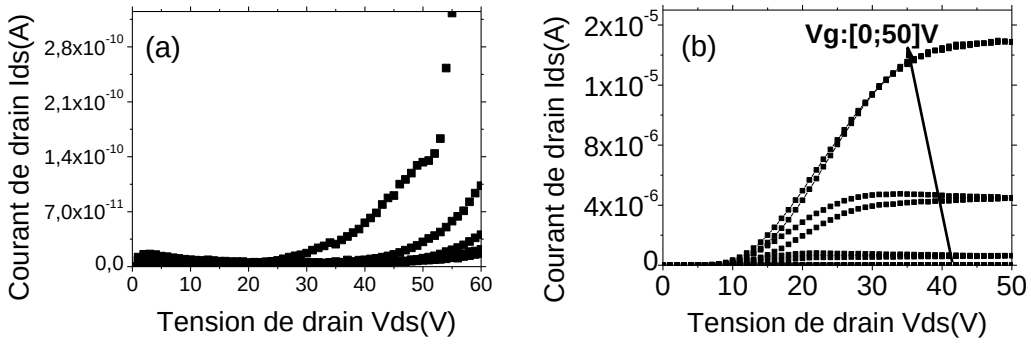


Figure 2.11 : Caractéristiques de sorties de transistors organiques à effet de champ à base de $PC_{61}BM$ dans le cas d'un oxyde de grille : (a) non traité, (b) traité.

On observe aussi un fait particulier dans la courbe I_{DS}-V_{DS} : un courant nul jusqu'à une valeur de 10 V de la tension de drain pour toutes les tensions de grille. Cela est du à la différence entre le travail d'extraction de l'or (5,1eV) et le niveau LUMO du PCBM_C60 (4,1eV). Cette barrière énergétique induit une résistance de contact non négligeable qui

s'oppose à l'injection des électrons dans la bande LUMO du PCBM_C60. Ceci entraine une sous-estimation de la mobilité extraite. L'impact de la résistance de contact induit par une barrière énergétique a été évoqué au chapitre 1.

2.2.4. Extraction de la mobilité à effet de champ

Les méthodes d'extraction de la mobilité dans les deux régimes de fonctionnement du transistor ont été rapportées au chapitre 1 à partir des équations (1.15) et (1.16).

Pour le P3HT, la mobilité des trous a été extraite au régime linéaire (V_{DS}=-10V) et en régime de saturation (V_{DS}=-80V). Les valeurs de mobilités obtenues sont respectivement 1,1±0,3x10^{-3} $cm^2/V.s$ et 1,3±0,4x10^{-3} $cm^2/V.s$.

Pour le PCBM_C60, les valeurs de mobilité des électrons obtenues en régime linéaire (V_{DS}=15V) et en régime de saturation (V_{DS}=50V) sont 8,0±0,5x10^{-4} cm^2/V et 1,0±0,4x10^{-2} $cm^2/V.s$. La différence observée entre les deux valeurs de mobilité est due à la forte résistance de contact induite par la barrière énergétique existant entre l'or et le niveau LUMO du PCBM_C60. Cette résistance de contact est plus prononcée aux faibles tensions.

Ainsi, nous pouvons valider la procédure d'élaboration des OFETs et les appliquer à l'étude du transport de charge dans les polymères semi-conducteurs et les mélanges polymères/fullerène.

2.2. Dispositifs limités par la charge d'espace

Les dispositifs aux courants limités par la charge d'espace sont des composants du type métal/semi-conducteur/métal. Les métaux doivent permettre l'injection d'un seul type de porteurs : des trous seulement (métal à fort travail d'extraction) ou des électrons seulement (métal à faible travail d'extraction). Dans l'idéal il faudrait que les métaux soient de même nature. A défaut, ils peuvent posséder des travaux d'extraction similaires.

Nous avons rappelé dans le chapitre 1 l'importance de ces électrodes dans l'extraction de la mobilité. En effet, un contact ohmique entre le métal et le semi-conducteur est nécessaire sinon on assiste à l'apparition d'un courant limité par la barrière (ILC pour Injection Limited Current) qui provoque l'extraction d'une valeur de mobilité erronée [14].

2.2.1. Dispositifs à trous

Comme dit précédemment, le dispositif à trous doit comporter des métaux de travail d'extraction élevé. Ils s'alignent ainsi avec la bande HOMO du matériau étudié et permettent une facile injection des trous dans la couche active. Notre choix s'est porté sur le Pedot:Pss, polymère conducteur et l'or de travaux d'extraction respectifs 5,1 eV et 5,3 eV.

On a choisi en premier lieu une structure du type ITO/Pedot:Pss/Couche active/Or (figure 2.12). Cependant, ce type de structure a donné lieu à des courts-circuits, vraisemblablement en raison de la diffusion de l'or dans la couche active. Cela nous a mené à remplacer l'or par une couche de Pedot:Pss (figure 2.12).



Figure 2.12 : Les dispositifs à trous étudiés.

2.2.1.1. Elaboration

Des verres recouverts d'une couche d'oxyde d'indium-étain (ITO pour Indium-Tin Oxyde) avec une résistance inférieure à 20Ω/sq sont utilisés.

La procédure d'élaboration des dispositifs à trou se déroule comme suit :

- Nettoyage du substrat aux bains ultrasons successifs à l'acétone, l'isopropanol et eau déionisée
- Traitement à l'UV-Ozone (30 minutes)
- Dépôt de la première couche de Pedot:Pss (1500 rpm, 120s)
- Recuit thermique sous vide (120°C, 30 minutes)
- Dépôt de la couche active à la tournette
- Séchage sous vide pendant au moins 2 heures
- Dépôt de la deuxième couche de Pedot:Pss (1500 rpm , 120s)
- Gravure d'une partie de la couche de Pedot:Pss et de la couche active
- Recuit thermique sous vide (110°C, 15 minutes)
- Dépôt des contacts en aluminium par évaporation thermique (120nm)

On obtient la structure finale schématisée à la figure 2.13.

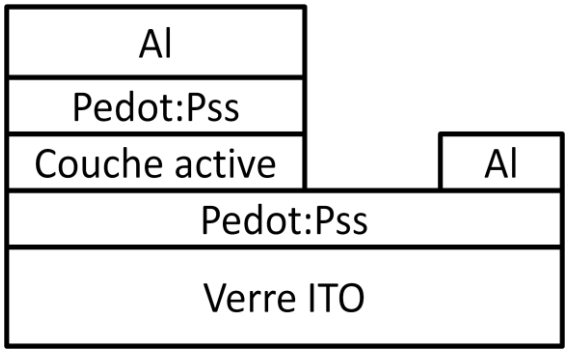


Figure 2.13 : Structure du dispositif à trou réalisé

2.2.1.2. Caractéristiques électriques

La figure 2.14 montre la caractéristique électrique obtenue pour un dispositif du type ITO/Pedot:Pss/P3HT/Pedot:Pss/Aluminium. On note la symétrie obtenue pour les tensions positives et négatives montrant qu'il y a une parfaite injection et collecte des charges de la part des deux couches de Pedot:Pss.

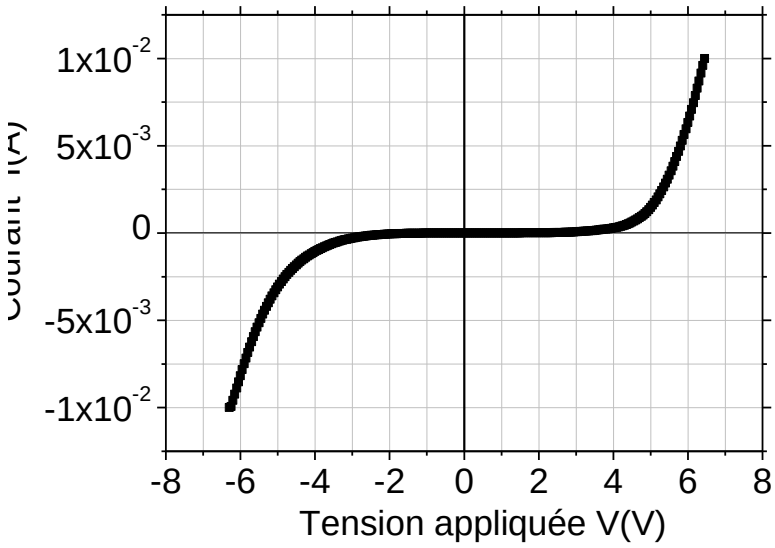


Figure 2.14 : Courbe courant-tension d'un dispositif à trous du type ITO/ Pedot_Pss/ P3HT/ Pedot:Pss/ Aluminium.

2.2.2. Dispositifs à électrons

Pour ce type de dispositifs, le métal utilisé doit s'aligner avec la bande LUMO du matériau étudié. Ainsi, il est nécessaire d'avoir un métal de faible travail d'extraction. Le matériau testé ici est le PCBM_C60, connu comme étant ambipolaire [13]. Différentes électrodes, choisies pour leur faible travail d'extraction on été testées : le calcium (2,7eV), le fluorure de lithium et l'aluminium (4,2eV) (figure 2.15). En effet, ces matériaux possèdent un travail proche de l'affinité électronique du PCBM_C60 (3,7eV).

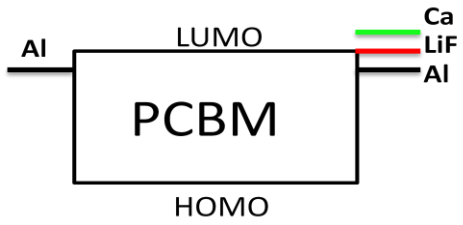


Figure 2.15 : les dispositifs à électrons étudiés.

2.2.2.1. Elaboration

Des verres ITO avec une résistance inférieure à 20Ω/sq sont utilisés. La procédure d'élaboration des dispositifs à trou se déroule comme suit :

- Nettoyage du substrat aux bains ultrasons successifs à l'acétone, l'isopropanol et eau déionisée
- Dépôt de la première couche d'aluminium par évaporation (30nm)
- Dépôt de la couche active à la tournette
- Gravure d'une partie de la couche active
- Dépôt de 20 nm de calcium ou de 10 nm de LiF par évaporation thermique
- Dépôt de 120 nm d'aluminium par évaporation thermique

La structure finale obtenue est schématisée à la figure 2.16.

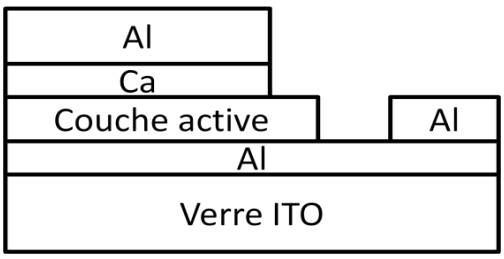


Figure 2.16 : Structure des dispositifs à électron réalisés

2.2.2.2. Caractéristiques électriques

La figure 2.17 montre les courbes I(V) obtenues avec ces différentes électrodes pour des échantillons élaborés dans les mêmes conditions. Pour mettre en relief les différences sur l'évolution des courants, j'ai fait le choix de montrer l'échelle des ordonnées en log, d'où l'absence de la caractéristique pour les tensions négatives.

On voit clairement que le courant délivré avec l'aluminium comme électrode est de 2 ordres de grandeur plus faible que dans le cas du calcium ou du LiF. On observe aussi que le calcium donne un courant plus élevé que le LiF. Il existe une barrière énergétique de ~0,5 eV entre l'aluminium et le PCBM_C60. Tandis que le calcium se positionne à 1 eV au dessus de la LUMO du PCBM_C60. Ceci lui permet d'injecter plus facilement des électrons dans le PCBM_C60. Les différences observées proviennent de l'alignement du travail d'extraction des métaux avec la bande LUMO du PCBM_C60. Pour sonder avec précision les hauteurs de barrières, des mesures d'UPS (Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy) seraient nécessaires [14].

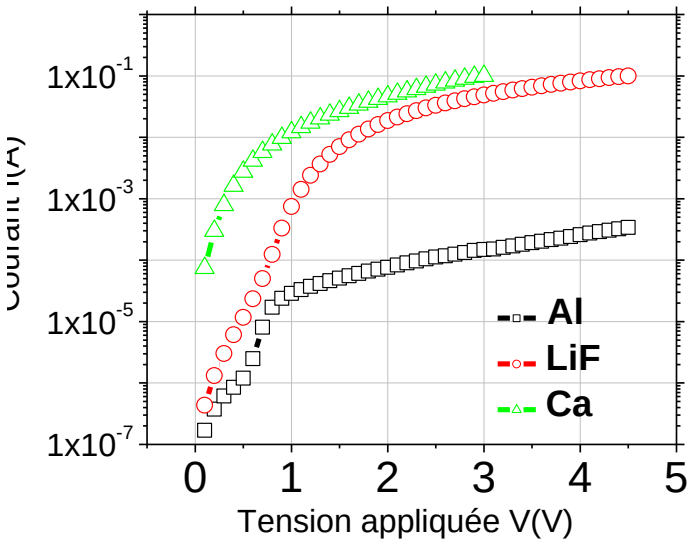


Figure 2.17: Caractéristiques courant-tension de dispositif à électrons avec différentes électrodes.

Enfin, il est possible de soulever des questions quant à la nature de la première couche d'aluminium déposée et utilisée comme substrat. En effet, cette couche d'aluminium est exposée à l'air avant le dépôt de la couche active. Ceci va entrainer une oxydation rapide de l'aluminium même en atmosphère contrôlée (boites à gants). Ceci peut influencer l'injection et la collecte des électrons.

A la figure 2.18 est montrée une courbe courant-tension d'un dispositif à électrons du type Al/PCBM_C60/Ca_Al. On observe la quasi symétrie en passant des tensions négatives aux positives. Ce comportement montre que nous avons une bonne injection et collecte des charges de la part des deux métaux. L'effet de l'oxydation du substrat d'aluminium sur le courant peut être négligé.

D'après cette étude, nous pouvons confirmer que le dispositif Al/PCBM_C60/Al n'est pas adéquat pour étudier la mobilité des électrons dans le PCBM_C60. Ainsi, pour l'étude du transport des électrons, nous avons choisi la structure Al/PCBM_C60/Ca_Al.

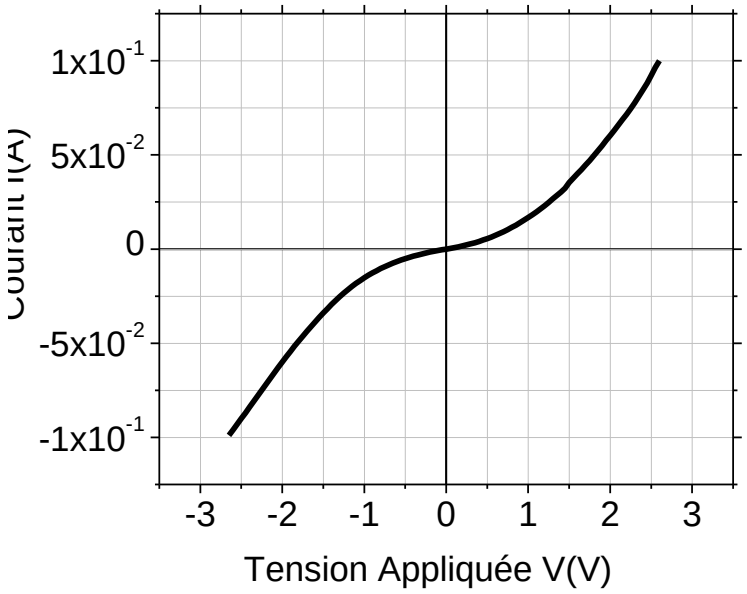


Figure 2.18 : Courbe courant-tension d'un dispositif à électron du type ITO/Aluminium/$PC_{61}BM$/Calcium/ Aluminium.

2.2.3. Exploitations électriques

2.2.3.1. Exploitation générale

L'équation d'un dispositif au courant limité par la charge d'espace en l'absence de pièges est rappelée ici :

$$J = \frac{9}{8}\varepsilon_0 \varepsilon \mu \frac{V^2}{d^3} \qquad (2.1)$$

où V est la tension appliquée, d est l'épaisseur de la couche active, ε_0 est la permittivité du vide, ε est la permittivité du matériau supposé être égale à 3 [15] et μ est la mobilité des porteurs.

Dans cette expression, la mobilité est supposée constante, indépendante du champ électrique et de la densité des charges. Cependant dans les matériaux organiques, elle peut évoluer fortement avec le champ électrique (effet Poole-Frenkel). Ainsi, en tenant compte de l'effet Poole-Frenkel dans un dispositif au courant limité par la charge d'espace et par une résolution numérique de l'équation de Poisson, Murgatroyd abouti à l'expression suivante [16] :

$$J = \frac{9}{8}\varepsilon_0\varepsilon\mu_0 e^{0,89\gamma\sqrt{E}}\frac{V^2}{d^3} \qquad (2.2)$$

où γ est un facteur de dépendance de la mobilité au champ électrique.
La figure 2.19 représente une illustration de la reproduction de données expérimentales par les équations (2.1) et (2.2). On distingue deux régimes de fonctionnement : ohmique et SCLC. Dans ce dernier cas, le courant évolue en V^2 traduisant une mobilité constante (figure 2.19 (a)). Sinon, il est nécessaire de prendre en compte la dépendance de μ au champ électrique (figure 2.19 (b)).

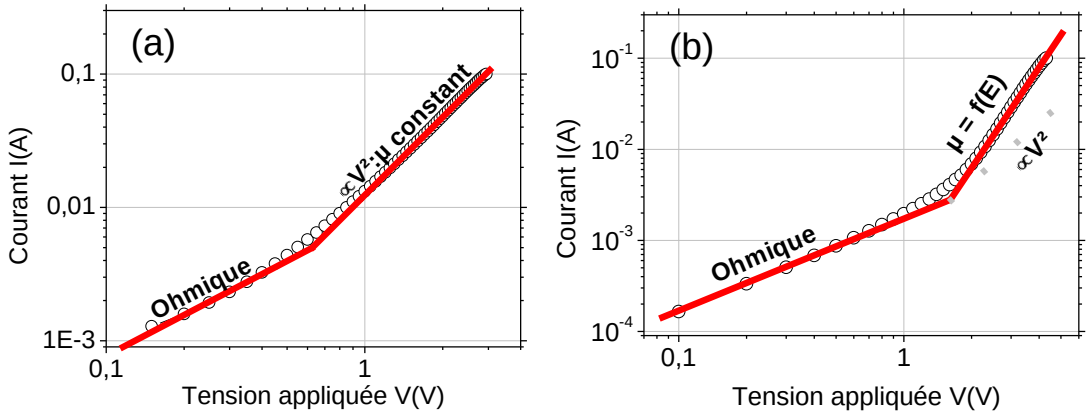


Figure 2.19 : Courbes typiques de courant-tension en échelle log-log : (a) mobilité constante ; (b) mobilité dépendante du champ électrique.

Généralement, on extrait directement la valeur de la mobilité lorsque le courant suit les équations (2.1) ou (2.2). Cependant, la valeur de la mobilité extraite n'est correcte que si le courant est limité par la charge d'espace. Il a été montré que si les électrodes ne forment pas un contact ohmique avec le matériau, on assiste à un courant limité par la barrière énergétique

et non par la charge d'espace [14]. Mathématiquement, il est tout à fait possible de décrire ces dispositifs par le modèle du courant limité par la charge d'espace. Il est important alors de s'assurer de la nature du contact entre le métal et le matériau. Pour cela, il faut mesurer la hauteur de la barrière énergétique, par exemple par UPS. Un autre moyen est de s'assurer systématiquement que le courant est bien limité par la charge d'espace.

2.2.3.2. Méthodologie de vérification

On peut exprimer la densité de courant de la façon suivante :

$$\boldsymbol{J = P_1 e^{P_2\sqrt{V}} V^2} \qquad (2.3)$$

avec $P_1 = \frac{9}{8}\varepsilon_0\varepsilon\mu_0\frac{1}{d^3}$ et $P_2 = 0{,}89\gamma\frac{1}{\sqrt{d}}$

Si le courant est limité par la charge d'espace et que la mobilité ne dépend que du champ électrique, alors les paramètres P_1 et P_2 ne dépendent que de l'épaisseur du film. Les paramètres P_1 et P_2 peuvent être aisément extraits à partir des caractéristiques électriques. Pour une même épaisseur, on peut extraire la relation suivante :

$$\frac{(\boldsymbol{P_1})^{\frac{1}{3}}}{(\boldsymbol{P_2})^2} = \boldsymbol{constante = K} \propto \frac{\boldsymbol{\mu_0}^{\frac{1}{3}}}{\boldsymbol{\gamma^2}}$$

Ce rapport ne peut pas être calculé lorsque P_2 tend vers 0. Concrètement cela arrive lorsque γ tend vers 0, donc lorsque la mobilité est indépendante du champ électrique et est constante.
Si on considère deux échantillons d'épaisseurs respectives d_1 et d_2, de densité de courant J_1 et J_2, de paramètres $P_1(d_1)$, $P_1(d_2)$, $P_2(d_1)$ et $P_2(d_2)$, alors on a :

$$\frac{\boldsymbol{P_1(d_1)}}{\boldsymbol{P_1(d_2)}} = \left(\frac{\boldsymbol{d_2}}{\boldsymbol{d_1}}\right)^{\boldsymbol{3}} \text{ et } \frac{\boldsymbol{P_2(d_1)}}{\boldsymbol{P_2(d_2)}} = \sqrt{\frac{\boldsymbol{d_2}}{\boldsymbol{d_1}}} \text{ ou } \frac{\boldsymbol{J_1}}{\boldsymbol{J_2}} = \left(\frac{\boldsymbol{d_2}}{\boldsymbol{d_1}}\right)^{\boldsymbol{3}} \qquad (2.4)$$

Au vu de tous ces éléments, la procédure d'extraction de la mobilité par un dispositif SCLC peut se faire de la façon suivante :

1- faire des dispositifs à un seul type de porteur, d'épaisseurs différentes
2- modéliser le courant par l'équation (2.2)
3- estimer la constante *K* pour chaque épaisseur et les comparer
4- extraire la mobilité pour les *K* égaux

5- vérifier que ces dispositifs suivent les relations (2.4)

2.3.2.2. Dispositifs à trous

Nous avons étudiés deux polymères conducteurs de trous : le P3HT et le CHLAR1. Le CHLAR1 est un polymère à faible bande interdite synthétisé dans notre groupe. Il sera décrit dans le paragraphe suivant. Je l'utilise ici pour illustrer la méthodologie.

A la figure 2.20, sont montrées les courbes courant-tension des dispositifs à trous du P3HT et du CHLAR1. L'équation 2.2 permet de reproduire l'évolution I(V) pour les différentes épaisseurs. Le tableau 2.1 compare les constantes *K* extraites pour les deux polymères et les différentes épaisseurs étudiées. On note que les valeurs de *K* trouvées pour le CHLAR1 en passant de 80 nm à 200 nm sont différentes de plus d'un ordre de grandeur. Cependant pour le P3HT l'écart entre les *K* pour les deux épaisseurs est inférieur à l'incertitude de mesure. Pour les épaisseurs de 80 nm et de 200 nm les mobilités de trous extraites pour le CHLAR1 sont respectivement de $(5\pm2)\text{x}10^{-6}$ et $(1,3\pm0,4)\text{x}10^{-7}$ $cm^2/V.s$. En revanche pour le P3HT, les mobilités de trous extraites pour les deux épaisseurs de 240 nm et 325 nm sont respectivement $(1,5\pm0,3)\text{x}10^{-5}$ et $(2,1\pm0,5)\text{x}10^{-5}$ $cm^2/V.s$.

Ces résultats montrent que la mobilité extraite pour le CHLAR1 est erronée. Conformément aux valeurs des K trouvées, on peut conclure que le courant dans ces dispositifs n'est pas limité par la charge d'espace.

Polymères	P3HT		CHLAR1	
Epaisseurs (nm)	240	325	80	200
Constante K (SI)	0,038 ± 0,009	0,042 ± 0,014	0,03 ± 0,02	0,0023 ± 0,0004

Tableau 2.1 : Comparaison de la constante K pour deux épaisseurs différentes et deux polymères différents.

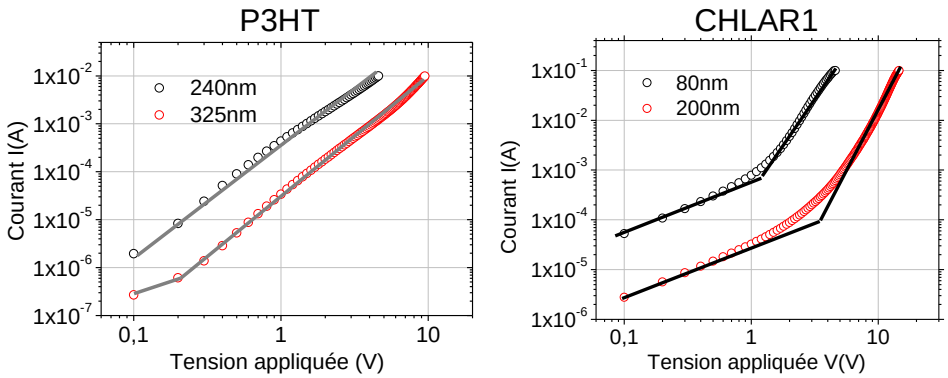


Figure 2.20 : Courbes courant-tension en échelle log-log de dispositifs à trous à base de P3HT et de CHLAR1. Les symboles représentent le courant expérimental et la ligne pleine les variations calculées à partir de l'équation (2.2).

Pour s'assurer de la valeur de la mobilité des trous extraite pour le P3HT, il faut vérifier les relations (2.4). La figure 2.21 compare le rapport des densités de courant à celui des épaisseurs au cube. Pour les fortes tensions appliquées où le régime SCLC est observé, le rapport des courants est égal à celui des épaisseurs élevé au cube.

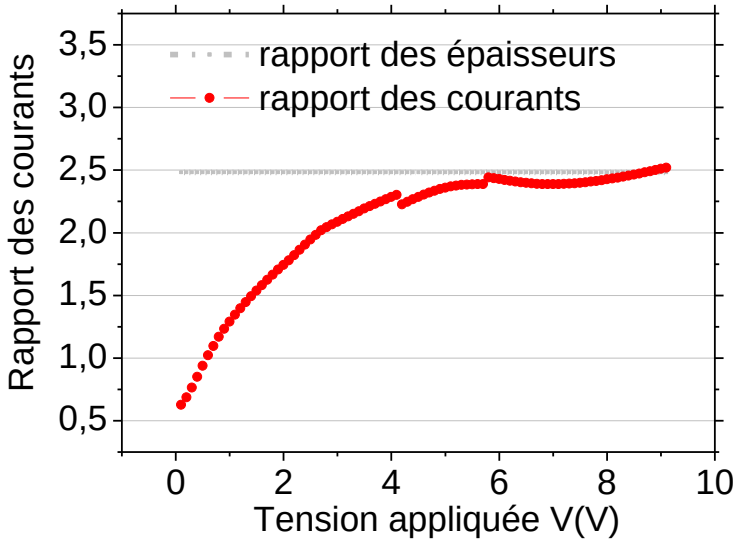


Figure 2.21 : Rapport des courants pour du P3HT d'épaisseur 240 et 325 nm en fonction de la tension appliquée. Le rapport des épaisseurs élevé au cube est aussi représenté.

2.2.2.3. Dispositifs à électrons

Les dispositifs à électrons à base de PCBM_C60 ont aussi été testés avec les trois électrodes évoquées précédemment (aluminium, calcium, LiF). Les valeurs de mobilités

extraites dans les conditions standards (deux dispositifs d'épaisseurs différentes, modélisation du courant par l'équation (2.2)) sont résumées dans le tableau 2. La mobilité extraite dans le cas de l'Al est de un ordre de grandeur plus faible que celle dans le cas du Ca et du LiF. La valeur de mobilité extraite par SCLC avec une structure du type Al/PCBM_C60/Al est sous estimée.

Electrode	Al	LiF	Ca
μ(cm²/V.s)	$(1,0\pm0,5)x10^{-3}$	$(2,0\pm0,2)x10^{-2}$	$(3,0\pm0,1)x10^{-2}$

Tableau 2.2 : Mobilité extraites avec les électrodes aluminium, calcium et LiF.

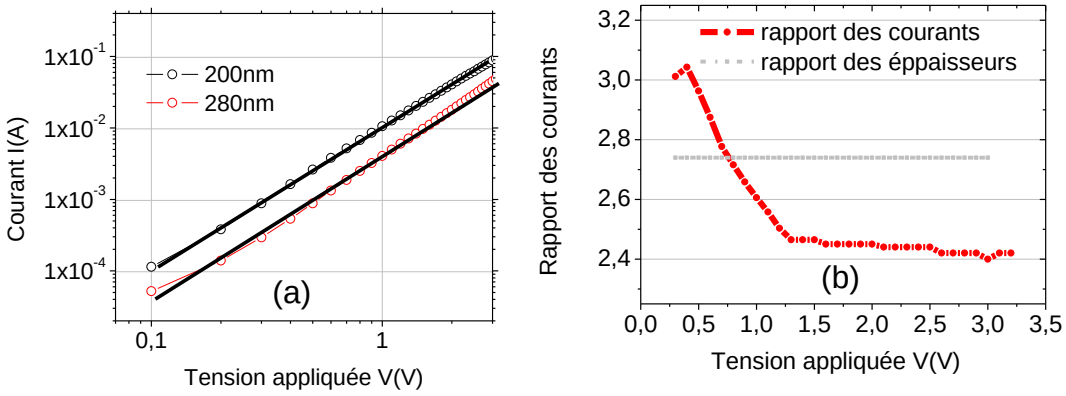


Figure 2.22 : Courbe courant-tension pour deux dispositifs à électrons à base de PCBM_C60 ; (b) Rapport des courants en fonction de la tension appliquée comparé à celui des épaisseurs des films. Mesures effectuées pour des structures du type Al/PCBM_C60/Ca_Al.

Pour s'assurer de la bonne valeur extraite dans le cas du calcium par exemple, il faut comparer le rapport des courants des différentes épaisseurs par celui de ces dernières élevé au cube. On remarque sur la figure 2.22 (a) que le courant évolue en V^2. Ainsi γ, le facteur de dépendance de la mobilité au champ électrique tend vers 0, ce qui rend caduque le raisonnement sur la constante *K*. Néanmoins, la relation (2.4) sur le rapport des densités de courant est valide. La figure 2.22 (b) permet de comparer le rapport des courants à celui des épaisseurs au cube. Sur la gamme de tension appliquée, le rapport des courants n'est pas tout à fait constant et égal à celui des épaisseurs. Il diminue légèrement en fonction de la tension appliquée. Il est égal à 2,7±0,3. Alors que le rapport des épaisseurs des films élevé au cube est

à 2,74. On note une petite différence qui peut être due à l'erreur sur la mesure de l'épaisseur des films.

CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons présenté l'impact du traitement de la surface de l'oxyde de silicium à l'HMDS sur les caractéristiques électriques du transistor. L'HMDS, neutralisant les pièges présents à l'interface diélectrique couche active, permet d'obtenir des caractéristiques électriques fiables. L'efficacité a été validée par la fabrication de transistors à base de P3HT, conducteur de trous, et de PCBM, conducteur d'électrons.

Nous avons pu voir aussi que les courbes courant-tension des dispositifs SCLC doivent être exploitées avec précaution. Une méthode simple peut être utilisée pour s'assurer de la fiabilité de la mobilité extraite.

Cette étape d'optimisation des dispositifs utilisés pour sonder le transport a été primordiale. Cela a permis de mettre en place une procédure expérimentale standard utilisée pour étudier les polymères à faible bande interdite synthétisés dans le groupe. Nous allons voir dans le chapitre prochain les différents résultats concernant cette étude.

Références

[1] [En ligne]. Available: www.ipms.fraunhofer.de.

[2] J. Zaumseil et S. H., *Chem. Rev.,* vol. 107, p. 1296, 2007.

[3] H. Jia, S. Gowrisanker, G. K. Pant, R. M. Wallace et B. E. Gnade, *J. Vac. Sci. Technol. A,* vol. 24, p. 1228, 2006.

[4] S. Kobayashi, T. Nishikawa, T. Takenobu, S. Mori, T. Shimoda, T. Mitani, H. Shimotani, N. Yoshimoto, S. Ogawa et Y. Iwasa, *Nat. Mater.,* vol. 3, p. 317, 2004.

[5] K. P. Pernstich, S. Haas, D. Oberhoff, C. Goldmann, D. J. Gundlach, B. Batlogg, A. N. Rashid et G. Schitter, *J. Appl. Phys.,* vol. 96, p. 6431, 2004.

[6] D. Kumaki, T. Umeda et S. Tokito, «Appl. Phys. Lett.,» vol. 92, 2008.

[7] L. L. Chua, J. Zaumseil, J. F. Chang, E. C. W. Ou, P. K. H. S. Ho et R. H. Friend, *Nature,* vol. 434, p. 194, 2005.

[8] J. B. Koo, S. H. Kim, J. H. Lee, C. H. Ku, S. C. Lim et ZyungT., *Synthetic Metals,* vol. 156, p. 99,

2006.

[9] S. C. Lim, S. H. Kim, J. H. Lee, M. K. Kim, D. J. Kim et T. Zyung, *Synthetic Metals,* vol. 148, p. 75, 2005.

[10] J. B. Koo, S. H. Kima, J. H. Lee, C. H. Ku, S. C. Lim et T. Zyung, *Synthetic Metals,* vol. 156, p. 99, 2006.

[11] S. P. Tiwari, N. E. B, R. V. Ramgopal, D. Fichou et S. G. Mhaisalkar, *IEEE electron device letters,* vol. 28, p. 880, 2007.

[12] D. J. Gundlach, L. Zhou, J. A. Nichols, T. N. Jackson, P. V. Necliudov et M. S. Shur, «J. Appl. Phys.,» vol. 100, p. 024509, 2006.

[13] T. D. Anthopoulos, C. Tanase, S. Setayesh, E. J. H. C. Meijer, P. W. M. Blom et D. M. de Leeuw, *Adv. Mater.,* vol. 16, p. 23, 2004.

[14] Z. B. Wang, M. G. Helander, M. T. Greiner, J. Qiu et L. Z. H., *J. Apll. Phys.,* vol. 107, p. 034506, 2010.

[15] W. Tsang, M. W. T. Denhoff et Z. H. Lu, *Phys. Rev. B,* vol. 78, p. 081301, 2008.

[16] P. N. Murgatroyd, *J. Phys. D: Appl. Phys.,* vol. 3, p. 151, 1970.

[17] B. H. Hamadani et D. Natelson, *J. Appl. Phys.,* vol. 97, p. 064508, 2005.

[18] D. Gupta, M. Katiyar et D. Gupta, *Organic Electronics,* vol. 10, p. 775, 2009.

[19] M. A. Lampert et P. Mark, Current injection in solids,,, New York: Academic Press, 1970.

[20] D. Knipp, P. Kumara, A. Völkel et R. Street, *Synthetic Metals,* vol. 155, p. 485, 2005.

CHAPITRE 3

Chapitre 3 : Impact de la structure moléculaire sur les propriétés de transport de charge.

Sommaire

INTRODUCTION 87
3.1. Présentation des matériaux 88
3.1.1. Objectifs 88
3.1.1.1. Amélioration du spectre d'absorption et contrôle des niveaux énergétiques 88
3.1.1.2. Amélioration du transport des porteurs de charge 89
3.1.2. Stratégie 90
3.1.2.1. Alternance motifs donneur et accepteur d'électron 90
3.1.2.2. Planarisation de la molécule 91
3.1.2.1. Effet des chaînes latérales solubilisantes 91
3.2. Transport de charges dans les polymères purs 94
3.2.1. Effet de la nature et de la position des chaînes latérales 94
3.2.1.1. Mobilité à effet de champ 94
3.2.1.2. Mobilités à partir des dispositifs SCLC 97
3.2.1.3. Comparaison des mobilités OFET et SCLC 99
3.2.2. Effet de la densité des chaînes latérales 101
3.2.3. Impact du thiophène, du thieno-thiophène et du bi-thiophène 104
3.2.4. Planarisation par l'introduction d'un motif échelle (« ladder ») 107
3.3. Estimation du désordre énergétique et de l'anisotropie 109
3.3.1. Estimation du désordre énergétique 110
3.3.2. Estimation de l'anisotropie 114
3.4. Analyses structurales par diffraction des rayons X 116
CONCLUSION 119
Références 120

INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous allons montrer l'étude approfondie du transport des porteurs de charge dans des polymères semi-conducteurs à faible bande interdite. Les polymères ont été synthétisés à l'Institut de Chimie et Procédés pour l'Energie, l'Environnement et la Santé (IPEES) de l'Université de Strasbourg. Leur synthèse a fait l'objet du travail de thèse de doctorat de Dr Laure Biniek. Ces polymères sont utilisés comme donneurs d'électrons dans les cellules photovoltaïques organiques et se différencient par leurs motifs π-conjugués ainsi que par leurs chaînes latérales indispensables à leur mise en œuvre. L'objectif premier de mon travail a été d'identifier les corrélations entre transport de charge, structure moléculaire et morphologie des films minces.

Nous allons tout d'abord rappeler succinctement les objectifs de cette nouvelle famille de matériaux. Nous montrerons ensuite la stratégie choisie afin d'arriver aux finalités escomptées.

Dans les paragraphes suivants, nous analyserons les valeurs de mobilités obtenues à partir de l'exploitation des caractéristiques électriques de différents dispositifs organiques. L'étude de l'impact de la structure moléculaire sur le transport de charge sera complétée par des analyses structurales effectuées par diffraction des rayons X.

3.1. Présentation des matériaux

3.1.1. Objectifs

3.1.1.1. Amélioration du spectre d'absorption et contrôle des niveaux énergétiques

La première limite liée à l'utilisation des polymères semi-conducteurs dans la couche active des cellules photovoltaïques organiques est leur faible recouvrement spectral vis-à-vis du spectre solaire. À titre d'exemple, le poly(3-hexylthiophène) ou P3HT, l'un des donneurs les plus connus de nos jours, possède une énergie de bande interdite de 1,9 eV, limitant son maximum d'absorption à 650 nm. Comme le montre la figure 3.1, à cette longueur d'onde, 22,4% seulement des photons incidents peuvent être collectés. À titre de comparaison, le silicium a une énergie de bande interdite de 1,1 eV correspondant à un maximum d'absorption à 1127 nm lui permettant de collecter 77% des photons incidents. Il est par conséquent nécessaire de synthétiser des nouveaux polymères donneurs d'électrons présentant un spectre d'absorption plus étendu vers les hautes longueurs d'onde. Néanmoins, d'autres contraintes concernant les niveaux énergétiques de polymères utilisés comme donneur d'électrons doivent être respectées afin d'assurer un bon fonctionnement des dispositifs photovoltaïques. En effet, la barrière d'énergie entre la LUMO du donneur et celle de l'accepteur doit être suffisante (figure 3.2) ($\Delta E \geq 0,3$ eV) afin de preserver un transfert de charges efficace [1]. Aussi, il a été montré que la tension de circuit ouvert des cellules photovoltaïques à hétérojonction donneur-accepteur est liée à la différence d'énergie entre la LUMO de l'accepteur et la HOMO du donneur [1].

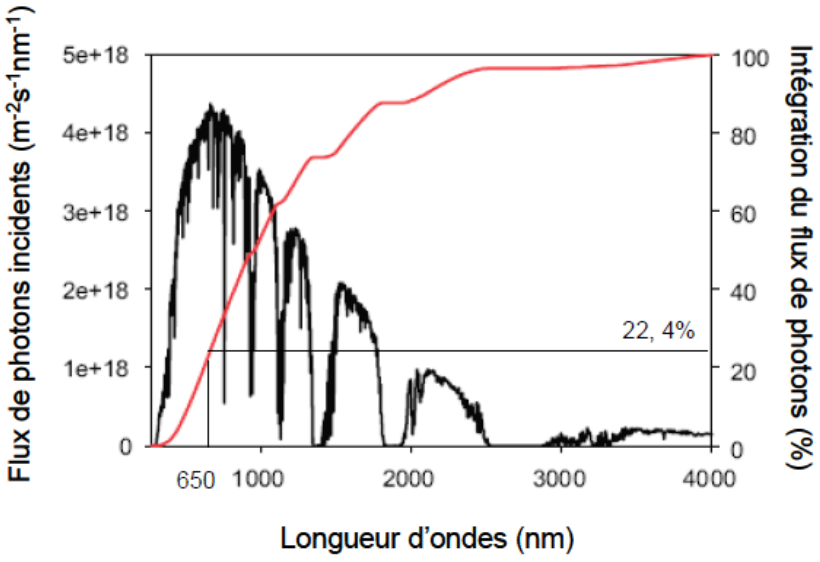


Figure 3.1 : Représentation spectrale normalisée du flux de photons incidents dans les conditions AM 1.5.

Scharber et al. ont mis en évidence, à partir de 26 mélanges différents, une dépendance linéaire entre le potentiel d'oxydation du donneur et le V_{oc} selon l'équation suivante [1]:

$$\boldsymbol{V_{oc} = \frac{1}{e}\left(E^{D}_{HOMO} - E^{A}_{LUMO}\right) - 0,3} \qquad (3.1)$$

avec e, la charge élémentaire, E^{D}_{HOMO}, le potentiel d'oxydation du polymère donneur et E^{A}_{LUMO}, le potentiel de réduction de l'accepteur (le PCBM_C60 dans l'étude de Scharber). La valeur de 0,3 V a été déterminée d'une manière empirique [1].

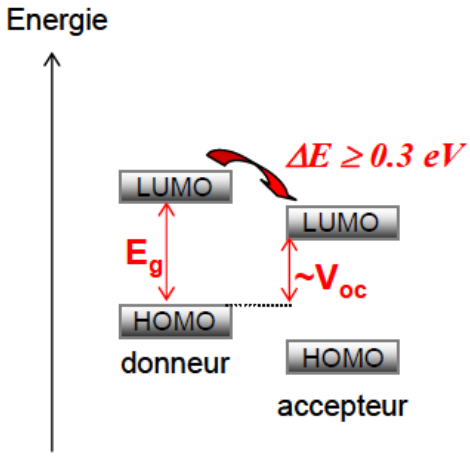


Figure 3.2 : Positionnement des niveaux énergétiques des matériaux photoactifs.

3.1.1.2. Amélioration du transport des porteurs de charge

Le transport des charges libres est l'un des processus les plus importants dans la conversion des photons en courant électrique. En effet, après génération des charges libres dans les différents domaines donneurs et accepteurs d'électrons, il est nécessaire d'évacuer ces charges d'une manière efficace afin de limiter les pertes par recombinaison. Ainsi, le nouveau polymère synthétisé devra posséder une bonne mobilité des trous. Aussi, il ne devra pas dégrader le transport des électrons par l'accepteur. Cela sous-entend qu'après mélange du polymère donneur et de l'accepteur, il est nécessaire d'avoir une morphologie favorable à un transport efficace des trous et des électrons. Pour des épaisseurs de couche active de l'ordre de 100 nm, il est relativement bien établi qu'une mobilité minimale des charges de l'ordre de 10^{-3} cm²/(V.s) est nécessaire [1]. Pour des valeurs plus faibles, la recombinaison des porteurs risque en effet de l'emporter sur la collecte des charges. Il est par ailleurs important que les mobilités des trous et des électrons soient du même ordre de grandeur pour éviter l'apparition d'une charge d'espace [2] [3] [4].

3.1.2. Stratégie

3.1.2.1. Alternance motifs donneur et accepteur d'électron

Dans cette approche, des unités riches en électrons (ou donneur D) sont alternées avec des unités pauvres en électrons (ou accepteur A), donnant lieu à des copolymères de type donneur-accepteur alternés. Pour ces polymères, deux structures de résonance peuvent coexister sous la forme (D-A) ou (D^+=A^-) qui renforcent la forme quinoïdale (plus conjuguée) du polymère et engendrent une diminution de la bande interdite. Pour renforcer encore cette diminution, on peut augmenter le caractère donneur ou accepteur des différentes unités [5].

En condensant une unité de polysquaraine avec des molécules à caractère donneur, Brocks et al. ont développé un modèle théorique qui montre que l'hybridation entre l'unité accepteur et l'unité donneur d'électron peut conduire à un monomère (D-A) dont les HOMO et LUMO sont particulièrement rapprochés (Figure 3.3). Avec l'extension de la chaîne du monomère au polymère, d'autres hybridations ont lieu et conduisent à un polymère à faible largeur de bande interdite [6].

Dans ce contexte, la nouvelle famille de matériaux polymères à faible bande interdite, étudiée dans le cadre de cette thèse, est basée sur l'alternance d'unités benzothiadiazole (motifs déficients en électron) et d'unités thiophènes et thiénothiophènes (motifs riches en électrons) [7] [8] [9].

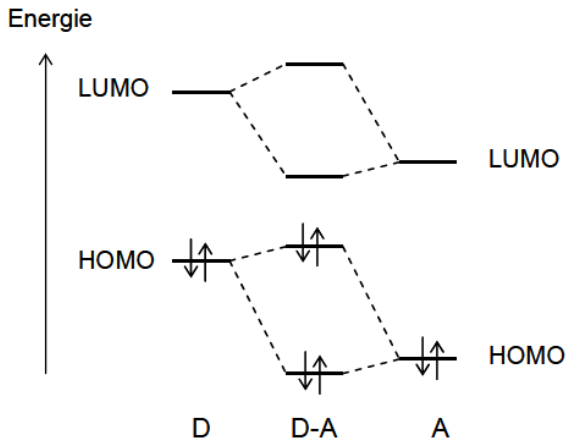


Figure 3.3 : Hybridation des niveaux énergétiques du motif donneur (D) et du motif accepteur(A) conduisant à un monomère (D-A) de faible largeur de bande interdite.

3.1.2.2. Planarisation de la molécule

De manière générale, le transport de charge est fortement corrélé à la morphologie induite par la structure chimique du matériau [10] [11] [12] [13]. Ainsi, une planarisation des molécules peut engendrer une meilleure délocalisation des orbitales et favoriser ainsi les interactions inter-chaînes. Il peut en résulter une augmentation de la mobilité des porteurs de charges. Il existe au moins deux voies pour rendre la molécule plus plane : on peut soit diminuer les torsions entre deux unités conjuguées en jouant sur la nature ou la position des groupements latéraux, soit introduire dans le squelette conjugué des motifs plans (en introduisant par exemple des unités de type « échelle » ou « ladder » en anglais) [13]. Nous avons exploré ces deux voies et nous montrerons leur effet sur le transport de charges.

3.1.2.1. Effet des chaînes latérales solubilisantes

Les polymères doivent posséder une solubilité suffisante dans les solvants organiques usuels pour permettre leur mise en œuvre par voie humide. Ainsi, introduire des chaînes solubilisantes (par exemple des chaînes alkyles) de façon covalente le long de la chaîne principale est inévitable. Plus les chaînes sont longues et nombreuses, plus le polymère est soluble. Mais ces chaînes latérales peuvent également avoir un impact important sur la conformation moléculaire et sur l'organisation des chaînes polymères à l'état solide [13] [15]. Elles peuvent en effet imposer des contraintes stériques entre unités aromatiques, menant à une certaine torsion de la chaîne macromoléculaire, qui à son tour peut diminuer l'intensité des interactions π- π. Ainsi, il est reconnu que si les chaînes améliorent la solubilité des polymères, elles risquent néanmoins de diminuer la capacité d'assemblage des chaînes à l'état solide du fait de leur encombrement stérique [16]. Il est donc nécessaire de trouver le bon compromis entre solubilité et organisation à l'état solide.

Pour étudier l'impact de la structure moléculaire sur les propriétés de transport des charges dans les polymères purs et dans les mélanges polymères/fullerène, une stratégie de synthèse basée sur la variation de la nature et/ou la position et la densité des chaînes latérales greffées, a été établie dans l'équipe. Et tout au long de ce chapitre, une étude systématique comparative des propriétés optoélectroniques des polymères en fonction de leurs chaînes latérales sera apportée. La synthèse de nouveaux polymères à faible bande interdite a fait l'objet d'une thèse réalisée par Dr Laure Biniek et a donné lieu à plusieurs publications dans

lesquelles sont détaillées les caractérisations chimiques et électrochimiques [9] [8] [7]. Ceux étudiés dans le cadre de cette thèse sont résumés dans le tableau 3.1.

Matériaux	Structure Chimique	Solvant de fractionnalisation	Mn (g/mol)	Ip
CHLAR1	/	$CHCl_3$	16 000	1,43
CHLAR3		$CHCl_3$	14 000	3,9
CHLAR4		$CHCl_3$	3 000	1,3
		o-DCB	12 000	2,6
CHLAR10		$CHCl_3$	4 400	1,5
		o-DCB	5 600	1,8
CHLAR8		$CHCl_3$	11 000	1,8
		o-DCB	34 500	1,6
CHLAR9		$CHCl_3$	8 000	1,5
		o-DCB	40 500	2,5
CHLAR2		$CHCl_3$	126 000 ?	3,2
CHLAR5		$CHCl_3$	33 500	1,7
		o-DCB	59 000	1,5
CHLAR7		$CHCl_3$	12 000	1,5
CHLAR6		$CHCl_3$		
		o-DCB	32 000	2,0
CHLAR11		$CHCl_3$		
		o-DCB	5 800	3,3
CHLAR12		cyclohexane	800-4000	3
		$CHCl_3$	4400	1.6

Tableau 3.1 : Tableau résumant les polymères semi-conducteurs étudiés et indiquant leur solvant de fractionnanlisation,leur masse moléculaire moyenne en nombre M_n et l'indice de polydispérsité I_p .

3.2. Transport de charges dans les polymères purs

Tous les résultats discutés ici sont obtenus à partir d'échantillons bruts n'ayant subi aucun recuit thermique. En effet, d'un polymère à un autre, les traitements thermiques étant totalement différents et effectués d'une manière empirique, j'ai voulu comparé les polymères dans des conditions identiques. Toutefois, ces traitements n'ont pas eu d'impact notable sur les mobilités (voir annexe).

3.2.1. Effet de la nature et de la position des chaînes latérales

Portons notre attention sur le lot des trois matériaux suivants : CHLAR1, CHLAR3 et CHLAR4 (figure 3.4). Ces polymères se différencient par la position (CHLAR1 et CHLAR3) et par la nature (CHLAR3 et CHLAR4) des chaînes latérales. CHLAR1 et CHLAR3 possèdent des chaînes linéaires tandis que CHLAR4 a des chaînes ramifiées. On distingue également la structure α de la structure β, selon la position de greffage des chaînes.

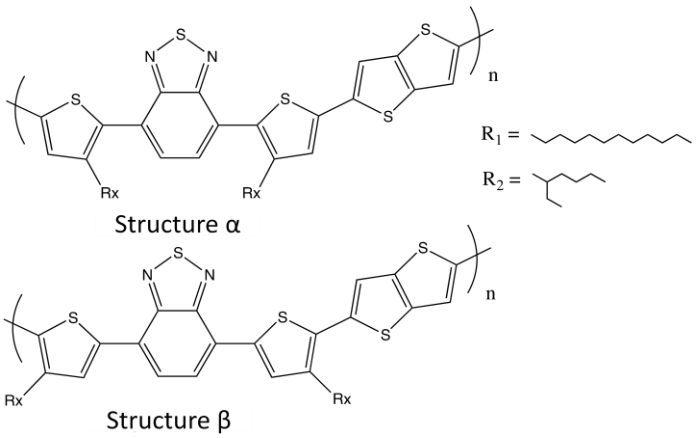


Figure 3.4 : Structure des polymères étudiés : CHLAR1 (R_1, structure α), CHLAR3 (R_1, structure β) et CHLAR4 (R_2, structure β).

3.2.1.1. Mobilité à effet de champ

Les conditions d'étude du transport de charge de ces matériaux, par la réalisation de transistors organiques à effet de champ, sont celles rapportées dans le chapitre 2. Les valeurs de mobilités sont extraites à partir des caractéristiques de transfert obtenues en régime linéaire. On rappelle que dans ce régime de fonctionnement, la mobilité des porteurs est à priori uniforme et constante sur tout le canal du transistor (voir chapitre 1).

La figure 3.5 représente le positionnement du travail d'extraction de l'électrode utilisée comme source et drain (Au) par rapport au niveau HOMO des polymères étudiés. En notant la faible barrière énergétique pour l'injection des trous par l'or dans la bande HOMO des polymères, et en supposant que la morphologie autour des électrodes est sensiblement la même que dans le volume du canal, nous n'avons pas pris en compte la présence éventuelle de résistances de contact. La bonne linéarité du courant électrique en fonction de la tension de drain V_D, généralement observée aux faibles valeurs de V_D, valide cette hypothèse.

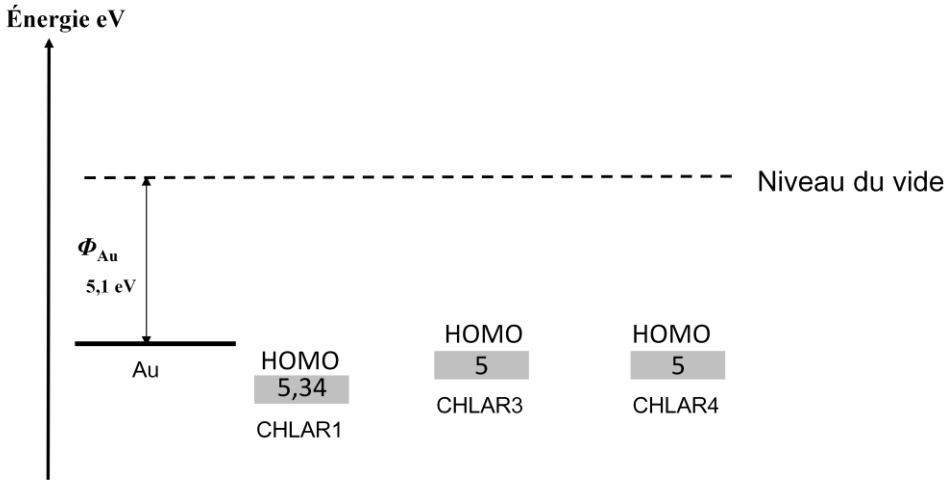


Figure 3.5 : Positionnement des niveaux HOMO des polymères par rapport au travail extraction de l'or.

Quelques exemples de caractéristiques courant-tension, obtenues sur les trois polymères pour des dimensions de transistors W/L= 10000/20 µm, sont montrées sur la figure 3.6. D'un côté, les caractéristiques de sortie traduisent la modulation du courant de canal par l'application d'une tension sur la grille I_{DS}-V_{DS}. D'un autre côté, les courbes de transfert I_{DS}-V_{GS} permettent l'extraction de la mobilité. Celle-ci se fait à partir de la pente de la courbe représentée par le trait gris (voir méthodologie en chapitre 1). Nous remarquons que selon le point d'asymptote considéré, cette pente peut varier. Ceci traduit une dépendance de la mobilité en fonction de la tension de grille appliquée. Cet aspect sera exploité plus loin. Dans un premier temps, nous considérons qu'en première approximation la mobilité est constante sur la gamme de tension de grille appliquée.

Les valeurs de mobilités des trous obtenues sont $(4,5\pm0,5)\times10^{-4}$, $(1,0\pm0,3)\times10^{-5}$ et $(2,0\pm0,3)\times10^{-3}$ $cm^2/V.s$ pour, respectivement, le CHLAR1, le CHLAR3 et le CHLAR4. Cette variation de la mobilité des trous en fonction du polymère considéré est représentée sur la figure 3.7. En passant du CHLAR1 au CHLAR3 dont les chaînes linéaires sont greffées dans

deux positions différentes, la mobilité est réduite de plus d'un ordre de grandeur. En passant de CHLAR3 à CHLAR4, de chaînes linéaires en chaînes ramifiées, la mobilité est améliorée de deux ordres de grandeurs. Ces polymères possèdent des masses moléculaires proches (voir tableau 3.2). La différence de mobilité ainsi observée ne peut donc être due qu'à l'effet des chaînes latérales sur la conformation des polymères au sein du film.

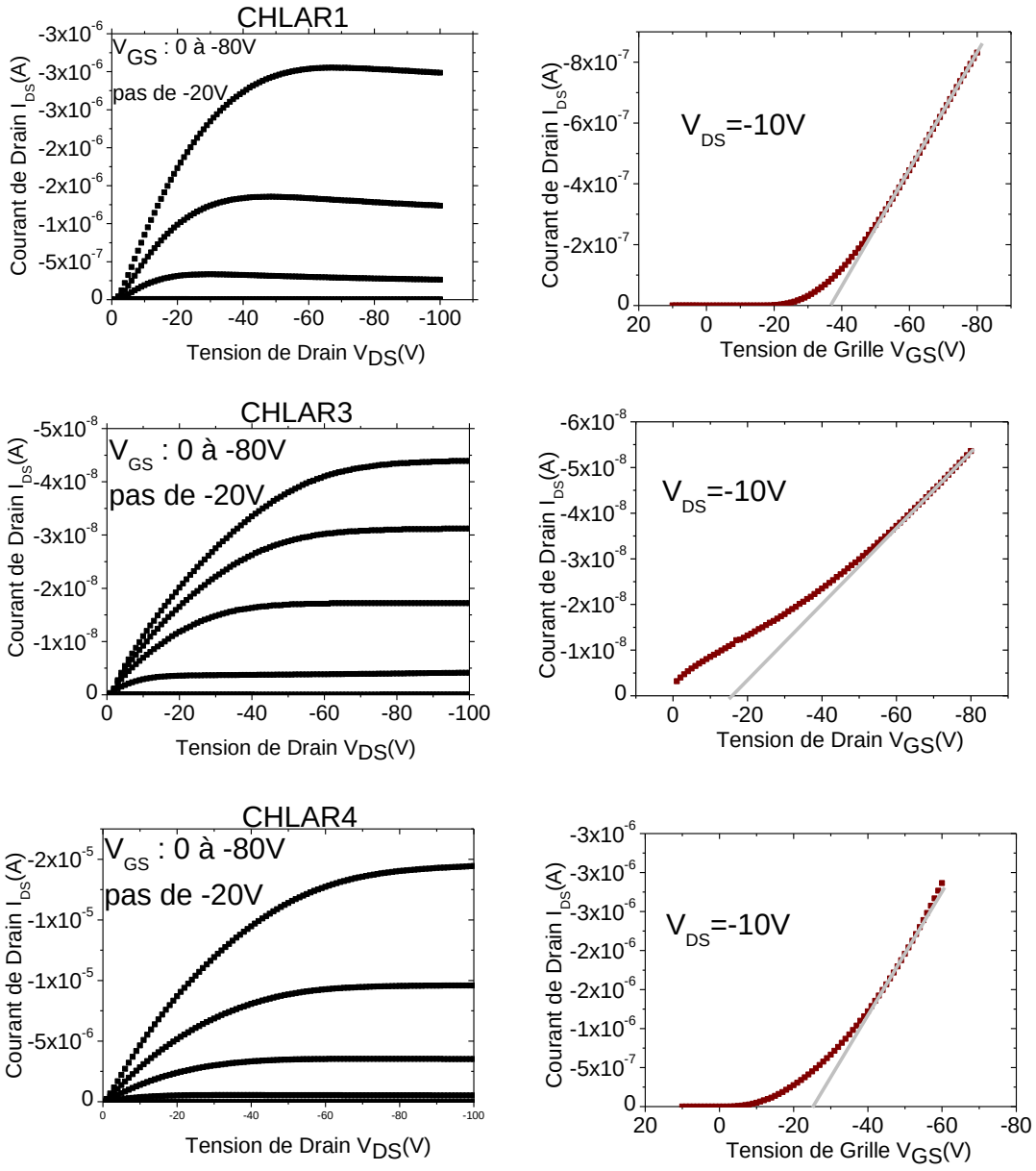


Figure 3.6 : Caractéristiques de sorties et courbes de transfert des transistors à base des polymères étudiés de dimensions W/L=10000/20 µm.

Matériaux	Solvant de fractionnalisation	Mn (g/mol)	Ip
CHLAR1	$CHCl_3$	16 000	1,43
CHLAR3	$CHCl_3$	14 000	3,9
CHLAR4	*o*-DCB	12 000	2,6

Tableau 3.2 : Paramètres moléculaires des polymères CHLAR1, CHLAR3 et CHLAR4.

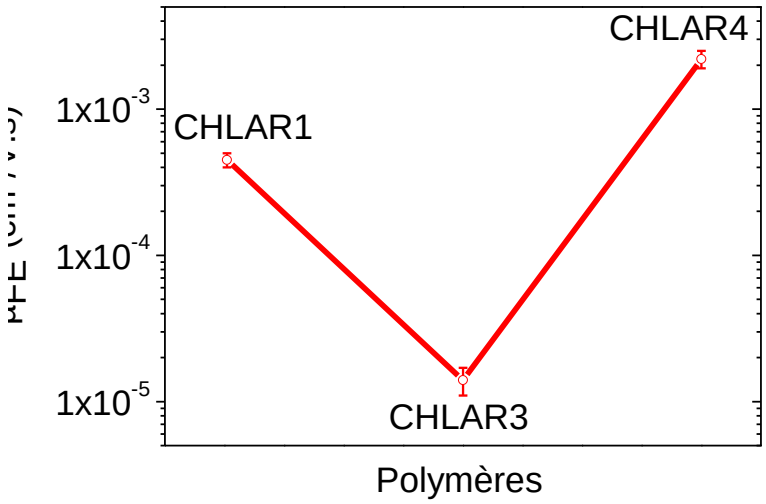


Figure 3.7 : Mobilité à effet de champ des trous dans les polymères CHLAR1, CHLAR3 et CHLAR4.

L'étude du transport de ce lot de polymères par les OFETs révèle qu'en considérant la structure β, les chaînes ramifiées sont favorables à un meilleur transport des trous dans une direction parallèle au substrat (SiO_2).

3.2.1.2. Mobilités à partir des dispositifs SCLC

Le transport des trous dans les matériaux CHLAR1, CHLAR3 et CHLAR4 a également été étudié par la méthode des dispositifs au courant limité par la charge d'espace. Cette méthode permet de sonder le transport dans la direction perpendiculaire au substrat. Elle est complémentaire à l'étude du transport par les OFETs.

Pour cela, des « dispositifs à trous » ont été réalisés et exploités (cf paragraphe 2.2). La structure choisie est la suivante : ITO/PEDOT:PSS/Polymère/PEDOT:PSS/Aluminium. Son optimisation a été validée dans le chapitre 2. Le PEDOT:PSS, par son fort travail d'extraction

(~ 5eV) devrait conduire à un contact ohmique pour l'injection de trous pour la plupart des polymères étudiés.

Les caractéristiques courant-tension des CHLAR3 et CHLAR4, pour différentes épaisseurs de films, sont représentées sur la figure 3.8. Dans les deux cas, nous pouvons distinguer deux régimes de fonctionnement : un régime ohmique et un régime SCLC à partir duquel on peut extraire la mobilité des trous. Il est important de rappeler qu'il est indispensable d'avoir un contact ohmique afin d'obtenir le régime SCLC. Dans le cas contraire, la mobilité extraite est sous-estimée [14].

Nous avons déjà montré que pour le CHLAR1, nous n'obtenons pas un régime SCLC, en exploitant la méthode des K (cf paragraphe 2.3.2.2.). D'après la figure 3.5, il existe une hauteur de barrière supérieure à 0,3 eV entre le PEDOT:PSS et le niveau HOMO du CHLAR1. Clairement nous voyons que le contact entre le PEDOT:PSS et le CHLAR1 n'est pas ohmique provoquant l'obtention d'une valeur de mobilité sous-estimée [14]. Nous avons choisi néanmoins de représenter également la mobilité « effective » des trous dans le CHLAR1 (figure 3.9) en guise de comparaison.

Les paramètres obtenus pour le CHLAR3 et le CHLAR4 sont résumés dans le tableau 3.3.

Polymères	CHLAR3		CHLAR4	
Epaisseurs (nm)	190	230	240	400
Constante K	0,24 ± 0,07	0,27 ± 0,05	0,027 ± 0,006	0,038 ± 0,004

Tableau 3.3 : Comparaison de la constante K pour deux dispositifs d'épaisseurs différentes.

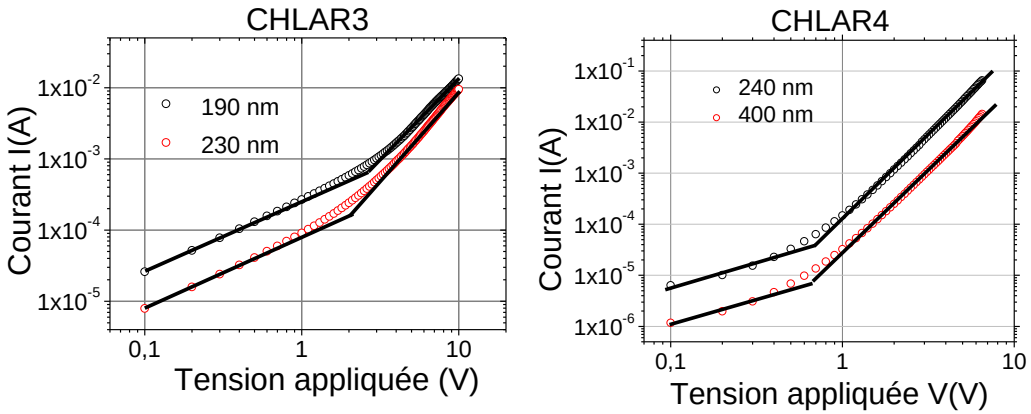


Figure 3.8 : Courbe I(V) des dispositifs SCLC des polymères CHLAR1 et CHLAR4

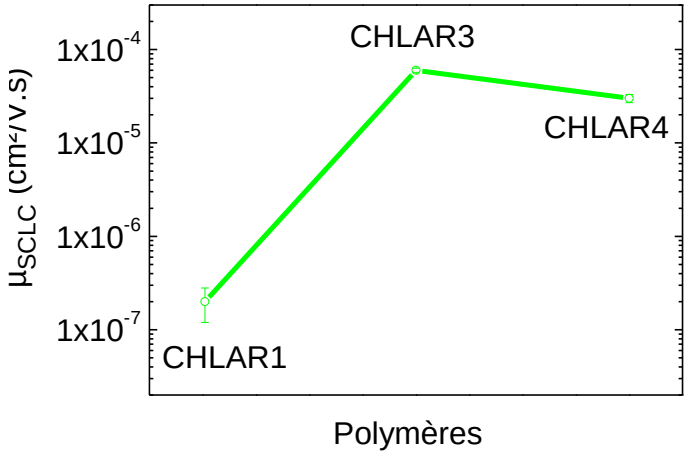


Figure 3.9 : Mobilité des trous extraites par SCLC dans les polymères CHLAR1, CHLAR3 et CHLAR4.

La variation des valeurs de mobilités des trous extraites en fonction des polymères est représentée sur la figure 3.9. Pour le CHLAR3 et le CHLAR4, les valeurs de mobilité extraites sont respectivement $(6,0\pm0,3)x10^{-5}$ et $(2,0\pm0,3)x10^{-5}$ cm²/V.s. Pour le CHLAR1, la mobilité effective est estimée à $(1,3\pm0,4)x10^{-7}$ cm^2/V.s.

Nous observons que la mobilité est pratiquement constante du CHLAR3 au CHLAR4. Nous ne pouvons pas conclure sur la mobilité du CHLAR1 étant donné qu'elle est fausse. Nous pouvons affirmer qu'en passant des chaînes linéaires à celles ramifiées pour la même structure β, les propriétés de transport des trous sont conservées dans la direction perpendiculaire au substrat.

3.2.1.3. Comparaison des mobilités OFET et SCLC

Les valeurs de mobilités extraites par SCLC (μ_{SCLC}) et celle extraite par OFET (μ_{OFET}) sont représentées sur la figure 3.10. Nous observons que pour les trois polymères les valeurs extraites à partir des dispositifs SCLC diffèrent de celles obtenues en OFET. Nous notons deux situations opposées :

- $\mu_{SCLC} < \mu_{OFET}$: le cas du CHLAR1 et du CHLAR4
- $\mu_{SCLC} > \mu_{OFET}$: le cas du CHLAR3

Ces différences peuvent s'interpréter de deux manières différentes : l'anisotropie du transport et la dépendance de la mobilité à la densité de charge. Le premier point découle de

l'organisation préférentielle des molécules au sein du film et peut être influencé par l'architecture moléculaire. Pour le second point, il faut noter que les transistors organiques fonctionnent dans une gamme de densité de charge de plusieurs ordres de grandeur plus élevées que pour les dispositifs SCLC. Aux fortes densités, les pièges électroniques sont majoritairement remplis et interfèrent moins avec le transport de charge. De ce fait, la mobilité des charges est généralement plus élevée aux fortes densités de charge (c'est-à-dire dans un OFET) [15]. En général on peut observer des différences de mobilités pouvant aller jusqu'à plusieurs ordres de grandeur [15].

Ainsi, au regard de ces résultats et de la littérature, le CHLAR3 semble avoir une morphologie favorable à un transport des trous dans la direction perpendiculaire au substrat. En effet, s'il était désordonné et isotrope, la tendance $\mu_{OFET} > \mu_{SCLC}$ serait observée. Le comportement inverse des mobilités suggère que l'anisotropie est suffisamment prononcée pour l'emporter sur le désordre.

Cependant, à ce stade, pour le CHLAR4, on peut uniquement affirmer que la différence entre μ_{OFET} et μ_{SCLC} peut être :

- soit la conséquence de la dépendance de μ à la densité de charge,
- soit celle d'une anisotropie dans le sens parallèle au substrat

Ces aspects seront approfondis plus loin dans ce chapitre.

Quant au CHLAR1, nous ne pouvons pas conclure en raison de l'existence de la barrière d'injection faussant la valeur de *µSCLC* extraite.

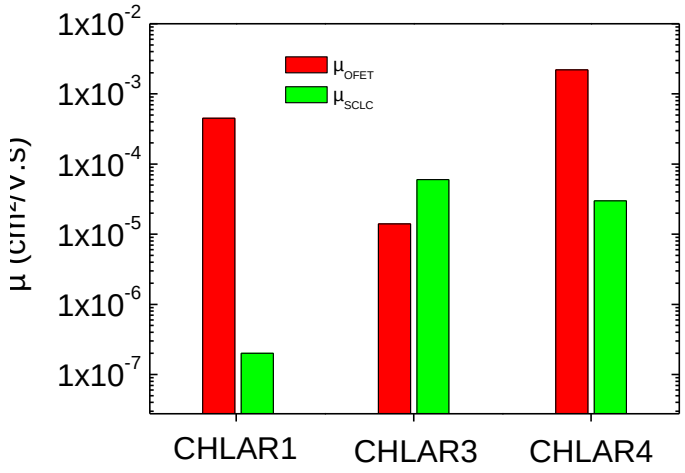


Figure 3.10 : Comparaison des mobilités OFET et SCLC des polymères CHLAR1, CHLAR3 et CHLAR4.

3.2.2. Effet de la densité des chaînes latérales

Observons un autre lot de trois matériaux : CHLAR2, CHLAR5 et CHLAR7 dérivés respectivement du CHLAR1, CHLAR3 et CHLAR4. Ils possèdent une densité de chaînes latérales plus élevée et ont une taille du bloc donneur plus grande (augmentation du nombre de motifs thiophène). Les structures chimiques de ces polymères sont représentées à la figure 3.12. Le CHLAR1, le CHLAR3 et le CHLAR4 sont appelés trimères tandis que le CHLAR2, le CHLAR5 et le CHLAR7 sont appelés pentamères en référence au bloc coloré dans les schémas moléculaires qui ont servi à la synthèse. Ces différentes modifications peuvent avoir un effet direct sur la solubilité et l'assemblage des molécules. L'étude du transport des trous est un moyen de sonder cette influence structurale des polymères.

Les valeurs de mobilités obtenues sur les trimères sont comparées à celles des pentamères correspondants pour sonder l'impact du bloc donneur et de la densité des chaînes latérales. L'étude de ce nouveau lot de polymère permet aussi d'observer l'influence de la nature et/ou de la position des chaînes latérales.

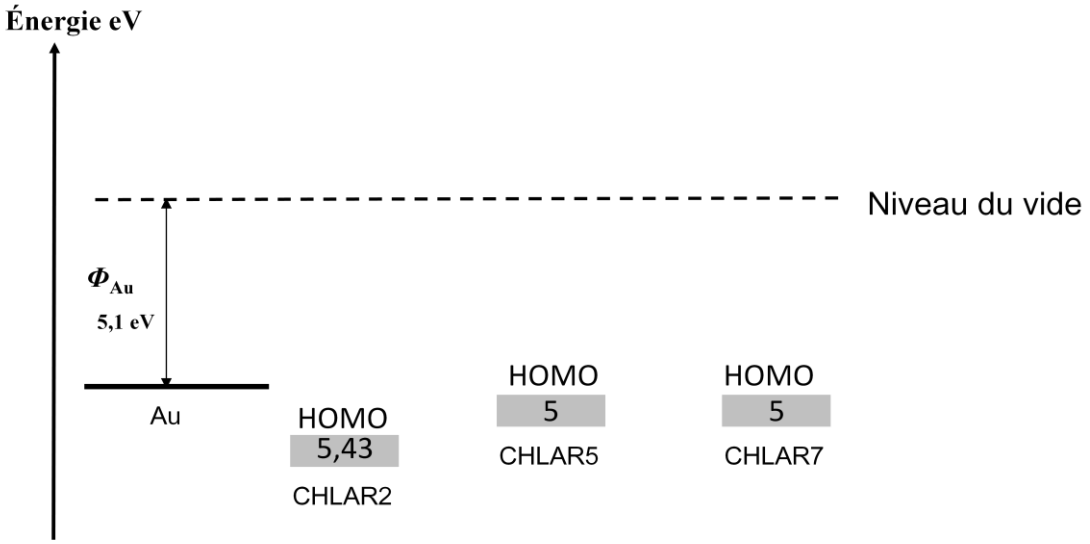


Figure 3.11 : Positionnement des niveaux HOMO des polymères par rapport au travail extraction de l'or.

Les études du transport ont été effectuées par la fabrication et l'exploitation de transistors organiques à effet de champ et de dispositifs SCLC. Une illustration des caractéristiques électriques obtenues sont représentées aux figures 3.13 et 3.14.

Les mobilités à effet de champ sont extraites des caractéristiques de transfert obtenues en régime linéaire. Les mobilités SCLC sont extraites à partir de deux épaisseurs différentes. Les mobilités obtenues sont rapportées à la figure 3.15.

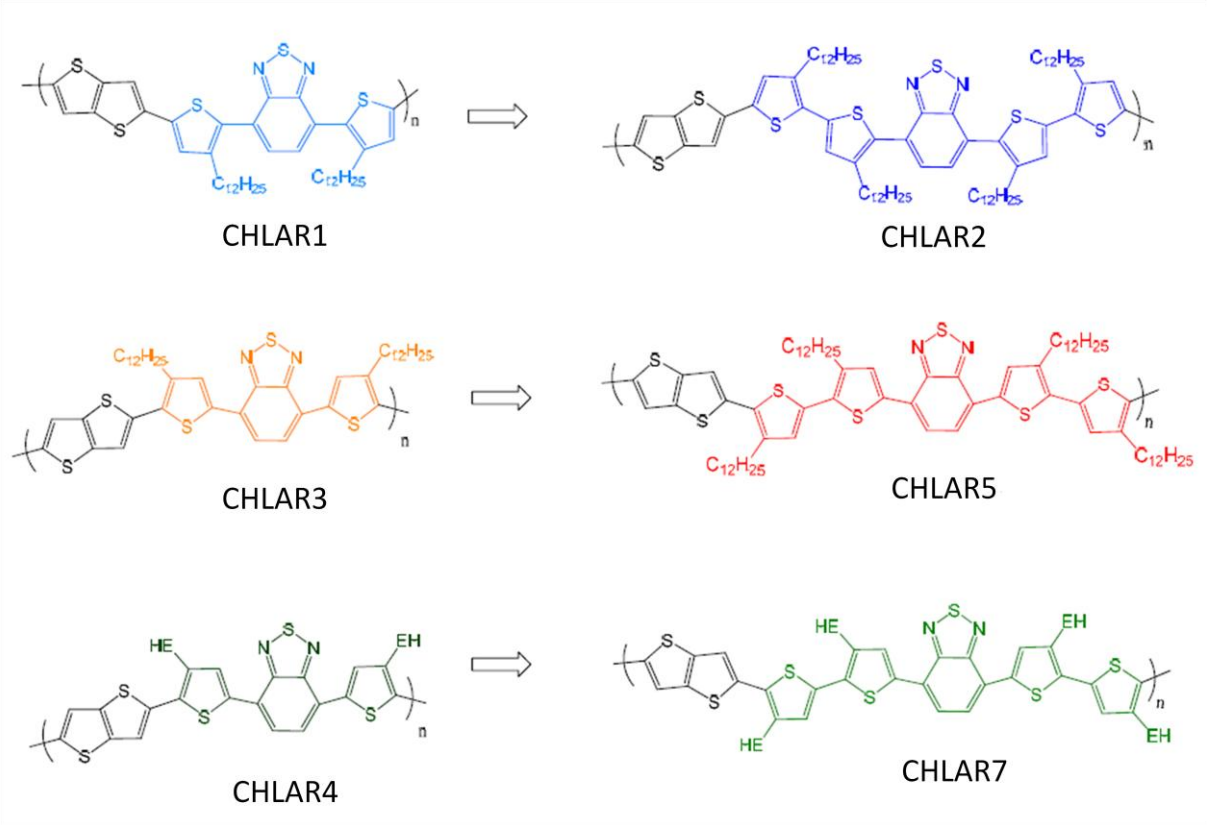


Figure 3.12 : Structures chimique des polymères CHLAR2, CHLAR5 et CHLAR7 dérivés respectivement de CHLAR1, CHLAR3 et CHLAR4.

Matériaux	Solvant de fractionnalisation	Mn (g/mol)	Ip
CHLAR2	$CHCl_3$	126 000*	3,2
CHLAR5	$CHCl_3$	33 500	1,7
CHLAR7	$CHCl_3$	12 000	1,5

Tableau 3.4 : paramètres moléculaires des polymères CHLAR2, CHLAR5 et CHLAR7. (Valeur à confirmer)*

En analysant l'évolution de la mobilité rapportée sur la figure 3.15, on peut observer les évolutions suivantes en passant des trimères aux pentamères :

- pas de changement significative de mobilité (OFET et SCLC) : du CHLAR1 au CHLAR2 et du CHLAR4 au CHLAR7
- une augmentation de trois ordres de grandeur de la mobilité à effet de champ en passant du CHLAR3 au CHLAR5
- une chute de la mobilité SCLC (environ 2 ordres de grandeur) en passant du CHLAR3 au CHLAR5

Les faibles mobilités extraites par SCLC pour le CHLAR1 et le CHLAR2 ne sont guère étonnantes. En effet, on remarque, d'après le positionnement des niveaux énergétiques représenté à la figure 3.11, que le CHLAR2 a un niveau HOMO (5.43 eV) supérieur à celui de son homologue trimère le CHLAR1 (5,35). Cet aspect entraine forcement l'exploitation des courants SCLC caduque à l'instar de celle conclue pour le CHLAR1.

Néanmoins, nous pouvons noter que l'augmentation de la densité des chaînes latérales ou encore de la longueur du bloc donneur n'a que peu d'effet sur le transport de charge hormis pour la structure (β, chaîne linéaire) des CHLAR3 et CHLAR5. Ces deux polymères ont un comportement particulier. Cela laisse suggérer qu'ils possèdent une morphologie exceptionnelle.

Il faut noter que les polymères ont des masses moléculaires peu uniformes (voir tableau 3.4). L'impact de ce paramètre sur l'organisation moléculaire et ainsi sur le transport des porteurs de charge a été largement montré dans la littérature [19] [20]. La grande masse moléculaire du CHLAR2 est surprenante et pourrait traduire un problème de présence d'agrégats lors de la mesure GPC. Elle reste sous réserve de confirmation.

Enfin, le CHLAR5 a une masse environ 2,5 fois supérieure à celle du CHLAR3 ; ce qui peut expliquer sa bonne valeur de mobilité en configuration transistor. Mais, malgré cela, en configuration SCLC, le CHLAR5 a une mobilité des trous largement inférieure à celle du CHLAR3. Ceci renforce l'idée selon laquelle il existe une forte anisotropie dans ces matériaux : dans le sens parallèle au substrat pour le CHLAR5 et dans le sens perpendiculaire au substrat pour le CHLAR3.

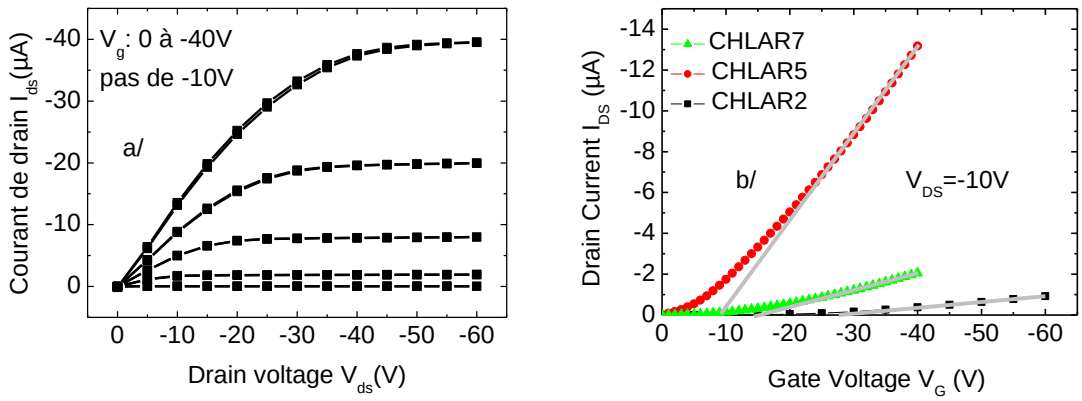


Figure 3.13 : a/ caréctéristiques de sortie d'un transistor à base de CHLAR5; b/ caractéristiques de transfert de transistors à base de CHLAR2, CHLAR5 et CHLAR7.

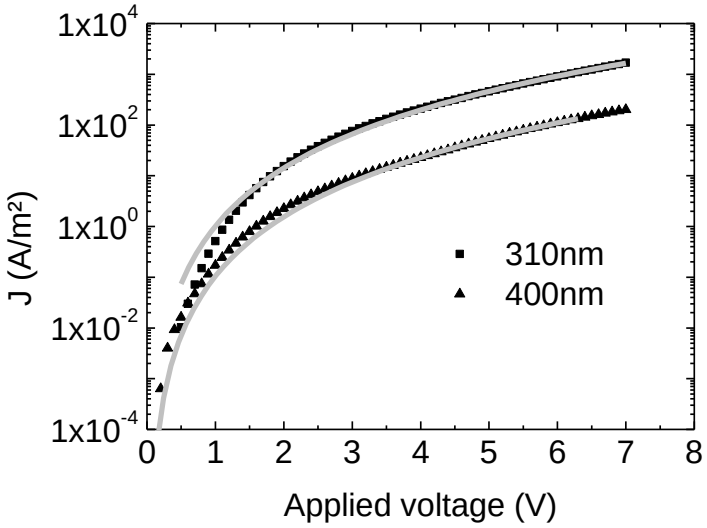


Figure 3.14 : Caractéristique J-V d'un dispositif SCLC à trous à base de CHLAR7. Les données expérimentales sont reproduites à partir de l'équation SCLC avec une mobilité à champ nul de $5x10^{-5}$ cm²/V.s.

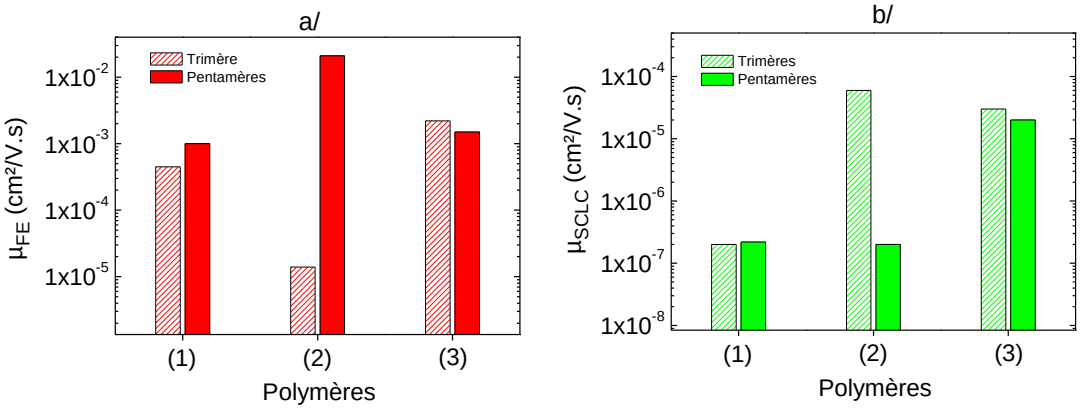


Figure 3.15 : Effet de la densité des chaînes latérales sur les mobilités des trous à effet de champ (a) et celles extraites par SCLC (b) : (1) de CHLAR1 à CHLAR2 ; (2) de CHLAR3 à CHLAR5 ; (3) de CHLAR4 à CHLAR7.

3.2.3. Impact du thiophène, du thieno-thiophène et du bi-thiophène

Le choix de l'unité coplanaire thieno-thiophène a été motivé par les travaux de McCulloch [12]. En effet, elle devrait apporter de la planéité aux molécules et ainsi améliorer le transport des porteurs de charges. Pour estimer cela nous avons comparé le motif fusionné à un simple motif thiophène et à un bi-thiophène comme schématisé sur la figure 3.17. On note cependant une disparité sur les masses moléculaires qui n'a pu être évitée (tableau 3.5).

Pour étudier l'impact sur le transport de charge, ces matériaux ont été utilisés comme couche active dans des OFETS. Nous avons utilisées les mêmes conditions expérimentales que pour le CHLAR4. Les valeurs de mobilités des trous ont été extraites en régime linéaire. Dans ce cas aussi, nous avons négligé toute résistance de contact et considéré une mobilité constante et indépendante du champ électrique vertical. Le positionnement des niveaux énergétiques par rapport au travail d'extraction de l'or (figure 3.18) indique que la barrière d'injection de trous est faible et que l'approximation d'une résistance de contact négligeable devrait être valide. Les caractéristiques électriques obtenues sont illustrées à travers la figure 3.19.

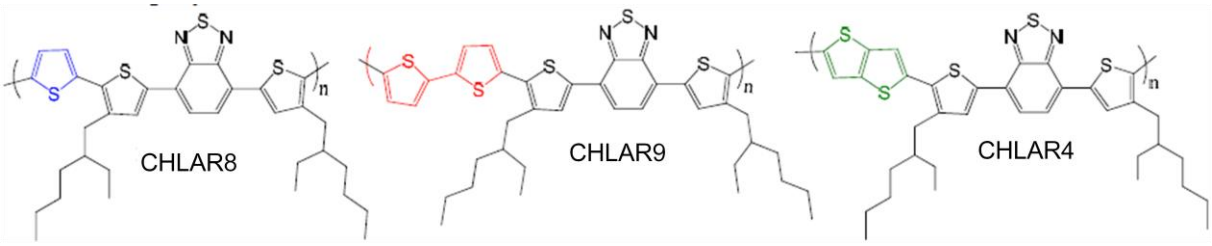


Figure 3.17 : Structures chimiques des polymères CHLAR4, CHLAR8 et CHLAR9

Matériaux	Solvant de fractionnalisation	Mn (g/mol)	Ip
CHLAR4	*o*-DCB	12 000	2,6
CHLAR8	$CHCl_3$	11 000	1,8
CHLAR9	*o*-DCB	40 500	2,5

Tableau 3.5 : paramètres moléculaires de CHLAR4, CHLAR8 et CHLAR9.

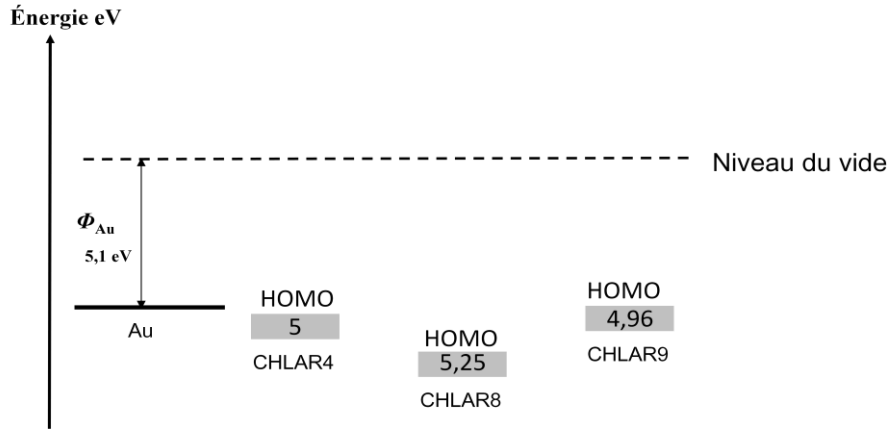


Figure 3.18 : Positionnement des niveaux HOMO des polymères par rapport au travail extraction de l'or.

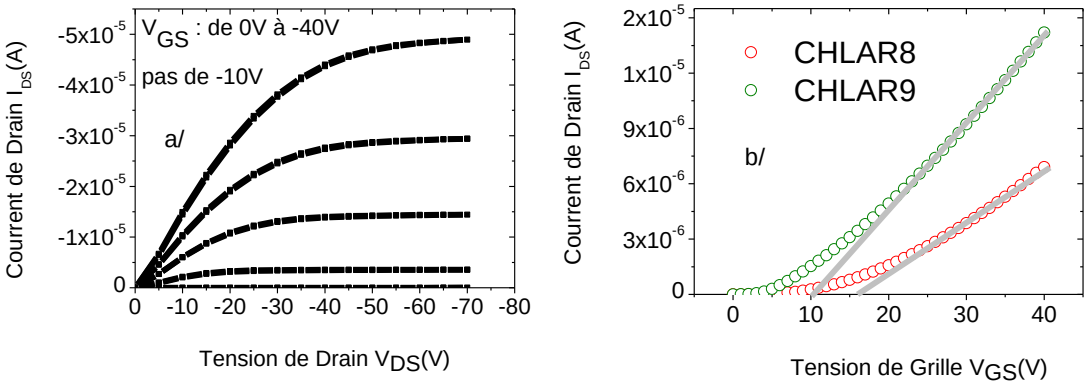


Figure 3.19 : a/ caréctéristiques de sortie d'un transistor à base de CHLAR9 ; b/ caractéristiques de transfert de transistors à base de CHLAR8 et CHLAR9.

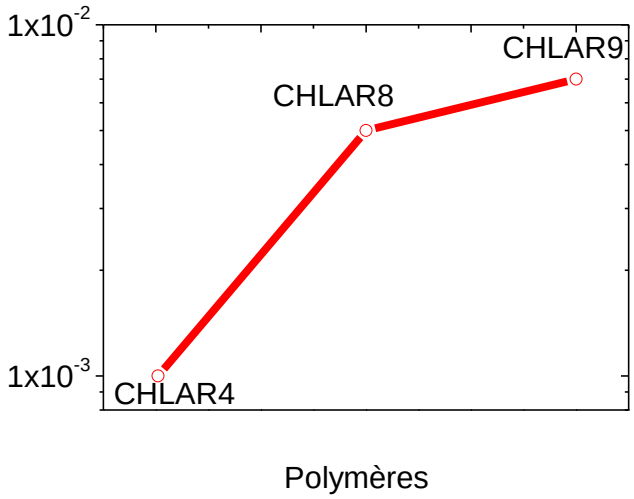


Figure 3.20 : Effet des motifs thiophène, thieno-thiophène et bithiophène sur la mobilité des trous extraites par OFET.

Les valeurs de mobilités extraites en régime linéaire sont illustrées sur la figure 3.20. On voit clairement que la mobilité du CHLAR8 est cinq fois supérieure à celle du CHLAR4. Aussi, celle du CHLAR9 est sept fois supérieure à la mobilité du CHLAR4. Ainsi, les polymères ne possédant pas d'unité thiéno-thiophène semblent donner de meilleures mobilités. Ce résultat semble aller à l'encontre de nos attentes et montrer que l'unité thieno-thiophène affaiblit les interactions intermoléculaires dans le cas de nos copolymères. Néanmoins, dans le cas du CHLAR9, il ne faut pas sous-estimer l'effet de la masse moléculaire très supérieure aux autres copolymères.

3.2.4. Planarisation par l'introduction d'un motif échelle (« ladder »)

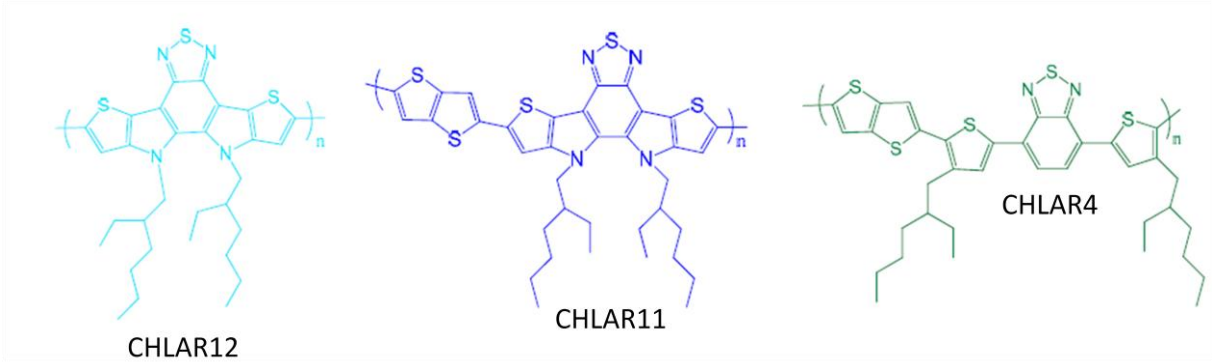


Figure 3.21 : Structures moléculaires des polymères CHLAR4, CHLAR11 et CHLAR12.

Dans ce paragraphe, nous allons évaluer l'effet de l'introduction d'un motif totalement plan. Nous disposons du CHLAR11, comparable au CHLAR4, ainsi que de l'homopolymère du motif échelle, le CHLAR12. Les structures chimiques sont présentées à la figure 3.21. Ces copolymères possèdent cependant de plus faibles masses moléculaires. Ainsi, dans cette étude nous avons pris la fraction chloroforme du CHLAR4 qui a une masse moléculaire similaire à celles des CHLAR11 et 12.(voir tableau 3.6).

Matériaux	Solvant de fractionnalisation	Mn (g/mol)	Ip
CHLAR4	$CHCl_3$	3 000	1,3
CHLAR11	*o*-DCB	800-4000	3,3
CHLAR12	cyclohexane	5800	3

Tableau 3.6 : paramètres moléculaires des polymères CHLAR4, CHLAR11 et CHLAR12.

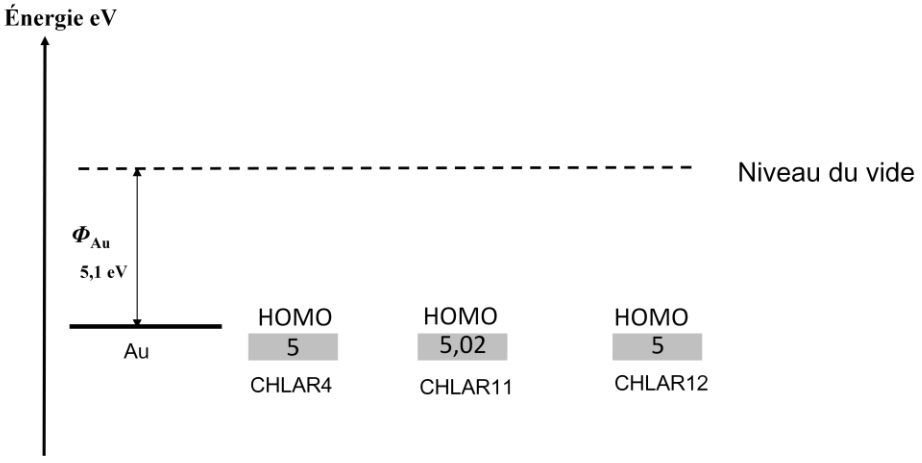


Figure 3.22: Diagramme énergétique des matériaux à base du motif échelle comparé au CHLAR4.

L'étude de l'impact de la structure moléculaire sur le transport de charge s'est effectuée à travers la réalisation et la caractérisation de transistors organiques. Les caractéristiques électriques obtenues sont montrées sur la figure 3.23. L'extraction de la valeur de la mobilité des trous est effectuée à partir des courbes de transfert mesurées en régime linéaire. On suppose que la mobilité est constante et indépendante de la tension de grille et que la résistance de contact est négligeable.

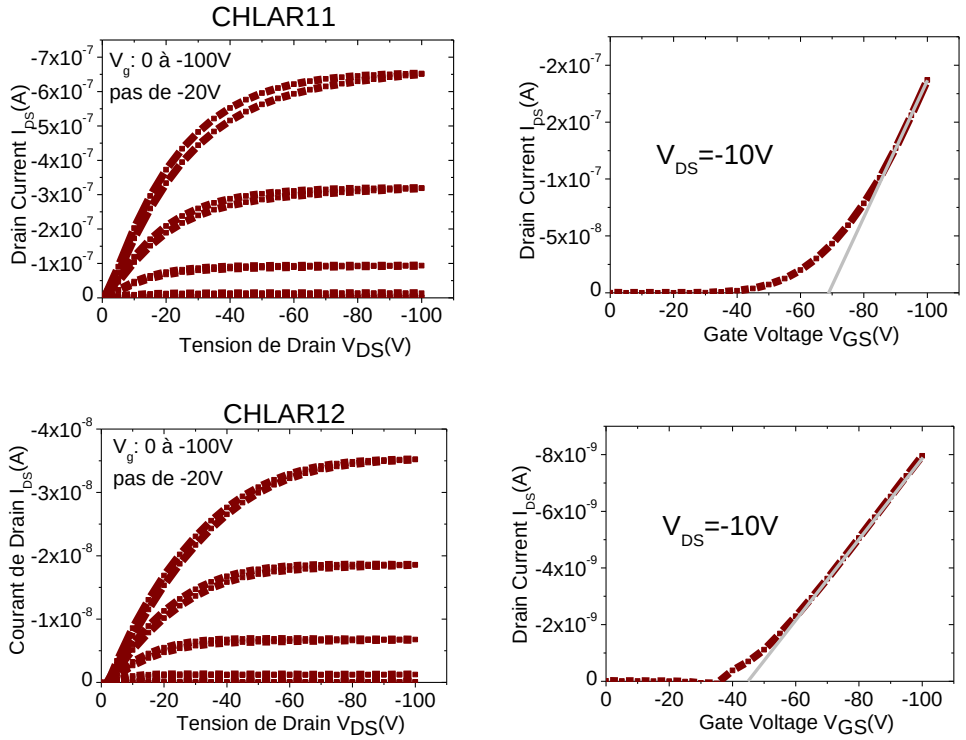


Figure 3.23 : caractéristiques de sorties et courbes de transfert des transistors à base des polymères CHLAR11 et CHLAR12 de dimensions W/L=10000/20 µm.

Les valeurs de mobilités obtenues sont représentées à la figure 3.24. L'homopolymère du motif échelle, le CHLAR12 possède une mobilité très faible (10^{-6} $cm^2/V.s$). L'introduction du motif thiéno-thiophène semble donc jouer un rôle favorable sur le transport dans ce cas particulier. Les mobilités des matériaux à base du motif échelle restent inférieures à celles de leur homologue, le CHLAR4.

Aussi, on peut remarquer sur les caractéristiques de transfert la haute tension de seuil pour ces polymères. Ce paramètre est donné par l'intersection de la pente et de l'abscisse. Elle est de -45 V pour le CHLAR12, -70V pour le CHLAR11 et de -25V pour le CHLAR4. La tension de

seuil est par définition la tension de grille au delà de laquelle des charges induites mobiles apparaissent dans le canal. Elle peut être affectée par la présence de pièges à l'interface semiconducteur/isolant ou par le positionnement des niveaux énergétiques par rapport au travail d'extraction de l'électrode utilisée. Ces polymères possédant le même niveau HOMO, ce dernier aspect peut être écarté (figure 3.22). Les faibles valeurs de mobilité de CHLAR 11 et 12 indiquent que ces polymères sont dans un état fortement désordonné. Comme raisons possibles on peut évoquer un angle de torsion élevé entre motifs échelles rompant ainsi la planarisation escomptée.

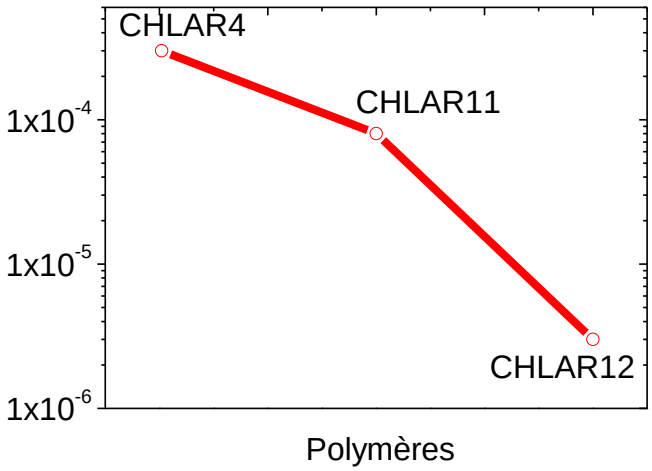


Figure 3.24 : Impact de la planarisation sur la mobilité des trous extraite par OFET.

3.3. Estimation du désordre énergétique et de l'anisotropie

La mobilité dans les polymères semi-conducteurs désordonnés peut être intérprétée dans le cadre du modèle de sauts à longueur variable, proposé par Vissenberg et Matters [16]. En utilisant la théorie de la percolation et le concept de saut dans une densité exponentielle d'états localisés, Vissenberg et al. ont montré que la mobilité à effet de champ dans un semi-conducteur organique amorphe pouvait s'exprimer de la façon suivante :

$$\mu_{FE} = C(T, T_0, B_c, \alpha, \sigma_0) \times [V_{GS}]^{2(\frac{T_0}{T}-1)} \quad (3.2)$$

où T est la température, T_0 est la largeur de la densité exponentielle d'états localisés, α^{-1} le paramètre de recouvrement des orbitales, σ_0 est un facteur de la conductivité, B_c le nombre critique de percolation et V_{GS} la tension appliquée sur la grille.

Cette expression révèle la relation qui relie la mobilité à effet de champ à la tension appliquée sur la grille. Cette dernière module la densité de charges présentes dans le canal et induit ainsi une augmentation la mobilité. En étudiant l'évolution de la mobilité en fonction de la température et de la tension de grille, on peut accéder aux paramètres T_0, α^{-1}et σ_0 du modèle.

3.3.1. Estimation du désordre énergétique

Le degré du désordre énergétique au sein du matériau organique est quantifié par le paramètre T_0, qui décrit la distribution énergétique (supposée exponentielle) des états électroniques (pour une description du transport de trous, il s'agit des états frontières de la bande HOMO). Plus la valeur de T_0 est élevée, plus les niveaux énergétiques sont distribués profondément dans la bande interdite.

Nous pouvons représenter l'équation de la mobilité d'une manière simplifiée par :

$$\boldsymbol{\mu_{FE} = a.(V_{GS})^{b}} \qquad (3.3)$$

où $a = C(T, T_0, B_c, \alpha, \sigma_0)$ et $b = 2(\frac{T_0}{T} - 1)$

Pour que le modèle de Vissenberg puisse être appliqué, les mesures doivent avoir été effectuées en régime linéaire (tension de grille très élevée devant la tension drain), où la densité de charge de charges dans le canal est bien définie et uniforme. En outre, les résistances de contact doivent être négligeables.

L'évolution de la mobilité en fonction de la tension de grille a été étudiée pour les différents copolymères en respectant, dans la mesure du possible, ces deux contraintes. Les courbes brutes obtenues pour des tensions de drain V_{DS}=-10V sont représentées aux figures 3.25, 3.26 et 3.27.

On peut noter certaines irrégularités :

- la mobilité de CHLAR1 et CHLAR12 semble saturer pour les fortes tensions de grilles. Ceci peut être du à la présence d'une résistance de contact non négligeable.
- pour les matériaux CHLAR3, CHLAR5 et CHLAR9, la mobilité dévie de la loi linéaire aux faibles tensions de grille. Cela peut venir du fait que la densité de

charge n'est plus uniforme (V_G du même ordre de grandeur que V_D) et que celle-ci influence notablement la mobilité (désordre énergétique élevé). Pour y remédier, on ne considère que les valeurs de courant obtenues pour les fortes tensions de grille (V_G > 30V).

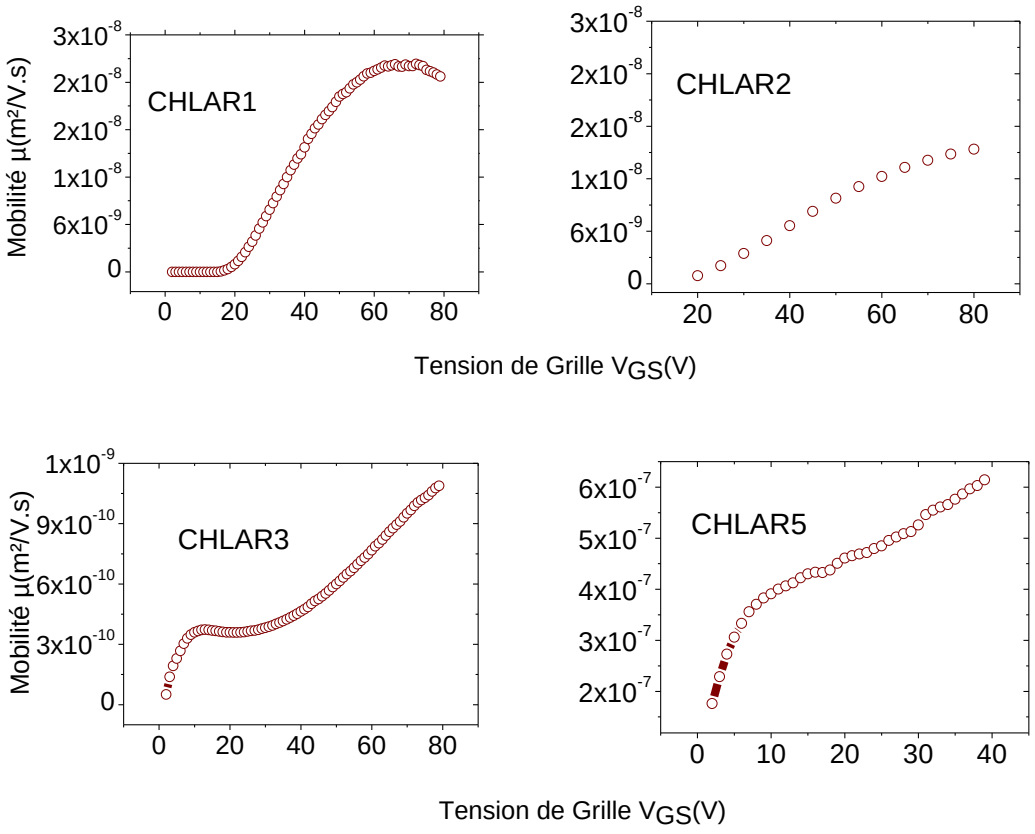


Figure 3.25 : Evolution de la mobilité en fonction de la tension de grille pour les polymères dont les chaînes sont linéaires.

En se plaçant dans une gamme de tension grille remplissant l'approximation du canal graduel, on obtient les courbes représentées sur la figure 3.28. En exploitant l'équation (3.2), on peut extraire la valeur de T_0. Ce paramètre traduit le degré du désordre énergétique présent dans le film et est déterminant pour le transport des porteurs des charges. En effet, il détermine l'énergie nécessaire pour un saut élémentaire de la charge. Ainsi, un faible désordre conduit à une valeur de T_0 faible et à une mobilité relativement élevée. Sa valeur est donc liée à l'organisation des molécules au sein du film, laquelle est directement influencée par l'architecture moléculaire employée. La figure 3.29 résume l'ensemble des valeurs de T_0 obtenues sur les différents polymères.

Les copolymères dont l'extraction du paramètre a été impossible ne sont pas représentés. On peut remarquer qu'il existe une anticorrélation entre la valeur de T_0 et la mobilité : une faible valeur de T_0 correspond à une mobilité élevée. Seule la valeur de CHLAR4 ne semble pas suivre cette tendance. Ce résultat est d'autant plus frappant que le CHLAR3 dont la mobilité est de 2 ordres de grandeur plus faible, possède un T_0 inférieur à celui du CHLAR4 de seulement 24K. Tout ceci implique que la relation entre µ et T_0 n'est pas forcement triviale. Pour confirmer la validité du modèle de Vissenberg, il faudrait réaliser une étude en fonction de la température permettant l'extraction des autres paramètres de l'équation (3.2). Cet aspect est en cours de réalisation. Néanmoins, un début d'explication sur la différence observée entre le CHLAR4 et le CHLAR7 peut découler de la solubilité des matériaux. Possédant plus de chaînes latérales, naturellement le CHLAR7 est beaucoup plus soluble que le CHLAR4. Il peut donner lieu ainsi à une meilleure morphologie et à un désordre moindre.

Finalement, on peut remarquer une influence notable de la densité des chaînes latérales sur les propriétés de transport (comparaison entre le CHLAR3 et le CHLAR5), qui se traduit par une différence en T_0 de 124K. Cet effet peut provenir de la différence en masse molaire qui est pratiquement 3 fois plus grande pour le CHLAR5.

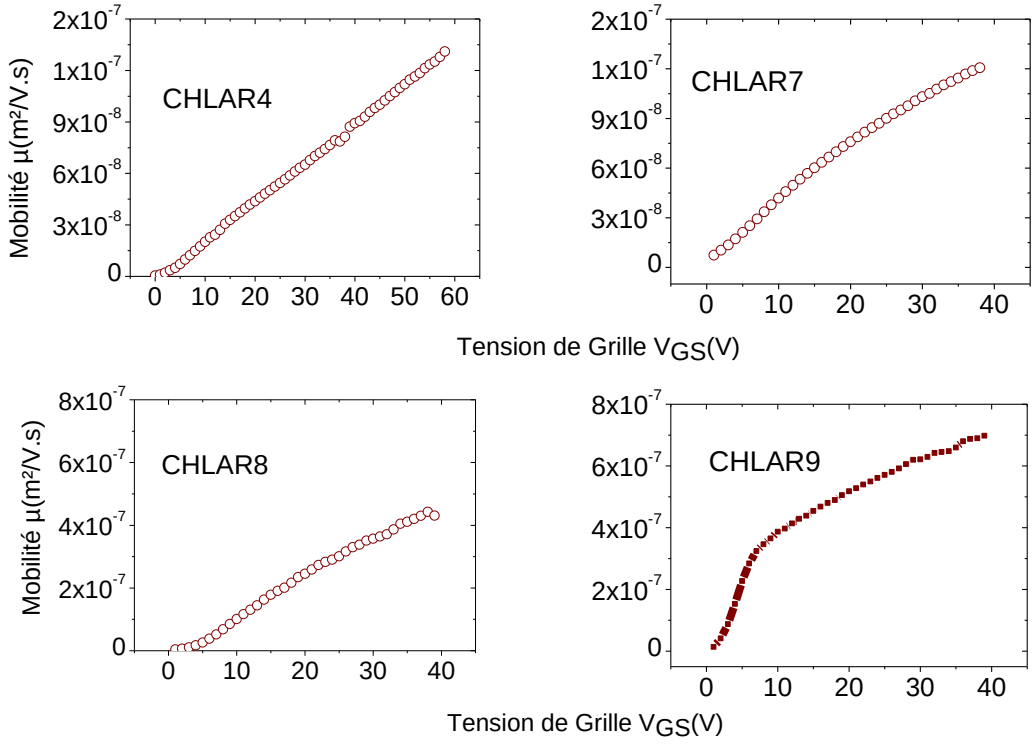


Figure 3.26 : Evolution de la mobilité en fonction de la tension de grille pour les polymères dont les chaînes sont ramifiées.

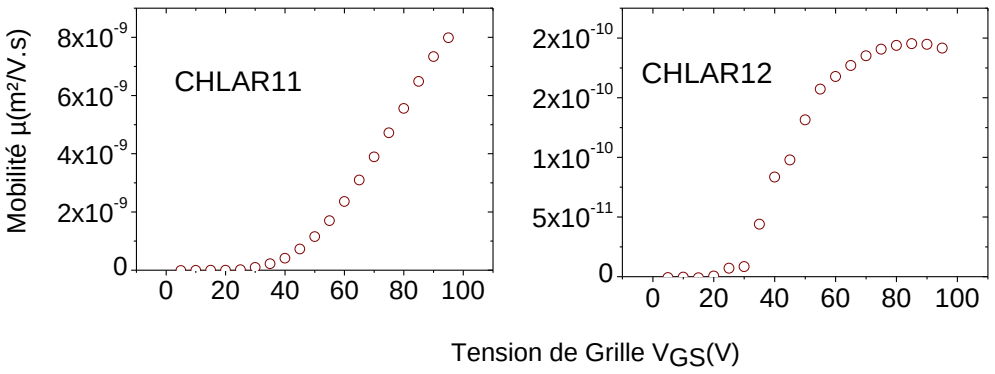


Figure 3.27 : Evolution de la mobilité en fonction de la tension de grille pour les polymères comportant des motifs échelles.

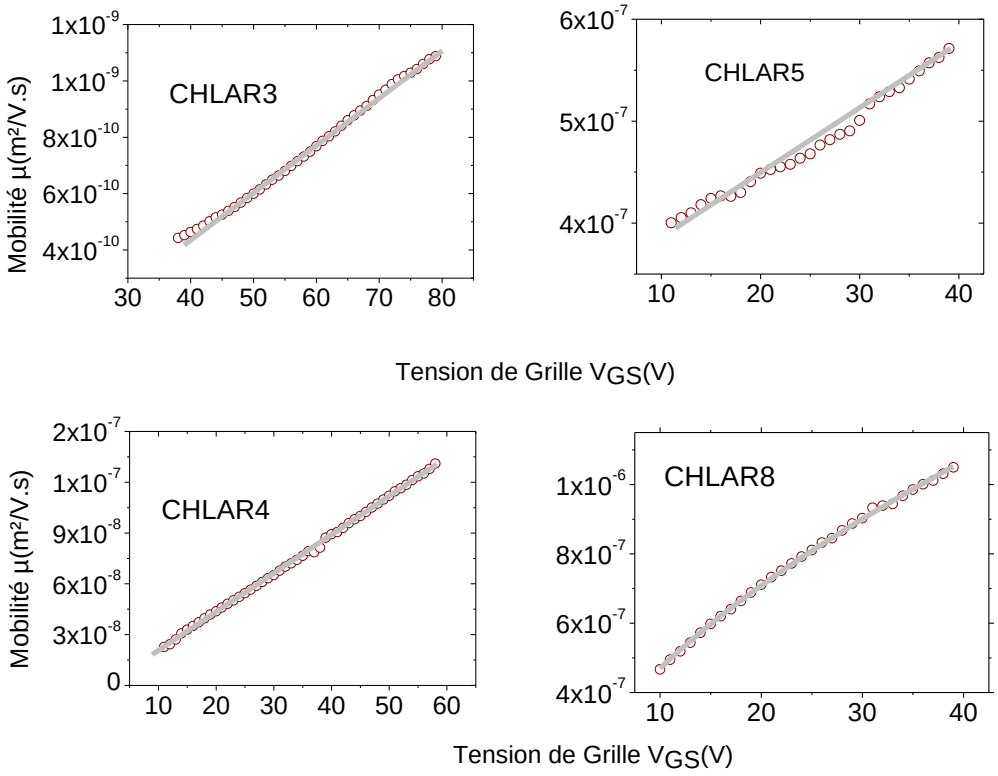


Figure 3.28 : Evolution de la mobilité en fonction de la tension de grille pour les polymères montrant la reproduction de la mobilité à effet de champ par l'équation à partir de laquelle on extrait T_0.

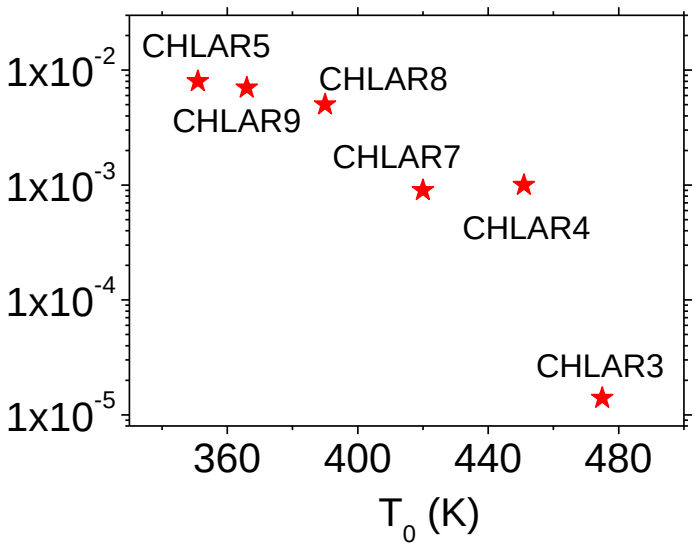


Figure 3.29 : Mobilité à effet de champ en fonction de la largeur de la densité exponentielle d'états localisés T_0.

3.3.2. Estimation de l'anisotropie

Cette estimation peut s'effectuer par l'étude de la mobilité en fonction de la densité de charge et par la comparaison entre les mobilités SCLC et OFET. Chacun de ces dispositifs fonctionne dans une gamme de densité de charge spécifique : les OFETs aux fortes densités de charges et les dispositifs SCLC aux faibles densités de charge. Une forte dépendance de la mobilité à la densité de charge (T_0 élevée) entraine, en général, un écart significatif entre les deux mobilités, avec des valeurs plus élevées pour les OFETs [15]. Blom et al. ont montré en effet sur les dérivés de PPV et le P3HT, qu'une différence de plusieurs ordres de grandeurs entre μ_{SCLC} et μ_{OFET} peut être attribuée à la forte dépendance de la mobilité à la densité de charge [15]. En prenant en compte cette dépendance, on peut représenter la mobilité de la façon suivante:

$$\mu(\boldsymbol{p}) = \mu_{\boldsymbol{SCLC}}(\boldsymbol{p}) + \boldsymbol{\mu_{FE}}(\boldsymbol{p}) \qquad (3.4)$$

où $\mu_{SCLC}(p)$ est la mobilité des trous obtenues par SCLC, $\mu_{FE}(p)$ est estimée en fonction de la tension de grille suivant l'expression $p(V_{GS}) = \frac{C_{ox}V_{GS}}{et}$ avec C_{ox}, la constante diélectrique de l'oxyde de grille, e la charge élémentaire et t l'épaisseur du canal.

L'équation (3.4) nous permet de reconsidérer la mobilité extraite des mesures SCLC en termes du modèle de Vissenberg. Cette mobilité dépend souvent de la plage de tension appliquée. En effet, Blom et al a montré qu'aux tensions élevées, l'augmentation de la mobilité observée est liée à deux contributions : celle du champ électrique (effet Poole-Frenkel) et celle de la densité de charge. Ainsi, une exploitation stricte des courbes SCLC devrait prendre en compte ces deux contributions.

Dans la suite, les valeurs de mobilité SCLC rapportées sont extraites aux faibles tensions, plage dans laquelle la mobilité est constante et indépendante du champ électrique et de la densité de charge.

La mobilité à effet de champ quant à elle est obtenue à partir de l'équation 1.17. La méthodologie est simple :

- mesurer $\mu=f(V_{GS})$ en effectuant des dérivées élémentaires autour de V_{GS}
- calculer $p=f(V_{GS})$
- extraire la série de données $\mu=f(p)$ correspondante

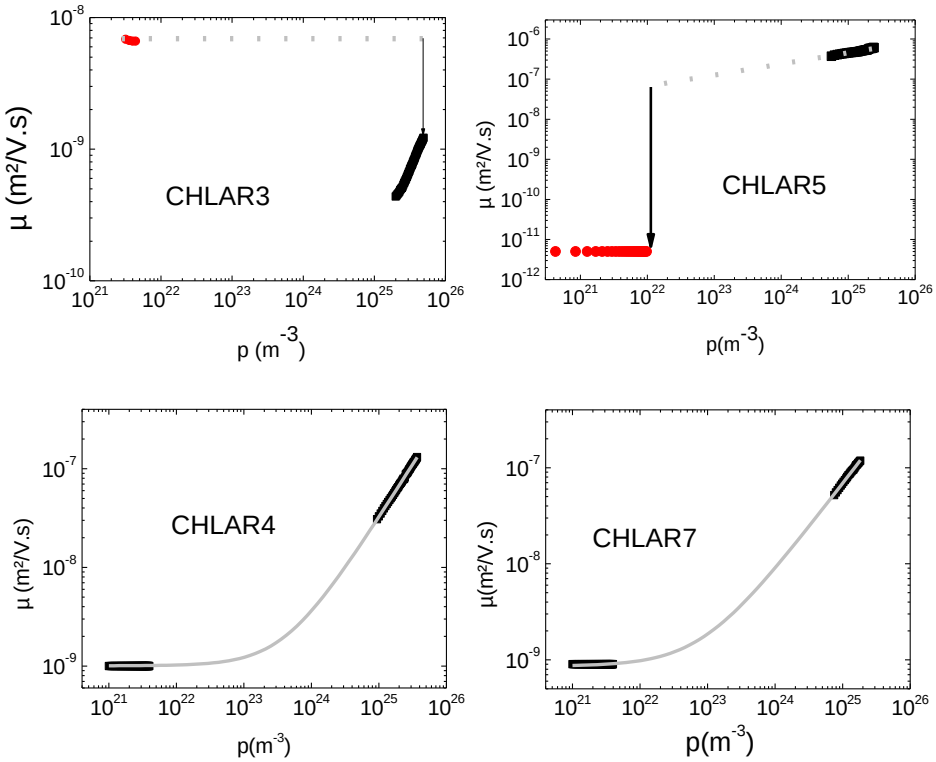


Figure 3.30 : Unification de la mobilité des trous dans les dispositifs OFET et SCLC (les pointillés pour CHLAR3 et CHLAR5 sont des extrapolations et les traits pleins gris pour CHLAR4 et CLAR7 sont issus des calculs à partir de l'équation (3.4)).

La figure 3.30 montre l'évolution de la mobilité des trous en fonction de la densité de charge pour certains polymères (CHLAR3, CHLAR4, CHLAR5 et CHLAR7). On observe que pour le CHLAR4 et le CHLAR7, l'unification est possible tandis que pour le CHLAR3 et le CHLAR5, celle-ci n'est pas possible. Conformément aux travaux de Blom et al, cela indique que le CHLAR4 et le CHLAR7 ont une morphologie fortement désordonnée et isotrope sur l'échelle de longueur considérée (taille du canal du transistor) tandis que le CHLAR3 et le CHLAR5 montrent une certaine anisotropie dans l'organisation des molécules [18].

Ainsi, ces résultats révèlent que le CHLAR3 est organisé d'une manière favorable à un transport perpendiculairement au substrat tandis que c'est le contraire pour le CHLAR5. Ceci confirme les hypothèses déjà évoquées à partir de l'analyse de μ_{OFET} et μ_{SCLC} de ces matériaux (paragraphe 3.2.2.).

3.4. Analyses structurales par diffraction des rayons X

Les analyses structurales par rayons X ont été réalisées sur certains des copolymères par l'équipe de D. Ivanov, avec l'objectif de mieux comprendre les relations entre la morphologie et le transport. Les motifs GIXD (grazing incidence X-ray diffraction) des échantillons étudiés sont représentés à la figure 3.31. L'étude du CHLAR7 n'a pas pu être faite à temps à cause d'un manque de matériau. Tous les polymères, présentent des pics de diffraction bien définis, signature de la nature semi-cristalline des matériaux. La figure 3.32 représente les modèles de structure montrant l'arrangement des chaînes à partir des données de GIWAX.

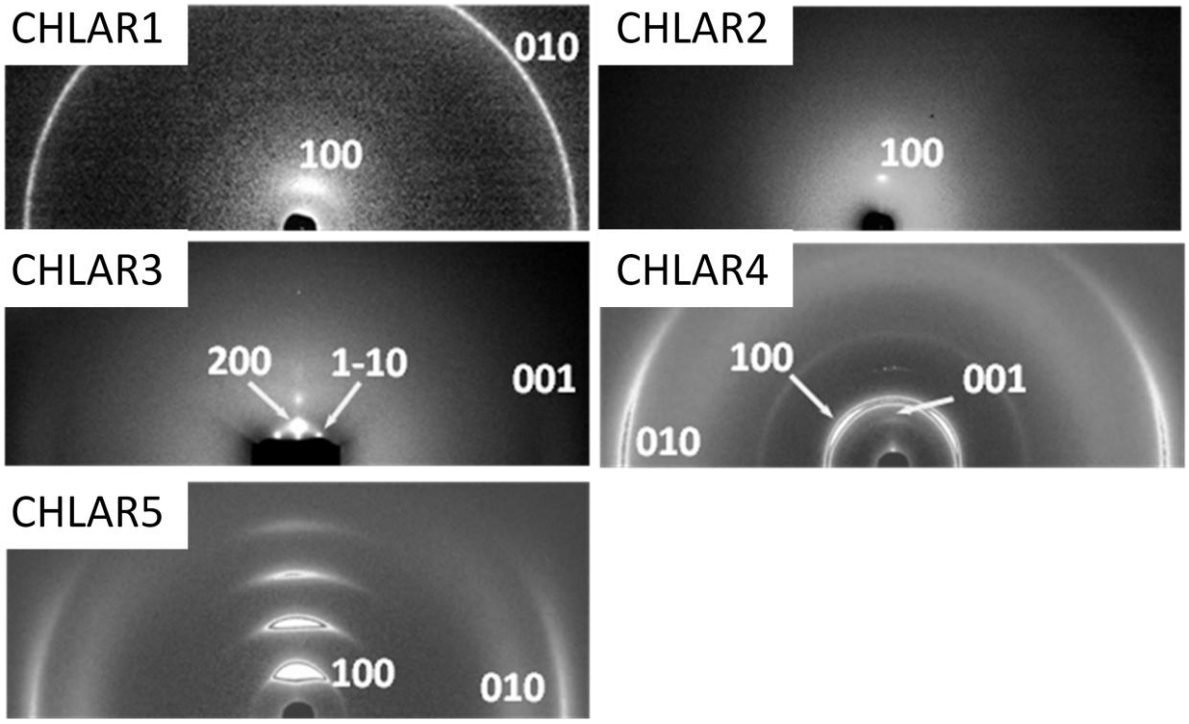


Figure 3.31 : Motifs GIXD des échantillons étudiés (l'échantillon sous la forme d'un film est horizontal).

Sur le motif de diffraction du CHLAR1 seuls deux pics sont visibles. La réflexion aux petits angles est indexée au pic 100. Il montre une orientation dans la direction méridionale qui indique que les chaînes du polymère sont orientées parallèlement à la surface. Le motif montre aussi un pic non orienté à 4,06Å. Il n'a pas été trouvé de pic caractéristique de la distance du π-π stacking (~3,5Å). Cela suppose que l'unité de la cellule est centrée dans le plan ab (figure 30).

Pour le CHLAR2, les mesures GIWAX indiquent que le pic 100 est parfaitement orienté dans la direction verticale. Par contre, les pics aux larges angles ne sont pas visibles. Il est supposé qu'avec la grande masse moléculaire de ce copolymère, les macromolécules n'arrivent pas à former une très bonne structure cristalline.

Le film mince à base de CHLAR3 montre un motif GIWAX bien orienté très différent de ceux discutés plus haut. L'analyse de la position des pics permettent d'identifier une symétrie pseudo-hexagonale de la cellule unité. En plus, un faible pic du π-π stacking (3,51Å) est visible dans l'équateur (pas montré ici). Le film de CHLAR3 serait probablement formé de structures colonnaires.

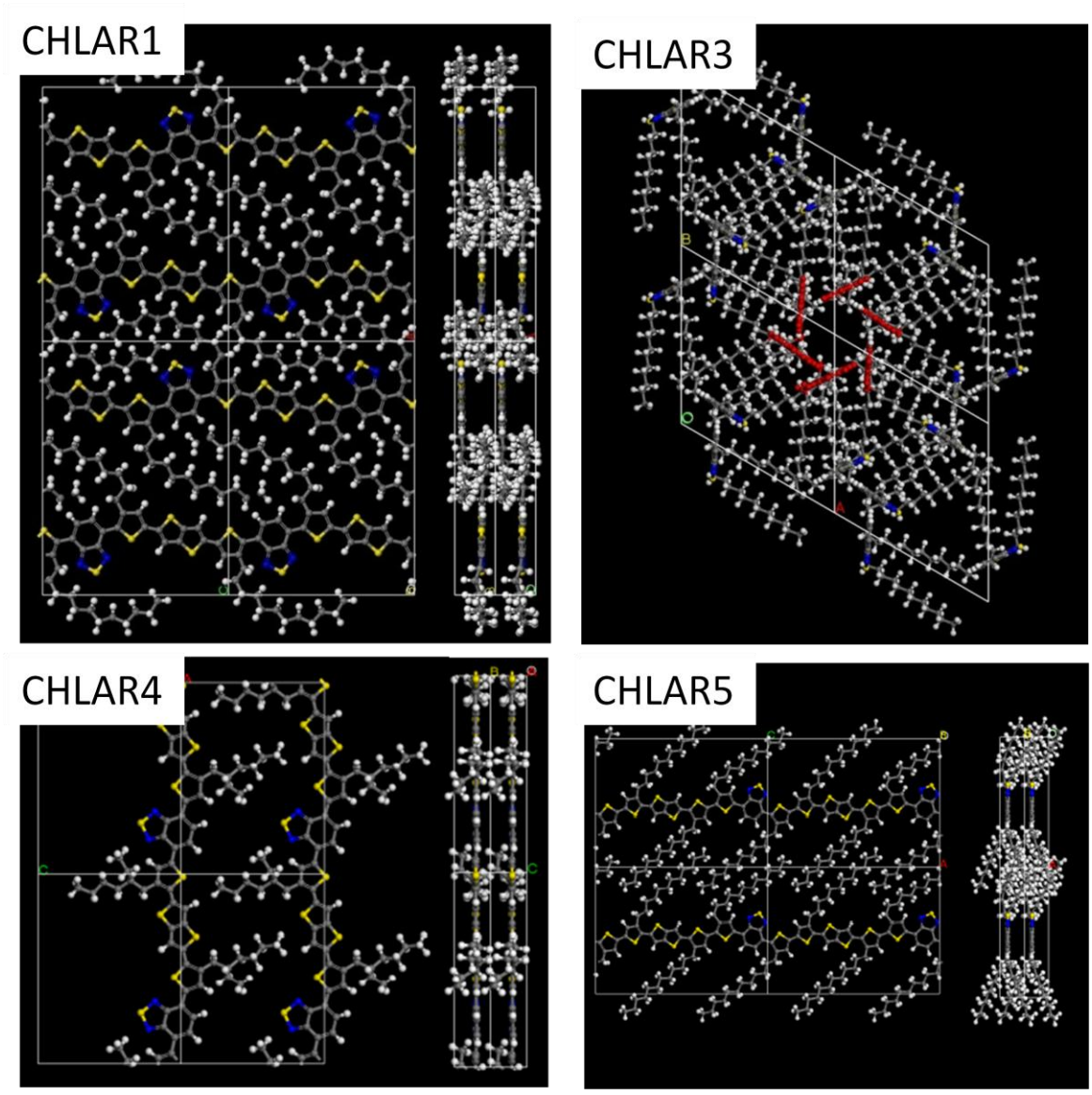


Figure 3.32 : Modèles de structure montrant l'arrangement des chaînes à partir des données GIWAX des films étudiés.

Les expériences GIWAX réalisées sur les films de CHLAR4 révèlent une très bonne orientation du vecteur c dans la direction normale du plan du film tandis que les vecteur a et b sont parallèles à la surface du film. Donc, contrairement aux autres polymères étudiés, les chaînes du CHLAR4 sont orientées perpendiculairement au plan du film. La large réflexion à 4,57Å correspond au packing des chaînes alkyls. La position angulaire du pic indique que les chaînes alkyls sont inclinées de 45° par rapport au cœur conjugué. L'intense pic équatorial 010 à 3,51Å prouve la formation d'un régulier π-π stacking entre les chaînes du polymère dans la direction parallèle au film.

Le motif des rayons X du film de CHLAR5 montre un set de pic méridionaux 100 indiquant une parfaite organisation des chaînes dans le plan. En plus, dans l'équateur, la réflexion à

3.65Å (π-π stacking) et le pic caractéristique du packing des chaînes alkyls sont clairement visibles. La présence de ces deux pics justifie le bon packing du cœur conjugué et des groupes latéraux. En conséquence, les chaînes sont parallèles à la surface avec un π-π stacking dans le plan du film.

Ces résultats structuraux sont en concordance avec les études de transport menées dans le sens parallèle (OFET) et perpendiculaire au substrat (SCLC). En effet, la conformation colonnaire du CHLAR3 atteste son anisotropie et permet un meilleur transport des trous dans les dispositifs SCLC. On remarque aussi la très bonne organisation du CHLAR5 avec un π-π stacking dans le plan du film lui conférant une meilleure mobilité à effet de champ. Pour confirmer tout cela, des études in situ sont en train d'être effectuées.

CONCLUSION

Dans ce chapitre nous avons étudiés le transport de charge dans une nouvelle famille de polymères à faible bande interdite. Ces copolymères se différencient par leurs motifs π-conjugués ainsi que par la nature, la position ou la densité de leurs chaînes latérales indispensables à leur mise en œuvre. L'objectif premier a été d'identifier les corrélations entre transport de charge, structure moléculaire, morphologie des films minces.

Nous avons mené l'étude du transport des porteurs de charge en élaborant des dispositifs électroniques élémentaires et en mesurant leurs propriétés électriques. Nous avons utilisés deux composants différents et complémentaires, à savoir :

- les transistors organiques à effet de champ (OFET pour Organic Field-Effect Transistor)

- les dispositifs dont le courant est limité par la charge d'espace (SCLC pour Space Charge Limited Current)

Les résultats montrent clairement l'impact considérable de la structure moléculaire sur le transport des porteurs de charges. En recourant au modèle de Vissenberg, qui lie la dépendance de la mobilité à la densité de charge, nous avons pu estimer le degré de désordre dans le film organique et corréler le transport de charge avec le degré d'ordre structural mesuré par diffraction des Rayons-X.

Ces polymères ont été conçus pour être utilisés dans la couche active des cellules solaires organiques. Celles-ci sont, en général, constituées d'une hétérojonction en volume

(mélange) de polymères semi-conducteurs de type donneur d'électrons et de dérivés solubles de fullerène de type accepteur d'électrons (en général le PCBM_C60). Afin de mettre en évidence l'influence de la structure moléculaire sur le transport des porteurs de charge au sein de cellules photovoltaïques, il est nécessaire d'étudier la mobilité des trous et des électrons dans les mélanges polymère:fullerène.

Références

[1] M. Scharber, D. Mülhlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A. Heeger et C. Brabec, *Adv. Mater.,* vol. 18, p. 789, 2006.

[2] G. Li, V. Shrotriya, J. Huang, Y. Yao, T. Moriarty, K. Emery et Y. Yang, *Nat. Mater.,* vol. 4, p. 864, 2005.

[3] J. D. Kotlarski, D. J. D. Moet et P. W. M. Blom, *JOURNAL OF POLYMER SCIENCE PART B: POLYMER PHYSICS,* vol. 49, p. 708, 2011.

[4] A. M. Goodman et A. Rose, *J. Appl. Phys.,* vol. 42, p. 2823, 1971.

[5] H. van Mullekom, J. Vekemans, E. Havinga et E. Meijer, *Materials Science and Engineering,* vol. 32, p. 1, 2001.

[6] G. Brocks et A. Tol, *Synthetic Metals,* vol. 76, p. 213, 1996.

[7] L. Biniek, C. Chochos, N. Leclerc, G. Hadziiannou, J. Kalitsis, R. Bechara, P. Lévêque et T. Heiser, *J. Mater. Chem,* vol. 19, p. 4946, 2009.

[8] L. Biniek, C. Chochos, G. Hadziiannou, N. Leclerc, P. Lévêque et T. Heiser, *Macromol. Rapid Commun,* vol. 31, p. 651, 2010.

[9] L. Biniek, S. Fall, C. Chochos, D. Anokhin, D. Ivanov, N. Leclerc, P. Lévêque et T. Heiser, *Macromol.,* vol. 43, p. 9779, 2010.

[10] M. Mas-Torrent, P. Hadley, S. T. Bromley, X. Ribas, J. Tarres, M. Mas, E. Molins, J. Veciana et C. Rovira, *J. Am. Chem. Soc.,* vol. 126, p. 8546, 2004.

[11] A. Gavezzotti, *Acc. Chem. Res.,* vol. 27, p. 309, 1994.

[12] I. McCulloch, M. Heeney, C. Bailey, K. Genevicius, I. MacDonald, M. Shkunov, D. Sparrowe, S. Tierney, R. Wagner, W. Zhang, M. L. Chabinyc, R. J. Kline, M. D. McGehee et M. F. Toney, *Nat. Mater.,* vol. 5, p. 328, 2006.

[13] H. T. N. Sirringhaus et R. H. Friend, *Science 280,* vol. 280, p. 1741, 1998.

[14] U. Scherf, *J. Mater. Chem.,* vol. 9, p. 1853, 1999.

[15] Z. D. A. Bao et A. J. Lovinger, *Appl. Phys. Lett.,* vol. 69, p. 4108, 1996.

[16] L. H. Nguyen, S. Gunes, H. Neugebauer, N. S. Sariciftci, K. Colladet, S. Fourier, T. J. Cleij, L. Lutsen, J. Gelan et D. E. P. Vanderzande, *J. Appl. Phys.,* vol. 36, p. 219, 2006

[17] Z. B. Wang, M. G. Helander, M. T. Greiner, J. Qiu et Z. H. Lu, *J. Appl. Phys.,* vol. 107, p. 034506, 2010.

[18] C. Tanase, P. W. M. Blom, D. M. de Leeuw et E. J. Meijer, *phys. stat. sol. (a),* vol. 201, 2004.

[19] J. R. Kline, M. D. McGehee, E. N. Kadnikova, J. Liu et J. M. J. Frechet, *Adv. Mater.,* vol. 15, p. 1519, 2003.

[20] R. J. Kline, M. D. McGehee, E. N. Kadnikova, J. Liu, J. M. J. Fréchet et M. F. Toney, *Macromolecules,* vol. 38, p. 3312, 2005.

[21] M. C. J. M. Vissenberg et M. Matters, *Phys. Rev. B,* vol. 57, p. 12 964, 1998.

CHAPITRE 4

Chapitre 4 : Structures moléculaires, rendements photovoltaïques et transport de charge.

Sommaire

INTRODUCTION 125

4.1. Rendements photovoltaïques 126

4.1. 1. Élaboration des dispositifs photovoltaïques 126

4.1.2. Rendements photovoltaïques en fonction du ratio massique polymère:PCBM_C60 128

4.1.2.1. Impact de la nature des chaînes latérales 128

4.1.2.2. Impact de la densité des chaînes latérales 129

4.1.2.3. Cas du CHLAR8 et CHLAR9 131

4.1.2.4. Conclusions sur l'impact de la nature et de la position des chaînes latérales sur le ratio optimal 132

4.2. Etude du transport de charge dans les mélanges polymère:PCBM : mieux comprendre l'origine du ratio optimal polymère:PCBM 132

4.2.1. Etat de l'art sur le ratio optimal 132

4.2.2. Etude du transport de charge 133

4.2.2.1. Transistors ambipolaires à effet de champ 133

4.2.2.2. Impact sur les rendements photovoltaïques 137

4.2.3. Mobilités extraites par SCLC 140

4.2.3.1. Mobilité des électrons et des trous en fonction du ratio polymère:PCBM 140

4.2.3.2. Impact sur les rendements photovoltaïques 142

CONCLUSION 143

Références 143

INTRODUCTION

La couche active des cellules photovoltaïques organiques développés dans notre laboratoire est composée d'une hétérojonction en volume de polymères semi-conducteurs de type donneur d'électrons et de dérivés solubles de fullerène de type accepteur d'électrons. Le rendement de conversion dépendant, entre autres, fortement de l'efficacité d'extraction des charges photogénérées, il est nécessaire d'étudier le mécanisme de transport des charges dans les mélanges nouveaux polymères:PCBM.

Dans ce chapitre nous allons chercher à mettre en évidence des corrélations entre le transport de charge et les performances photovoltaïques des différents polymères étudiés. Nous présenterons tout d'abord, d'une manière succincte, la procédure d'élaboration et de caractérisation des cellules solaires adoptée dans notre groupe. Nous discuterons ensuite de la mobilité des trous et des électrons dans différents ratios massiques polymères:fullerène. Nous analyserons enfin l'impact de la structure moléculaire sur les performances des cellules photovoltaïques au regard des propriétés de transport de charge.

4.1. Rendements photovoltaïques

4.1. 1. Élaboration des dispositifs photovoltaïques

La fabrication et la caractérisation de cellules solaires ont été principalement effectuées dans le cadre de la thèse de Dr. Laure Biniek. La plupart des membres du groupe ont largement contribué à l'obtention des résultats photovoltaïques : Rony Bechara (dans le cadre de son doctorat), Nicolas Zimmerman (technicien à ICUBE), Caroline Eckert (ingénieur de recherche à ICUBE), Nicolas Leclerc (chargé de recherche à ICPEES) et Patrick Lévêque (maître de conférences à ICUBE). J'ai moi-même pris en charge les mesures de transport dans les mélanges polymères : PCBM.

Pour mieux comparer les résultats obtenus sur différents polymères, une procédure standard d'élaboration et de caractérisation des cellules photovoltaïques a été établie. La structure adoptée est la suivante : Substrat de verre / ITO / PEDOT:PSS / Couche active / Aluminium (figure 4.1).

L'ITO (oxyde d'étain et d'indium) est utilisé comme anode. Le PEDOT:PSS (poly(3,4-éthylène-dioxy-2,4-thiophène:poly(styrène sulfonate)) est une couche tampon permettant d'augmenter le travail d'extraction et de diminuer la rugosité de l'ITO. La couche active est obtenue par un dépôt à la tournette sur le PEDOT:PSS. Enfin, l'aluminium est déposé par évaporation sous vide et jouera le rôle de cathode.

L'élaboration des cellules est réalisée en quatre étapes (figure 4.1) :

- la préparation des substrats.
- le dépôt du PEDOT:PSS.
- le dépôt de la couche active.
- le dépôt de la cathode.

Chaque étape est fondamentale et doit être respectée scrupuleusement afin de ne pas nuire au bon fonctionnement de la cellule. Il est à noter qu'une partie de l'élaboration des dispositifs ainsi que leur caractérisation électrique sont réalisées en boîtes à gants dans lesquelles l'atmosphère est contrôlée (concentration en vapeur d'eau et d'oxygène très réduite). La photo des structures telles que obtenues au laboratoire est représentée sur la figure 4.2.

Les caractéristiques courant-tension ont été mesurées à l'aide d'un analyseur de composants électroniques sous obscurité et sous illumination poly-chromatique (simulateur solaire AM1.5, 100 mW/cm^2) en boîtes à gants.

Les premières caractérisations électriques sont réalisées avant recuit. Des traitements thermiques à différentes températures ont ensuite été effectués systématiquement, afin de modifier la morphologie de la couche active. Cette étape a été motivée par le comportement connu du système P3HT:PCBM. Pour ce mélange un recuit post-dépôt améliore la cristallinité du polymère, amplifie la séparation de phase entre polymère et fullerène, et conduit généralement à une augmentation du rendement. Néanmoins, l'effet du recuit sur les caractéristiques photovoltaïques dépend fortement de la nature du polymère. Les performances photovoltaïques s'améliorent dans certains cas après recuit thermique et d'autres se dégradent. Notre approche empirique, ne nous a pas permis pour l'instant de rationaliser ce comportement. Nous ne discuterons donc délibérément pas de l'effet du recuit thermique sur la morphologie, mais présenterons uniquement les caractéristiques électriques observées après le recuit « optimal » (pour lequel le rendement de conversion est maximal).
Les valeurs présentées dans la suite de ce chapitre ont été obtenues dans ces conditions.
Les paramètres de réalisations des cellules solaires (dépôt, épaisseur de la couche active, température de recuit) sont rapportés en annexe.

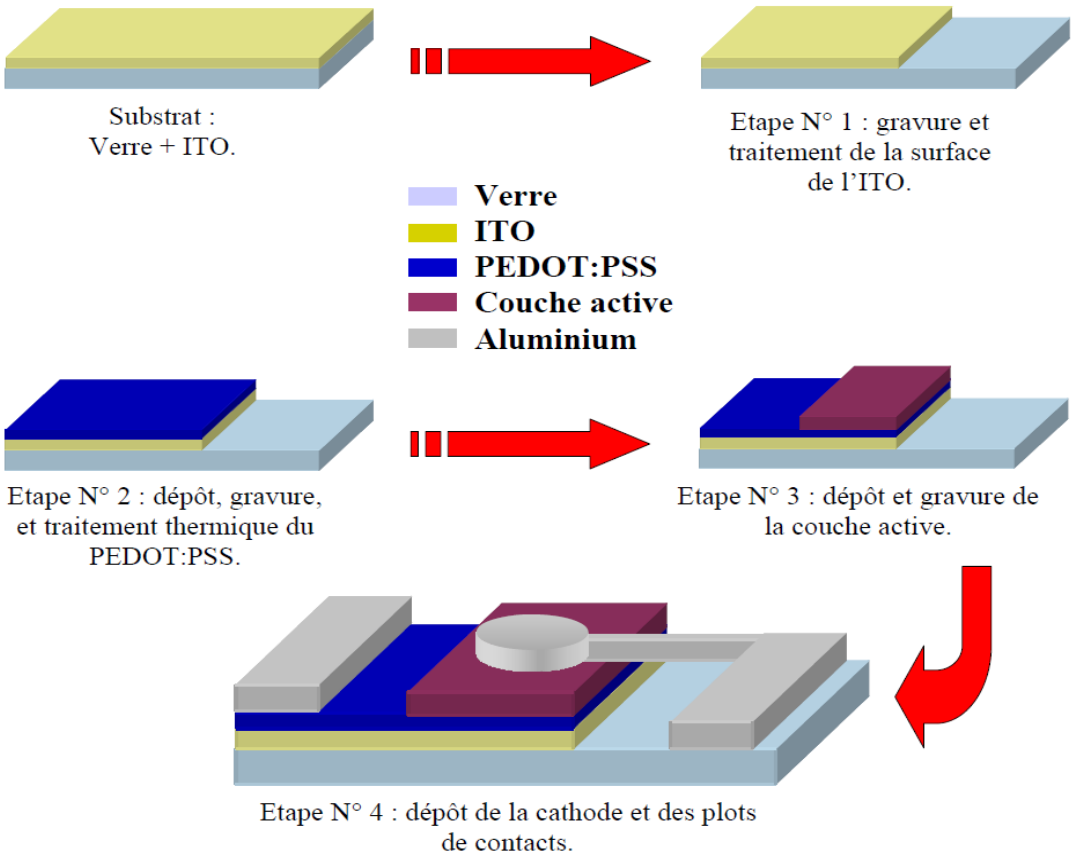


Figure 4.1 : Les étapes d'élaboration des dispositifs photovoltaïques.

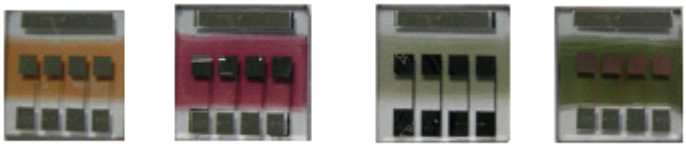


Figure 4.2 : Structure des cellules photovoltaïques préparées au laboratoire.

4.1.2. Rendements photovoltaïques en fonction du ratio massique polymère:PCBM_C60

4.1.2.1. Impact de la nature des chaînes latérales

Pour ce faire, portons notre attention sur les polymères suivants : CHLAR1, CHLAR3 et CHLAR4. La structure moléculaire de ces trois copolymères est rappelée à la figure 4.3. Ces polymères sont exactement différenciés par la position (CHLAR1 et CHLAR3) et par la nature (CHLAR3 et CHLAR4) de leurs chaînes latérales. CHLAR1 et CHLAR3 possèdent des chaînes linéaires tandis que CHLAR4 a des chaînes ramifiées. On distingue la structure α et la structure β.

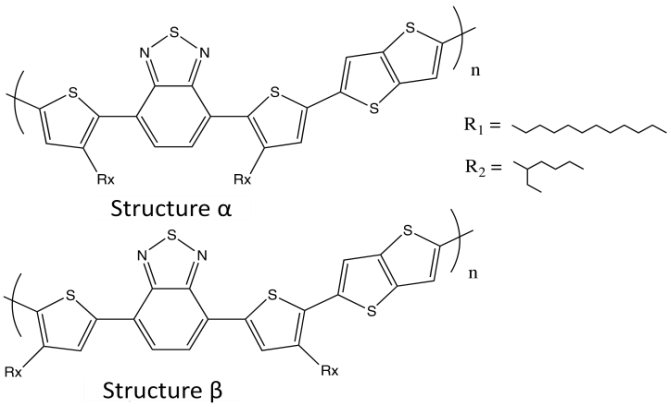


Figure 4.3 : Structure des polymères étudiés : CHLAR1 (R_1, structure α), CHLAR3 (R_1, structure β) et CHLAR4 (R_2, structure β).

Des dispositifs photovoltaïques à base de ces polymères mélangés avec du PCBM_C60 ont été élaborés et caractérisés. L'évolution du rendement de conversion photovoltaïque obtenu en fonction de la teneur de PCBM_C60 est rapportée à la figure 4.4.

On remarque que le rendement de conversion varie de plus d'un facteur deux lorsque le ratio passe de 1:1 à 1:4. Il est intéressant de noter aussi que le PCE augmente avec le taux de fullerène dans le cas du CHLAR1 et du CHLAR3, alors que le comportement inverse est observé dans le cas du polymère portant des chaînes ramifiées (CHLAR4).

Ainsi, la comparaison de ces trois polymères révèle que la nature des chaînes latérales (linéaire ou ramifiée) a plus d'impact sur le ratio massique optimal polymère:PCBM_C60 que leur position (α ou β).

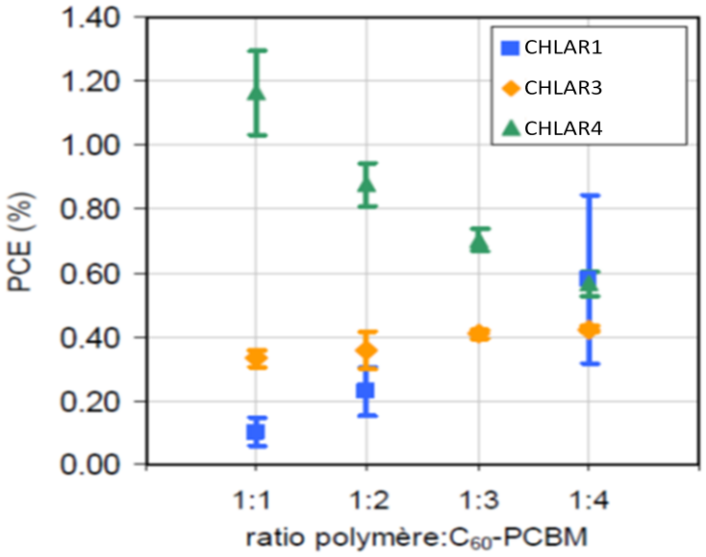


Figure 4.4 :Evolution du rendement de conversion moyen en fonction du ratio massique polymère:PCBM_C60 pour chacun des polymères CHLAR1, CHLAR3 et CHLAR4.

4.1.2.2. Impact de la densité des chaînes latérales

Observons maintenant un autre lot de trois matériaux : CHLAR2, CHLAR5 et CHLAR7 dérivés de CHLAR1, CHLAR3 et CHLAR4 respectivement. Ils possèdent une densité de chaînes latérales plus élevée et ont une taille du bloc donneur plus grande (augmentation du nombre de motifs thiophène). Les structures chimiques de ces polymères sont rappelées à la figure 4.5.

Des cellules photovoltaïques à base de ces copolymères ont été réalisées et caractérisées. L'évolution des rendements de conversion photovoltaïques est représentée à la figure 4.6. Par manque de matière, le CHLAR7 et le CHLAR5 n'ont été étudiés que sur une gamme de ratio limitée. Nous pouvons néanmoins observer une tendance dans l'évolution des valeurs de rendement en fonction de la quantité de PCBM_C60 dans le mélange. En effet, pour le mélange CHLAR7:PCBM_C60, le rendement passe de 2,1 à 1,3 % lorsque le ratio massique varie de 1:1 à 1:2. Pour le mélange CHLAR5:PCMC_60, le rendement passe de 0,9 à 0,6 %, du ratio 1:3 au ratio 1:4. Si cette tendance est conservée, cela signifiera que le mélange optimal pour le CHLAR5:PCBM_C60 est vers les faibles ratios massiques. Par contre, nous remarquons que pour le CHLAR2, le rendement augmente avec la quantité de PCBM_C60.

Ces résultats semblent confirmer que, pour ce groupe de polymère, la position des chaînes a plus d'influence que leur nature sur le ratio optimal.

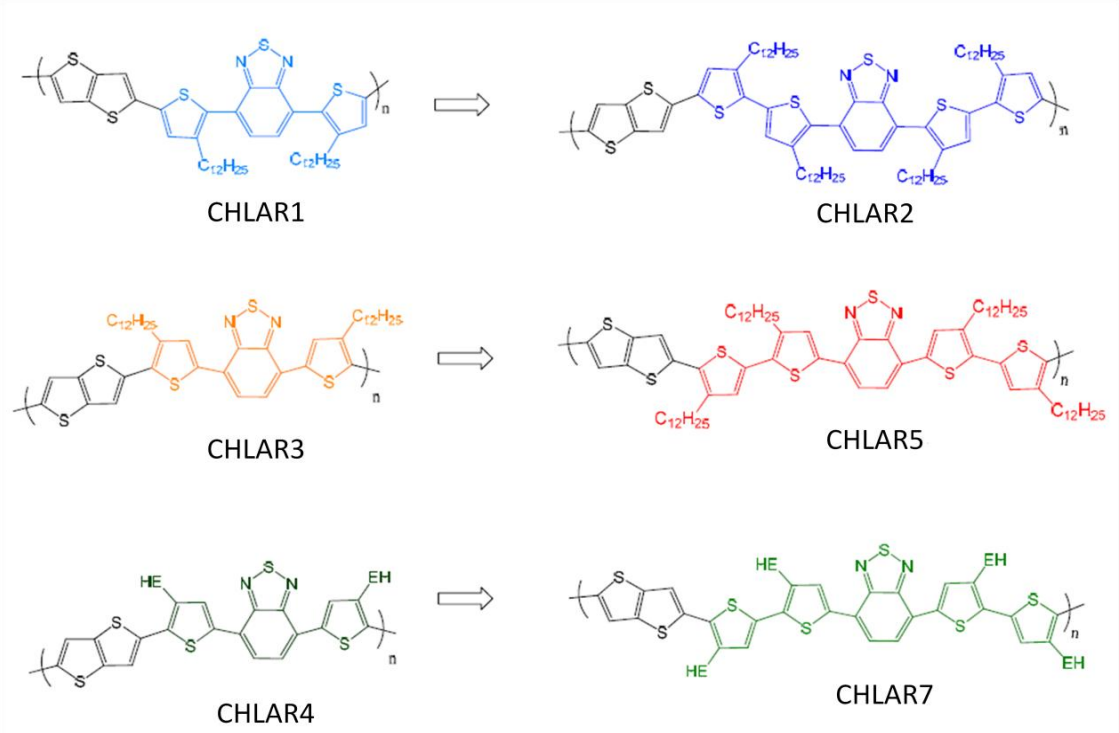


Figure 4.5 : Structures chimique des polymères CHLAR2, CHLAR5 et CHLAR7 dérivés respectivement de CHLAR1, CHLAR3 et CHLAR4.

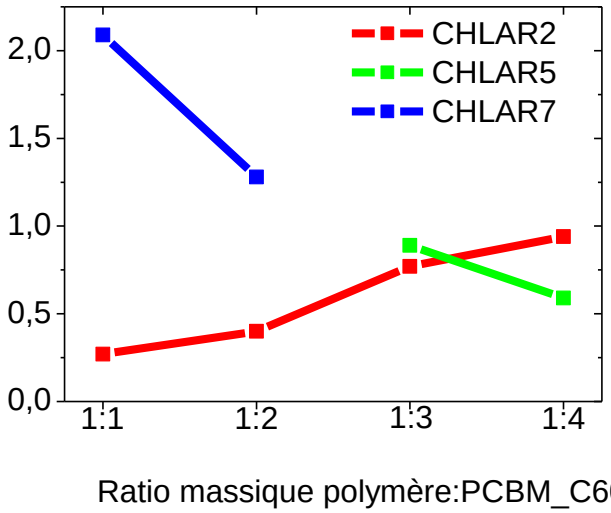


Figure 4.6 : Evolution du rendement de conversion de la meilleure cellule en fonction du ratio massique polymère:PCBM_C60 pour les CHLAR2, CHLAR5 et CHLAR7.

4.1.2.3. Cas du CHLAR8 et CHLAR9

Le CHLAR8 et le CHLAR9 sont des dérivés du CHLAR4 (voir figure 4.7). L'objectif initial pour le CHLAR4 a été de rendre le polymère plus plan en utilisant le thiéno-thiophène. Cela devrait permettre d'obtenir un meilleur transport des porteurs de charge et une meilleure extraction des charges au sein des cellules solaires. Pour estimer cela nous avons comparé le motif fusionné à un simple motif thiophène (CHLAR8) ou à un bi-thiophène (CHLAR9). Ces matériaux ont été conçus et synthétisés de façon à ce qu'aucun autre paramètre structural n'influence les propriétés. Les études de transport dans ces matériaux purs ont déjà été effectuées (paragraphe 3.2.3.) et ont montré clairement que la mobilité est améliorée en introduisant l'unité thiophène ou bi-thiophène.

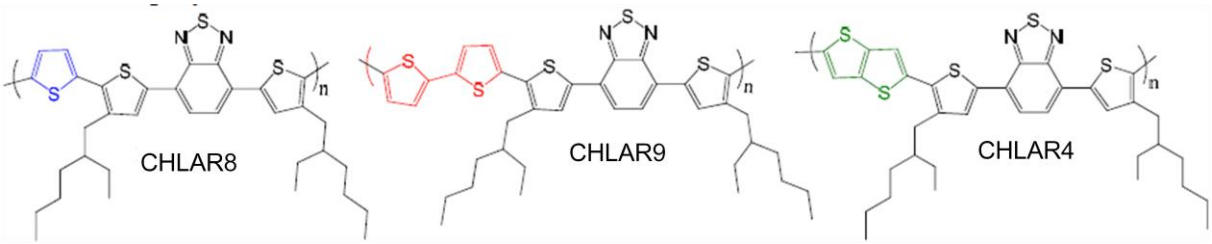


Figure 4.7 : Structures chimiques des polymères CHLAR4, CHLAR8 et CHLAR9.

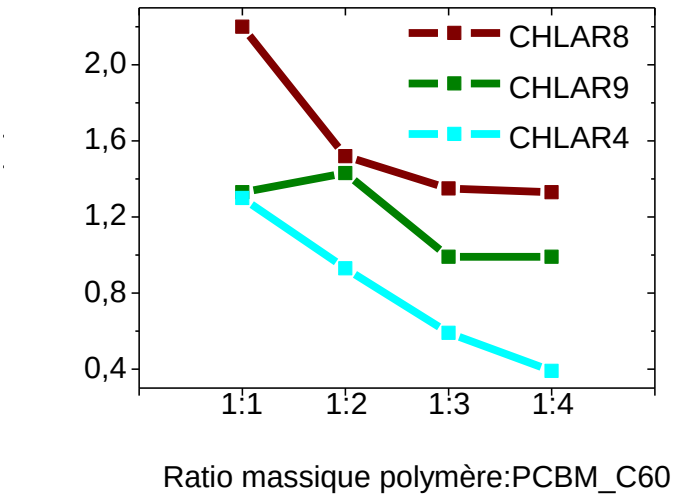


Figure 4.8 : Evolution du rendement de conversion de la meilleure cellule en fonction du ratio massique polymère:PCBM_C60 pour CHLAR8, le CHLAR9 et le CHLAR4.

Ces copolymères ont été utilisés comme donneurs d'électrons dans la couche active des cellules solaires. L'évolution du rendement en fonction du ratio massique est représentée à la figure 4.8. On note clairement que pour tous les polymères (dont les chaînes sont ramifiées),

le rendement de conversion chute lorsque la quantité de PCBM dans le mélange augmente. On remarque aussi, que l'effet escompté n'est pas réalisé. En effet, le rendement est amélioré quand on passe du motif thiéno-thiophène au thiophène en passant le motif bi-thiophène.

4.1.2.4. Conclusions sur l'impact de la nature et de la position des chaînes latérales sur le ratio optimal

Les résultats des dispositifs photovoltaïques montrent que le ratio massique optimal polymère:fullerène est un facteur crucial qui peut affecter fortement les performances des dispositifs. En effet les rendements observés peuvent varier jusqu'à un facteur 4 du ratio 1:1 au ratio 1:4. On note clairement, que ces ratios optimaux dépendent fortement de la structure des matériaux utilisés et l'impact de la structure moléculaire sur le ratio optimal n'est pas facile à anticiper. En effet, en analysant les performances dans le CHLAR1, le CHLAR3 et le CHLAR4, on repère clairement un impact considérable du à la nature des chaînes latérales. Cependant, en passant aux copolymères CHLAR2, CHLAR5 et CHLAR7 « pentamères », on constate l'effet contraire (un impact plus considérable de la position des chaînes que de leur nature)

4.2. Etude du transport de charge dans les mélanges polymère:PCBM : mieux comprendre l'origine du ratio optimal polymère:PCBM

4.2.1. Etat de l'art sur le ratio optimal

Dans la littérature, les mélanges optimaux reportés varient de (1:0,8) (mélange pauvre en fullerène) [1] à celui de (1:5) (mélange riche en fullerène) [2]. Même si aujourd'hui, les étapes fondamentales, de l'absorption du photon à la collecte des charges, au sein de la cellule solaire organique sont bien établies, les mécanismes qui fixent le ratio optimal ne sont pas encore cernés. Clairement, la composition du mélange influence l'interface polymère-fullerène et ainsi l'efficacité de la dissociation des excitons et les performances des dispositifs. Cependant atteindre la morphologie optimale n'est pas chose aisée.

Muller et al. ont observé une forte corrélation entre les performances des dispositifs et la composition eutectique de différents mélanges attribuée à la taille des domaines accepteur et donneurs [3]. Par ailleurs, Veldman et al. donnent une interprétation complémentaire [3]. Ils

suggèrent que la forte permittivité des mélanges riches en fullerène contribuerait à stabiliser les états des charges séparés.

Le transport de charge est un autre facteur clé pour la performance des dispositifs et comme nous allons le constater, dépend fortement de la composition du mélange. Pour certains polymères, un transport des électrons efficace dans le mélange polymère:PCBM peut, en effet, ne pas être atteint que pour des concentrations élevées de fullerène. Par exemple, Cates et al. ont montré que pour le poly(2,5-bis(3-hexadecylthiophen-2-yl)thieno[3,2-b]thiophene, l'intercalation du PCBM_C70 entre les chaînes latérales de polymère tend à entraver la formation de domaines PCBM_C70 et réduit donc la mobilité des électrons. En conséquence, la plus haute efficacité de conversion est obtenue pour une quantité de PCBM_C70 relativement élevée (i.e. ratio massique 1:4) pour ce polymère [5]. Cependant, le lien entre la structure moléculaire du polymère, notamment la nature et la position de des chaînes latérales solubilisantes et le degré d'intercalation du fullerène n'est pas clairement établi.

Dans la suite de ce chapitre, nous allons tenter de répondre à ces questions en réalisant une étude systématique du transport dans les mélanges polymère:PCBM_C60 en fonction du ratio massique polymère:fullerène. Ces études seront effectuées par la réalisation et l'analyse de dispositifs OFETs et SCLC afin de sonder deux directions de transport complémentaires.

4.2.2. Etude du transport de charge

Les mélanges polymères:PCBM_C60 ont été utilisés comme couche active dans les OFETs et les dispositifs SCLC. Les mobilités des trous et des électrons sont extraites à partir des caractéristiques électriques respectives. Le ratio massique polymère:PCBM_C60 est varié de (1:1) à (1:4). Les couches de polymère pur (1:0) et de PCBM_C60 pur (0:1) ont été aussi étudiées et utilisées comme référence.

4.2.2.1. Transistors ambipolaires à effet de champ

L'étude du transport de charge dans les mélanges est effectuée par la réalisation et l'exploitation électrique de transistors ambipolaires. Le fonctionnement théorique de ces transistors particuliers a été rappelé dans le chapitre 1. Les procédures expérimentales, identiques à celles d'un transistor classique, sont celles indiquées dans le chapitre 2. On peut

avoir accès à la valeur de la mobilité des trous et des électrons simultanément. La figure 4.9 représente les caractéristiques typiques de sortie et de transfert d'un transistor ambipolaire à base de mélanges CHLAR4:PCBM au ratio massique 1:1.

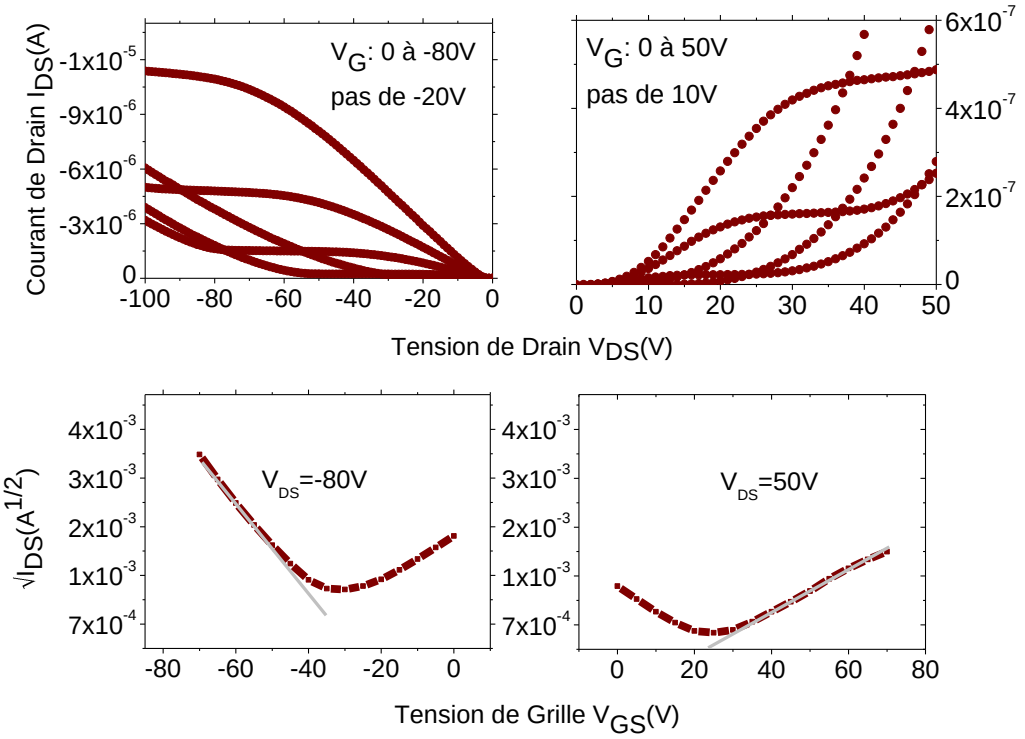


Figure 4.9 : Caractéristiques de sortie et de transfert typiques d'un transistor ambipolaire à base de mélange CHLAR4:PCBM au ratio massique 1:1.

La figure 4.9 représente les caractéristiques de sortie et de transfert typiques d'un transistor ambipolaire à base de mélange polymère:PCBM.

La mobilité des trous et des électrons sont extraites à partir des caractéristiques de transfert dans le régime de saturation en supposant une indépendance à la tension de grille et une faible résistance de contact R_c. L'indépendance à la tension de grille est validée par l'augmentation linéaire du courant de drain avec la tension de grille. Cependant, la forme des courbes I_{DS}-V_{DS} aux faibles tensions de drains révèle que l'hypothèse sur la résistance de contact n'est valable que pour le transport des trous. En effet, la courbure observée pour les faibles tensions positives de drain (transport des électrons) montre la présence d'une résistance de contact R_c non négligeable. Cela indique que la mobilité des électrons est sensiblement sous-estimée. Cependant, cette barrière énergétique provient principalement de la différence d'énergie entre le travail d'extraction de l'or et le niveau LUMO du PCBM_C60 (5,1 et 3,7 eV,

respectivement) [6]. Ainsi, la mobilité des électrons extraite devrait être indépendante du polymère. On peut alors utiliser une mobilité des électrons « effective » pour comparer le transport des électrons dans les domaines de PCBM_C60 pour différents mélanges. Cette mobilité « effective » des électrons est bien sûr sous-estimée mais étant donné que nous supposons que la résistance de contact est indépendante du mélange et du ratio considérés, la sous évaluation commise demeure la même pour tous les mélanges.

4.2.2.1.1. Influence des chaînes latérales linéaires

L'évolution de la mobilité des trous et des électrons en fonction du ratio massique pour les polymères dont les chaînes latérales sont linéaires est représentée à la figure 4.10. Il s'agit des « trimères » CHLAR1 et CHLAR3 et leurs homologues « pentamères » respectifs CHLAR2 et CHLAR5.

On remarque que pour les trimères CHLAR1 et CHLAR3, la mobilité des électrons est très faible au ratio 1:1. En effet, on obtient respectivement des valeurs de $1x10^{-6}$ et $1x10^{-8}$ $cm^2/V.s$. Pour les pentamères CHLAR2, CHLAR5 et CHLAR7, cependant, la mobilité des électrons pour les faibles ratios est supérieure à $1x10^{-4}$ $cm^2/V.s$. Puis, l'ajout de PCBM entraine une augmentation de la mobilité des électrons pour tous les polymères avec un effet négligeable sur la mobilité des trous. Au ratio 1:4, la mobilité des électrons est la même pour tous les polymères ($1x10^{-3}$ $cm²/V.s$). Cette tendance commune peut être utilisée pour valider l'hypothèse d'une même résistance de contact.

Aussi, le CHLAR5 a la particularité d'avoir une mobilité des trous toujours supérieure à celle des électrons quel que soit le ratio de PCBM.

Ainsi, on observe pour les polymères aux chaînes linéaires une faible influence du PCBM sur le transport des trous et une valeur de mobilité des électrons identique aux forts ratios massiques en PCBM. Augmenter la densité des chaînes a permis d'améliorer non seulement le transport des trous mais aussi celui des électrons aux faibles ratios de PCBM. La meilleure solubilité apportée par les chaînes latérales permet une mise en œuvre plus facile des pentamères. La morphologie qui en découle permet sans doute une meilleure organisation du PCBM au sein des mélanges aux faibles ratios. Il est plus facile de former un chemin de percolation pour les électrons avec les pentamères qu'avec les trimères. Cependant, la valeur identique de la mobilité des électrons obtenue au ratio 1:4 laisse penser que le chemin « optimal » est observé à ce ratio. Cela pourrait découler de la nature linéaire des chaînes latérales.

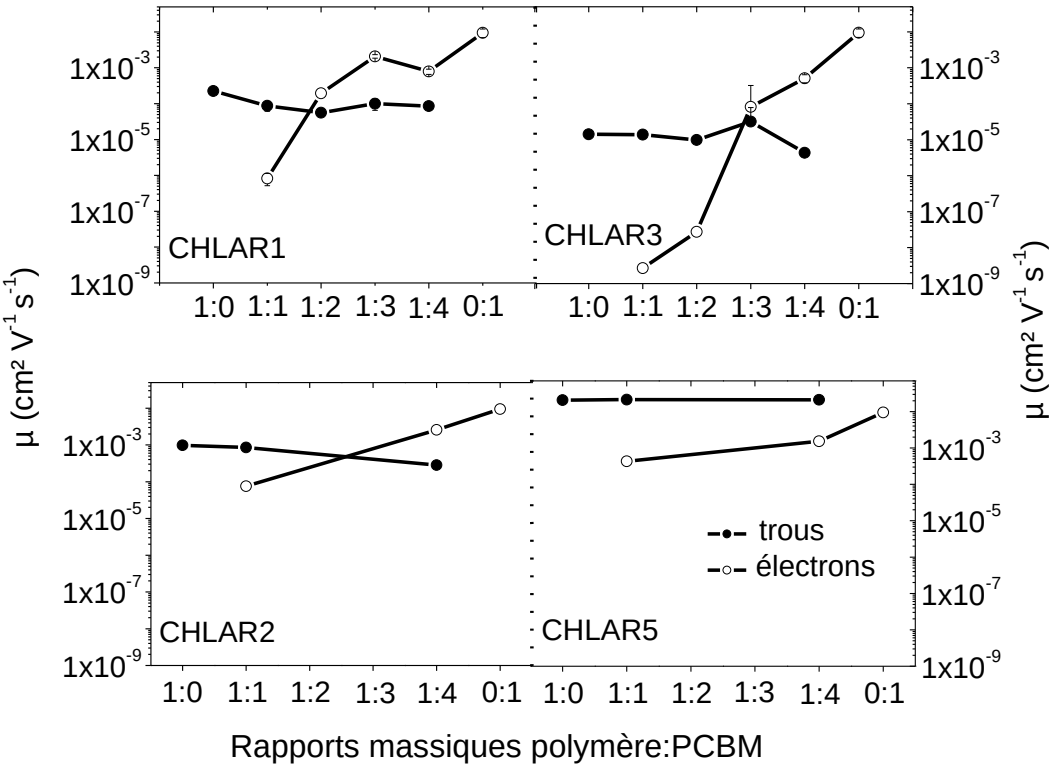


Figure 4.10 : Mobilité à effet de champ des électrons et des trous dans les mélanges polymères à chaînes linéaires:PCBM .

4.2.2.1.2. Influence des chaînes latérales ramifiées

Les évolutions de la mobilité des trous et des électrons en fonction du ratio massique polymère:PCBM du « trimère » CHLAR4, de son homologue « pentamère » CHLAR7, du CHLAR8 et du CHLAR9 sont représentées à la figure 4.11. Ces matériaux possèdent des chaînes ramifiées greffées à des positions identiques (en structure β (voir figure 4.7)).

Au ratio 1:1 les valeurs de mobilité des trous et des électrons sont identiques pour tous les polymères (environ $2x10^{-3}$ et $2x10^{-4}$ $cm^2/V.s$, respectivement). La mobilité des électrons augmente très rapidement avec la quantité de PCBM. Dans le cas du CHLAR4, elle atteint la valeur de la mobilité des électrons dans le PCBM pur ($1x10^{-2}$ $cm^2/V.s$) au ratio 1:4. A ce même ratio, elle est de $5x10^{-3}$ $cm^2/V.s$ pour les autres copolymères. D'un autre côté, on remarque que l'ajout de PCBM provoque une diminution de la mobilité des trous de, pratiquement, un ordre de grandeur.

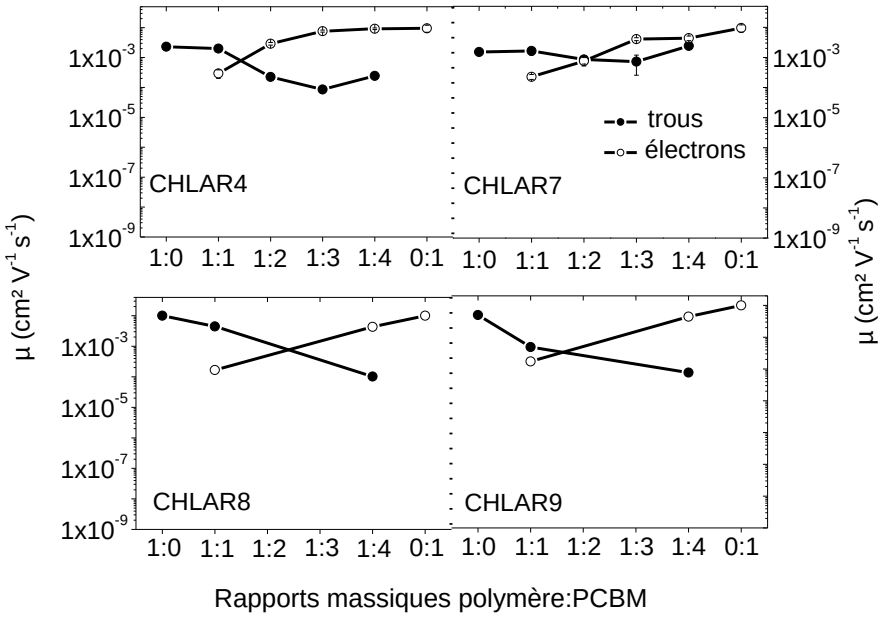


Figure 4.11 : Mobilité à effet de champ des électrons et des trous dans les mélanges polymères à chaînes ramifiées:PCBM .

On n'observe pas de différence significative de comportement de la mobilité des trous et des électrons entre les « trimères » CHLAR4, CHLAR8, CHLAR9 et le « pentamère » CHLAR7. Les chaînes ramifiées permettent certainement une formation de chemin de percolation pour les électrons dès les faibles ratios massiques. Ceci permet un transport équilibré des trous et des électrons. Cependant, l'ajout de PCBM entraine un déséquilibre des mobilités qui se différencient de pratiquement deux ordres de grandeur.

4.2.2.2. Impact sur les rendements photovoltaïques

Le transport des charges est un mécanisme important pour l'obtention de bonnes performances photovoltaïques. En effet, pour assurer la collecte des charges, il faut que la longueur de diffusion des électrons et des trous soit supérieure à l'épaisseur du film. Aussi, un transport déséquilibré entre les électrons et les trous entraine une accumulation du porteur le plus lent et provoque ainsi la présence d'un champ électrique non uniforme. Ces deux aspects du transport des charges vont entrainer une perte des porteurs par recombinaison. Aussi, la longueur de diffusion des porteurs est limitée par le chemin de percolation des trous et des électrons. Celui-ci est fortement influencé par la structure des matériaux employés.

Un autre facteur important est celui de l'absorption des photons par la couche active. Il est clairement connu que le PCBM_C60, en raison d'une transition interdite pour cause de symétrie de la molécule, ne participe pas à l'absorption des photons dans la gamme du spectre solaire. Néanmoins, son utilisation est nécessaire afin de permettre la dissociation de l'exciton. Un compromis entre d'une part une bonne absorption et d'autre part une bonne séparation et collecte des charges doit être trouvé.

4.2.2.2.1. Cas des trimères CHLAR1, CHLAR3 et CHLAR4

En analysant, l'évolution de la mobilité des porteurs de charges en fonction du ratio massique polymère:fulleréne, on remarque que pour :

- le CHLAR1 et le CHLAR3 (chaînes linéaires), on observe une amélioration du transport des porteurs avec l'augmentation de la quantité de PCBM_C60 (μ_e : 10^{-3} et μ_h : 10^{-5}-10^{-4} $cm^2/V.s$ au ratio 1:4),
- le CHLAR4 (chaînes ramifiées), on a déjà un bon transport au ratio 1:1 (μ_e : 10^{-4} et μ_h : 10^{-3} $cm^2/V.s$). L'augmentation de μ_e avec la quantité de fullerène entraine un déséquilibre sur le transport des trous et des électrons (μ_e : 10^{-2} et μ_h : 10^{-4} $cm^2/V.s$ au ratio 1:4)

Ainsi, l'augmentation de la mobilité des électrons pour le CHLAR1 et le CHLAR3 avec le PCBM_C60 provoque l'amélioration de la collecte charge. De fait, celle-ci prévaut sur la réduction de l'absorption de photons due à l'augmentation de la quantité de PCBM et conduit ainsi à de meilleurs rendements de conversion photovoltaïque.

Par contre, les bonnes valeurs de mobilité des trous et des électrons au ratio massique CHLAR4:PCBM 1:1 permet une bonne collecte des charges. En plus, augmenter la teneur en PCBM n'améliore pas la collecte des charges d'une manière significative (due aux mobilités de trous et d'électrons de plus en déséquilibrées) mais affaiblit plutôt l'absorption des photons.

D'après ces résultats de mobilités dans le cas des polymères aux chaînes linéaires, la teneur élevée en fullerène serait nécessaire pour assurer la percolation des domaines accepteur d'électrons et garantir ainsi un transport efficace des électrons tandis qu'une faible quantité de PCBM serait suffisante pour les polymères aux chaînes ramifiées. On propose comme interprétation de cette observation que les longues chaînes linéaires, en position α ou β, favoriseraient l'intercalation du fullerène, alors les chaînes ramifiées (et donc plus

encombrées) pourraient limiter l'intercalation du fullerène. Une simple représentation schématique à l'aide d'un logiciel de dessins en 3D (Figure 4.12) montre que l'approche du squelette polymère conjugué par une unité PCBM_ C_{60} (cas de l'intercalation discutée par Cates et al.) [5] est plus délicate dans le cas du polymère contenant les chaînes ramifiées que dans le cas du polymère contenant les chaînes linéaires. Cet effet serait à priori uniquement lié à l'encombrement stérique plus important dans le cas de la chaîne ramifiée.

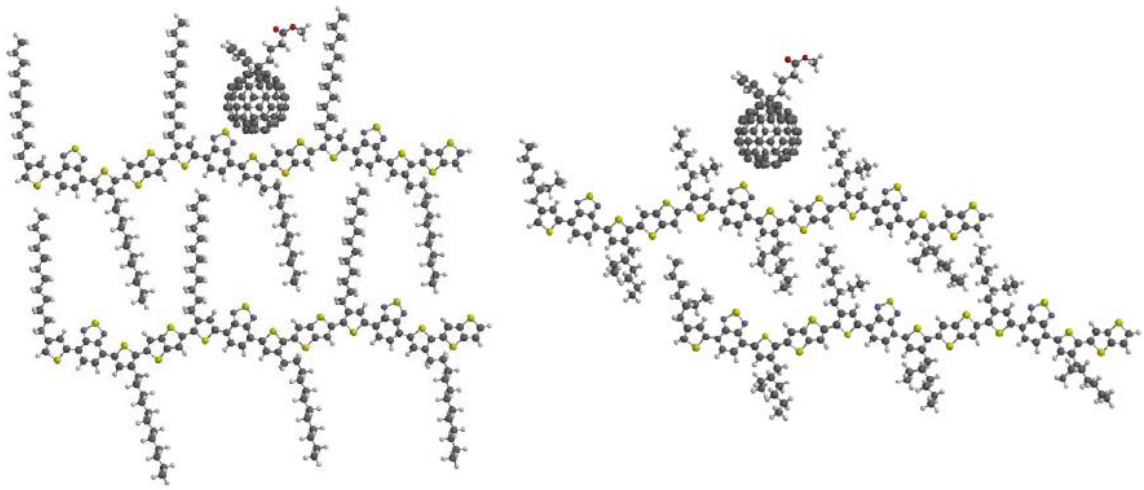


Figure 4.12 : Représentation géométrique de l'intercalation d'une molécule de PCBM_C60.

4.2.2.2.2. Cas des pentamères CHLAR2, CHLAR5 et CHLAR7

D'après les propriétés de transport de charge dans les mélanges, on a :

- pour le CHLAR2 et le CHLAR5 (chaînes linéaires), de bonnes mobilités au ratio 1:1 (μ_e : 10^{-4} et μ_h : 10^{-3}-10^{-2} $cm^2/V.s$). Au ratio 1:4, on obtient pour les deux matériaux, une amélioration μ_e de 1 ordre de grandeur tandis que μ_h reste intact.
- le CHLAR7, de bonnes mobilités au ratio 1:1 (μ_e : 10^{-4} et μ_h : 10^{-3} $cm^2/V.s$).

Au regard de ces mobilités, on peut s'attendre à une bonne collecte des charges au ratio 1:1 pour les trois copolymères.

C'est le cas du CHLAR7. L'étude n'a été menée que sur les ratios 1:1 et 1:2. Néanmoins, on note clairement que le rendement passe de 2,1 à 1,3 %. On observe l'effet dramatique de l'ajout du PCBM qui dégrade l'absorption de la couche active.

Cependant, le CHLAR2 ne répond pas au premier regard donné par l'analyse du transport des charges dans les mélanges. En effet, on note que le rendement s'améliore avec la quantité de fullerène et augmente d'un facteur quatre du ratio 1:1 au ratio 1:4. Cela signifie

que l'explication par le transport des porteurs de charge n'est sûrement pas suffisante. On peut penser que le fullerène permet une meilleure efficacité dans la séparation des charges. Le fait que la quantité de fullerène n'altère pas d'une manière significative la mobilité des trous suggère que le PCBM vient se loger principalement dans la zone amorphe des films.

Il est difficile de commenter le CHLAR5 étant donné que l'étude n'a été portée que sur les ratios 1:4 et 1:3. On voit que le rendement passe de 0,6 à 0,9 % du ratio 1:4 au ratio 1:3. Cette tendance laisser penser une bonne collecte des charges peut être obtenue pour les faibles ratios. Des études récemment menées dans le cadre du Projet Rhin Solar montrent que les meilleures cellules sont obtenues pour le ratio (1:1).

Il est intéressant de noter qu'au ratio massique 1:4 tous les polymères aux chaînes linéaires ont une mobilité des électrons identique (10^{-3} $cm^2/V.s$), alors que cette valeur est obtenue au ratio massique 1:1 pour les polymères aux chaînes ramifiées. Cela confirme l'hypothèse selon laquelle le fullerène s'intercalerait plus facilement entre les chaînes linéaires.

4.2.3. Mobilités extraites par SCLC

4.2.3.1. Mobilité des électrons et des trous en fonction du ratio polymère:PCBM

Par manque de matériaux, nous n'avons pas pu faire l'étude du transport de charge par les dispositifs SCLC pour tous les ratios massiques. L'étude n'a ainsi été menée qu'aux ratios où le transport est le plus équilibré (selon les valeurs obtenues par OFET). Les couches de polymère pur (1:0) et de PCBM_C60 pur (0:1) ont été aussi étudiées et utilisées comme référence.

Des dispositifs à électrons et trous ont été fabriqués et caractérisés. Les procédures de fabrication et d'exploitation ont été décrites dans le chapitre 2. Les courbes courant-tension typiques obtenues sont indiquées à la figure 4.13 dans le cas du mélange CHLAR3:PCBM au ratio massique 1:4.

Les courants obtenus, limités par la charge d'espace permettent l'extraction de la mobilité des deux porteurs. Les valeurs obtenues pour chaque polymère au ratio considéré sont représentée à la figure 4.14. Tous les mélanges ont été étudiés au ratio 1:1 sauf pour le CHLAR3.

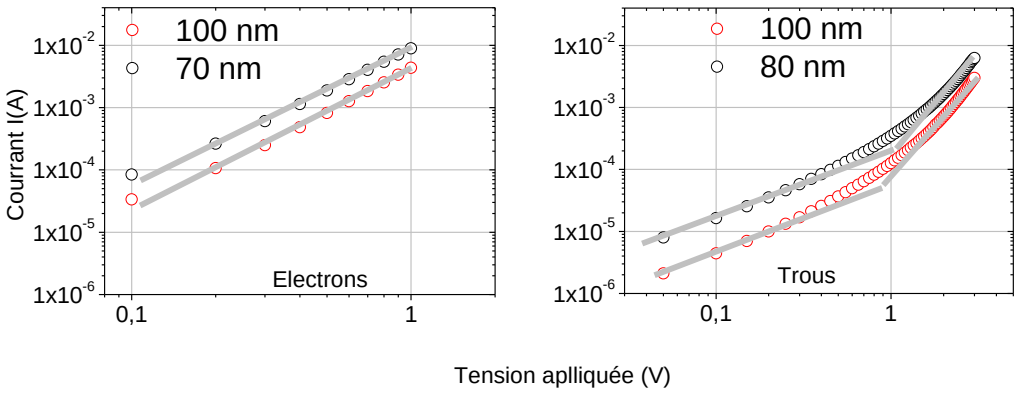


Figure 4.13 : Caractéristique I(V) pour des dispositifs à électrons et à trous à base de mélange CHLAR3:PCBM ratio 1:4.

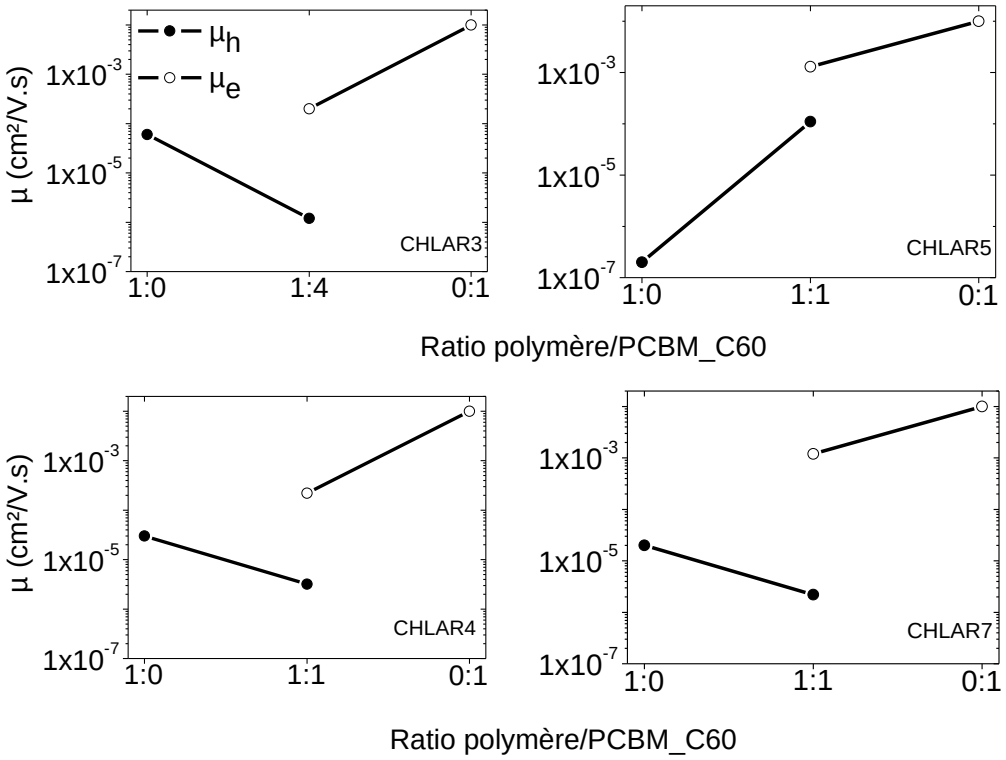


Figure 4.14 : Mobilité des électrons μ_e et des trous μ_h en (cm^2/V.s) extraites des dispositifs SCLC pour les mélanges polymère:PCBM.

En passant du CHLAR3 au CHLAR5, la mobilité des électrons est améliorée de trois ordres de grandeur pour une quantité de PCBM quatre fois plus faible. On note la diminution de la mobilité des trous de un ordre de grandeur pour le CHLAR3 tandis que paradoxalement

elle s'améliore de trois ordres de grandeur pour le CHLAR5. Ce comportement particulier pourrait être du à une réorganisation du CHLAR5 induite par l'introduction du fullerène.

En passant du CHLAR4 au CHLAR7, les propriétés de transport des trous sont conservées tandis que celles des électrons s'améliorent.

Globalement, pour tous les polymères, on observe des mobilités SCLC plus faibles que celles obtenues par OFET aux mêmes ratios, sauf pour le CHLAR5. Ceci découle en général de la dépendance de la mobilité à la densité de charge. Néanmoins, dans le cas du CHLAR3 et du CHLAR5, des questions méritent d'être soulevées. En effet, après unification de la mobilité en fonction de la densité de charge (chapitre 3), nous avons pu conclure que le CHLAR3 est organisé favorablement à un transport dans la direction perpendiculaire au substrat tandis que c'est le contraire pour le CHLAR5. Cette anisotropie a été confirmée par les études morphologiques effectuées par diffraction des rayons X. Ainsi, il est naturel de penser que le mélange du PCBM avec ces deux polymères pourraient perturber cette anisotropie. Néanmoins, le fait que les mobilités des trous dans la configuration transistor (figure 4.10) ne soient pas influencées par la quantité de PCBM prouve que des études approfondies de morphologie et de modélisation sont encore nécessaires pour comprendre les mécanismes physiques régissant le transport dans ces deux matériaux.

4.2.3.2. Impact sur les rendements photovoltaïques

4.2.3.2.1. Cas des « trimères » CHLAR3 et CHLAR4

Ces deux copolymères ont été étudiés en deux ratios différents :

- 1:4 pour le CHLAR3 : (μ_e : 10^{-4} et μ_h : 10^{-6} $cm^2/V.s$).

- 1:1 pour le CHLAR4 : (μ_e : 10^{-4} et μ_h : 10^{-6} $cm^2/V.s$).

On voit que les propriétés de transport des trous sont les mêmes pour des ratios différents. La mobilité des électrons est la même avec quatre fois plus de PCBM dans le CHLAR3. Ce comportement nous amène encore à notre hypothèse selon laquelle le PCBM s'intercalerait entre les chaînes linéaires et moins entres les chaînes ramifiées. Ceci a un impact sur la collecte des charges et l'absorption. L'analyse du transport de charge par les dispositifs SCLC est cohérente avec celle effectuée par les OFETS.

4.2.3.2.2. Cas des « pentamères » CHLAR5 et CHLAR7

Ces deux matériaux ont été étudiés au ratio 1:1 et on obtient de meilleures mobilité dans le mélange CHLAR5:PCBM_C60 (μ_e : 10^{-3} et μ_h : 10^{-4} $cm^2/V.s$) que dans le mélange CHLAR7:PCBM (μ_e : 10^{-3} et μ_h : 10^{-6} $cm^2/V.s$). Ces résultats suggèrent de meilleurs rendements de conversion à ces ratios là. Cependant, dans ce cas précis, cela suppose que la nature des chaînes latérales ne joue pas un rôle déterminant dans la conformation du fullerène dans le mélange. Des études complémentaires sur le CHLAR5 sont nécesssaires pour comprendre sa particularité sont en cours. Néanmoins, on peut noter la cohérence entre les mesures de transport et les rendements photovoltaïques pour le CHLAR5.

CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons rapporté les rendements photovoltaïques de la nouvelle famille de polymères à faible bande interdite. Nous avons mis en évidence l'effet considérable de la structure moléculaire sur le ratio optimal polymère:fullerène.

Grâce à l'étude du transport de charges dans les mélanges à différents ratios massiques polymères:fullerène, nous avons pu montrer que la nature des chaînes latérales joue un rôle important dans l'obtention d'un chemin percolation optimal à la conduction des électrons.

Nous avons pu voir néanmoins que les interprétations ne sont pas toujours concluantes. Aussi, des études structurales par les rayons X (études menées directement dans les dispositifs OFETs, SCLC et photovoltaïques) et de modélisation (impact du transport, corrélation avec le désordre énergétique) sont en cours afin de comprendre au mieux les relations structure-propriétés.

Références

[1] W. Ma, C. Yang, X. Gong, K. Lee et A. Heeger, *Adv. Funct. Mater.,* vol. 15, p. 1617, 2005.

[2] P. M. Beaujuge, J. Subbiah, K. R. Choudhury, S. Ellinger, T. D. McCarley, F. So et J. R. Reynolds, *Chem. Mater.,* vol. 22, p. 2093, 2010.

[3] C. Müller, T. A. M. Ferenczi, M. Campoy-Quiles, J. M. Frost, D. D. C. Bradley, P. Smith, N. Stingelin-Stutzmann et J. Nelson, *Adv. Mater. ,* vol. 20, p. 3510, 2008.

[4] D. Veldman, I. Özlem, S. C. J. Meskers, J. Sweelssen, M. M. Koetse, S. C. Veenstra, J. M. Kroon, S. S. van Bavel, J. Loos et R. A. J. Janssen, *J. Am. Chem. Soc.,* vol. 130, p. 7721, 2008.

[5] N. Cates, R. Gysel, Z. Beiley, C. Miller, M. Toney, M. Heeney, I. McCulloch et M. McGehee, *Nano Letters ,* vol. 9, p. 4153, 2009.

[6] B. H. Hamadani et D. Natelson, *J. Appl. Phys.,* vol. 97, p. 064508, 2005.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

Le domaine des cellules solaires organiques à hétérojonction en volume connait actuellement un essor considérable. Il gravite autour de plusieurs points parmi lesquels on peut distinguer la synthèse de nouveaux matériaux de plus en plus performants, l'optimisation des dispositifs ou encore l'étude des mécanismes physiques régissant l'effet photovoltaïque. En suivant cette imbrication de différents secteurs scientifiques, notre équipe apporte sa pierre à l'édifice. Nous avons mis en place une nouvelle famille de polymères semi-conducteurs à faible bande interdite basée sur l'alternance d'unités riches en électron (thiophène et thienothiophène) et d'unités déficients en électrons (benzothiadiazole). Ces matériaux sont aussi différenciés par leurs structures moléculaires. En particulier, ils sont différenciés par la nature, la position et la densité de leurs chaînes latérales. Nous avons aussi tenté de montrer l'impact de différentes unités riches en électrons (thiophène, thienothiophène et le bithiophène).

Le cœur de cette thèse a été d'étudier le transport de charge dans ces différents matériaux afin d'identifier des corrélations entre structures moléculaires/propriétés de transport de charges/résultats structuraux et propriétés photovoltaïques.
Pour ce faire, nous avons exploités les caractéristiques électriques de transistors organiques à effet de champ (OFETs) et de dispositifs aux courants limités par la charge d'espace (SCLC).
La première partie du travail a consisté à apporter des optimisations à ces dispositifs.

En effet, nous avons constaté (et comme rapporté dans la littérature) un impact négatif de l'état du diélectrique sur les caractéristiques électriques des OFETs. Dans nos études, nous avons utilisé l'oxyde de silicium comme diélectrique de grille. Ce dernier est connu pour contenir à sa surface des groupements –OH qui sont des pièges (principalement à électrons). Aussi, le transport dans les OFETs s'effectuant sur quelques couches moléculaires, tout autre état de surface est susceptible d'influencer le transport. Nous avons mis en place un procédé efficace de traitement de la surface de l'oxyde de silicium à l'héxaméthyldisilazane (HMDS). Nous l'avons validé par l'élaboration de transistor de type N (à base de PCBM_C60).

Pour les dispositifs SCLC comme moyen de sonder la mobilité, nous avons constaté qu'il est indispensable d'avoir un contact ohmique entre le métal et le semi-conducteur pour l'extraction d'une valeur de mobilité correcte. Après avoir testé différentes électrodes, nous avons choisi les structures optimales suivantes :

- Dispositif à trous : ITO/Pedot:Pss/Couche Active/Pedot:Pss/Aluminium
- Dispositif à électrons : Al/Couche Active/Ca_Al

Pour discriminer le courant limité par le contact non ohmique entre le métal et le semi-conducteur et le courant limité par la charge d'espace, nous avons mis au point un moyen très simple et rapide de vérification.

Nous avons ensuite appliqué ces techniques à l'étude de la nouvelle famille de polymères semi-conducteurs. Nous avons tout d'abord étudié le transport des trous dans les matériaux purs afin de mettre en relief l'influence de la structure moléculaire. Les résultats ont clairement montré des différences considérables selon :

- La position et/ou nature des chaînes latérales
- La densité des chaînes latérales

Nous avons mis en évidence qu'au point de vue du transport des trous, les unités thiophène et bithiophène sont plus intéressante que l'unité planaire thiénothiophène.
Aussi, l'introduction d'un motif rigide « ladder » peut crée un angle de torsion élevé entre les monomères rompant ainsi la planarisation escomptée
En recourant au modèle de Vissenberg, qui lie la dépendance de la mobilité à la densité de charge, nous avons pu estimer :

- Le degré de désordre dans le film organique
- L'anisotropie dans certains matériaux différenciés par la densité de leurs chaînes latérales

Les résultats structuraux obtenus par la diffraction des rayons X permettent de corréler ces comportements absorbés avec le degré d'ordre structural mesuré.

Enfin, nous avons rapporté les rendements photovoltaïques de la nouvelle famille de polymères à faible bande interdite. Nous avons mis en évidence l'effet considérable de la structure moléculaire sur le ratio optimal polymère:PCBM.

Grâce à l'étude du transport de charges dans les mélanges à différents ratios massiques polymères:fullerène, nous avons pu montrer que la nature des chaînes latérales joue un rôle important dans l'obtention d'un chemin percolation optimal à la conduction des électrons :

- Les chaînes ramifiées favorisent une création de chemin de percolation pour les électrons dés les plus faibles quantités de fullerène.
- Les chaînes linéaires nécessitent une quantité de PCBM élevée pour un bon transport d'électrons.

Ainsi, nous avons proposé comme interprétation que les chaînes linéaires favoriseraient une intercalation du fullerène alors que pour les chaînes ramifiées, elle serait plus délicate à cause de l'encombrement stérique.

Nous avons pu voir néanmoins que les interprétations ne sont pas toujours concluantes. Aussi, des études structurales par diffraction des rayons X (études menées directement dans les dispositifs OFETs, SCLC et photovoltaïques) et de modélisation (impact du transport, corrélation avec le désordre énergétique) sont en cours afin de comprendre au mieux les relations structure-propriétés.

Enfin, je peux dire sans risque de me tromper que ce travail a un impact considérable sur ma vie professionnelle et personnelle. Durant ces trois années, j'ai évolué dans un milieu pluridisciplinaire, côtoyant chimistes, physiciens des matériaux, des dispositifs, techniciens… Cela m'a permis d'accroitre mes connaissances scientifiques, ma rigueur en toutes situations et ma maturité.

Ce travail a permis aussi à notre équipe d'avoir une vision plus claire de l'impact de la structure moléculaire sur les propriétés de transport de charges et d'utiliser celles-ci comme moyen de comprendre l'origine du ratio massique polymère:PCBM optimal dans les cellules photovoltaïques.

ANNEXES

Annexes

1. Procédure standard d'élaboration d'un transistor organique

1.1. Transistor « bottom contact »

Les transistors « bottom-contact » utilisés dans notre groupe sont fabriqués à partir de substrats préfabriqués et commercialisés par l'institut IPMS Fraunhofer.
Les substrats vendus sont déjà composés de :

- l'électrode de grille : couche de silicium fortement dopée type N ($3x10^{17}$ cm^{-3}),
- d'une couche d'isolant : oxyde de silicium d'une épaisseur de 230 ± 10 nm,
- des électrodes source/drain : 30 nm d'or avec 10 nm d'oxyde d'indium-étain (ITO pour Indium Tin Oxyde) comme couche d'accroche

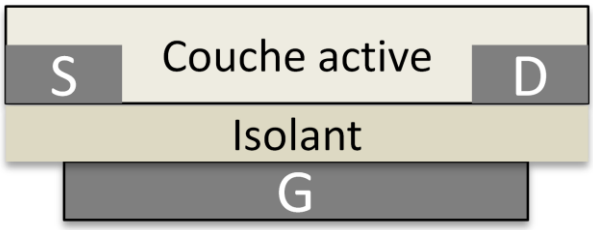


Figure 1 : Schéma d'une structure « bottom-contact »

La procédure standard de fabrication des transistors est constituée de quatre étapes successives :

1. Nettoyage du substrat

- Bains aux ultrasons successifs :
  - au savon (20 minutes)
  - à l'acétone (20 minutes)
  - à l'isopropanol (20 minutes)
- Traitement à l'UV-Ozone (15 minutes)

2. Traitement de la surface de l'oxyde de silicium

Il consiste à déposer une couche d'héxamethyldisilazane (HMDS) sur l'oxyde de silicium. Les conditions sont les suivantes :

- Etape 1 : 500 rpm pendant 5 s
- Etape 2 : 4000 rpm pendant 40 s
- Recuit thermique : 130°C pendant 5 minutes

3. Dépôt de la couche active

Les conditions de dépôt de la couche active dépendent du matériau et du solvant utilisé. Il nécessite souvent des études préliminaires pour chaque matériau afin de trouver les conditions optimales pour un film organique uniforme et sans agrégats apparents. De surcroit, le film d'HMDS modifiant l'hydrophobicité de l'oxyde peut influencer le dépôt du film. Néanmoins, nos polymères sont, le plus souvent, déposés de la manière suivante :

- Solvant ortho-dichlobenzène (o-DCB)
- Solution laissée sous agitation magnétique pendant 24h de 5 mg/mL
- Dépôt à la tournette : 1200 rpm, 60 s puis 2000 rpm ; 120 s
- Nettoyage des contours de l'échantillon et surtout de la face arrière à l'aide d'un coton tige imbibé d'o-DCB

4. Séchage

L'échantillon doit être séché, au moins, pendant 2 h sous un vide de 10^{-7} mbar.

1.2. Transistor « top-contact »

Cette structure de transistor n'a pas été utilisée dans cette thèse pour étudier la mobilité dans nos polymères. Nous l'avons utilisé pour étudier le transport des électrons dans certains matériaux dans le cadre de collaborations. Nos transistors « top-contact » sont élaborés à partir de substrat silicium fortement dopé et d'une couche d'oxyde de silicium. Les conditions d'élaboration sont les suivantes :

- Nettoyage du substrat par des bains aux ultrasons successifs au savon, acétone et isopropanol
- Dépôt de la couche active à la tournette
- Dépôt des contacts source/drain par évaporation à partir d'un masque

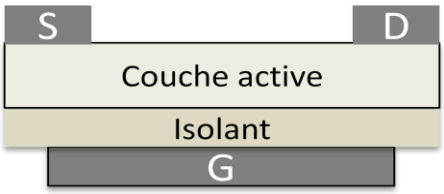


Figure 2 : Schéma d'une structure « top-contact »

2. Procédure standard d'élaboration des dispositifs SCLC

2.1. Dispositif SCLC à trous

Le substrat est constitué d'un verre recouvert d'une couche d'oxyde d'indium-étain (ITO pour Indium-Tin Oxyde) avec une résistance inférieure à 20Ω/sq. La structure utilisée est la suivante :ITO/Pedot:Pss/Couche active/Pedot:Pss/Al

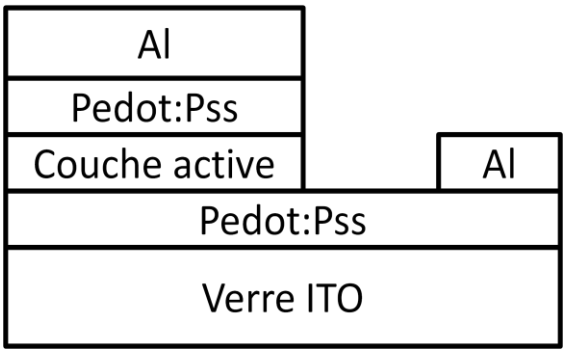


Figure 3 : Structure du dispositif à trou réalisé

La procédure d'élaboration des dispositifs à trou se déroule comme suit :

1. Nettoyage du substrat

- Bains aux ultrasons successifs :

  - à l'acétone
  - à l'isopropanol

- à l'eau déionisée

- Traitement à l'UV-Ozone (30 minutes)

2. Dépôt de la première couche de Pedot:Pss

Cette couche est déposée selon les conditions suivantes : 1500 rpm, 180s. Puis, on effectue un recuit thermique sous vide à 120°C, 30 minutes

3. Dépôt de la couche active à la tournette

Les conditions de dépôt de la couche active dépendent du matériau, du solvant utilisé et de l'épaisseur visée. Cela nécessite souvent des études préliminaires pour chaque matériau afin de trouver les conditions optimales pour un film organique uniforme et sans agrégats apparents.

3. Séchage de la couche active

L'échantillon doit être séché, au moins, pendant 2 h sous un vide de 10^{-7} mbar

4. Dépôt de la deuxième couche de Pedot:Pss

5. Gravure d'une partie de la couche de Pedot:Pss et de la couche active

6. Recuit thermique sous vide (110°C, 15 minutes)

7. Dépôt des contacts en aluminium par évaporation thermique (120nm)

2.2. Dispositif SCLC à électrons

Le substrat est constitué d'un verre recouvert d'une couche d'oxyde d'indium-étain (ITO pour Indium-Tin Oxyde) avec une résistance inférieure à 20Ω/sq. La structure utilisée est la suivante :ITO/Al/Couche active/Ca/Al

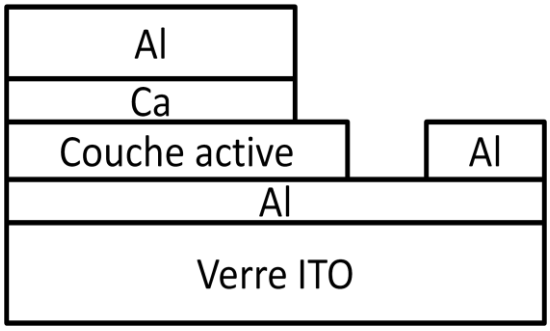


Figure 3 : Structure du dispositif à électrons réalisé

La procédure d'élaboration des dispositifs à électrons se déroule comme suit :

1. Nettoyage du substrat aux bains ultrasons successifs

- à l'acétone
- à l'isopropanol
- à l'eau déionisée

2. Dépôt de la première couche d'aluminium par évaporation (30nm)

3. Dépôt de la couche active à la tournette

4. Gravure d'une partie de la couche active

5. Dépôt de 20 nm de calcium ou de 5 nm de LiF par évaporation thermique

6. Dépôt de 120 nm d'aluminium par évaporation thermique

3. Valeurs de mobilité des polymères

3.1. Mobilité à effet de champ

Polymère	**μ_h (cm^2/Vs) avant recuit**	**Conditions de recuit thermique**	**μ_h (cm^2/Vs) après recuit**
CHLAR1	$4{,}5x10^{-4}$	110°C, 15 min	$1{,}5x10^{-4}$
CHLAR2	$8{,}0x10^{-4}$	110°C, 15 min	$9{,}0x10^{-4}$
CHLAR3	$1{,}2x10^{-5}$	180°C, 15 min	$1{,}4x10^{-5}$
CHLAR4	$2{,}0x10^{-3}$	180°C, 15 min	$2{,}0x10^{-3}$

CHLAR5	$1,0x10^{-2}$	120°C, 15 min	$2,0x10^{-2}$
CHLAR6	$3,5x10^{-3}$	130C, 15 min	$3,6x10^{-3}$
CHLAR7	$7,0x10^{-3}$	130°C, 15 min	$1,0x10^{-2}$
CHLAR8	$9,0x10^{-3}$	130C, 15 min	$1,5x10^{-2}$
CHLAR9	$1,0x10^{-2}$	130°C, 15 min	$1,0x10^{-2}$
CHLAR11	$9,0x10^{-5}$	160°C, 15 min	$5,0x10^{-5}$
CHLAR12	$3,0x10^{-6}$	160C, 15 min	$5,5x10^{-7}$

Tableau 1 : Mobilité à effet de champ des trous dans les polymères purs

3.2. Mobilité SCLC

Polymère	**μ_h (cm^2/Vs) avant recuit**
CHLAR1	-
CHLAR2	-
CHLAR3	$6,0x10^{-5}$
CHLAR4	$3,0x10^{-5}$
CHLAR5	$2,0x10^{-7}$
CHLAR6	$4,2x10^{-7}$
CHLAR7	$2,0x10^{-5}$
CHLAR8	$1,0x10^{-6}$
CHLAR9	$7,0x10^{-7}$

Tableau 2 : Mobilité SCLC des trous dans les polymères purs

4. Paramètres photovoltaïques

***CHLAR1** (avant recuit) C_T=40mg/ml*					
ratio	Épaisseur (nm)	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm^2)	FF (%)	PCE (%)
1:0,5	65	0,23	0,16	25	0,001
1:1	55	0,52	0,86	24	0,10
1:2	50	0,56	1,54	26	0,23
1:4	30	0,58	2,99	29	0,58
1:4	135	0,67	2,17	32	0,46

CHLAR3 *(après recuit 15 minutes à 200°C)* C_T *=40mg/ml*					
ratio	Épaisseur (nm)	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm^2)	FF (%)	PCE (%)
1:1	100	0,48	2,11	33	0,33
1:2	100	0,50	1,96	36	0,36
1:3	110	0,54	1,92	39	0,41
1:4	110	0,55	1,88	41	0,42
CHLAR4 *(après recuit 15 minutes à 130°C)* C_T *=40mg/ml*					
ratio	Épaisseur (nm)	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm^2)	FF (%)	PCE (%)
1:1	120	0,55	5,67	40	1,3
1:2	100	0,51	5,05	36	0,93
1:3	100	0,44	4,39	30	0,59
1:4	105	0,34	4,02	28	0,39
CHLAR2 *(après recuit 15 min à 110°C)*					
ratio	Épaisseur (nm) C_T (mg/ml)	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm^2)	FF (%)	PCE (%)
1:1	C=20mg/ml	0,59	1,62	27	0,27
1:2	150 nm C=45mg/ml	0,66	2,00	29	0,40
1:3	185 nm C=48mg/ml	0,75	3,35	30	0,77
1:4	C=50mg/ml	0,79	3,50	34	0,94
1:5	C=50mg/ml	0,53	3,01	33	0,53
CHLAR5 *(avant recuit) m polymère constante =20 mg*					
ratio	C_T (mg/ml)	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm^2)	FF (%)	PCE (%)
1:3	80	0,51	3,86	45	0,89
1:4	100	0,43	3,57	37	0,59
CHLAR7 *(après 15 minutes à 110°C) m polymère constante =20 mg*					
ratio	C_T (mg/ml)	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm^2)	FF (%)	PCE (%)
1:1	40	0,64	8,36	39	2,09
1:2	60	0,60	5,02	42	1,28
CHLAR8 *(avant recuit)*					
ratio	C_T (mg/ml)	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm^2)	FF (%)	PCE (%)
1:1	40	0,64	7.94	43	2.20
1:2	40	0,65	6.39	36	1.52
1:3	40	0,61	6.00	37	1,35
1:4	40	0,63	5,68	37,03	1,33
CHLAR9 *(avant recuit)*					
ratio	C_T (mg/ml)	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm^2)	FF (%)	PCE (%)
1:1	40	0,56	5,59	42	1,33
1:2	40	0,59	6,13	39	1,43
1:3	40	0,52	5,65	33	0,99
1:4	40	0,53	5,31	35	0,99

Tableau 3 : Valeurs moyennes des caractéristiques électriques pour chaque composition de couche active pour les mélanges polymères:C_{60}-PCBM.

5. Listes des publications et communications

Papiers :

S. Fall, L. Biniek, N. Leclerc, P. Lévêque, T. Heiser, *Appl. Phys. Lett.* 101, 2012, 123301

L. Biniek, **S. Fall,** C. Chochos, N. Leclerc, P. Lévêque, T. Heiser, *Org. Electron.* 13, 2012, 114.

L. Biniek, C. Chochos, N. Leclerc, O. Boyron, **S. Fall**, P. Lévêque, T. Heiser, *Polym. Sci. A*, 50, 2012, 1861.

T. Bura, N. Leclerc, **S. Fall**, P. Lévêque, T. Heiser, R. Ziessel**,** *Org. Lett.* 13, 2011, 6030

L. Biniek, **S. Fall**, C. Chochos, D. Anokhin, D. Ivanov, N. Leclerc, P. Lévêque, T. Heiser**,** *Macromolecules* 43, 2010, 9779.

M. Nakagawa, H. Akutsu, J.I. Yamada, M. Karakawa, Y. Aso, **S. Fall**, T. Heiser, S.I. Nakatsuji**,** *Chem. Let.* 41, 2012, 175.

Orales

S. Fall, L. Biniek, N. Leclerc, Y. Odarchenko, D. Ivanov P. Lévêque, T. Heiser **,** *International Conference on Organic Electronics (ICOE 2013)*, Grenoble (France), Juin 17-20, 2013

S. Fall, L. Biniek, C. L. Chochos, N. Leclerc, P. Lévêque, T. Heiser, *2ème Journée Matériaux et Technologies Organiques et Hybrides pour le Photovoltaïque (MATHEOPV 2010),* Strasbourg (France), November 25, 2010.

Posters

S. Fall, L. Biniek, N. Leclerc, C. L. Chochos, P. Lévêque, T. Heiser, *International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals (ICSM 2012),* Atlanta (USA), Juillet 7-13, 2012.

S. Fall, L. Biniek, N. Leclerc, P. Lévêque, T. Heiser, *European Material Research Society (E-MRS) Spring Conference, Symposium on Organic and Hybrid Materials for Flexible Electronics: Properties and Applications*, Strasbourg (France), May 14-18, 2012