HAL
open science

Nanotubes de carbones semi-conducteurs pour cellules solaires organiques

Léa Darchy

To cite this version:

Léa Darchy. Nanotubes de carbones semi-conducteurs pour cellules solaires organiques. Matériaux. Ecole Polytechnique X, 2013. Français. NNT : . pastel-00919656

HAL Id: pastel-00919656

https://pastel.hal.science/pastel-00919656

Submitted on 17 Dec 2013

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.

Thèse de doctorat de l'Ecole Polytechnique

Spécialité : Chimie des matériaux

Présentée par
Léa Darchy

Nanotubes de carbone semi-conducteurs pour cellules solaires organiques

Soutenue le 09 octobre 2013 devant le jury composé de :

Rapporteurs	Mme **Brigitte Vigolo**	Université de Lorraine
	M. **Philippe Leclère**	Université de Mons
Examinateurs	M. **Bernard Ratier**	Université de Limoges
	M. **Marc Chatelet**	Polytechnique
Directeur de thèse	M. **Guy Deniau**	CEA Saclay
Encadrant de thèse	Mme. **Pascale Chenevier**	CEA Grenoble

A Christophe,

à mes parents,

et à mes grands-parents...

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier mon encadrante de thèse Pascale Chenevier de m'avoir donné l'opportunité de travailler sur ce sujet de thèse passionnant. Merci d'avoir toujours été présente malgré la distance, pour la confiance que tu m'as accordée, pour ton aide et les connaissances que tu as partagées avec moi ainsi que pour ton écoute et tes conseils.

Toute ma reconnaissance va à mon directeur de thèse Guy Deniau qui a toujours répondu présent. Merci pour ton enthousiasme sans faille.

Je tiens également à remercier tous les membres du jury pour m’avoir fait l’honneur d’examiner mon travail.

Je voudrais ensuite exprimer toute ma gratitude à Vincent Derycke, directeur du Laboratoire d'électronique Moléculaire pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire pendant mes trois ans de thèse. Merci aussi d'avoir partagé au travers de nombreuses discussions avec moi tes connaissances précieuses en autre en électronique.

Ce travail de thèse ne serait pas complet sans collaborations. Je tiens donc à remercier l'équipe de l'INAC au CEA de Grenoble et plus particulièrement Renaud Demadrille, Zaireen Yahya, David Djurado et Jérôme Faure-Vincent. Je remercie aussi l'équipe de MINACOM à Limoges et plus particulièrement Bernard Ratier et Jaouad Marzouk ainsi que tous les doctorants qui m'ont aidée lors de mes séjours à Limoges.

Durant ces trois ans, j'ai passé le plus clair de mon temps au Laboratoire d'Electronique Moléculaire, je tiens donc à remercier tous ceux que j'ai croisés et qui ont fait de ces années un très bon souvenir. Plus particulièrement, merci à Nassim Hanifi et Antoine Bonelli avec qui j'ai travaillé en étroite collaboration, à David Brunel puis Khanh hy Le Ho puis Théo Cabaret d'avoir partagé mon bureau, à Arianna Filoramo, Stéphane Campidelli et Thomas David pour leur aide ainsi qu'aux autres collègues présents durant ma thèse Joël Azevedo, Gregory Chatelain, Fabrice Valentino, Gildas Gavrel, Cédric Sire, Guillaume Clave et Ismail Hijazi. Je remercie aussi Alessandra Sergent d'avoir partagé mes galères de conférences et Joël, Nassim et Théo pour nos rigolades du midi. Enfin, je remercie ceux que j'ai malencontreusement oublié de citer.

Une vie professionnelle réussie n'est rien sans une vie personnelle épanouie, je tiens donc à remercier toute ma famille et mes amis qui ont toujours été là pour moi et plus particulièrement mes grands-parents et mes parents sans qui ce travail n'aurait jamais eu lieu. Une mention spéciale à ma maman pour avoir accepté d'être ma relectrice. Enfin, je tiens aussi à remercier Christophe de partager ma vie et de m'épauler en toutes circonstances depuis plus de six ans.

Liste des abréviations

aniline-COOMe : methyl 4-aminobenzoate

aniline-C_8F_{17} : 4-(perfluorooctyl)aniline

ATG : analyse thermogravimétrique

AFM : microscopie à force atomique

Al : aluminium

Au : or

CTAB : cetyl trimethylammonium bromide

diazonium-C_8F_{17} : 4-(perfluorooctyl)benzenediazonium tetrafluoroborate

diazoéther-COOH : (Z)-4-(((2-(1,2-dihydroxyethyl)-4-hydroxy-5-oxo-2,5-dihydrofuran-3-yl)oxy)diazenyl)benzoic acid

diazoéther-2COOH : (Z)-4-(((2-(1,2-dihydroxyethyl)-4-hydroxy-5-oxo-2,5-dihydrofuran-3-yl)oxy)diazenyl)phthalic acid

diazonium-COOH : 4-carboxybenzenediazonium tetrafluoroborate

diazonium-2COOH : 3,4-dicarboxybenzenediazonium tetrafluoroborate

diazoéther-COOMe : (Z)-methyl 4-(((2-(1,2-dihydroxyethyl)-4-hydroxy-5-oxo-2,5-dihydrofuran-3-yl)oxy)diazenyl)benzoate

diazoéther-2COOMe : (Z)-dimethyl 4-(((2-(1,2-dihydroxyethyl)-4-hydroxy-5-oxo-2,5-dihydrofuran-3-yl)oxy)diazenyl)phthalate

diazonium-COOMe : 4-(methoxycarbonyl)benzenediazonium tetrafluoroborate

diazonium-2COOMe : 3,4-bis(methoxycarbonyl)benzenediazonium tetrafluoroborate

diazoéther-NO_2 : (Z)-5-(1,2-dihydroxyethyl)-3-hydroxy-4-(((4-nitrophenyl)diazenyl)oxy)furan-2(5H)-one

diazonium-NO_2 : 4-nitrobenzenediazonium tetrafluoroborate

diazonium-pyridine : pyridine-4-diazonium tetrafluoroborate

DRX : diffraction des rayons X

F-127 : Pluronic® F-127

FF : facteur de forme

I_{off} : courant à l'état bloqué

I_{on} : courant à l'état passant

I_{SC} : courant en court-circuit

ITO : oxyde d'indium-étain

LEM : laboratoire d'électronique moléculaire

MEB : microscopie électronique à balayage

nitrobenzène-2COOMe : dimethyl 4-nitrophthalate

NTC : nanotubes de carbone

NTC contrôle : nanotubes de carbone purifiés mais non fonctionnalisés

NTC F: nanotubes de carbone fonctionnalisés

NTC fonc. : nanotubes de carbone fonctionnalisés

NTC NF: nanotubes de carbone contrôle (non fonctionnalisés)

NTC nus: nanotubes de carbone contrôle (non fonctionnalisés)

PCBM : [6,6]-phényl-C61-butanoate de méthyle

P3HT : poly(3-hexylthiophène)

PEDOT : poly(3,4-éthylènedioxythiophène)

PSS : poly(styrène sulfonate) de sodium

QTF8 : 2,7-bis-(3,3000-dioctyl-[2,2';5',2'';5'',2'''] quaterthiophen-5-yl)-fluoren-9-one

SDBS : dodécylbenzènesulfonate de sodium

SDS : dodécylsulfate de sodium

Ti : titane

V_{oc} : tension de circuit ouvert

XPS : spectrométrie photoélectronique X

Remerciements V

Liste des abréviations VII

Introduction 7

Chapitre I : Etude bibliographique 13

1) Les nanotubes de carbone comme matériau semi-conducteur 13

a) Les nanotubes de carbone comme matériau pour des applications industrielles 13

b) Méthodes de séparation des nanotubes de carbone semi-conducteurs et métalliques 21

c) Méthodes d'enrichissement en nanotubes de carbone semi-conducteurs 27

d) Dispositifs incorporant un composite de nanotubes de carbone et de polymère 30

2) Les cellules solaires organiques 33

a) Les différents types de cellules solaires organiques 35

b) L'effet photovoltaïque dans les cellules solaires organiques à hétérojonction en volume 38

c) Les différents paramètres des cellules solaires organiques 41

d) Effet de l'intensité lumineuse et de la température sur les performances des cellules solaires à hétérojonction en volume 46

3) Conclusion 47

Chapitre II : Elaboration de NTC fonctionnalisés pour les incorporer dans les cellules solaires organiques 51

1) Préparation de NTC bruts à grande échelle 51

a) Identification des paramètres influençant la purification des NTC 52

b) Choix du surfactant 55

c) Etude du mélange CTAB-NTC 59

d) Etude des paramètres de sonication et de centrifugation 62

e) Conclusion sur le protocole de purification obtenu 65

2) Tri en taille des NTC 67

3) Fonctionnalisation sélective de NTC par un diazoéther en vue de les incorporer dans des cellules solaires 71

a) Préambule avant la fonctionnalisation des NTC par un diazoéther pour l'intégration dans les cellules 71

b) Etude du type et de la concentration du surfactant 76

c) Etude de différents diazoéthers 77

d) Etude de la cinétique de la réaction de fonctionnalisation avec le diazoéther-COOMe 82

e) Confirmation du modèle et effet des concentrations des NTC et du diazoéther 87

f) Etude de l'effet de la température 89

4) Dégradation de la fonctionnalisation en fonction de la température 90

5) Conclusion 92

Chapitre III : Etude physicochimique des composites à base de NTC et de polymère ou oligomère 97

1) Contexte : affinité entre les NTC et les matériaux donneurs 97

2) Interaction des NTC avec les composés Π-conjugués P3HT et QTF8 en solution 99

a) Composés NTC-QTF8 99

b) Composés NTC-P3HT 101

3) Interaction des NTC avec le composé Π-conjugué QTF8 en film 104

a) AFM 105

b) Spectroscopie Raman 107

c) Gravure ionique réactive 108

4) Conclusion 108

Chapitre IV : Incorporation de NTC dans des transistors à base de P3HT 111

1) Le transistor à base de P3HT 111

2) Influence de l'environnement sur les mesures des transistors 114

3) Influence des NTC dans les transistors à base de P3HT 116

a) Effets de la fonctionnalisation et de la concentration des NTC 118

b) Effets du recuit sur le composite P3HT-NTC en configuration transistor 119

c) Effets de l'orientation électrique des NTC dans les composites P3HT-NTC en configuration transistor 121

d) Effets combinés de l'orientation électrique et du recuit pour les composites P3HT-NTC en configuration transistor 124

e) Effet de l'environnement lors de la mesure pour des transistors P3HT-NTC avec orientation électrique des NTC 126

4) Seuil de percolation des NTC dans un polymère composite 129

5) Seuil de percolation des NTC dans les transistors P3HT-NTC fabriqués 132

a) Mesures électriques 133

b) AFM 136

6) Conclusion 139

Chapitre V : Incorporation de NTC fonctionnalisés dans la couche active de cellules solaires organiques 143

1) Cellules solaires organiques à hétérojonction en volume avec incorporation de CNT dans la couche active 143

a) Contexte..... 144

b) NTC comme matériau accepteur..... 149

c) NTC comme dopants dans des cellules solaires à hétérojonction en volume 152

2) Orientation des NTC dans la couche active de la cellule 157

a) Orientation des NTC dans une architecture classique : les cellules solaires à hétérojonction en volume 158

b) Orientation des NTC dans une architecture originale : les cellules solaires organiques à électrodes interdigitées..... 160

3) Conclusion 163

Conclusion générale et perspectives 167

Introduction

Introduction

Les nanotubes de carbone (NTC) représentent un matériau très prometteur mais ils sont encore loin de l'industrialisation car ils sont synthétisés sous la forme d'un mélange de NTC semi-conducteurs et de NTC métalliques. En effet, si ce mélange est incorporé dans des applications comme les cellules solaires ou les transistors alors les NTC métalliques créent des courts-circuits. A l'heure actuelle, l'un des enjeux majeurs est donc d'incorporer des NTC dans différentes applications sans être gêné par la présence de l'un ou de l'autre type.

Les NTC ont été observés pour la première fois au début des années 90 [1] [2]. Par la suite, des méthodes de synthèse produisant des NTC avec un diamètre faiblement dispersé ont été développées [3]. Ces découvertes ont attiré l'attention de la communauté scientifique sur les NTC qui ont des propriétés électroniques et mécaniques exceptionnelles. Actuellement, le développement de composants innovants est réalisé en partie grâce aux recherches menées sur les NTC dans des domaines diversifiés tels que l'optoélectronique, l'électronique flexible et les nouvelles sources d'énergie [4].

Pour résoudre le problème de mélange des NTC métalliques et semi-conducteurs, différentes méthodes de séparation et de fonctionnalisation ont été étudiées dans la littérature. Pour ce qui est de la séparation, diverses techniques ont été mises au point comme la dielectophorèse [5] ou des colonnes de gel d'agarose [6]. Ces techniques ne sont pas encore industrialisées. Par contre, Hersam et *al.* ont mis au point une technique de séparation par ultracentrifugation sur gradient de densité [7]. Ces travaux ont permis la commercialisation par la société Nano Integris de solutions de NTC purifiés jusqu'à 99,9 % en semi-conducteurs et jusqu'à 99 % en métalliques. Cependant les coûts sont encore trop importants. De plus, pour certaines applications, un taux de pureté de 99,9 % est encore insuffisant.

Une alternative à la séparation des NTC est la fonctionnalisation sélective des NTC métalliques. Elle présente l'avantage d'inhiber la conductivité des NTC métalliques. Ce type de réaction a été étudié dès 2002 par l'équipe de Tour [8] puis par l'équipe de Strano [9]. Pour réaliser la fonctionnalisation, un diazonium a été utilisé. L'un des avantages du diazonium est la bonne réversibilité de la réaction à haute température sans endommager les NTC même si elle n'est pas parfaite [10]. Cependant, cette fonctionnalisation a une faible sélectivité (la sélectivité est définie comme le rapport de la vitesse de réaction des NTC métalliques sur celle des NTC semi-conducteurs) d'environ 4 impliquant une fonctionnalisation des NTC semi-conducteurs trop importante. Par la suite, dans notre laboratoire, Chenevier et *al.* [11] ont développé de nouvelles méthodes de fonctionnalisation utilisant le diazoester qui est un dérivé du diazonium avec une sélectivité de 12. La fonctionnalisation avec le diazoester est peu coûteuse et permet une augmentation de la sélectivité. Cependant l'utilisation du diazoester est difficile à cause de l'instabilité de l'intermédiaire réactionnel. C'est pour cette

raison que l'étude du diazoéther qui est un autre dérivé du diazonium a ensuite débuté dans notre équipe. Ces fonctionnalisations avec des dérivés du diazonium suppriment la conductivité des NTC métalliques dans le mélange. Cela permet donc d'obtenir un matériau de NTC semi-conducteurs sans retirer les NTC métalliques. Cela permet un gain de coût important et le passage à une production à grande échelle.

Après avoir obtenu des NTC semi-conducteurs, le but est de les intégrer dans des dispositifs comme dans les domaines de l'électronique [12][13] ou du photovoltaïque [14]. En effet, dans le contexte énergétique actuel, de plus en plus d'entreprises et de centres de recherche internationaux développent des projets ayant trait aux cellules solaires photovoltaïques. La plupart des cellules solaires commerciales sont fabriquées à base de silicium avec un rendement d'environ 20 %. Cependant, malgré l'abondance du silicium, la fabrication des cellules solaires à base de silicium reste très énergivore et chère à cause de la nécessité de purifier le silicium. Trouver une alternative à l'utilisation du silicium semble donc indispensable pour développer de nouvelles technologies en particulier comme des cellules souples ou transparentes.

Certaines alternatives au silicium sont déjà en cours d'étude avec des recherches menées sur des cellules photovoltaïques organiques ou avec des chromophores [15]. L'une des cellules organiques les plus efficaces est obtenue en utilisant des composites à base de polymères pi-conjugués et de fullerènes [16]. Pour améliorer ce type de cellule, il a été envisagé d'utiliser les NTC pour remplacer les fullerènes majoritairement utilisés comme matériaux de type n. En effet, les NTC sont de bons accepteurs d'électrons avec une structure allongée qui favorise l'acheminement des électrons. En comparaison avec les fullerènes, les NTC devraient donc permettre d'atteindre plus facilement à basse concentration un seuil de percolation.

Le remplacement des fullerènes par des NTC dans la couche active a déjà été réalisé. La présence des NTC améliore la tension de circuit ouvert (V_{oc}) mais diminue le courant de court-circuit et par conséquent le rendement de conversion (inférieur à 0,04 %) [17]. Ces résultats s'expliquent par la présence de courts-circuits induits par les NTC métalliques et par la mauvaise dispersion des NTC dans la couche active.

En résumé, les NTC ont fait la preuve de leur utilité tant pour les applications en électronique qu'en technologies pour l'énergie. Cependant, il reste des verrous pour arriver à l'industrialisation des NTC de manière plus systématique. Dans le domaine du photovoltaïque, il faut obtenir en grande quantité des NTC uniquement semi-conducteurs et à faible coût. En parallèle, il faut aussi mieux comprendre la nanostructure formée par les NTC et les autres matériaux de la couche active pour améliorer le rendement des cellules.

C'est ce constat qui a justifié ce travail. Il a consisté à adapter et utiliser les NTC semi-conducteurs obtenus par fonctionnalisation dans la matrice active de cellules solaires organiques.

La démarche a consisté dans un premier temps à préparer des NTC semi-conducteurs pour les incorporer par la suite dans les cellules solaires organiques. Pour cela, il faut tout d'abord obtenir une quantité importante de NTC purifiés. Afin d'y arriver, la première étape a été d'identifier les paramètres influençant la purification et de trouver un protocole de purification optimal. Ensuite, la deuxième étape a été de fonctionnaliser sélectivement les NTC métalliques pour une future incorporation dans les cellules solaires. Cette fonctionnalisation a été réalisée avec un diazoéther pour rendre les NTC métalliques isolants en adaptant et optimisant un procédé breveté au laboratoire. Cette étude a participé à l'analyse du mécanisme de la réaction de fonctionnalisation avec un diazoéther publiée dans le journal Carbon (Annexe VII). Après l'étude du mécanisme, la compatibilité du matériau NTC semi-conducteurs (c'est-à-dire fonctionnalisés) avec la fabrication de cellules solaires a été vérifiée. En particulier une étape de tri en taille des NTC a été ajoutée afin de sélectionner les NTC plus courts que 500 nm qui sont compatibles avec l'épaisseur du film de la couche active de la cellule. Pour cela, les méthodes de chromatographie d'exclusion stérique et de sonication à forte puissance ont été couplées.

Dans un deuxième temps, l'objectif est d'étudier la physicochimie des composites à base de NTC et de polymère ou oligomère. Deux composites ont été étudiés, le premier est à base de poly(3-hexylthiophène) (P3HT) et de NTC car le P3HT est commercial donc disponible en abondance et c'est l'un des composés donneurs le plus étudiés dans la littérature. Le deuxième composite à base de QTF8 et NTC a été choisi car le QTF8 est un oligomère donneur prometteur pour la fabrication de cellules solaires synthétisé par Z. Yahya et R.Demadrille qui ont collaboré à cette étude. La description de l'interaction entre les NTC et ces donneurs pour lesquels les NTC ont une bonne affinité a été réalisée.

Dans un troisième temps, le but a été d'étudier le composite P3HT-NTC en configuration transistor pour voir l'influence des NTC semi-conducteurs (c'est-à-dire fonctionnalisés) sur leurs performances avant de passer à la configuration cellules solaires. La configuration transistor est intéressante comme premier test en dispositif car les NTC peuvent être orientés sous champ électrique et la concentration et la fonctionnalisation des NTC peuvent être variées facilement. Cette étude a été faite en collaboration avec J.Marzouk et B.Ratier. Ensuite, les résultats surprenants obtenus quant à la percolation ont menés à de nouvelles expériences pour comprendre le seuil de percolation élevé des NTC dans les transistors P3HT-NTC par des mesures électriques et de l'imagerie AFM.

Enfin, dans une quatrième partie, des cellules solaires organiques à hétérojonction en volume avec des NTC semi-conducteurs (c'est-à-dire fonctionnalisés) sont fabriquées puis caractérisées. D'abord les NTC semi-conducteurs ont été utilisés comme matériau accepteur avec comme donneur soit le P3HT soit le QTF8. Ensuite, les résultats n'étant pas satisfaisants, la fabrication s'est portée vers d'autres cellules dans lesquelles les NTC ne servent plus d'accepteurs d'électrons mais de dopants. Des cellules à base de

P3HT/PCBM/NTC et à base de QTF8/PCBM/NTC ont été comparées selon la fonctionnalisation des NTC et l'orientation des NTC. Les cellules orientées ont mis en évidence la complexité d'orienter puis de caractériser les NTC dans ce type d'architecture. C'est pour cette raison qu'une nouvelle configuration moins classique et plus appropriée à l'orientation des NTC a été conçue et réalisée dans le cas de couche active de P3HT/PCBM/NTC semi-conducteurs.

Chapitre I

Etude bibliographique

Chapitre I : Etude bibliographique

Cette thèse porte sur l'étude des nanotubes de carbone (NTC) afin de les utiliser comme matériau semi-conducteur dans des cellules solaires organiques. Ce premier chapitre présente l'état de l'art à la fois pour les NTC et pour l'incorporation des NTC dans les cellules solaires organiques. Tout d'abord, les NTC comme matériau semi-conducteur pour des applications industrielles et les méthodes de séparation et de fonctionnalisation des NTC métalliques et semi-conducteurs sont présentés. Dans un deuxième temps, diverses applications incorporant des NTC sont décrites car ces applications montrent l'intérêt du matériau NTC. Enfin, le principe des cellules solaires à hétérojonction en volume est introduit pour mieux comprendre par la suite l'incorporation des NTC dans ces dispositifs.

1) Les nanotubes de carbone comme matériau semi-conducteur

Les NTC sont une forme allotropique du carbone comme le diamant, le graphite et les fullerènes. Les NTC sont composés d'atomes de carbone sous forme d'un réseau hexagonal ou autrement dit en nids d'abeilles enroulé en un cylindre. Leur structure est constituée d'une ou plusieurs feuilles de graphène enroulées. Selon le nombre de feuilles enroulées les NTC sont appelés monoparois (SWNT), doubleparois (DWNT) et multiparois (MWNT). Le diamètre des SWNT varie entre 0,8 et 2 nm et entre 5 et 20 nm pour les MWNT. La longueur des NTC peut aller jusqu'au centimètre mais elle est généralement autour d'1 µm pour les SWNT.

a) Les nanotubes de carbone comme matériau pour des applications industrielles

- ***Applications industrielles et propriétés des nanotubes de carbone***

Ces dernières années, le matériau NTC est arrivé à maturité et des applications commerciales ont commencées à voir le jour. Cela s'est reflété sur la production mondiale annuelle qui dépasse les kilos tonnes. Il existe déjà des applications commerciales des NTC (Figure I-1) utilisant leurs propriétés électroniques, thermiques et mécaniques exceptionnelles.

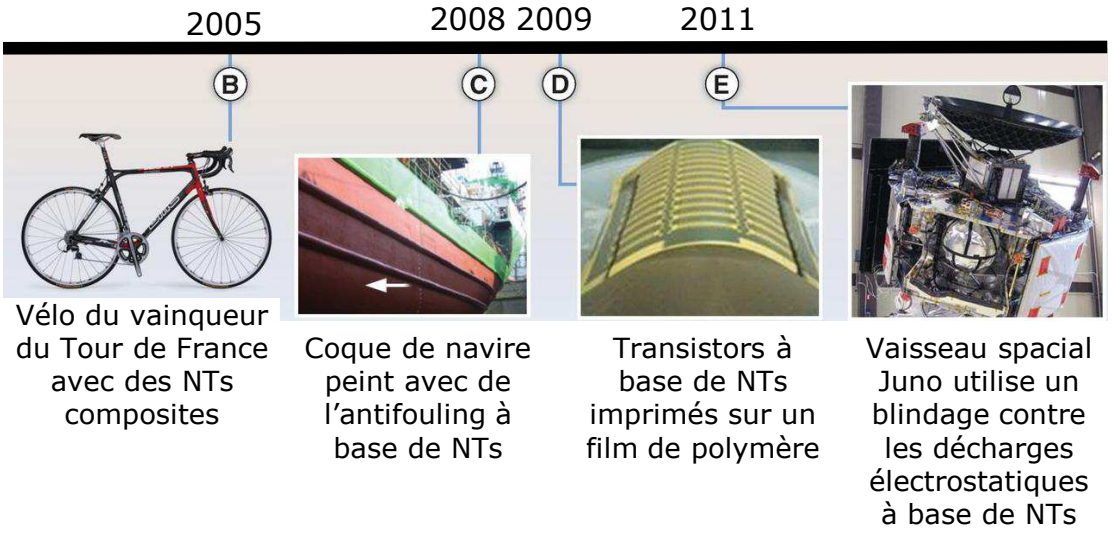


Figure I-1 : Exemple d'applications commerciales des NTC [18]

Les propriétés mécaniques des NTC sont en grande partie dues à leur forme en tube. Dans la littérature, des calculs théoriques prédisaient des modules d'Young entre 1 et 5 TPa calculés pour le module axial de NTC [19]. Des mesures expérimentales en microscopie à force atomique ont donné des valeurs de 1,0 TPa [20]. En comparaison à l'acier les NTC sont donc 5 fois plus rigides. Cependant, cette propriété exceptionnelle est valable uniquement pour des NTC ne présentant pas de défauts. Un autre aspect très intéressant pour les NTC est leurs capacités à subir des déformations réversibles. Les NTC sont donc très flexibles et cela s'explique par la possibilité des atomes de carbone de se réhybrider avec un degré d'hybridation sp^2/sp^3 dépendant de la contrainte. Les propriétés mécaniques des NTC permettent donc de les utiliser comme renfort de fibres car ils supportent bien la compression et accroissent la dureté des composites en absorbant l'énergie.

La conductivité thermique des NTC utilisée industriellement pour augmenter la conductivité thermique est très élevée comme celles des matériaux carbonés et des fibres de graphite. La conductivité thermique mesurée sur un NTC isolé est de 6600 $W.m^{-1}.K^{-1}$ contre 3000 $W.m^{-1}.K^{-1}$ pour le graphite et elle est comparable à un feuillet de graphène isolé [21]. Des valeurs aussi élevées pour la conductivité thermique impliquent un libre parcours moyen particulièrement grand pour les phonons de l'ordre de 100 nm. En comparaison, les NTC sont donc 5 fois plus conducteurs de chaleur que le cuivre et 30 fois plus que le fer. C'est pour cette raison que les NTC sont de bons prétendants pour dissiper la chaleur dans des circuits électroniques.

Les propriétés électroniques des NTC sont plus complexes. En effet, les NTC peuvent être semi-conducteurs ou métalliques avec une excellente conductivité électrique. Chaque type de NTC a donc un fort potentiel pour l'incorporation dans des dispositifs électroniques ou pour l'énergie. L'enjeu et la complexité sont donc d'utiliser séparément chaque type de NTC pour profiter au mieux de leurs propriétés électroniques. Pour les applications utilisant les NTC métalliques, il

existe déjà des applications industrielles liées aux propriétés électroniques des NTC multiparois comme des revêtements antistatiques. Par contre, pour les NTC semi-conducteurs, il n'y a pas encore d'applications industrielles.

- ***Structure des nanotubes de carbone semi-conducteurs et métalliques***

- Structure géométrique

Lors de la synthèse des NTC monoparois, deux types sont formés : les NTC métalliques et les NTC semi-conducteurs. Les proportions sont en général de 1/3 de NTC métalliques pour 2/3 de NTC semi-conducteurs. Les orbitales électroniques des atomes de carbone des NTC sont toutes hybridées sp^2. Dans un NTC, la délocalisation des électrons fait que chaque atome de carbone est relié à ses trois plus proches voisins par des liaisons identiques de 1,3 Å. La délocalisation électronique présente sur l'intégralité du NTC provoque une structure de bande qui dépend de l'enroulement du NTC. En effet, les NTC peuvent être interprétés comme un enroulement d'un feuillet de graphène sur lui-même (Figure I-2).

En d'autre terme, la différence entre les NTC semi-conducteurs et métalliques vient de l'angle (θ) que font les liaisons carbone-carbone avec l'axe du nanotube (T) dans la structure cylindrique. Il existe des centaines de types d'enroulements différents (Figure I-2). Chaque type est caractérisé par un vecteur chiral (C_h, Equation I-1) qui correspond au périmètre de section du NTC et qui est défini par :

$$\overrightarrow{C_h} = n\overrightarrow{a_1} + m\overrightarrow{a_2} \qquad \text{Equation I-1}$$

avec (n,m) les coordonnées du vecteur $\overrightarrow{C_h}$ et $\overrightarrow{a_1}, \overrightarrow{a_2}$ les vecteurs de base du graphène.

Dans le cas du type fauteuil, les NTC sont toujours métalliques, n=m et ϴ=30°. Dans les deux autres cas, les NTC sont soit métalliques soit semi-conducteurs. Pour le type chiral $\overrightarrow{C_h} = n\overrightarrow{a_1} + m\overrightarrow{a_2}$ et ϴ est variable alors que pour le type zig-zag n ou m égal 0 et ϴ=0.

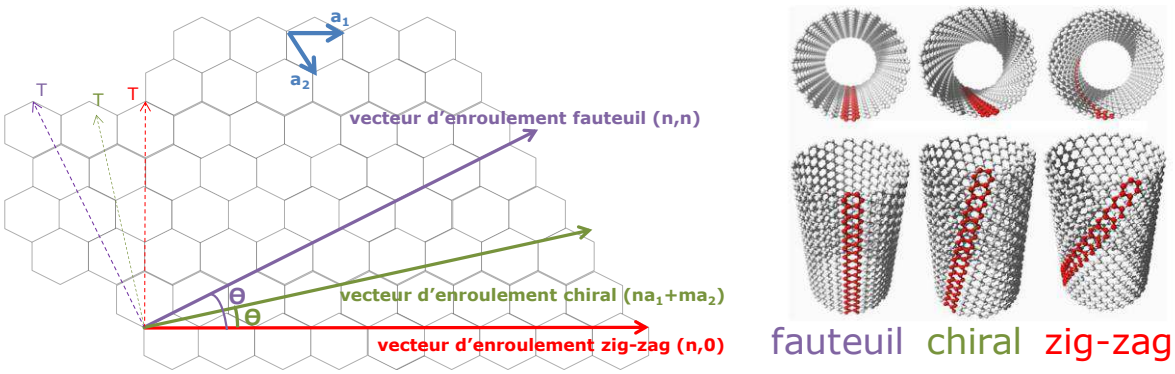


Figure I-2: représentation schématique des différents types d'enroulements des NTC avec en rouge le type fauteuil, en vert le type chiral et en violet le type zig-zag.

- Structure électronique

Pour mieux comprendre la structure électronique des NTC, il faut s'intéresser à la zone de Brillouin du graphène. Cette zone correspond à la plus petite maille élémentaire de l'espace réciproque. Pour les NTC, la zone de Brillouin est hexagonale car les atomes forment un réseau hexagonal. Elle est composée de points particuliers appelés Γ pour le centre, K pour les sommets et M pour les milieux des arêtes de l'hexagone. Le graphène est considéré comme un semi-métal ou semi-conducteur à gap nul car les bandes de conduction et de valence du graphène se touchent aux points K de la zone de Brillouin (Figure I-3).

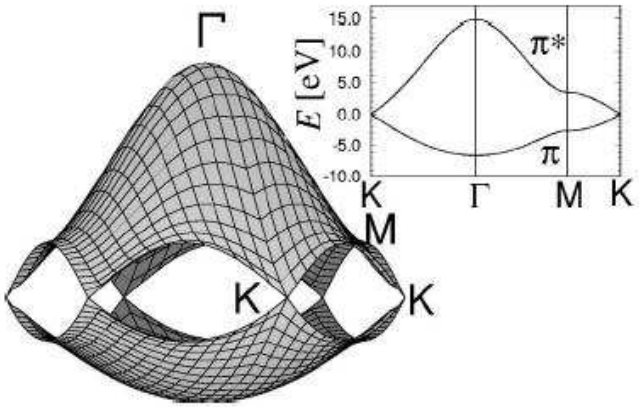


Figure I-3 : représentation de la zone de Brillouin du graphène [22]

Lorsque le graphène est enroulé pour former un NTC, il s'ensuit une quantification du vecteur d'onde dans la direction du vecteur $\overrightarrow{C_h}$ (le long de la circonférence) dans l'espace réciproque. Cela implique l'apparition de deux N bandes d'énergie. La courbe de dispersion des niveaux électroniques du NTC correspond donc à des coupes dans la dispersion électronique du graphène. Selon la géométrie du NTC, les coupes passent ou ne passent pas par les points K donc il y a ou il n'y a pas de gap. Par exemple, pour un NTC zig-zag (9,0) et pour un NTC chaise (9,9), deux lignes croisent respectivement 2 et 4 points des 6 points K du graphène. Les structures de bandes ont alors des gaps en énergie nulle (Figure I-4) et ces NTC sont donc métalliques. Par contre, pour des NTC zig-zag (10,0) et (11,0), il n'y a pas de ligne qui croise les points K du graphène. Les structures de bandes ont alors un gap et ces NTC sont semi-conducteurs. En conclusion, de manière générale si 2n + m est un multiple de 3 alors un nanotube (n,m) est métallique, sinon le nanotube est semi-conducteur.

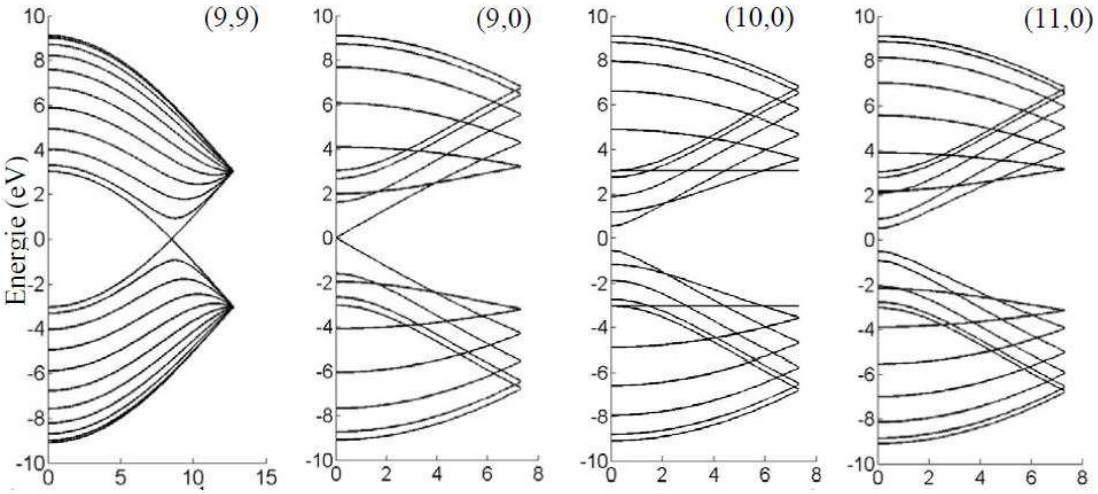


Figure I-4 : Représentation de la structure de bande électronique de nanotubes (9,9), (9,0), (10,0) et (11,0) avec en abscisse le vecteur k_z*10^9 en m^{-1} [23]

En général, la densité d'états des NTC diverge en bas de bande. Ces singularités de la densité d'états sont appelées singularités de Van Hove entre lesquelles des transitions électroniques sont autorisées. Ces transitions correspondent aux pics dans le spectre d'absorption des NTC. Pour les NTC métalliques, il existe en plus un niveau continuum d'énergie au niveau de Fermi tandis que pour les NTC semi-conducteurs il y a une bande d'énergie interdite au niveau de Fermi (Figure I-5). Pour les NTC semi-conducteurs, les transitions d'énergie entre les premières, deuxièmes et troisièmes paires de singularités de Van Hove entre sous-bande de valence et de bande de conduction de même indice sont appelées S_{11}, S_{22} et S_{33}. Dans les nanotubes métalliques ces transitions s'appellent M_{11}, M_{22} et M_{33}.

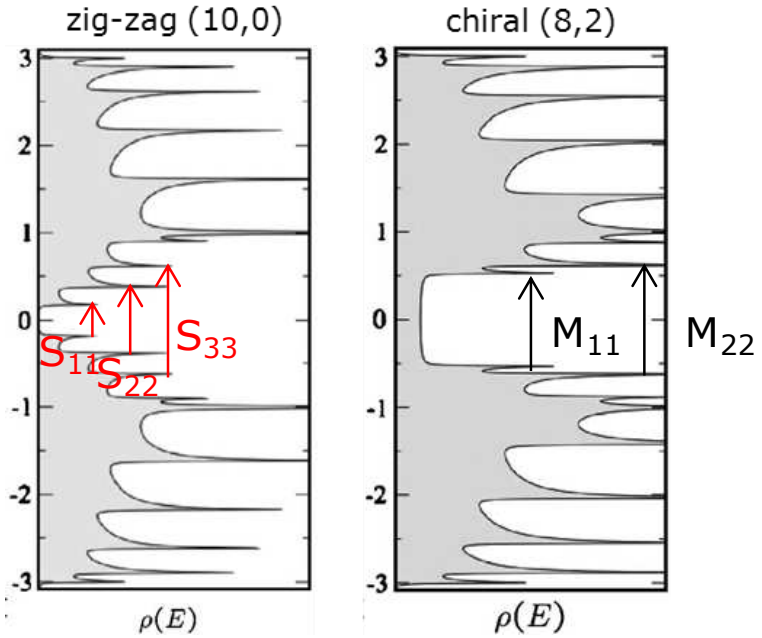


Figure I-5 : Représentation du diagramme de la densité d'état pour un NTC (10,0) semi-conducteur à gauche et pour un NTC (8,2) métallique à droite [24]

Le dernier point important pour les NTC est la relation entre le diamètre et le gap. En effet, plus le diamètre du NTC est grand, plus les N lignes de quantification dans la zone de Brillouin sont proches les unes des autres. Cela implique une diminution du gap (Figure I-6) [25]. C'est pour cette raison que les MWNT qui ont de grands diamètres sont le plus souvent métalliques ou semi-conducteurs à gap très faible. Dans cette étude l'intérêt va se porter sur l'utilisation de NTC semi-conducteurs. Le choix a donc été fait de se limiter aux NTC monoparois qui ont des gaps compris entre 0,6 et 1,3 eV. Pour plus de clarté, l'abréviation NTC correspond donc pour la suite de ce manuscrit uniquement aux SWNT.

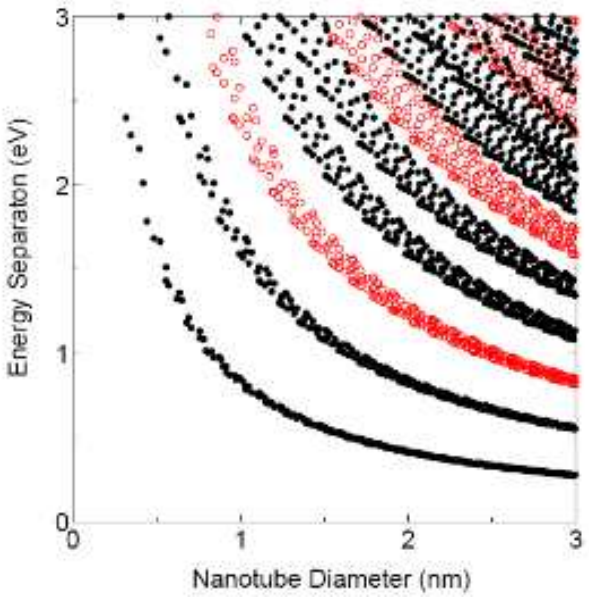


Figure I-6 : Diagramme de Kataura [25] avec l'énergie de transition en fonction du diamètre du NTC. Les points noirs correspondent aux transitions S_{11}, S_{22}, S_{33}… Les points rouges correspondent aux transitions M_{11}, M_{22}…

- ***Synthèse des nanotubes de carbone***

Aujourd'hui, dans le domaine de la synthèse des NTC, il existe quatre principales voies de recherche pour améliorer les procédés déjà existants qui sont :

- La production de masse c'est-à-dire développer une méthode de synthèse offrant à la fois des NTC de haute qualité à faible coût et en grande quantité.
- La production sélective c'est-à-dire à contrôler la structure et les propriétés électroniques des NTC produits.
- La production contrôlée c'est-à-dire maîtriser la position et l'orientation des NTC produits sur un substrat.
- L'étude du mécanisme de formation des NTC qui est un sujet controversé.

A l'heure actuelle, il existe trois méthodes principales pour synthétiser les NTC détaillées dans le Tableau I-1. Pour la production de grande quantité de NTC, la méthode par phases vapeurs (CVD) est la plus utilisée.

	méthode par ablation laser	méthode par arc électrique	méthode par phases vapeurs (CVD)
procédé	Elle consiste à vaporiser avec un laser une « cible » composée de graphite et de catalyseur (cobalt, nickel…) à l'intérieur d'un four. Après vaporisation les NTC sont transportés par un flux d'argon jusqu'à un collecteur en cuivre refroidi par de l'eau.	Une décharge électrique est produite entre deux électrodes de graphite sous atmosphère inerte dans l'enceinte confinée refroidie par de l'eau. L'anode est mobile et contient un mélange de graphite et de catalyseur. Les amas de NTC sont récupérés sur l'anode de graphite.	Elle consiste à utiliser une source de carbone liquide ou gazeux avec un précurseur métallique. La source est transformée en aérosol et transportée par un gaz inerte dans un four (entre 750 et 900 °C) où les NTC croissent sur une plaque en verre ou en silicium.
rendement moyen	suppérieur à 70%	entre 30 et 90%	entre 20 et 100%
prix	élevé	élevé	bas
SWCNT	NTC longs en fagots (entre 5 et 20 µm) avec un diamètre compris entre 1 et 2 nm	NTC courts avec un diamètre compris entre 0,6 et 1,4 nm	NTC longs avec un diamètre compris entre 0,6 et 4 nm
MWCNT	synthèse possible mais trop coûteuse donc sans intérêt	NTC courts avec un diamètre intérieur compris entre 1 et 3 nm et un diamètre extérieur d'environ 10 nm	NTC longs avec un diamètre compris entre 10 et 240 nm
avantages	production de NTC de bonne qualité, rendement plus élevé et distribution plus faible que pour les NTC par arc électrique	production facile avec des NTC présentant peu de défauts. Les MWNTs peuvent être produits sans catalyseurs	facilité pour la production de gros volume, possibilité de contrôler le diamètre et les tailles des NTC lors de leur dépôt sur le support de récupération ainsi que la possibilité de les orienter
inconvénients	coût, purification obligatoire	difficulté à contrôler la longueur des NTC et la purification des NTC obligatoire après la synthèse	difficulté à « déplacer » les NTC une fois qu'ils sont déposés sur le support de récupération et souvent présence de défauts

Tableau I-1 : Présentation des trois principales méthodes de synthèse des NTC

D'autres méthodes alternatives existent et commencent à devenir compétitives. Par exemple, Raymor Nanotech [26],[27] utilise une nouvelle technologie au plasma pour fabriquer des SWNT. Le principe est d'utiliser une torche à plasma à induction pour générer un plasma thermique. Ensuite, de la poudre de noir de carbone additionnée de particules de catalyseur est vaporisée puis refroidie engendrant la croissance des NTC hautement graphitisés. Cette technologie permet de produire uniquement des SWNT avec un niveau de graphitisation supérieur à la CVD à plus faible coût.

En conclusion, il existe à l'heure actuelle plusieurs techniques de synthèse qui permettent de synthétiser des NTC non purifiés en grande quantité à prix raisonnable. Dans le cadre de cette thèse, les NTC de plusieurs sources ont été achetés et comparés. Les travaux présentés ci-après sont basés sur des NTC synthétisés par arc électrique achetés à la compagnie Carbon Solution Inc. (diamètre entre 1,2 et 1,4 nm).

- ***Purification et dispersion des nanotubes de carbone***

Quelque soit la méthode de synthèse choisie, les NTC obtenus sont en mélange de NTC semi-conducteurs et métalliques avec des impuretés comme du carbone amorphe ou des restes de catalyseurs. Il faut enlever toutes les impuretés en dégradant les NTC le moins possible. De plus, il faut après cette étape de purification avoir les NTC les mieux dispersés possibles pour pouvoir les utiliser.

La purification des NTC est donc un enjeu important qui fait l'objet de nombreuses publications [28][29]. La principale difficulté liée à la purification est que les NTC sont insolubles dans presque tous les solvants. La possibilité de faire des chromatographies liquides est donc limitée. De nombreuses méthodes de

purifications se sont donc développées. Il existe trois voies principales qui sont la méthode chimique, la méthode physique et la méthode à multi étapes (basée sur une combinaison des deux méthodes précédentes) [30].

Les principales méthodes de purification sont regroupées et discutées dans le Tableau I-2. Les méthodes physiques semblent avoir moins d'effets négatifs sur les NTC. Cependant, que ce soit les méthodes chimiques ou physiques aucunes d'entre elles ne permettent d'enlever la totalité des impuretés. Le meilleur compromis semble donc de faire une combinaison des méthodes chimiques et physiques. Plusieurs études ont été réalisées [30] comme par exemple une combinaison sonication/oxydation qui permet de « décoller » au maximum les impuretés des NTC.

	nom du procédé	description	avantages	inconvénients
méthode chimique	**oxydation en phase gaz**	Les NTC sont chauffés en présence de gaz comme O_2, Cl_2, H_2O. L'oxydation en phase gaz représente souvent la première étape d'une oxydation chimique des NTC .	Enlève les impuretés carbonées.	Ouvertures et coupures des NTC, surface des NTC endommagée et introduction de groupements fonctionnels oxygénés sur NTC. Les particules métalliques ne peuvent pas être directement supprimées et un traitement à l'acide supplémentaire est nécessaire.
	oxydation en phase liquide (traitement acide)	Les NTC sont mis dans de l'acide comme HNO_3 ou HCl à reflux pendant 4 à 48 h selon le cas. Les métaux sont solvatés alors que les NTC restent en suspension.	Enlève les métaux qui ont servis de catalyseurs et les fullerènes.	Altère la surface des NTC et dégrade les propriétés des NTC.
	oxydation électrochimique	Oxydation électrochimique des NTC dans des solution de KOH ou de HNO_3 ou d'HCl.	Préserve l'alignement de NTC.	Les NTC doivent être connectés à un support conducteur.
méthode physique	**centrifugation**	Centrifugation de NTC à une vitesse et un temps variable en gardant le surnageant.	Enlève les nanoparticules métalliques et les petites particules de carbone.	Quantité faible de NTC après la centrifugation.
	filtration	Souvent utilisée après une oxydation en phase liquide car les produits décomposés dans l'acide sont solubles dans une solution basique alors que les NTC ne le sont pas.	Enlève les nanosphères, les nanoparticules de métal, les carbones polyatomiques et les fullerènes.	Peu ou pas d'effets négatifs connus.
	ultrasonication	Les NTC sont dissous dans des solutions d'eau, de solvant ou de surfactant puis ils sont mélangés par ultrasonication.	Sépare les NTC et favorise la dispersion des NTC et des autres particules avant une centrifugation.	Dépend du solvant utilisé et lent.
	magnétique	Les NTC sont mélangés en solution à des nanoparticules comme ZrO_2, $CaCo_3$ ou le diamant. Ces nanoparticules s'accrochent aux NTC ce qui les rend magnétique. Les NTC sont ensuite mis aux ultrasons pendant 2 h, puis les particules magnétiques sont piégées à l'aide pôles magnétiques permanents.	Enlève les particules métalliques qui ont servi de catalyseur et les petites particules inorganiques.	Peu ou pas d'effets négatifs connus.
	micro ondes	Les NTC sont soniqués puis dilués dans un acide comme HNO_3. Ensuite, un traitement par micro ondes est réalisé.	Enlève le carbone amorphe, les métaux, les nanoparticules.	Délicat (les particules métalliques brûlent sous l'effet des mico-ondes)

Tableau I-2: Présentation des principales méthodes de purification des NTC

En résumé, il faut trouver le meilleur compromis afin de combiner au mieux les différentes méthodes de purification tout en gardant à l'esprit l'application visée pour les NTC purifiés.

Après avoir réalisé la purification des NTC, le dernier enjeu avant leur utilisation dans des applications est de les disperser le mieux possible. Cela signifie qu'il faut avoir des solutions où les NTC sont purs et monodispersés. Le problème est que les NTC forment naturellement des fagots à cause de fortes interactions de Van Der Waals.

Les méthodes physiques de dispersion sont basées sur des traitements non covalents alors que les méthodes chimiques reposent sur des traitements covalents.

Les méthodes chimiques consistent à greffer la surface des NTC avec des groupements chimiques afin d'améliorer la solubilisation. Cependant, elles sont souvent agressives ce qui induit des défauts dans la structure des NTC et détériore leurs propriétés.

En comparaison, les méthodes physiques sont plus attractives car elles permettent d'adsorber des molécules à la surface des NTC sans modifier le système Π des atomes de carbone des NTC. De nombreux réactifs ont été utilisés pour développer des méthodes physiques comme des surfactants [31] ou de l'ADN [32] ou des polymères Π conjugués [33].

Pour conclure, l'obtention de NTC purifiés et dispersés est le premier but à atteindre pour incorporer des NTC dans des applications. Dans le chapitre II, une méthode permettant d'obtenir des NTC purs, dispersés et en grande quantité sera développée. Pour cela, une combinaison de méthodes physiques pour la purification et d'un surfactant pour la dispersion des NTC sont utilisés afin de détériorer le moins possible la surface des NTC.

b) Méthodes de séparation des nanotubes de carbone semi-conducteurs et métalliques

Depuis plusieurs années de nombreuses recherches ont été menées pour essayer de s'affranchir du problème du mélange des NTC métalliques et semi-conducteurs. Ce qui rend difficile la séparation de ces deux formes est qu'il y a très peu de différences entre elles. Les NTC métalliques ont une densité d'état au niveau de Fermi plus grande [9], et un potentiel d'ionisation plus faible [34] par rapport aux NTC semi-conducteurs. Ces deux différences expliquent la réactivité plus importante des NTC métalliques vis-à-vis de certaines réactions de fonctionnalisation.

Actuellement, il existe différentes méthodes étudiées pour résoudre le problème du mélange de NTC métalliques et semi-conducteurs. Les plus connues sont : la destruction sélective, la diélectrophorèse, l'ultracentrifugation sur gradient de densité, l'adsorption sélective et la réaction chimique sélective.

- ***La destruction sélective***

Le but de la destruction sélective est de transformer sélectivement certains NTC en carbone amorphe ou en vapeur sans altérer les autres. Une des méthodes de destruction sélective proposée dans la littérature est faite à l'aide d'un courant électrique. Dans ce cas, la destruction est réalisée sur un transistor composé d'un mélange de NTC métalliques et semi-conducteurs. Une tension de grille est d'abord appliquée afin de protéger les NTC semi-conducteurs en les rendant isolants. C'est à ce moment-là qu'un fort courant électrique est appliqué aux bornes du transistor. Cela permet d'oxyder les NTC métalliques avec l'oxygène de l'air et donc de les détruire (Figure I-7) [35]. Cette méthode a aussi été

utilisée pour des couches de NTC alignés dans des transistors à effet de champ [36][37].

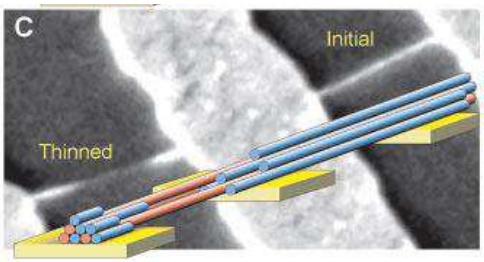


Figure I-7 : Représentation schématique de la destruction des NTC métalliques (bleu) alors que les NTC semi-conducteurs (rouge) restent intacts [35]

Une autre méthode est la destruction sélective par plasma d'oxygène [38] ou de méthane (Figure I-8) [39]. Dans ce genre de destruction, le diamètre des NTC est très important. En effet, dans le cas du plasma de méthane, les NTC sont d'abord fonctionnalisés avant d'être chauffés à haute température. A la fin, seul les NTC de petit diamètre sont détruits sélectivement alors que les NTC de grand diamètre perdent juste leur fonctionnalisation.

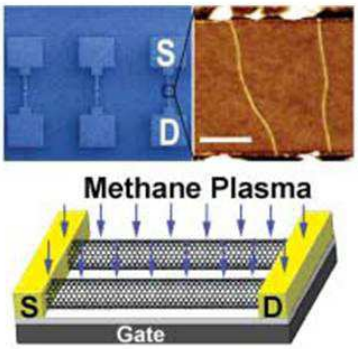


Figure I-8 : Représentation schématique de la destruction plasma de méthane [39]

Il existe aussi d'autres méthodes comme la destruction par irradiation de micro-ondes [40]. Cette méthode s'appuie sur des calculs théoriques qui montrent que les NTC métalliques absorbent deux fois plus vite les micro-ondes que les NTC semi-conducteurs parce que la constante diélectrique des NTC métalliques est plus grande (Figure I-9). D'autres exemples de destructions existent comme l'irradiation UV [41] ou l'eau oxygénée [42].

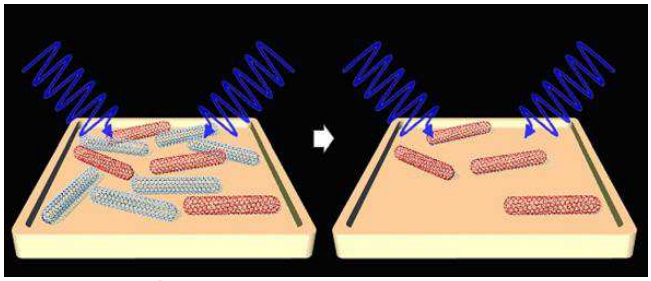


Figure I-9 : Représentation schématique de la destruction par irradiation de micro-ondes avec les NTC métalliques en bleu et les NTC semi-conducteurs en rouge [40]

En conclusion, ces techniques ont toutes les mêmes désavantages : la destruction est irréversible (un des deux types de NTC ne peut pas être utilisé pour d'autres applications) et la destruction abîme les NTC qui sont aux alentours de ceux détruits. De plus, la sélectivité se fait souvent selon le diamètre et non selon le type métallique ou semi-conducteur.

- ***La diélectrophorèse***

La technique de la diélectrophorèse pour séparer les NTC a été développée en 2003 par Krupke et al. [5]. Cette méthode consiste à utiliser des courants alternatifs à haute fréquence (1 à 100 MHz) dans des transistors fabriqués par le dépôt d'une goutte de NTC. Les NTC métalliques sont attirés sur les électrodes alors que les NTC semi-conducteurs restent dans le solvant en suspension (Figure I-10).

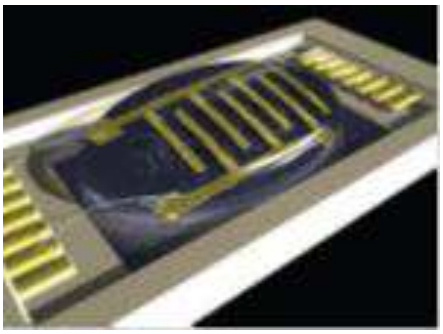


Figure I-10 : Représentation schématique de la diélectrophorèse [5]

Cette méthode a ensuite été améliorée pour essayer d'avoir des quantités plus importantes [43] en couplant un canal microfluidique en forme de H avec deux courants laminaires, deux entrées (une pour la solution de NTC métalliques et semi-conducteurs et l'autre pour une solution tampon) et deux sorties avec la diélectrophorèse. La force diélectrophorétique de l'électrode sert à extraire les NTC métalliques du flux de suspension de NTC vers le courant qui contient la solution tampon. A la fin, les NTC métalliques et semi-conducteurs séparés sont obtenus simultanément en sortie (Figure I-11).

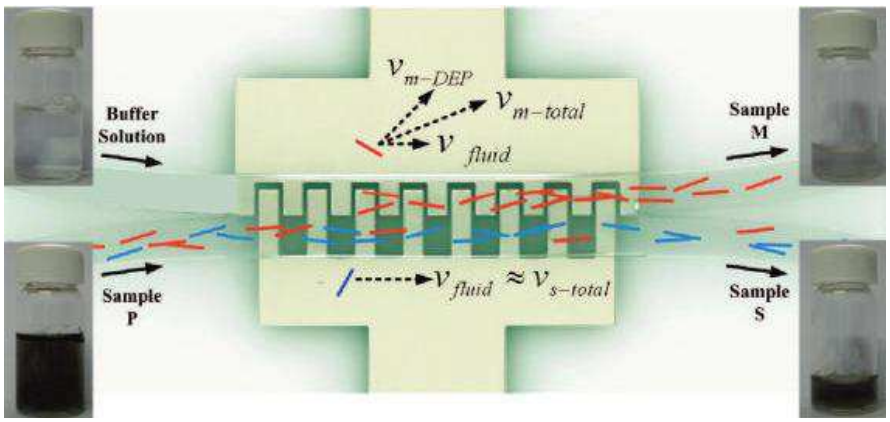


Figure I-11 : Représentation schématique de la diélectrophorèse couplée à un canal microfluidique en forme de H avec en bleu les NTC semi-conducteurs et en rouge les NTC métalliques [43]

L'avantage de cette méthode est qu'elle est non destructive vis-à-vis des deux types de NTC métalliques et semi-conducteurs. Par contre, ce système produit seulement de petites quantités de NTC métalliques purs et de NTC semi-conducteurs enrichis non purs.

- ***Ultracentrifugation sur gradient de densité (DGU)***

Cette technique est très connue dans le domaine de la biologie car elle permet de séparer les protéines. Elle consiste à séparer les éléments selon leur point isopycnique dans une solution avec un gradient de densité connu. Dans le cas des NTC, un mélange de surfactant enrobe les NTC différemment selon leur structure électronique (métallique ou semi-conducteur).

Différentes équipes ont travaillé sur l'ultracentrifugation comme technique de séparation (Figure I-12) [44]. Les travaux pionniers de l'équipe de M. Hersam en 2006 [45] ont permis la commercialisation par la société Nano Integris de solutions de NTC purifiées à 95 ou 99 % en semi-conducteurs ou en métalliques pour des prix allant de 300 à 600 $ pour 1 mg (Figure I-12).

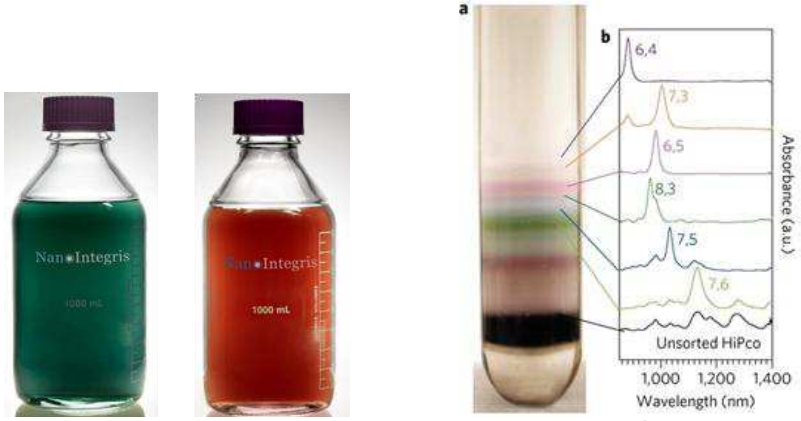


Figure I-12 : A gauche, exemple de solution de NTC purifiées vendues par la société Nano integris et à droite exemple de fractions de NTC obtenus après ultracentrifugation [44] [45]

Dans ce cas, les solutions sont très diluées et les NTC métalliques présents en faible proportion dans la solution sont peut être à l'origine de courts-circuits [13]. De plus, le prix reste élevé pour une utilisation industrielle.

- ***L'adsorption sélective***

En comparaison à d'autres techniques, un des avantages de l'adsorption est qu'elle est non destructive par rapport aux NTC.

L'une des méthodes la plus efficace est l'enrobage des NTC avec des séquences d'ADN particulière qui permettent d'enrober spécifiquement une chiralité de NTC et ensuite de les séparer par chromatographie échangeuse d'ions (Figure I-13) [46] [47] [48]. Chaque chiralité peut être séparée avec cette technique mais en très faible quantité pour un très fort coût. D'autres molécules ont été étudiées comme les porphyrines avec une séparation par extraction selon la solubilité [49]

ou le bromure avec une séparation par centrifugation après fonctionnalisation [50].

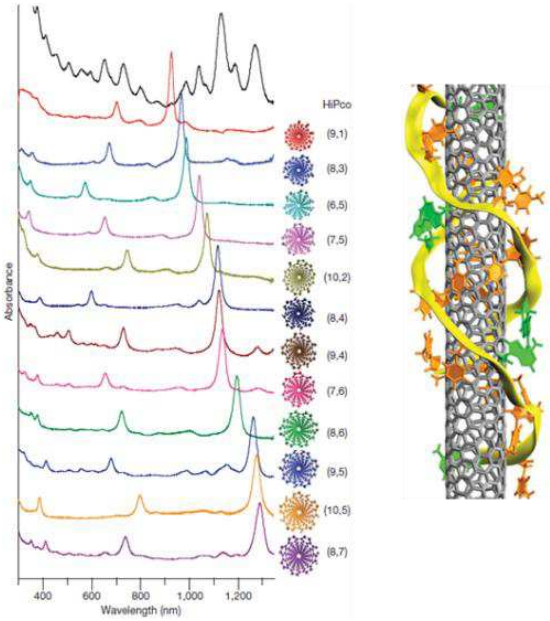


Figure I-13 : Spectres d'absorption des NTC après séparation des M et Sc par de l'ADN à droite et à gauche représentation schématique de l'enrobage des NTC par l'ADN [48]

Une autre technique a consisté à fonctionnaliser des NTC par enrobage avec des molécules d'octadecylamine (ODA) [36] de manière non covalente. Le groupement amine de l'ODA a une meilleure affinité avec les NTC semi-conducteurs qu'avec les NTC métalliques. Du coup, en jouant sur les concentrations d'ODA, il est possible de séparer les NTC métalliques et semi-conducteurs en faisant précipiter les NTC métalliques [51]. L'affinité des NTC semi-conducteurs pour les amines a aussi été étudiée pour la fabrication de transistors. Il a été démontré que la fonctionnalisation de la surface a une influence sur l'enrichissement des NTC métalliques ou semi-conducteurs. En effet, si la surface est couverte de résidus amines le dépôt de NTC est enrichi en semi-conducteurs. Par contre, sur une surface couverte de phényles le dépôt de NTC est enrichi en métalliques [52] (Figure I-14).

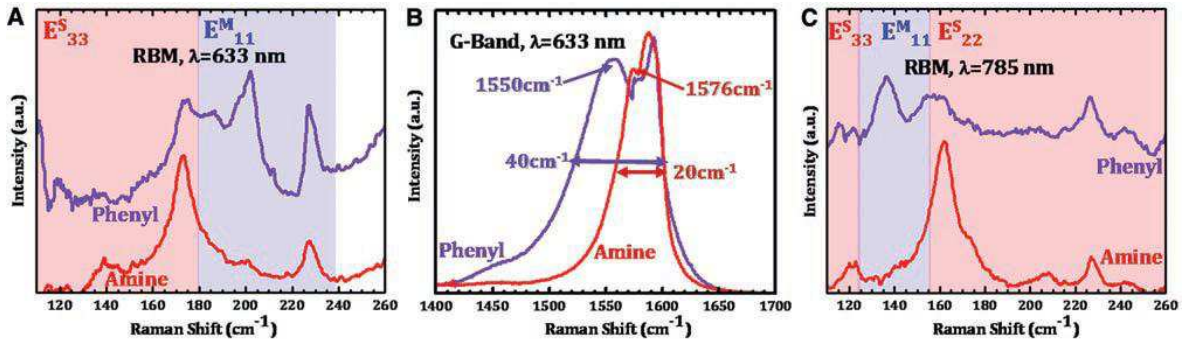


Figure I-14 : Spectres Raman qui montrent l'enrichissement en NTC métalliques quand on a un groupement phényle (courbe bleu) et l'enrichissement en NTC semi-conducteurs quand on a un groupement amine (courbe rouge) [52].

D'autres méthodes d'adsorption existent, par exemple l'enrobage des NTC avec un polymère conjugué qui peut amener à la solubilisation sélective en fonction du

diamètre mais aussi pour des NTC métalliques ou semi-conducteurs [33],[53] [54] [55]. En effet, l'étude de Nish et *al.* montre que l'enrobage des NTC Comocat dans le polymère polyfluorène (PFO) suivi par la centrifugation permet d'obtenir des NTC semi-conducteurs. En comparaison avec un enrobage des NTC par le surfactant dodécylbenzènesulfonate de sodium (SDBS), les NTC métalliques ont disparu sur les spectres Raman des NTC enrobés par le PFO montrant une interaction électronique spécifique entre le PFO et les NTC semi-conducteurs.

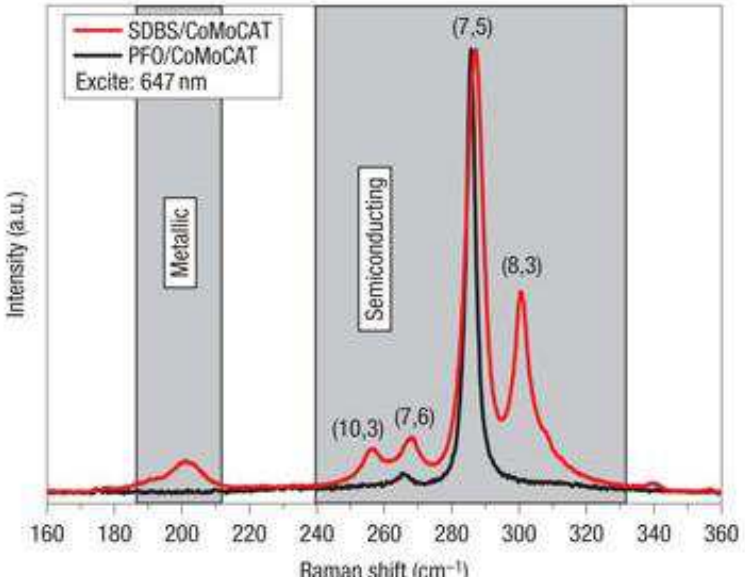


Figure I-15 Comparaison des spectres Raman pour des NTC Comocat (petits diamètres) dispersés dans le surfactant SDBS en rouge et dispersés dans le polymère PFO en noir pour des NTC présents dans le surnageant des solutions centrifugées. [33]

Enfin, les NTC peuvent aussi être séparés par chromatographie comme pour des molécules chimiques. Tanaka et *al.* ont développé une technique de chromatographie avec des colonnes de gel d'agarose [56]. Les NTC dispersés dans le dodécylsulfate de sodium (SDS) sont adsorbés sur le gel d'agarose de manière sélective (Figure I-16) c'est-à-dire que les NTC métalliques sortent de la colonne alors que les NTC semi-conducteurs restent piégés et sont élués de la colonne par la suite par désorption avec un autre surfactant (le sodium deoxycholate(DOC)).

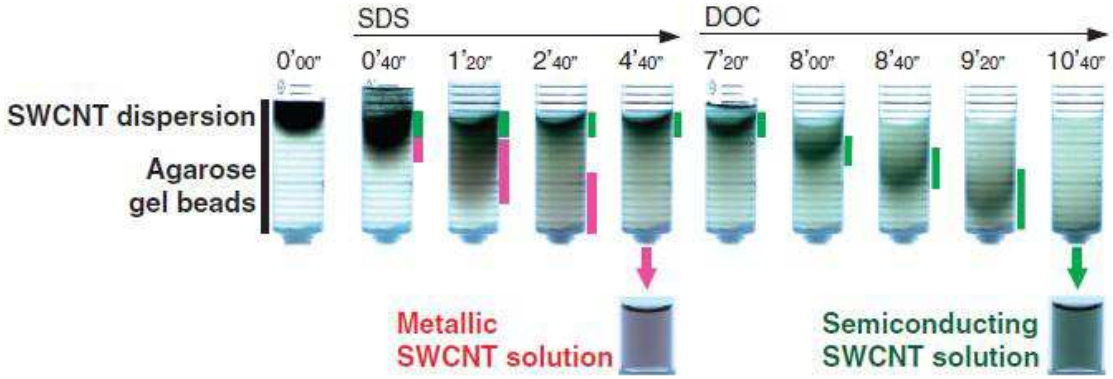


Figure I-16 : Photographie d'une colonne de gel d'agarose à différents moments pendant la séparation des NTC métalliques et semi-conducteurs avec comme éluant le SDS puis le DOC [56]

Malheureusement, ces techniques ne permettent pas dans la plupart des cas d'obtenir de grande quantité de NTC. De plus, elles sont souvent itératives (c'est-à-dire qu'il faut plusieurs cycles de séparation successifs) et sont très coûteuses.

c) Méthodes d'enrichissement en nanotubes de carbone semi-conducteurs

Dans la perspective d'industrialisation du matériau NTC semi-conducteurs, il est important d'avoir une méthode qui soit à la fois peu coûteuse et qui permette d'avoir de grandes quantités. Les méthodes chimiques sont mieux adaptées pour la préparation de grandes quantités.

Plusieurs travaux ont consisté à fonctionnaliser préférentiellement les NTC semi-conducteurs en utilisant par exemple H_2O_2 [57], SO_3 [58] ou des réactions de cycloaddition [59]. Cependant, la fonctionnalisation chimique altère les propriétés chimiques des NTC par exemple en supprimant la conductivité. Donc avec pour objectif d'utiliser des NTC semi-conducteurs, il vaut mieux greffer les NTC métalliques pour ne pas les altérer.

Les NTC métalliques ont une densité d'états électroniques (DOS) plus grande et un potentiel d'ionisation plus petit que les NTC semi-conducteurs. Cela implique une réactivité des NTC métalliques supérieure à celle des NTC semi-conducteurs et donc une fonctionnalisation des NTC métalliques souvent plus rapide. Il est donc possible en principe d'obtenir un mélange de NTC métalliques fortement fonctionnalisés et de NTC semi-conducteurs peu fonctionnalisés. Des réactions sélectives pour les NTC métalliques ont été décrites en utilisant par exemple des radicaux hydroxyles [60][61] ou des ions nitronium [62]. Cependant, ces méthodes ne permettent pas la sauvegarde des deux types de NTC. Soit elles sont produites pendant la synthèse et impliquent une synthèse préférentielle des NTC semi-conducteurs, soit les NTC métalliques sont détruits. Une autre molécule appelée diazonium a été beaucoup étudiée pour sa sélectivité vis à vis des NTC et fait l'objet du prochain paragraphe.

- ***Fonctionnalisation avec un diazonium***

La fonctionnalisation covalente avec un diazonium a plusieurs avantages. Elle permet de fonctionnaliser de grands volumes de NTC, elle est réversible à haute température et son coût est faible. Dans le cas d'une fonctionnalisation avec un diazonium, la fonctionnalisation se fait sélectivement sur les NTC métalliques. La sélectivité est ici décrite comme le rapport de la vitesse de réaction des NTC métalliques sur celle des NTC semi-conducteurs.

L'équipe de Strano [9] a été l'une des premières à travailler sur cette réaction après l'équipe de Tour [8]. Son but était de séparer les NTC après la fonctionnalisation soit par centrifugation [9] [63], soit par filtration [64], soit par électrophorèse [65]. Le problème de tous ces travaux est la trop faible sélectivité des NTC métalliques. Par exemple, l'équipe de Strano a atteint une sélectivité de

l'ordre de 6 seulement [9] (Figure I-17), ce qui est insuffisant pour une séparation de bonne qualité.

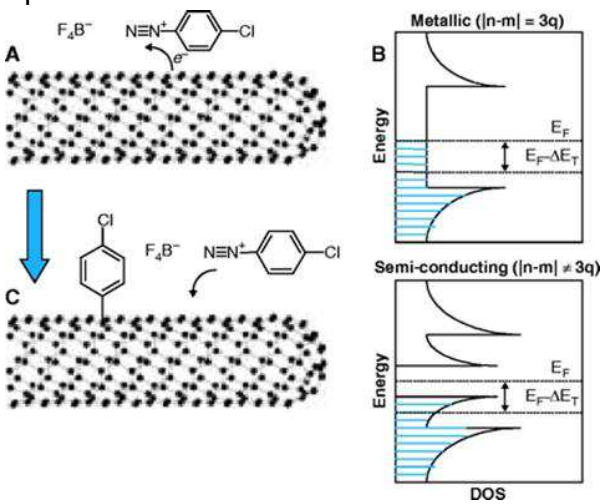


Figure I-17 : Réaction de fonctionnalisation avec un diazonium sélectif par rapport aux NTC métalliques [9]

La sélectivité de la fonctionnalisation avec un diazonium semble donc être un enjeu très important. Il apparaît que de nombreux facteurs peuvent influencer cette sélectivité comme le type et la concentration du diazonium, le pH, la température, le surfactant (Figure I-18), la présence ou l'absence de lumière [66] [67] [68] [11] [69]. En jouant avec tous ces paramètres, la meilleure sélectivité obtenue avec le diazonium est de 12 [69]. Cela reste faible et c'est pour cette raison que la réaction de fonctionnalisation avec un diazonium a été étudiée dans notre laboratoire.

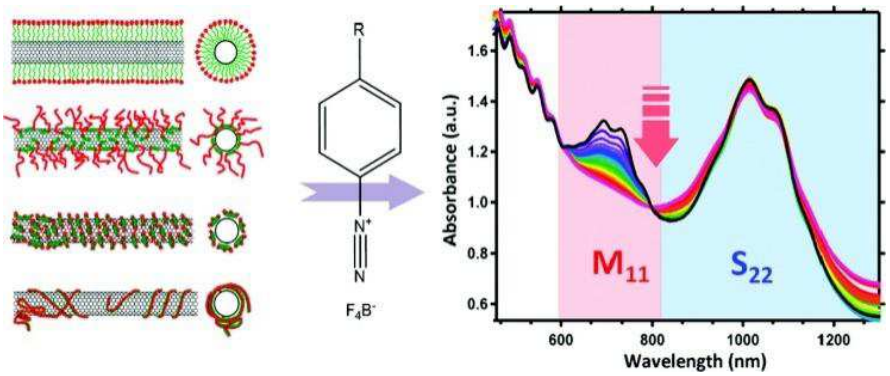


Figure I-18 : Réaction de fonctionnalisation avec un diazonium pour différents surfactants [69]

- ***Méthode développée au Laboratoire d'Electronique Moléculaire***

Au Laboratoire d'Electronique Moléculaire (LEM), l'augmentation de la sélectivité est un enjeu depuis plusieurs années. Pour mieux comprendre la réaction de fonctionnalisation avec un diazonium, sous l'impulsion de Pascale Chenevier notre équipe s'est tout d'abord intéressée au mécanisme de cette réaction à l'aide d'une étude cinétique. L'étude du mécanisme dans une solution aqueuse micellaire de F-127 a permis de montrer que la réaction est radicalaire en chaîne. En effet, l'analyse cinétique de l'avancement de la réaction suivie par

spectroscopie d'absorption a permis de trouver des ordres cinétiques partiels fractionnaires indiquant une réaction en chaîne. La réaction radicalaire a été confirmée par la détection de radicaux à longue durée de vie et par des tests avec des capteurs de radicaux comme le TEMPO par résonance paramagnétique électronique (RPE) (Figure I-19) [68].

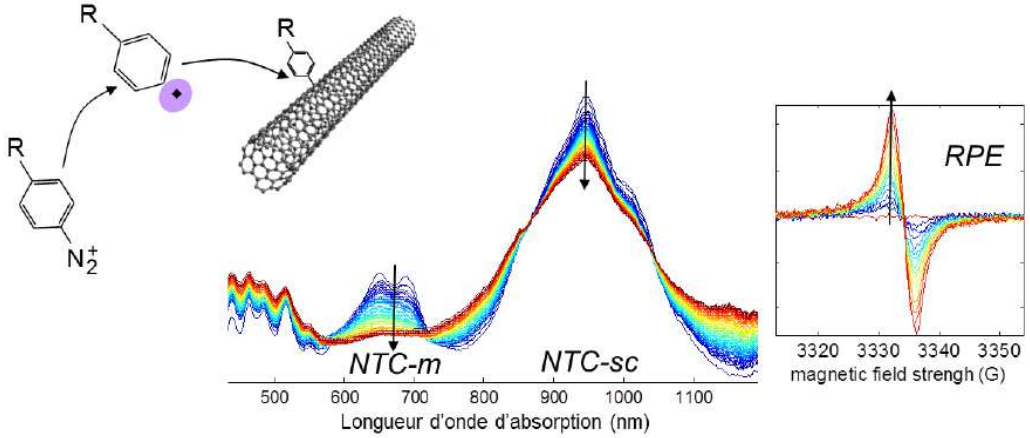


Figure I-19 : A gauche représentation de la réaction de fonctionnalisation radicalaire entre le diazonium et le NTC. Au centre, l'avancement de la réaction a été suivi par spectroscopie d'absorption en fonction du temps. A droite, l'apparition de radicaux carbone stables délocalisés est observée en RPE à la même vitesse que la diminution des pics d'absorption [68].

Cette première étude faite dans le cadre de la thèse de G.Schmidt a aussi permis de trouver l'étape responsable de la sélectivité grâce à la corrélation du paramètre de Hammett sur la sélectivité. Il s'agit de l'étape d'addition électrophile du radical aryle sur le NTC (Figure I-20). Malheureusement, le changement de groupement sur l'aryle n'accroît que faiblement la sélectivité qui ne dépasse pas 5 (Figure I-20).

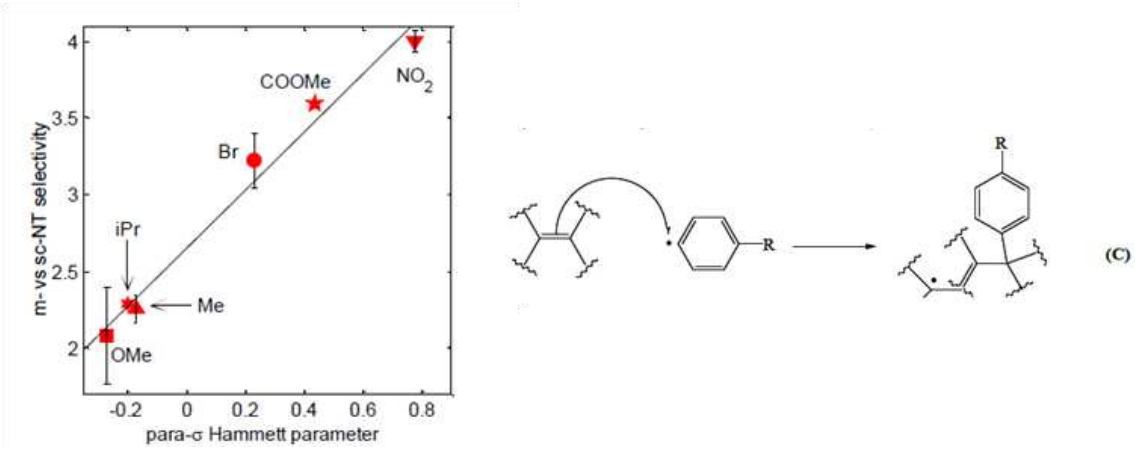


Figure I-20 : A gauche, graphique de la sélectivité de la réaction du diazonium avec les NTC en fonction du paramètre σ de Hammett du groupe R porté par le diazonium. A gauche, représentation de l'étape du mécanisme radicalaire dirigeant la sélectivité pour les NTC métalliques [68]

Dans le but d'augmenter la sélectivité due à un effet cinétique, un réactif avec une LUMO plus haute a été cherché afin de limiter la réaction sur les NTC semi-conducteurs (Figure I-21). C'est pour cette raison que notre équipe s'est tournée

vers un autre réactif diazoté appelé diazoester qui est moins électrophile que le diazonium.

Le diazoester est formé en ajoutant un acide carboxylique en excès au diazonium avant le début de la réaction. Le diazoester est un intermédiaire labile et l'équilibre entre le diazonium et le diazoester est en faveur du diazonium. Cependant, malgré la faible quantité de diazoester, sa charge neutre permet de favoriser sa réaction avec les NTC dans les micelles par rapport au diazonium. Une augmentation de la sélectivité de 4 à 12 a donc été observée avec le diazoester. De plus, l'augmentation de la pente de la corrélation de Hammett indique un changement de mécanisme (Figure I-21)[11].

Malgré l'augmentation de la sélectivité, le diazoester reste un intermédiaire labile et la fonctionnalisation avec le diazoester dépend du type de NTC et de la purification choisie.

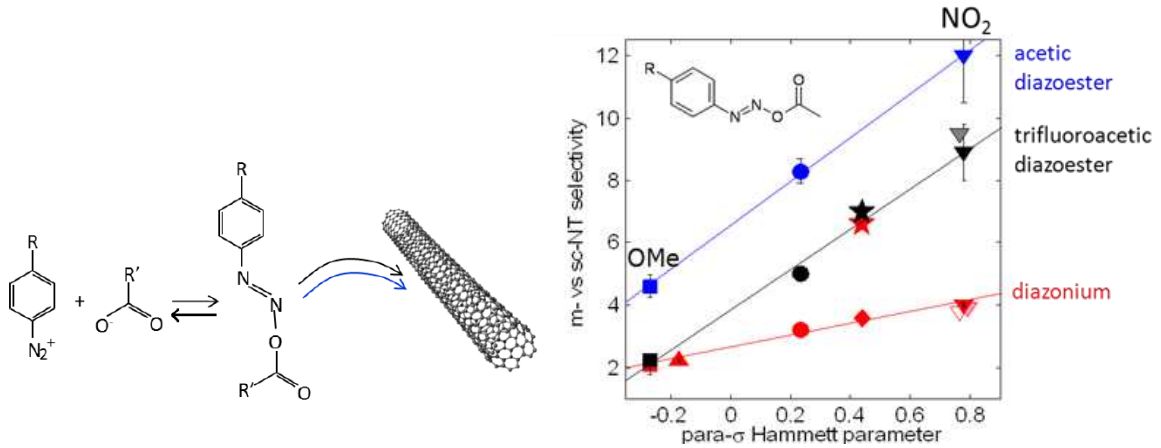


Figure I-21 : Représentation schématique de la réaction de fonctionnalisation entre un CNT et un diazoester à gauche et graphique de la sélectivité en fonction du paramètre σ de Hammett du groupe R porté par le diazoester à droite [11].

En conclusion, les études du diazonium et du diazoester réalisées au LEM montrent l'importance de trouver un réactif qui soit stable, qui soit indépendant du type de NTC choisi et qui soit moins électrophile que le diazonium. De plus, les autres études développées (Chapitre I.1.c.) ont montré l'importance du choix de la concentration du diazonium, du pH, de la température, du surfactant… Le but est donc de coupler toutes ces informations afin de développer une méthode de fonctionnalisation des NTC plus sélective et reproductible en grande quantité.

d) Dispositifs incorporant un composite de nanotubes de carbone et de polymère

Les propriétés optiques, mécaniques et électroniques exceptionnelles des NTC en font un matériau très intéressant pour augmenter les performances des polymères dans des dispositifs très divers. En effet, les NTC peuvent être incorporés dans des dispositifs de domaines variés tel que l'énergie et le stockage ou l'électronique organique. Dans le domaine de l'électronique

organique, les NTC peuvent être incorporés par exemple dans des capteurs de gaz [70], des biocapteurs [71] ou dans des transistors organiques (Chapitre IV).

Dans le domaine de l'énergie et du stockage, les composites de NTC et de polymère ont été incorporés dans différents dispositifs comme des supercondensateurs, des batteries rechargeables ou des cellules solaires organiques.

Pour les supercondensateurs (Figure I-22), l'intérêt de la combinaison entre des NTC et un polymère est de profiter du faible coût et des propriétés des deux composés. En effet, l'un des meilleurs supercondensateurs fabriqué est avec un composite polymère (polyaniline (PANI)) et des NTC obtenus en déposant le polymère sur les NTC par électrochimie [72]. Ce supercondensateur a des performances élevées avec une capacité de 1600 $F.g^{-1}$ et une densité de courant de 45 $mA.cm^{-2}$. Ces bonnes propriétés sont dues à la combinaison du polymère conducteur qui permet d'avoir une grande pseudocapacité et des NTC qui augmentent la conductivité et la résistance mécanique. Cependant, il reste encore des améliorations pour l'incorporation des NTC dans des supercondensateurs commerciaux. L'une d'elles est de réduire les coûts en trouvant des procédés de synthèse moins énergivores et des procédés de purification à la fois peu chers et qui permettent d'avoir de grandes concentrations surtout pour les NTC monoparois.

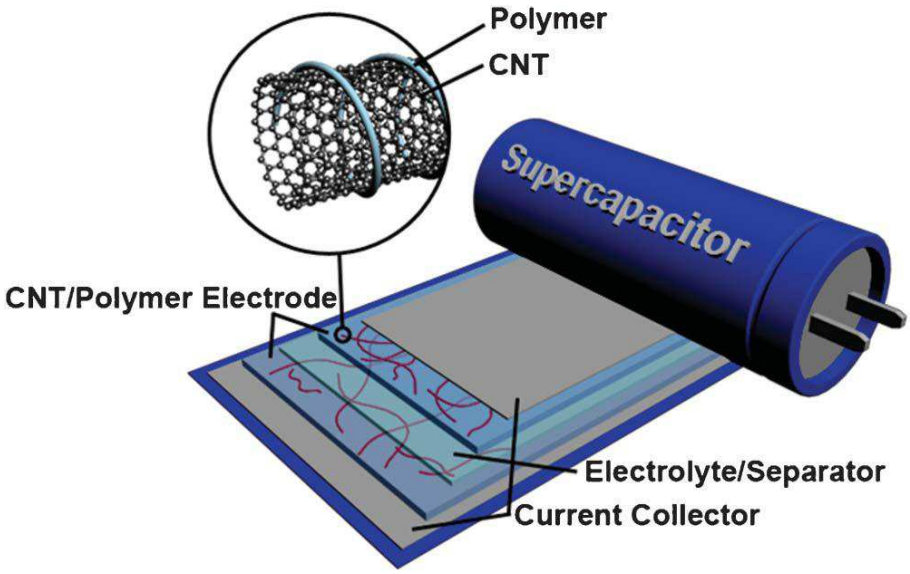


Figure I-22 : Représentation schématique d'un supercondensateur incorporant un composite NTC/polymère [73]

Pour les batteries rechargeables au lithium ion, les polymères sont un bon matériau car ils ont une conductivité élevée, sont stables chimiquement et thermiquement, sont synthétisables facilement et sont peu coûteux. Cependant, ils ont une mauvaise durée de vie c'est-à-dire que le polymère se dégrade au fur et à mesure des cycles de charges et décharges lorsqu'ils sont utilisés comme électrodes dans les batteries au lithium ion [74] [75]. Pour améliorer la durée de vie du polymère, en 2006, Baibarac et al. [76] ont ajouté des NTC au polymère

(Figure I-23). De même, il a été montré que le mélange polymère-NTC permet d'augmenter les performances par rapport à des batteries ayant comme électrodes des films de NTC [77]. Les résultats prometteurs de l'incorporation de composites polymères et NTC dans les batteries au lithium ion en font une découverte importante pour de futures industrialisations. Cependant, il reste des points d'amélioration comme les pertes de charges lors du premier cycle de charge et décharge ou l'augmentation de la tension de décharge qui limite la densité de stockage et le rendement [78]. Pour résoudre ces problèmes, une voie de recherche possible est l'utilisation de NTC métalliques purs.

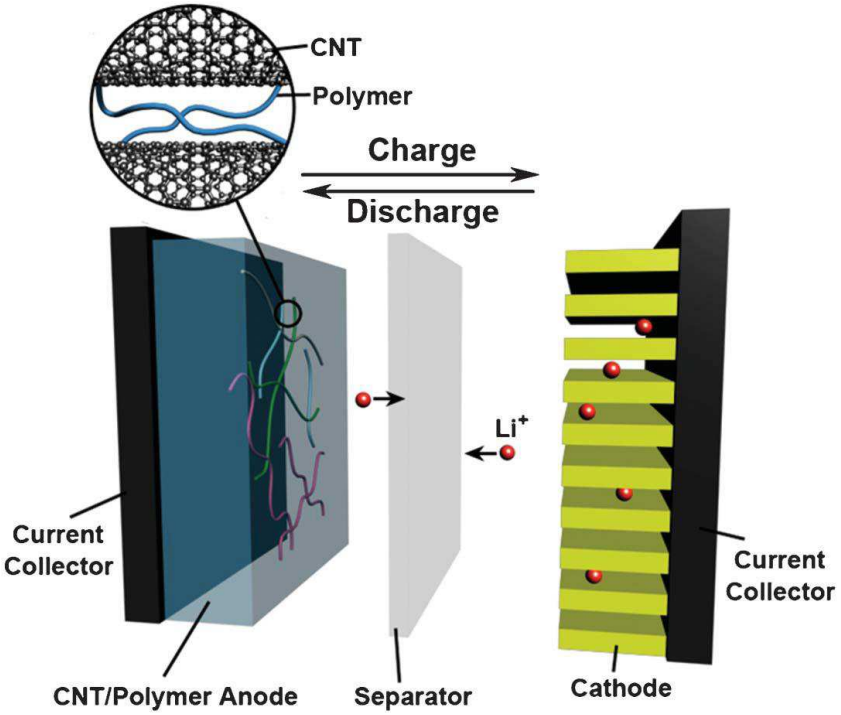


Figure I-23 : Représentation d'une batterie au lithium ion avec une anode composée d'un composite de polymères et de NTC [73]

Pour les cellules solaires organiques, les composites polymères NTC peuvent être incorporés dans la couche active (Figure I-24). Le chapitre V est consacré à ce sujet. Comme pour les autres dispositifs, l'un des freins à l'incorporation des NTC dans la couche active est la présence du mélange NTC métalliques et semi-conducteurs. L'une des voies d'amélioration est d'avoir uniquement des NTC semi-conducteurs dans la couche active.

En conclusion, l'incorporation de composites à base de polymères et de NTC est prometteuse pour des dispositifs dans divers domaines. Cependant l'un des principaux freins est le mélange des NTC métalliques et semi-conducteurs ainsi que l'obtention de NTC purifiés et bien dispersés en grande quantité à bas coût. Ces enjeux seront le principal objectif développé dans le chapitre II.

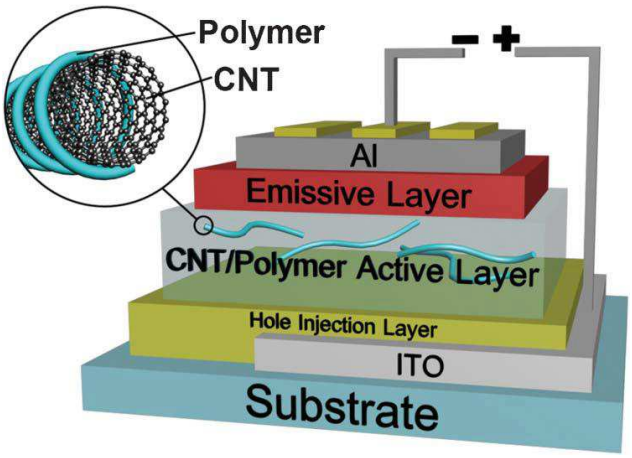


Figure I-24 : Représentation schématique d'une cellule à hétérojonction en volume incorporant des NTC dans la couche active [73].

2) Les cellules solaires organiques

Actuellement, de nombreuses recherches sont menées dans le solaire photovoltaïque. Ce domaine représente une toute petite partie de la production mondiale d'électricité (1 %) avec 9490 MW (mégawatts) en 2007. Cependant les perspectives pour l'avenir sont énormes avec une croissance de 40 % chaque année (Tableau I-3) [79]. Le but est d'obtenir les cellules les plus rentables autant au niveau écologique qu'économique. Dans cet objectif, l'élaboration de cellules avec des technologies différentes permet de trouver le meilleur compromis pour de nouvelles voies de développement sur de nouveaux supports comme l'automobile ou les façades.

	Solaire Photovoltaïque (cumul)	**Solaire PV nouveau (ajouté)**	**Nucléaire nouveau (en construction)**
2010	39 500	16 600	3 720
2011	67 200	27 700	4 000
2012	89 900 à 109 900	22 700 à 42 700	5 500
2013	110 400 à 151 200	20 500 à 41 300	13 100
2014	137 200 à 203 400	26 800 à 52 200	16 800
2015	167 100 à 265 500	31 900 à 62 100	19 200
2016	207 900 à 342 800	38 800 à 77 200	4 100

Tableau I-3 : Puissance photovoltaïque installée dans le monde en MW [79]

Depuis plus de 35 ans, les recherches sur les cellules solaires permettent d'augmenter leur rendement quelque soit la filière technologique choisie (Figure I-25).

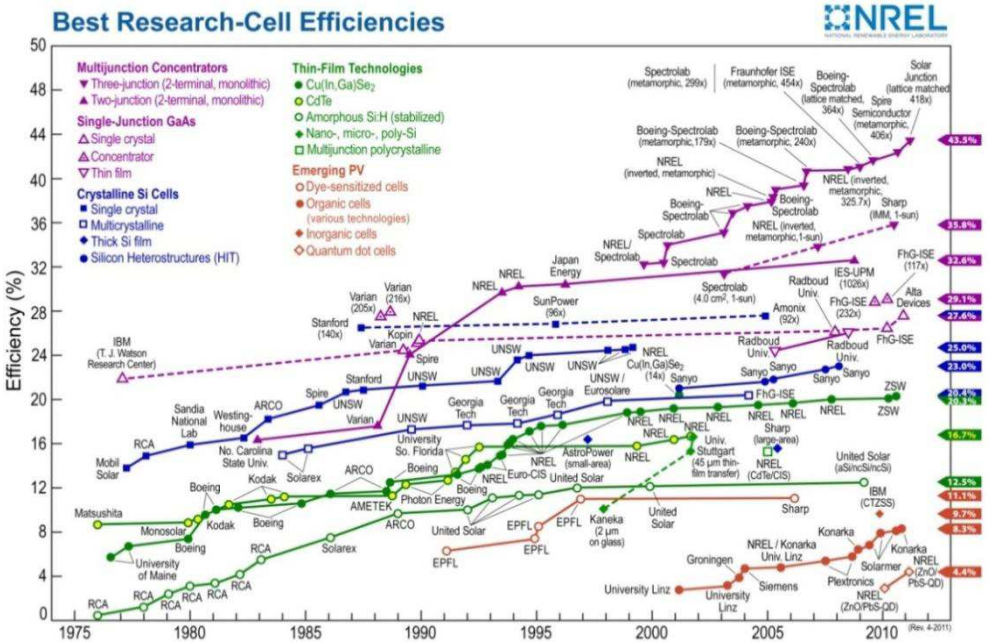


Figure I-25 : Progrès des cellules solaires dans les différentes filières technologies [80]

La première filière, dite de première génération concerne les cellules à base de silicium, basées sur une jonction p-n avec comme matériau semi-conducteur le silicium sous forme cristalline. Actuellement, ces cellules atteignent des rendements en module d'environ 23 % [15]. Cependant, leur production nécessite la purification du silicium qui est très énergivore. Le bilan pour cette technologie est qu'elle permet d'avoir un bon rendement pour un prix élevé. Ce prix a été cependant réduit ces dernières années grâce aux recherches menées sur les cellules à base de silicium polycristallin avec un rendement un peu inférieur en comparaison aux cellules à base de silicium cristallin.

La deuxième filière dite des cellules couches minces a pour but de réduire les coûts de production en utilisant moins de semi-conducteur et en évitant l'étape de purification du silicium. Elle utilise deux technologies phares, les cellules à silicium amorphe (a-Si) et celles à tellurure de cadmium (CdTe). Les avantages de cette technologie sont le dépôt du semi-conducteur directement sur le substrat en couche mince, l'application en module flexible, la compatibilité avec de faibles illuminations et des températures élevées. Par contre, le rendement qui reste aux alentours de 15 % et la toxicité de certains éléments utilisés comme le cadmium est un réel frein au développement de la filière.

Actuellement, les meilleurs rendements en laboratoire sont ceux des cellules multi-jonctions à base d'éléments III-V (GaInP/GaAs/GaInAs par exemple). Ces rendements hauts s'expliquent par une utilisation efficace du spectre solaire (3 éléments qui captent à différentes longueurs d'onde) et par la concentration de plusieurs centaines de soleils grâce à un système optique devant la cellule (par exemple des lentilles de Fresnel). Ces cellules ne sont donc adaptées qu'à une exploitation en champs solaires.

La troisième filière, dite des cellules émergentes (à colorants et organiques) est plus récente. Les principaux intérêts de ce type de cellules sont la possibilité de concevoir des cellules moins chères, plus souples et transparentes. La cellule à pigment photosensible aussi appelée cellule de Grätzel est l'une des plus connues comme alternative au silicium. Le principe est différent des cellules organiques détaillées dans le prochain paragraphe. En effet, ce ne sont pas les mêmes matériaux qui s'occupent de l'absorption de la lumière et de la séparation des porteurs de charges. Dans les cellules à colorants (Figure I-26), le fonctionnement s'apparente plus à celui de la photosynthèse. La cellule est composé d'un colorant qui capte le photon d'énergie hv ce qui lui permet d'atteindre son état excité. Ensuite, le colorant cède son électron au matériau semi-conducteur à large bande interdite (par exemple du TiO_2) qui va le transporter. Le colorant a donc un électron en moins c'est à dire un trou et il se régénère par l'oxydation de l'électrolyte (souvent à base de I^-/I_3^-). Enfin, la forme oxydée du couple redox de l'électrolyte est réduite à la cathode.

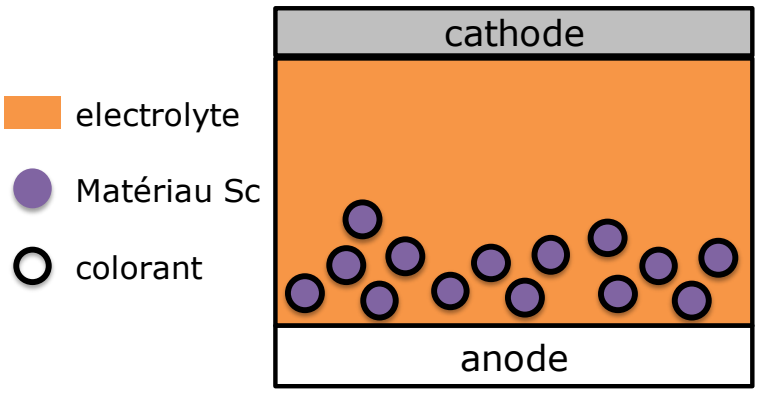


Figure I-26 : Schéma d'une cellule à colorant

Les cellules à colorants sont prometteuses car elles sont peu sensibles à la température et à l'angle d'incidence tout en ayant un coût énergétique faible et un design intéressant. Elles permettent d'avoir des performances d'environ 10 % [81]. Ce qui a longtemps posé problème pour l'industrialisation de ces cellules est leur durée de vie liée à la dégradation du colorant et à l'électrolyte liquide qui impose une encapsulation solide. Cependant, ces points sont en cours d'amélioration pour de futures applications industrielles.

a) <u>Les différents types de cellules solaires organiques</u>

Les cellules solaires organiques ont un bon rapport qualité prix mais elles sont moins stables et efficaces. Actuellement, leur durée de vie est de l'ordre de 5 à 10 ans avec des rendements autour de 8 à 10 % ce qui permet d'envisager selon certain modèle un coût d'environ 10 eurocents/kWh [82].

Ces dernières années, les recherches menées sur les cellules solaires organiques ont été réalisées avec différents designs (Tableau I-4) : bicouche, à hétérojonction en volume et tandem.

		J_{sc} (mA/cm^2)	V_{oc} (V)	FF (%)	η (%)	Ref.
Bilayer OSCs	ITO/CuPc (30 nm)/PTCBI (50 nm)/Ag	2.3	0.45	0.65	0.95	[84]
	ITO/PPV (60 nm)/BBL (60 nm)/Al	2.15	1.1	0.50	1.5	[85]
	ITO/CuPc/PTCDA/In	2.0	0.55	0.35	1.8	[86]
	ITO/SubPc (13 nm)/C_{60} (32.5 nm)/BCP (10 nm)/Al	3.36	0.97	0.57	2.1	[87]
	ITO/pentacene (45 nm)/C_{60} (50 nm)/BCP (10 nm)/Al	15	0.36	0.50	2.7	[88]
	ITO/PEDOT:PSS/CuPc (20 nm)/C_{60} (40 nm)/BCP (12 nm)/Al	18.8	0.58	0.52	3.6	[89]
	ITO/CuPc (20)/C_{60} (40 nm)/BCP (10 nm)/Ag	53.1	0.57	0.61	4.2	[90]
Bulk-heterojunction OSCs	ITO/MEH-PPV:PCBM (1:4)/Ca	2.0	0.80	0.25	1.5	[91]
	ITO/PEDOT:PSS/MDMO-PPV:PCBM (1:4)/LiF/Al	5.25	0.82	0.61	3.3	[92]
	ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM (1:0.8)/Al	9.5	0.63	0.68	5.0	[93]
	ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/TiO_x/Al	11.1	0.61	0.66	5.0	[94]
	ITO/PEDOT:PSS/PTB7:PCBM/Al	14.5	0.74	0.69	7.4	[16]
Tandem OSCs	ITO/*p*-MeO-TPD (30 nm)/ZnPc:C60 (1:2, 60 nm)/*n*-C60 (20 nm)/Au (0.5 nm)/*p*-Meo-TPD (125 nm)/ZnPc:C60 (1:2, 50 nm)/*n*-C60 (20 nm)/Al	10.8	0.99	0.47	3.8	[95]
	ITO/CuPc (7.5 nm)/CuPc:C60 (12.5 nm)/C60 (8 nm)/PTCBI (5 nm)/Ag (0.5 nm)/*m*-MTDATA:F4TCNQ (5 nm)/CuPc (6 nm)/CuPc:C60 (13 nm)/C60 (16 nm)/BCP (7.5 nm)/Ag	9.7	1.03	0.59	5.7	[96]
	ITO/PEDOT:PSS/PCPDTBT:PCBM/TiO_x/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/TiO_x/Al	7.8	1.24	0.67	6.5	[97]

Tableau I-4 : Performance de cellules solaires selon différents designs [83]

➢ *Cellule solaire organique bicouche*

En 1986, Tang et *al.* ont réalisé la première cellule à bicouche en utilisant le concept de donneur-accepteur avec un rendement d'environ 1 % [84]. L'architecture de ce type de cellule est d'empiler sur l'anode un donneur puis un accepteur et enfin la cathode (Figure I-27). Cela implique une faible interface entre le matériau donneur et le matériau accepteur qui rend la séparation de charges compliquée. La recombinaison des excitons est donc un gros problème dans ce type de cellule. De plus, il y a aussi une mauvaise interface entre les électrodes et les couches organiques ce qui implique un quenching des excitons.

Pour y remédier, différents trio de cathodes, donneurs et accepteurs ont été testés ce qui a permis de doubler le rendement [84] [85] [86]. Par la suite, en plus de faire varier la cathode et la couche active, des couches ont été ajoutées entre les électrodes et la couche active [87] [88] [89] [90]. D'un côté une couche de PEDOT:PSS facilite le transport des trous vers l'anode et de l'autre une couche bloque les excitons (par exemple de la bathocuproine).

En conclusion, il semble difficile d'atteindre des rendements supérieurs à 5 % à cause de la structure de la cellule. C'est pour cette raison que d'autres designs ont été étudiés.

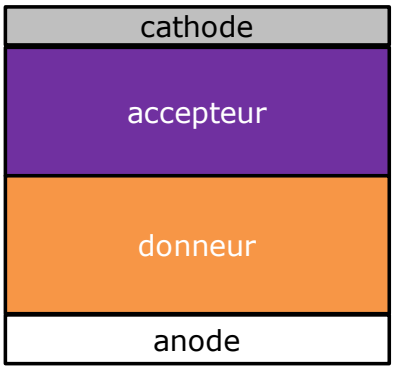


Figure I-27 : Schéma d'une cellule solaire organique à bicouche

➢ *Cellule solaire organique à hétérojonction en volume*

La première cellule à hétérojonction en volume a été créée en 1995 par Heeger et *al.* avec un rendement d'environ 1.5 % [91]. La principale différence avec la cellule solaire organique à bicouche est que le donneur et l'accepteur sont mélangés et démixent au sein de la même couche (Figure I-28). Pour augmenter le rendement de ce type de cellules les recherches ont été menées selon divers axes [91] [92] [93] [94] [16] :

- choix du meilleur trio solvant, donneur et accepteur afin d'avoir la meilleure morphologie
- optimiser le recuit après le dépôt de la cathode pour encore améliorer la morphologie
- augmenter la mobilité des trous et l'absorption des photons en augmentant la cristallinité du donneur (par exemple avec le polymère P3HT le plus régiorégulier possible)
- trouver le meilleur ratio donneur-accepteur
- améliorer le contact entre la couche active et les électrodes

Le meilleur rendement obtenu pour ce type de cellules est d'environ 7,5 % [16], en partie limité par la difficulté d'avoir un donneur qui absorbe au maximum la lumière du soleil.

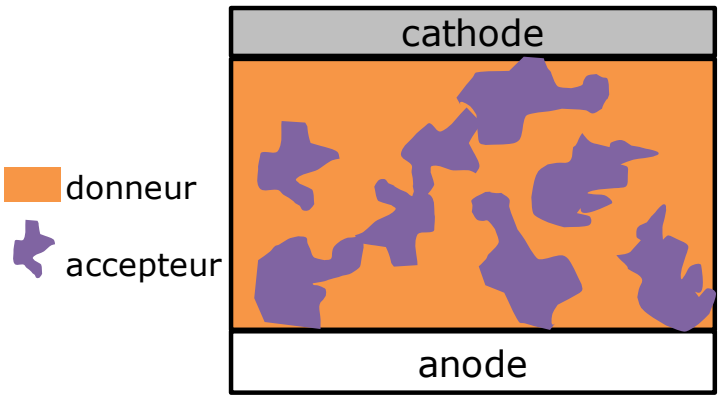


Figure I-28 : Schéma d'une cellule solaire organique à hétérojonction en volume

➢ *Cellules solaire tandem*

Sachant qu'il est très difficile de couvrir le spectre solaire avec un seul colorant, les cellules solaires tandem consistent à superposer deux à trois cellules en les empilant pour combiner plusieurs matériaux donneurs qui absorbent dans des zones différentes du spectre solaire (Figure I-29) [95]. De plus, il a été montré que l'ajout de couches bloquant les électrons comme par exemple le 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic bisbenzimidazole (PTCBI) et le bathocuproine (BCP) [96] [97] permet d'atteindre l'absorption maximale dans la cellule.

En conclusion, ce type de cellule solaire organique semble être le mieux adapté pour l'absorption de la lumière et la génération et diffusion des excitons. En février 2012, la société Heliatek a fabriqué des cellules tandem avec un

rendement en laboratoire supérieur à 10 %. Cependant, le principal problème de ce type de cellule est que le courant total de la cellule est limité par le matériau organique qui génère le moins de courant car les cellules en tandem sont connectées en série. Il reste donc encore de l'optimisation sur ce type de cellule pour atteindre des rendements toujours plus hauts.

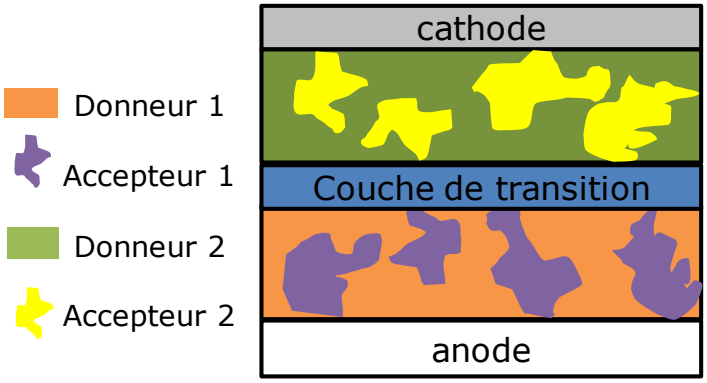


Figure I-29 : Schéma d'une cellule solaire organique tandem (à deux couches organiques)

b) <u>L'effet photovoltaïque dans les cellules solaires organiques à hétérojonction en volume</u>

Pour comprendre les enjeux des cellules solaires organiques, il faut tout d'abord s'intéresser à l'effet photovoltaïque. L'effet photovoltaïque peut être séparé en quatre grandes étapes décrites ci-dessous (Figure I-30).

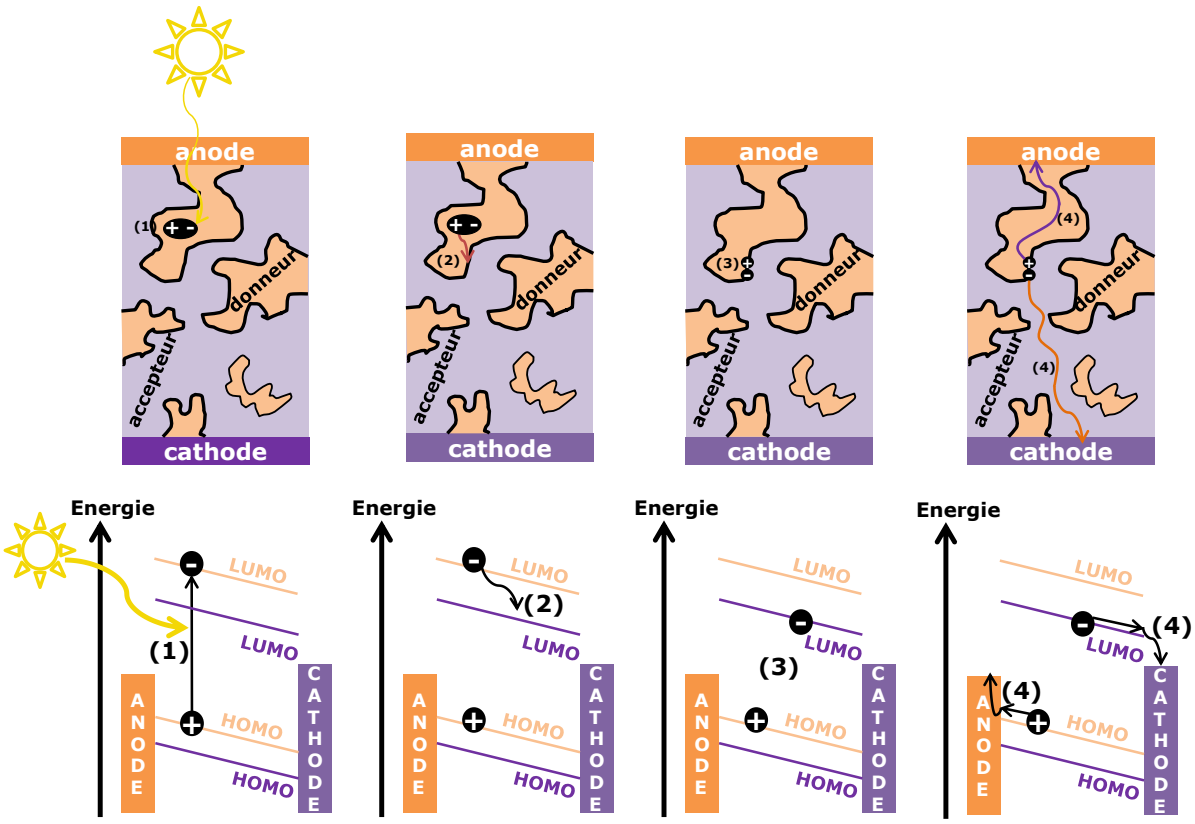


Figure I-30 : Mécanisme de l'effet photovoltaïque dans une cellule à hétérojonction en volume (en orange le matériau donneur et en violet le matériau accepteur) avec en haut une représentation schématique et en bas une représentation du diagramme en énergie.

➢ *Absorption de la lumière et photogénération des excitons*

Les cellules solaires organiques à hétérojonction en volume sont composées de deux matériaux qui ont chacun deux orbitales appelées HOMO (acronyme de highest occupied molecular orbital) et LUMO (acronyme de lowest unoccupied molecular orbital). Le premier matériau est donneur d'électron et a le potentiel d'ionisation (E_i) le plus faible. Le deuxième matériau est accepteur d'électron et a la plus forte affinité électronique (χ_a) (Figure I-31).

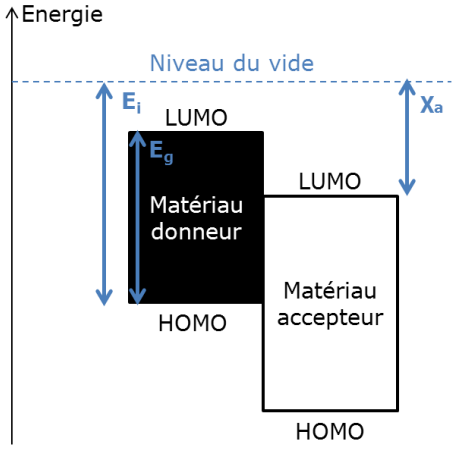


Figure I-31 : Représentation énergétique des HOMO et LUMO des matériaux donneur et accepteur

La première étape de l'effet photovoltaïque est l'absorption de la lumière qui se fait au niveau de l'HOMO du matériau donneur. Ce matériau passe donc dans un état excité. Cela permet la création de paires électron-trou appelés excitons. (Figure I-30).

Le choix du matériau donneur se fait en partie en fonction de sa bande interdite (E_g) car elle influence les propriétés d'absorption. En effet, la bande interdite est reliée à la longueur d'onde d'absorption par :

$$E_g(eV) = \frac{1240}{\lambda(nm)} \qquad \text{Equation I-2}$$

Cette bande interdite est donc comprise entre 1 et 3 eV pour des matériaux absorbant dans le visible (Equation I-2). Afin d'avoir l'absorption de la lumière la plus large possible, il faut un matériau donneur qui a la plage d'absorption de la lumière la plus grande possible. Cependant, il est à noter que les matériaux donneurs choisis ont souvent une zone d'absorption principalement dans le visible (contrairement aux cellules à base de silicium qui absorbent sur une plage de plus de 1000 nm).

➢ *Diffusion des excitons jusqu'à l'interface donneur - accepteur*

Dans la deuxième étape, les excitons diffusent vers l'interface entre le matériau donneur et accepteur d'électrons où un électron peut facilement être transféré entre la LUMO du matériau donneur (plus haute en énergie) et la LUMO du matériau accepteur (Figure I-30). Lors de cette étape, ce qui est important est que l'exciton

atteigne une interface. Le problème est que la longueur que peut parcourir un exciton est d'environ 10 nm pour des couches actives de cellules solaires à hétérojonction en volume. Si l'exciton n'atteint pas une zone de dissociation, il est perdu sous forme d'émission radiative ou non radiative. Pour éviter la perte d'excitons, il faut que la distance entre le matériau donneur et le matériau accepteur soit inférieure à 10 nm. La nanostructuration du composite est donc primordiale pour cette étape.

- ***Dissociation des excitons avec formation des charges***

La troisième étape est la dissociation de l'exciton en polaron. Les termes de polaron et paires de polarons sont souvent utilisés dans le domaine des cellules solaires organiques et schématisés sur la Figure I-32.

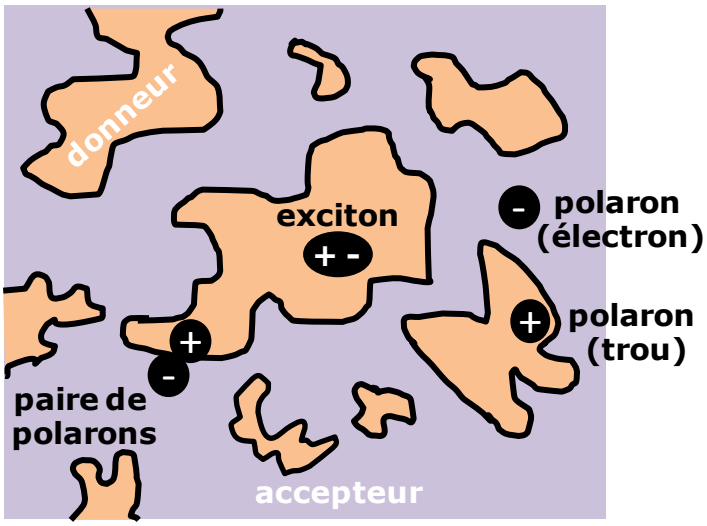


Figure I-32 : Schéma de la couche active (donneur-accepteur) expliquant les termes exciton, paire de polarons et polarons

Le modèle le plus couramment utilisé pour décrire la dissociation de la paire de polarons est le modèle de Braun-Onsager qui définit la probabilité de dissociation de l'exciton par :

$$P(F) = \frac{k_d(F)}{k_d(F)+k_f} \qquad \text{Equation I-3}$$

avec F le champ électrique, k_f le taux de recombinaison de la paire de polarons à l'état fondamental et k_d la dépendance du taux de dissociation en fonction de l'énergie.

Cependant, depuis quelques années de nouvelles recherches montrent les limites de ce modèle. En effet, il a été montré que le modèle de Braun-Onsager (Equation I-3) ne tient pas compte par exemple du désordre énergétique, de la grande mobilité locale des porteurs de charge due aux chaînes du polymère et des régions nanocristallines des phases du donneur et de l'accepteur [98].

S'il n'y a pas dissociation de la paire de polarons, des recombinaisons peuvent se produire. Par exemple, un transfert d'électron peut avoir lieu de la LUMO du

matériau accepteur vers un état triplet du matériau donneur plus bas en énergie. Un autre type de perte possible est l'extraction des porteurs de charges à la mauvaise électrode. Pour éviter cela, des recherches ont été menées pour structurer le composite avec une plus grande proportion de matériau donneur proche de l'anode et une plus grande proportion de matériau accepteur proche de la cathode [99]. Une autre solution est d'insérer des couches bloquant les électrons (IFL) entre l'anode et la couche active [100] [101]. L'exemple des cellules solaires organiques répertoriées dans le Tableau I-5 montre que l'incorporation d'IFL (interfacial layer) entre l'anode et la couche active est bénéfique avec une augmentation de tous les paramètres.

IFL used	**Voc (V)**	**Jsc (mA/cm^2)**	**FF (%)**	**η (%)**
No IFL	0,55	2,76	44	0,67
PEDOT:PSS	0,79	3,37	48	1,31
MoO_3	0,81	3,64	52	1,53
MoO_3 + TFB	0,85	4,28	55	2,01

Tableau I-5 : Tableau des paramètres de cellules solaires organiques MDMO-PPV/PCBM pour différents interfacial layer (IFL) [101]

- ***Transfert et collecte des charges aux électrodes***

Après la dissociation, les charges sont transportées jusqu'aux électrodes. Pour l'étape de transport, il faut à la fois avoir une couche active bien nanostructurée et des matériaux ayant des mobilités de charges les plus grandes possibles. Comme pour la dissociation, les risques sont la recombinaison des charges. Cependant, dans les cellules organiques à hétérojonction en volume, les recombinaisons de charge ne sont possibles que si les polarons reforment des paires de polarons. Il existe donc une nouvelle probabilité de dissociation avant la recombinaison définitive des charges.

Pour la dernière étape d'extraction des charges, l'architecture de la cellule est importante car elle détermine l'état d'équilibre de la concentration des porteurs de charges. L'autre point important est de noter que la dépendance du champ photocourant est due à la fois à la dissociation et à l'extraction.

En conclusion, chaque étape de l'effet photovoltaïque implique des enjeux qui peuvent faire chuter drastiquement le rendement et dont il faut tenir compte au maximum afin d'obtenir la cellule solaire organique la plus efficace possible. La qualité des cellules solaires organiques est évaluée avec différents paramètres décrits ci-dessous.

c) Les différents paramètres des cellules solaires organiques

Pour chaque cellule photovoltaïque, la densité de courant-tension J=f(V) est enregistrée dans l'obscurité et sous éclairement à l'aide d'un simulateur solaire. Dans l'obscurité, le courant augmente légèrement selon la tension appliquée c'est-à-dire que la cellule se comporte comme une diode. Par contre, sous éclairement, l'effet photovoltaïque décrit ci-dessus a lieu et le processus de

conversion s'applique. Pour comparer les différents travaux réalisés les cellules sont mesurées sous une lumière incidente standardisée à 100 mW.cm^{-2} sous AM 1,5. Cela correspond au spectre solaire en tenant compte de l'atmosphère terrestre et d'un angle d'incidence de 48,2 ° (Figure I-33) [102].

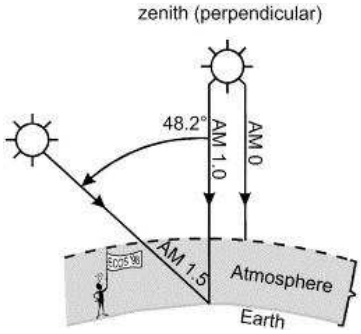


Figure I-33 : Explication schématique d'AM 1,5 [102]

Les courbes de courant-tension (Figure I-34) permettent de connaître les différents paramètres qui influencent les cellules à savoir :

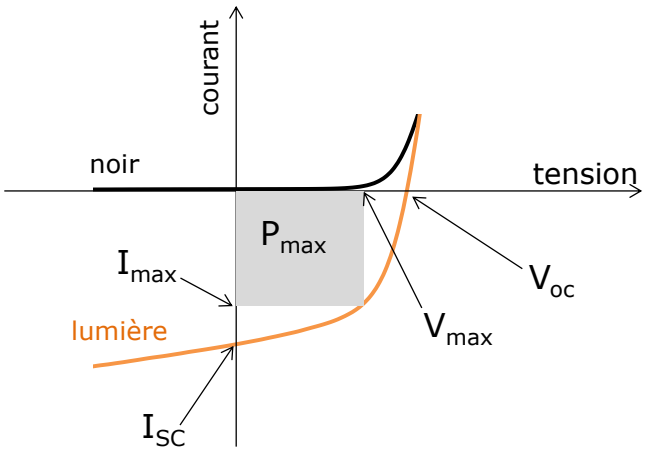


Figure I-34: courbe de courant-tension dans l'obscurité (noire) et sous éclairement (orange)

- ***Le rendement de conversion externe de la cellule (η ou PCE)***

Le rendement de conversion externe correspond au nombre d'électrons qui quittent la cellule par unité de temps et de surface sur le nombre de photons incidents par unité de temps et de surface. Le PCE peut facilement être calculé à l'aide de la courbe de courant-tension grâce à la formule suivante :

$$PCE = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{FF \times V_{OC} \times I_{SC}}{P_{in}} \qquad \text{Equation I-4}$$

où P_{in} est la puissance lumineuse incidente, P_{max} la puissance maximale qui peut être délivrée par la cellule, FF est le facteur de forme, V_{OC} est la tension en circuit ouvert et I_{SC} est le courant de court-circuit.

➢ *La tension en circuit ouvert (V_{OC}) :*

La V_{OC} est la tension mesurée lorsqu'il n'y a pas de courant qui circule dans la couche active. La V_{OC} est principalement limitée par la différence d'énergie entre l'HOMO du matériau donneur et de la LUMO du matériau accepteur. Brabec en 2001 [103], puis Scharber en 2006 [104], ont montré clairement cette dépendance. En effet, l'étude réalisée avec du PCBM comme matériau accepteur et 26 matériaux donneurs différents a permis d'exprimer empiriquement la V_{OC} de la manière suivante (avec e la charge élémentaire) grâce à la droite de la Figure I-35 [103] :

$$V_{OC} = \left(\frac{1}{e}\right) \times \left(\left|E^{donneur}HOMO\right| - \left|E^{PCBM}LUMO\right|\right) - 0{,}3V \qquad \text{Equation I-5}$$

La valeur du facteur empirique varie entre 0,2 et 0,5 selon les études. Ce facteur dépend du niveau d'énergie polaronique dans le matériau [105]. L'ordre de grandeur maximale de la V_{OC} dans une cellule solaire organique à hétérojonction en volume considérant le PCBM comme accepteur a été prédit par Thompson et Fréchet autour de 1,2 V [106].

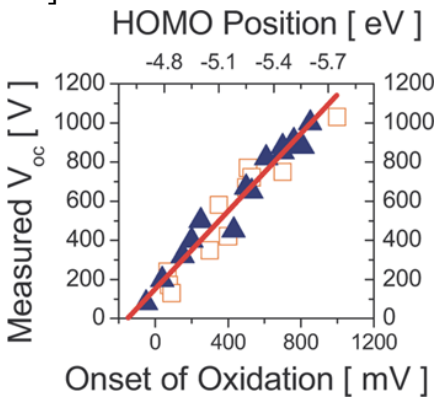


Figure I-35 : A droite V_{oc} en fonction de la position de la HOMO du donneur (en eV) [104]

Un autre paramètre qui influence la V_{OC} est l'interface entre les électrodes et le composite. En effet, il peut y avoir des pertes de charges aux interfaces qui diminuent la V_{OC}. Pour y remédier, une solution couramment utilisée est le dépôt d'une couche de PEDOT:PSS [92][93][94][16] sur l'anode en ITO qui va permettre de transporter les trous avec un travail de sortie plus élevé. Pour la cathode, il existe le dépôt de fluorure de lithium (LiF) [92] par exemple entre le composite et la cathode souvent en aluminium.

Le troisième paramètre qui peut modifier la V_{OC} est la proportion entre le donneur et l'accepteur. En effet, il a été remarqué que la V_{OC} a tendance à diminuer quand la proportion de PCBM augmente par rapport au polymère [107] [108]. Cette diminution est due à la différence de permittivité diélectrique relative entre le donneur et l'accepteur.

En conclusion, il existe plusieurs paramètres qui influencent la V_{OC}. Il faut donc choisir le couple donneur-accepteur optimal ainsi que l'anode et la cathode qui permettront de transférer au mieux les trous et les électrons via ce couple.

L'influence de la température et de l'intensité lumineuse sur la V_{OC} seront détaillées par la suite (d) de cette partie).

- ***La Densité de courant en court-circuit (J_{sc}) et les rendements quantiques***

La J_{sc} dépend de l'EQE (qui peut aussi être appelé IPCE qui veut dire en anglais Incident Photon to Current Efficiency) et est définie par l'équation suivante [82] :

$$J_{SC} = \frac{h \times c}{q} \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \frac{P_{AM1.5G}(\lambda) \times EQE(\lambda) \times d\lambda}{\lambda} \qquad \text{Equation I-6}$$

avec h, c et q qui sont des constantes (Planck, vitesse de la lumière dans le vide, charge élémentaire) et λ_1 et λ_2 qui sont les longueurs d'onde d'absorption limites de la cellule.

Il existe deux types de rendement quantique l'externe (EQE) et l'interne (IQE). L'EQE correspond au rapport entre le nombre d'électrons collectés sur le nombre de photons incidents. Pour l'IQE, la différence est que les photons perdus par réflexion et transmission ne sont pas pris en compte.

Pour mieux comprendre la J_{SC}, l'exemple d'une cellule solaire à base de P3HT et de PCBM est pris. Pour une cellule de ce type qui a un bon rendement, la J_{SC} est d'environ 12 mA.cm^{-2}. Cependant la valeur théorique calculée de la J_{SC} (Equation I-6) est d'environ 18,7 mA.cm^{-2} [82] pour un EQE de 100 %. La différence s'explique car l'EQE n'est pas de 100 % à cause du reflet de la lumière sur les couches qui encapsulent la couche active (typiquement la cathode opaque). Par conséquent, le calcul ne se fait pas avec l'EQE mais avec l'IQE à 100 %. $9{,}5 \times 10^{16}$ photons.s^{-1}.cm^{-2} sont absorbés pour une couche d'aluminium (cathode) de 400 nm, ce qui correspond à une J_{SC} de 12,8 mA.cm^{-2} bien plus en accord avec les résultats expérimentaux (Figure I-36) [82].

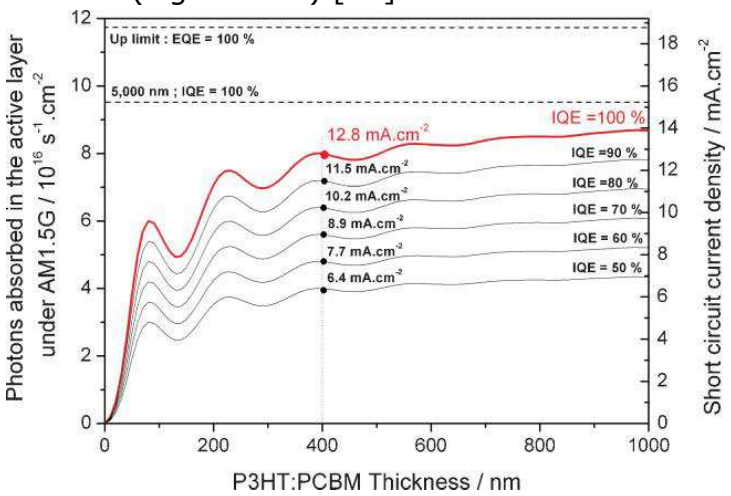
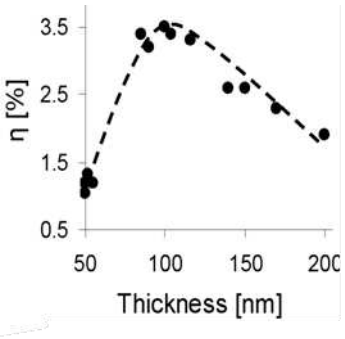


Figure I-36 : nombre de photons absorbés dans la couche active pour AM 1.5G calculé par TMF pour une cellule verre (1 nm)/ITO (140 nm)/PEDOT:PSS (50 nm)/ P3HT:PCBM (x nm)/Al (100 nm) [82]

La Figure I-36 et la Figure I-37 montrent aussi la dépendance de la J_{SC} par rapport à l'épaisseur de la couche active. Lorsque l'épaisseur de la couche active augmente, la V_{OC} et le FF ne fluctuent presque pas (0,04 au maximum) alors que la J_{SC} atteint une variation qui peut aller jusqu'à un facteur 3.

En conclusion, pour atteindre la J_{SC} maximale, il faut à la fois faire une étude de la couche active pour absorber le maximum de photons et trouver une architecture de cellules qui permette d'avoir un EQE le meilleur possible. L'influence de la température et de l'intensité lumineuse sur la J_{SC} seront détaillées par la suite (d) de cette partie).



photoactive layer thickness (nm)	preparation conditions	Isc (mA/cm2)	Voc (V)	FF	η (%)
50	annealed	3.4	0.58	0.58	1.2
100	annealed	9.4	0.60	0.62	3.5
200	annealed	5.6	0.57	0.61	1.9

Figure I-37 : A droite, tableau des performances pour des cellules ITO/PEDOT:PSS (70 nm)/P3HT:PCBM (1:1)/LiF (1 nm)/Al (100 nm) qui ont des épaisseurs de couche active différentes. A gauche, graphique correspondant au rendement en fonction de l'épaisseur de la couche active [109].

- ***Facteur de forme (FF)***

Le FF est le rapport entre la puissance maximale générée et le produit de la V_{OC} et de l'I_{SC}.

$$FF = \frac{P_{max}}{V_{OC} \times I_{SC}} = \frac{V_{max} \times I_{max}}{V_{OC} \times I_{SC}} \quad \text{Equation I-7}$$

Pour améliorer le FF, l'étude de la morphologie de la couche active est importante. En effet, la morphologie dépend de nombreux paramètres qui sont différents selon les matériaux choisis. Il y a tout d'abord les paramètres intrinsèques comme la miscibilité [110] et la cristallinité des matériaux (avec le choix du poids moléculaire du polymère) [111] ainsi que les paramètres extrinsèques comme le choix du solvant [112], du ratio donneur-accepteur [93] [113] (plus la proportion de matériau donneur à l'anode et de matériau accepteur à la cathode est important moins il y a de perte de charges) ou de la technique de dépôt. L'influence de la température et de l'intensité lumineuse sur le FF seront détaillées par la suite (d) de cette partie).

d) Effet de l'intensité lumineuse et de la température sur les performances des cellules solaires à hétérojonction en volume

➢ ***Effet de l'intensité lumineuse***

Sur la Figure I-38, la J_{SC} augmente de manière linéaire avec l'intensité lumineuse. Cela s'explique par une augmentation des porteurs de charges générés par la lumière avec une perte des charges par recombinaison négligeable. La V_{OC} augmente aussi avec l'intensité lumineuse mais d'une façon différente de la J_{SC}. A l'opposé, le FF diminue lorsque l'intensité lumineuse augmente. Cette diminution est due à l'augmentation du nombre de charges qui induit une difficulté supplémentaire pour le transport des charges. La solution envisagée pour diminuer l'effet du FF est d'utiliser des matériaux qui ont de grandes mobilités de transport des charges.

En conclusion, le rendement d'une cellule solaire à hétérojonction en volume augmente dans un premier temps grâce à la V_{OC} et la J_{SC} puis diminue dans un deuxième temps à cause du FF lorsque l'intensité lumineuse augmente.

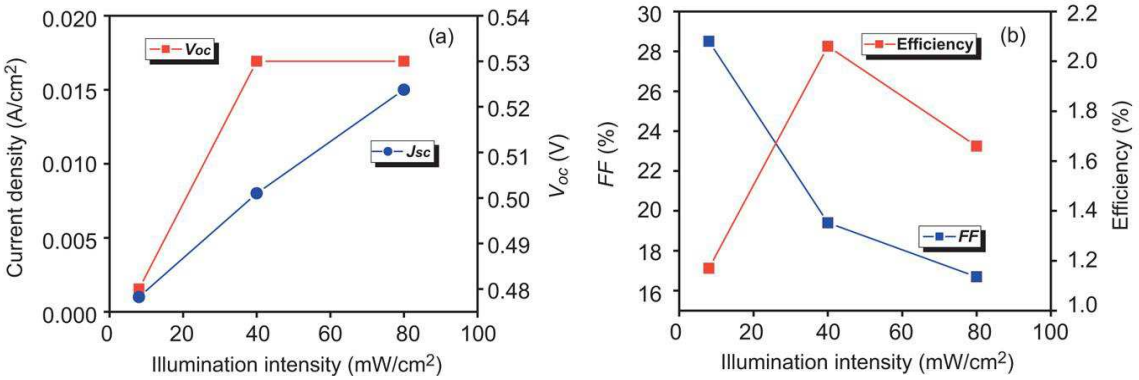


Figure I-38 : A gauche, effet de l'intensité lumineuse sur la V_{OC}, la J_{SC} et à droite sur le FF et le rendement pour une cellule ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al [114]

➢ ***Effet de la température***

I_{SC} l'intensité de courant de court-circuit est définie par $I_{SC} = J_{SC} \times S$ avec S la surface active de la cellule. Sur la Figure I-39, plus la température est grande plus I_{SC} et FF augmentent. La diminution d'I_{SC} à faible température a été attribuée à la réduction de la mobilité des charges et à l'effet de piégeage des charges [115]. De même, le FF est plus faible à basse température et cela est attribué à la dépendance de la résistance en série dans la cellule par rapport à la température [83]. Pour la V_{OC} l'effet est l'inverse, la température l'a fait diminuer. Cette dépendance en température est directement corrélée à la dépendance en température des quasi-niveaux de Fermi des composants de la couche active sous illumination [115]. Le rendement à basse température est donc limité par la V_{OC}, il est donc faible. Le FF et I_{SC} influencent majoritairement le rendement ce qui fait qu'il augmente.

En conclusion, augmenter le rendement dans une cellule solaire implique de trouver la meilleure géométrie et le meilleur matériau par rapport aux conditions imposées par la nature comme la température ou l'intensité lumineuse.

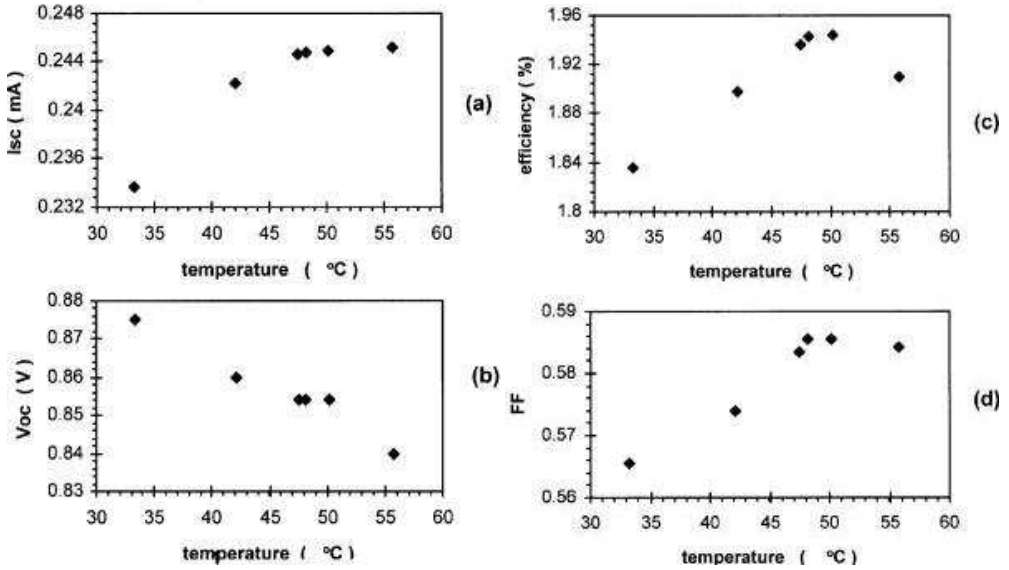


Figure I-39 : A gauche, effet de la température sur la V_{OC} et l'I_{SC} et à droite sur le FF et le rendement pour une cellule ITO/PEDOT/MDMO–PPV:PCBM/LiF/Al [115].

3) Conclusion

Depuis la découverte des NTC au début des années 90, de nombreuses études ont été réalisées pour arriver à la commercialisation de ce matériau prometteur. Ces propriétés mécaniques, optiques et électroniques laissent supposer une utilisation dans des domaines très variés comme expliqué précédemment. Cependant, il est apparu que l'incorporation dans les dispositifs de NTC monoparois implique deux problèmes principaux et récurrents : le mélange de NTC métalliques et semi-conducteurs et la dispersion des NTC.

Pour résoudre cela, diverses méthodes d'enrichissement et de séparation ont été développées avec des difficultés liées soit à la faible quantité produite, soit à un coût élevé de fabrication, soit à une faible séparation ou enrichissement. Trouver une méthode qui permet à la fois d'avoir une bonne sélectivité, un faible coût de production et de grande quantité est donc un enjeu majeur du domaine. Cet enjeu est l'objectif du prochain chapitre de cette thèse (Chapitre II) sur la purification à grande échelle de NTC et leur fonctionnalisation sélective pour obtenir de grande quantité de NTC semi-conducteurs.

La deuxième problématique est la dispersion des NTC dans le composite. En effet, l'incorporation des NTC dans plusieurs applications comme les cellules solaires a pour but d'améliorer les performances grâce aux bonnes propriétés des NTC et à leur structure particulière. Une mauvaise dispersion des NTC ne permet pas de profiter des propriétés des NTC et n'augmente donc pas les performances des dispositifs. Le but du chapitre III est donc d'étudier cette dispersion dans des composites à base de polymères et de NTC pour ensuite utiliser ces composites en configuration transistor (Chapitre IV) puis en cellules solaires (Chapitre V). Le

bon fonctionnement des cellules solaires dépend de nombreux paramètres comme expliqué dans ce chapitre. L'enjeu de l'incorporation des NTC dans les cellules solaires est donc d'arriver à bénéficier de leurs propriétés tout en n'étant pas néfaste sur les paramètres de la cellule (Chapitre V).

Chapitre II

Elaboration de NTC fonctionnalisés pour les incorporer dans les cellules solaires organiques

Chapitre II : Elaboration de NTC fonctionnalisés pour les incorporer dans les cellules solaires organiques

Dans ce chapitre, les NTC vont être fonctionnalisés sélectivement (la sélectivité est le rapport entre le taux de greffage des NTC métalliques et le taux de greffage des NTC semi-conducteurs) avec un diazoéther pour ensuite les incorporer à la couche active de cellules solaires organiques pour augmenter leurs performances. L'un des principaux problèmes pour l'incorporation de NTC dans la couche active des cellules solaires organiques est la présence des NTC métalliques qui induit des courts-circuits (Chapitre V). Le but de ce chapitre est donc d'arriver à fonctionnaliser les NTC métalliques tout en préservant au maximum les NTC semi-conducteurs et en tenant compte de contraintes liées à la fabrication et au fonctionnement des cellules.

Les différents paramètres de la purification des NTC bruts ont tout d'abord été analysés pour trouver un procédé efficace permettant d'obtenir des NTC purifiés à grande échelle. Ensuite, l'une des contraintes pour l'incorporation des NTC dans les cellules solaires est d'avoir des NTC courts. Le tri en taille est donc étudié tout comme l'intérêt d'effectuer cette étape avant la fonctionnalisation des NTC. Après cela, le contexte ayant mené à la fonctionnalisation des NTC avec un diazoéther et plus particulièrement à son adaptation pour l'incorporation dans la couche active de cellules solaires organiques est discuté. Ensuite, les paramètres et la cinétique de la réaction de fonctionnalisation ont été analysés afin de mieux comprendre le mécanisme de la réaction et d'augmenter au maximum la sélectivité. Enfin, la dégradation en température de la fonctionnalisation a été analysée afin de connaître les limites de température à ne pas dépasser lors de la fabrication des cellules solaires organiques.

1) Préparation de NTC bruts à grande échelle

La première étape pour préparer les NTC afin de les incorporer dans la couche active de cellules solaires organiques est de les purifier. En effet, les NTC choisis pour cette étude sont commerciaux et n'ont pas subi de traitement après leur synthèse. Cela signifie que les NTC sont mélangés à des impuretés qu'il faut enlever. Il existe de nombreuses méthodes de purification (Tableau I-2). Dans cette étude une méthode rapide et simple de purification a été choisie. Elle repose sur la sonication des NTC dans un surfactant suivi par leur centrifugation.

Deux raisons principales ont motivé ce choix. La première raison est d'arriver à purifier de grandes quantités de NTC rapidement et à bas coût. En effet, pour arriver à développer la fonctionnalisation des NTC et à les adapter à leur future incorporation dans les cellules solaires, il faut plusieurs dizaines de milligrammes de NTC. La deuxième raison est de purifier les NTC tout en les préparant pour la fonctionnalisation afin d'éviter la multiplication des étapes par exemple en utilisant le même surfactant pour la purification et la fonctionnalisation.

a) Identification des paramètres influençant la purification des NTC

La méthode de purification choisie consiste en la mise en solution des NTC dans un surfactant suivi par la sonication et par la centrifugation de la solution surfactant-NTC. Le choix du surfactant est donc le premier paramètre à étudier. Dans la littérature, de nombreux surfactants ioniques et non ioniques ont été étudiés pour disperser les NTC. De manière générale les surfactants les plus connus pour solubiliser les NTC sont le SDS, le SDBS, le cholate de sodium, le triton X100 et les poloxamers. Le SDS est l'un des surfactants le plus utilisé mais il ne solubilise pas bien les NTC de grand diamètre [116],[117],[69]. Ici, le choix a été de s'intéresser aux surfactants cationiques et en particulier au CTAB (Figure II-7).

Certaines équipes ont représenté l'adsorption des surfactants cationiques et neutres comme le CTAB et le F-127 sur les NTC grâce à des études théoriques [69],[118],[119][120]. Trois possibilités ont été décrites pour l'adsorption du CTAB sur les NTC. Soit le CTAB encapsule les NTC de manière cylindrique (Figure II-1 A), soit le CTAB forme des micelles en colliers de perles sur les NTC (Figure II-1 B), soit le CTAB enrobe à plat les NTC (Figure II-1 C) [119]. Pour le F-127, il existe deux types d'adsorptions décrites. Soit le F-127 enrobe sporadiquement les NTC (Figure II-1 D), soit le F-127 forme des micelles de polymère sur les NTC (Figure II-1 E) [120].

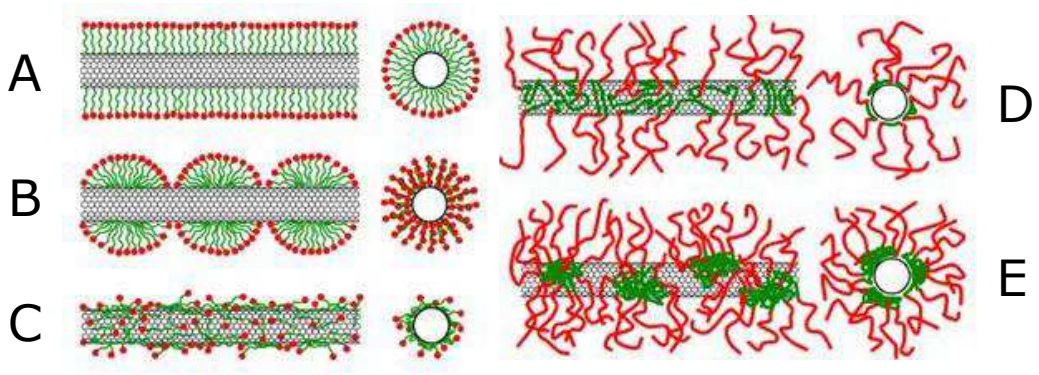


Figure II-1: Représentation schématique supposée de l'adsorption entre un NTC et le CTAB à gauche et à droite entre un NTC et le F-127 (schéma non à l'échelle). Les parties hydrophobes des surfactants sont en vert et les parties hydrophiles des surfactants sont en rouge [120]

D'autres équipes comme celle de Richard et *al.* ont fait cette fois des études expérimentales sur l'organisation de dérivés lipidiques ou de composés amphiphiles et de NTC à l'aide de caractérisation par microscopie [121] [122]. Ils ont entre autre réussi à observer que le SDS forme des demi-cylindres autour de NTC multiparois qui sont orientés perpendiculairement à l'axe du NTC (Figure II-2).

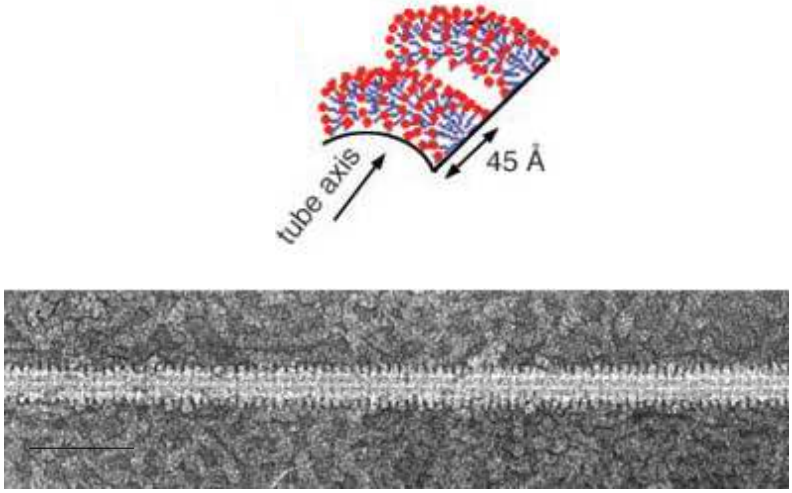


Figure II-2 : En haut, représentation schématique de l'organisation du SDS sur un NTC. La molécule de SDS forme des demi-cylindres orientés perpendiculairement à l'axe du NTC. En bas, image de microscopie électronique à transmission d'un NTC multiparois enrobé de SDS avec la même organisation que la représentation schématique du haut. L'échelle de la barre est de 50 nm [121].

La deuxième étape de la purification est la sonication des NTC. Strano et *al.* [123] ont proposé un mécanisme en trois étapes pour l'isolation d'un NTC dans un fagot (Figure II-3). La première étape (i à ii) consiste à soniquer les NTC afin d'effilocher les NTC qui sont au bord des fagots. Ensuite, la deuxième étape (ii à iii) permet au surfactant de s'absorber sur le NTC effiloché qui n'était pas accessible auparavant. Enfin, la troisième étape (iii à iv) permet aux NTC de s'effilocher davantage grâce à la sonication et donc au surfactant de s'adsorber toujours plus sur le NTC. Ce processus continue jusqu'au moment où le NTC est totalement recouvert de surfactant ce qui lui permet de s'isoler du reste du fagot.

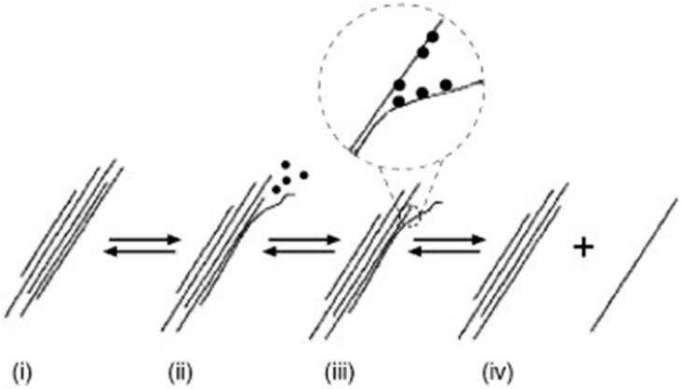


Figure II-3 : Mécanisme proposé pour isoler un NTC d'un fagot de NTC en combinant la sonication et la dispersion dans un surfactant [123].

Yu et *al.* ont quant à eux montrés que la puissance et le temps de sonication ont une influence sur la dispersion des NTC [124] (Figure II-4). En effet, le passage de 20 W à 120 W augmente par 4 le ratio de la hauteur du pic S_{11} sur la largeur à mi-hauteur du pic. L'augmentation de la puissance permet donc de mieux disperser les NTC. De même, l'augmentation du temps de sonication de 20 à 120 min fait augmenter par 5 le ratio de la hauteur du pic S_{11} sur la largeur à mi-

hauteur des NTC. De plus, le temps de sonication et la puissance ont une influence sur la longueur, le diamètre et l'augmentation des défauts sur les NTC [69] [124][120].

Lors de l'étape de sonication, le but est donc de trouver la combinaison puissance et temps de sonication permettant de disperser au mieux les NTC.

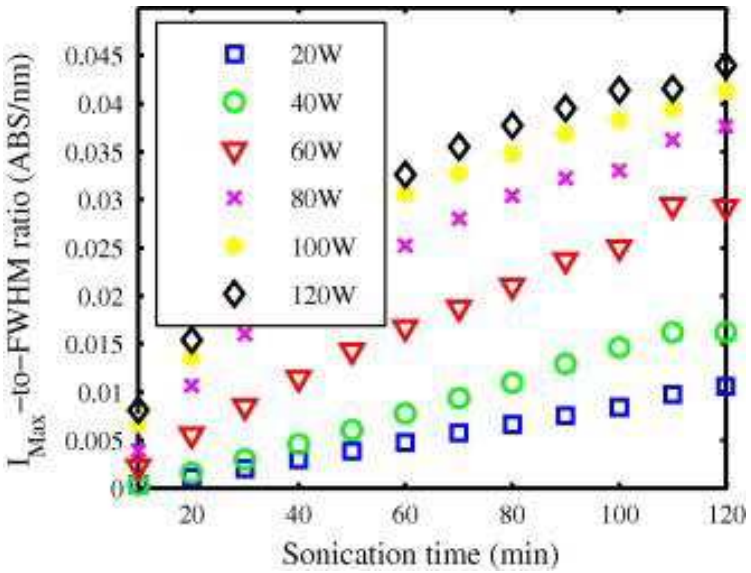


Figure II-4 : Ratio de la hauteur du pic S_{11} sur la largeur à mi-hauteur pour des NTC CoMoCat dispersés dans 1 % de DOC pour différents temps et puissance de sonication [124].

Enfin, la troisième et dernière étape est la centrifugation. Lors de sa thèse Blanch [120] a étudié les paramètres influençant la centrifugation pour des NTC dispersés dans le SDBS (Figure II-5). Il en ressort que le temps, la force et la température de centrifugation impactent à la fois la dispersion, la longueur, le diamètre et le nombre de défauts des NTC. Dans les conditions d'expériences choisies par Blanch (SDBS, 120000 g), les NTC sont bien dispersés pour un temps de centrifugation supérieur à 2 h car ils ont une longueur inférieure à 500 nm et un diamètre d'environ 2 nm. Pour ce qui est de la force, 50 à 100000 g pendant 1 h permettent aussi d'avoir des NTC longs et bien dispersés avec un diamètre autour de 3 nm. A 122000 g pendant 1 h, il semble qu'une température proche de 25 °C permet d'avoir des NTC plus courts et mieux dispersés que pour des températures plus proches de 0 °C.

Dans cette dernière étape de purification, il faut donc trouver la combinaison de vitesse, température et temps pour la centrifugation afin d'obtenir un culot contenant les impuretés et les gros fagots et un surnageant contenant le plus possible de NTC uniques.

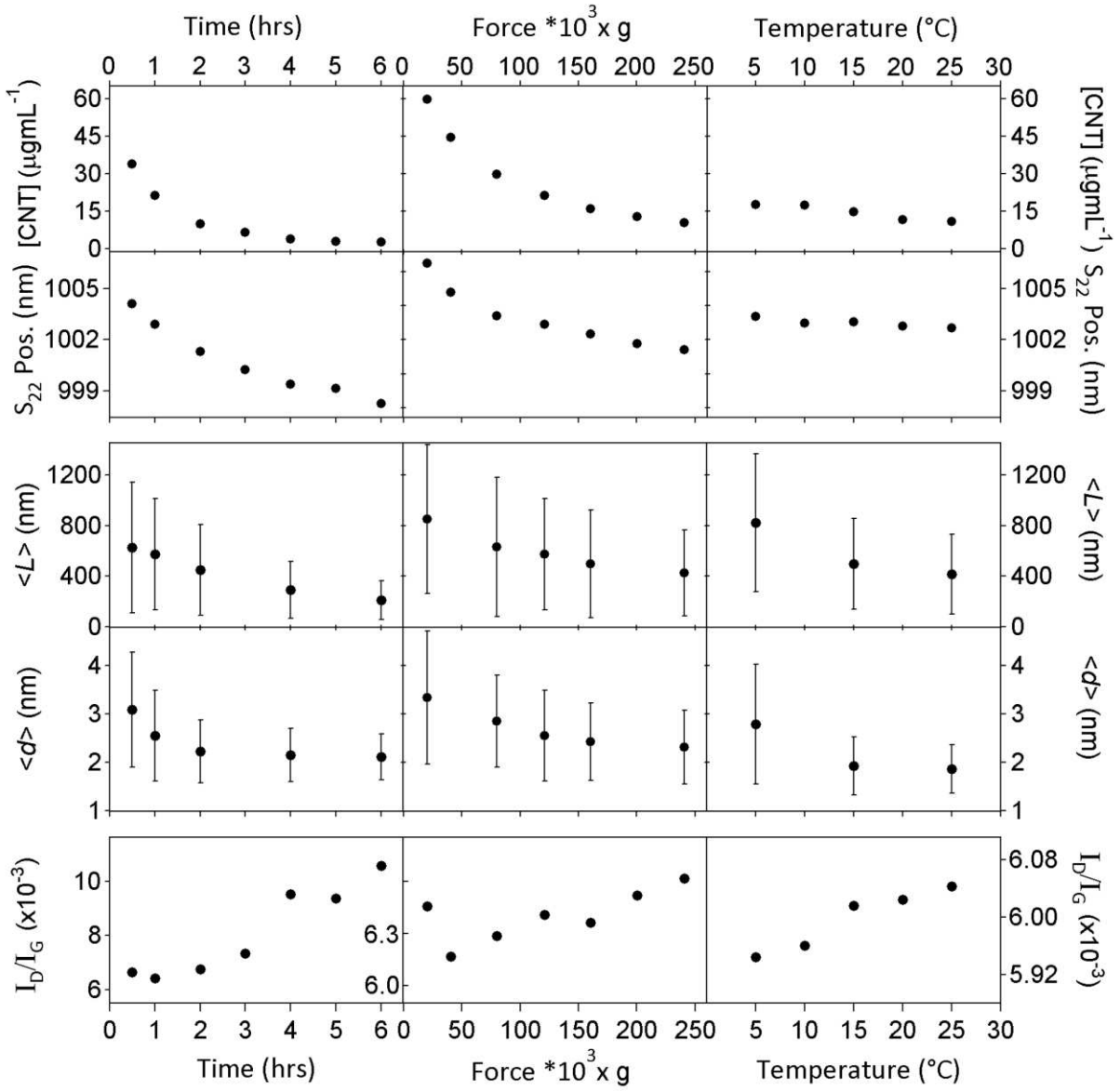


Figure II-5 : Résultats obtenus pour la comparaison des paramètres influençant la centrifugation pour des caractérisations d'UV-Vis-NIR en haut, d'AFM au centre et de spectroscopie Raman en bas pour des NTC Carbon Solution dispersés dans 0,5 % de SDBS. Pour l'étude sur le temps de sonication, la force utilisée a été de 120000 g. Pour l'étude sur la force, les solutions ont été centrifugées pendant 1h. Pour l'étude de la température, les solutions ont été centrifugées 1 h à 122000 g [120].

b) Choix du surfactant

La première étape de la purification a consisté à choisir le surfactant. Comme dit auparavant il existe des surfactants ioniques ou non ioniques. Le but est de trouver celui qui est le plus adapté pour la purification mais aussi pour la fonctionnalisation des NTC. Pour l'étape de fonctionnalisation, une étude préliminaire a été menée au laboratoire par P.Chenevier. Trois surfactants ont été comparés, un anionique le SDBS, un cationique le cetyl trimethylammonium bromide (CTAB) et un non ionique le Pluronic F-127 (Figure II-6). Il apparaît clairement que la sélectivité est beaucoup plus importante dans le CTAB (sélectivité égale à 100) que dans le SDBS (sélectivité égale à 3,4) et dans le F-

127 (sélectivité égale à 7,8) avec une chute du pic d'absorption des NTC métalliques jusqu'à 0 tout en préservant le pic d'absorption des NTC semi-conducteurs proche de 100 %. De plus, la réaction est beaucoup plus rapide dans le CTAB avec une réaction d'une trentaine de minutes contre plusieurs heures pour les deux autres surfactants. La sélectivité est plus grande dans le F-127 que dans le SDBS car le pic d'absorption des NTC semi-conducteurs est moins impacté.

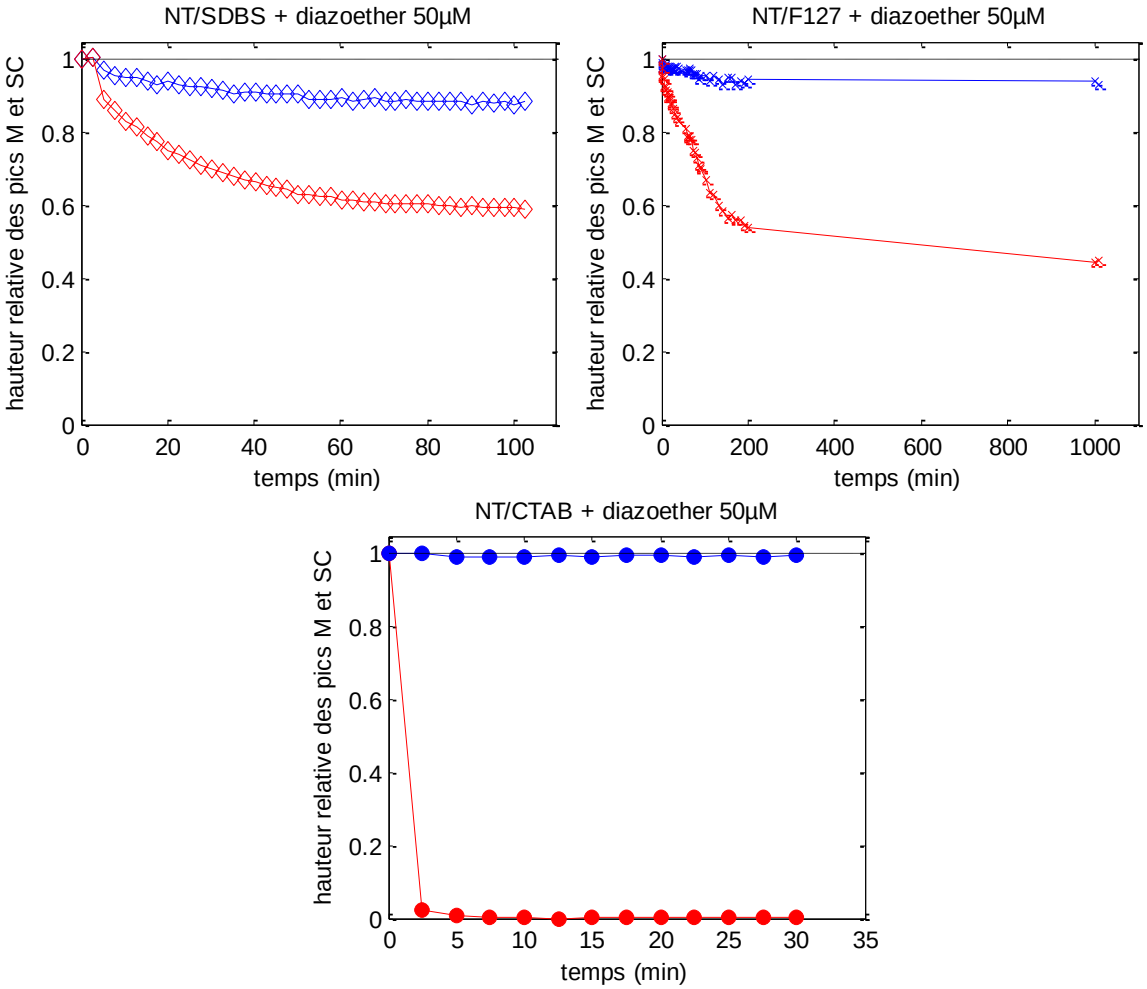


Figure II-6 : Hauteur relative du pic d'absorption des NTC semi-conducteurs en bleu et des NTC métalliques en rouge en fonction du temps de fonctionnalisation des NTC avec le diazoéther-NO_2 pour différents surfactants. Les conditions de la réaction ont été pour les trois surfactants un pH de 2 (0,1 M d'H_3PO_4/KH_2PO_4), 50 µM d'acide ascorbique et 50 µM de diazonium. La masse de NTC avant la purification est de 185 mg pour 1 % de SDBS, de 75 mg pour 2 % de F-127 et de 200 mg pour 0,2 % de CTAB.

Suite à cette étude préliminaire, j'ai testé la purification des NTC uniquement dans les deux surfactants permettant la meilleure fonctionnalisation à savoir le F-127 et le CTAB (Figure II-7). Cette partie (étude de la purification et de la fonctionnalisation) a été réalisée en partie par A.Bonelli, stagiaire de L3 pro sous ma direction.

Le but est de trouver le surfactant qui va le mieux disperser les NTC. Les NTC ont donc été dispersés dans du CTAB à 0,2 % et dans du F-127 à 1 % afin d'avoir

une concentration en NTC d'environ 0,14 mg/mL dans les deux cas. Pour arriver à cette concentration deux cycles de sonication d'une heure à 0,25 W/mL suivis par une centrifugation de 75 min à 60000 g et 25 °C ont été réalisés.

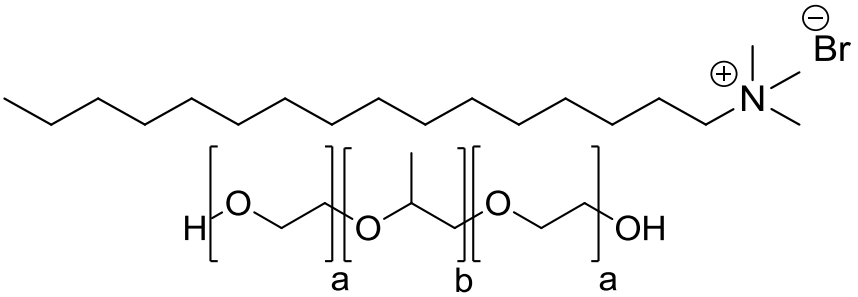


Figure II-7: Représentation du CTAB en haut et du F-127 en bas

Le rendement de purification correspondant à la masse finale de NTC obtenue sur la masse de départ de NTC a été mesuré à l'aide des spectres d'absorption des deux solutions (Figure II-9). Pour les NTC dispersés dans le CTAB, le rendement est de 0,16 contre 0,04 pour les NTC dispersés dans le F-127. Les faibles rendements s'expliquent en partie par le fait que la masse de départ de NTC contient environ 30 % de métaux ainsi qu'une importante proportion de carbone amorphe et de gros fagots de NTC. Cependant, il ne faut pas uniquement tenir compte du rendement, il est aussi important d'avoir une idée du nombre moyen de NTC par fagot dans la solution après purification. En effet, pour l'étape de fonctionnalisation, si un NTC est entouré totalement par d'autres NTC, celui-ci ne pourra pas être fonctionnalisé. Dans le cas des NTC, un fagot contenant plus de sept NTC est susceptible d'en cacher un qui ne sera pas accessible lors de la fonctionnalisation (Figure II-8).

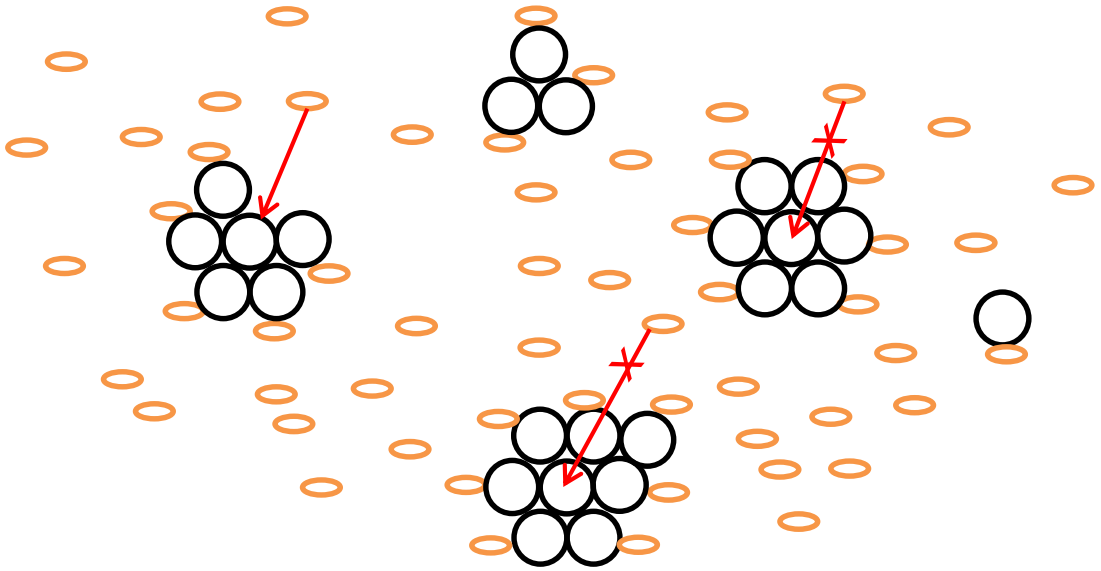


Figure II-8 : Représentation schématique simplifiée de fagots de NTC entourés par des diazoéthers qui viennent se fonctionnaliser sur les NTC. Avec les cercles noirs qui représentent les NTC et les ovales orange qui représentent les diazoéthers.

Une caractérisation par images AFM (Figure II-9) a donc ensuite été réalisée pour avoir une idée de l'épaisseur des fagots. L'épaisseur moyenne des fagots de

NTC dispersés dans le CTAB est environ de 2,5 nm contre environ 5 nm pour le F-127 (Cf. Figure II-9). Sachant que lors de cette étude le diamètre moyen des NTC est de 1,4 nm, un fagot de 7 NTC a donc un diamètre d'environ 4,2 nm. Cela veut dire que les NTC purifiés dans le F-127 forment des fagots d'au moins 7 NTC alors que dans le CTAB les fagots sont inférieurs à 7 NTC.

Pour résumer, la fonctionnalisation des NTC est donc facilitée dans le cas du CTAB 0,2 % car tous les NTC sont accessibles ce qui n'est pas le cas pour le F-127 à 1 %.

Cependant, Blanch et *al.* ont montré que des NTC de 0,8 nm contre 1,4 nm dans cette étude peuvent être très bien dispersés dans le F-127. En effet, c'est avec des NTC dispersés dans ce surfactant qu'ils ont atteint leur meilleur taux de sélectivité avec un diazonium [69]. La différence est que les NTC ont été dispersés dans 4,5 % de F-127 contre 1 % ici. De plus, la centrifugation longue à grande vitesse élimine tous les fagots donc la concentration des NTC est seulement de 0,024 mg/mL contre 0,14 mg/mL dans cette étude.

En conclusion, pour disperser au mieux les NTC et en grande quantité, il faut trouver à la fois la meilleure concentration du surfactant et de NTC. Les premiers résultats obtenus que ce soit pour la purification ou pour la fonctionnalisation ont donné de meilleurs résultats avec le CTAB. La décision a donc été d'optimiser les paramètres pour ce surfactant. Par rapport au F-127, le CTAB permet une bonne dispersion à une concentration finale bien plus élevée.

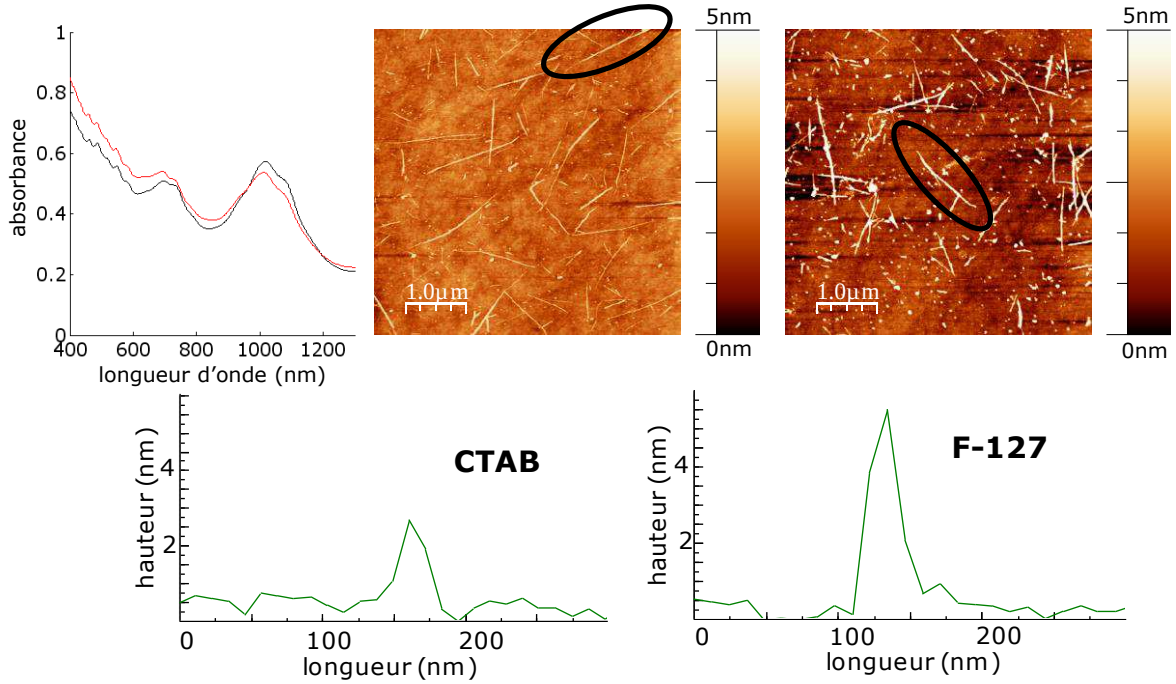


Figure II-9 :En haut à gauche, spectre d'absorption en fonction de la longueur d'onde de NTC après purification dans le CTAB à 0,2 % en noir et dans le F-127 à 1 % en rouge. En haut au centre, image AFM de topographie pour une concentration de 0,14 mg/mL de NTC après purification dans le CTAB à 0,2 % et en haut à droite image AFM pour une concentration de 0,13 mg/mL de NTC après purification dans le F-127 à 1 %. En bas, épaisseur du fagot de NTC entouré en noir sur les images AFM à gauche pour le CTAB et à droite pour le F-127.

c) Etude du mélange CTAB-NTC

➢ ***Concentration en CTAB***

Après avoir choisi le CTAB comme surfactant, le but est de trouver la concentration de CTAB permettant d'avoir le meilleur rendement de purification. Pour cela, trois concentrations sont comparées 0,1 %, 0,2 % et 2 % de CTAB pour différentes concentrations de NTC. Après la purification des NTC c'est-à-dire après l'étape de sonication (1 h, 0,25 W/mL) et de centrifugation (75 min, 25 °C, 60000 g), l'absorption du surnageant est mesurée par spectroscopie UV-visible-proche IR. La concentration après la purification est alors calculée grâce à l'absorbance mesurée et à la loi de Beer-Lambert (Annexe V-1).

La comparaison de la concentration de NTC obtenue après purification avec la concentration des NTC avant la purification pour les différentes concentrations de CTAB est faite (Figure II-10). Il est constaté que la concentration de NTC solubilisés pour 2 % de CTAB est beaucoup plus faible qu'avec 0 ,1 % et 0,2 %.

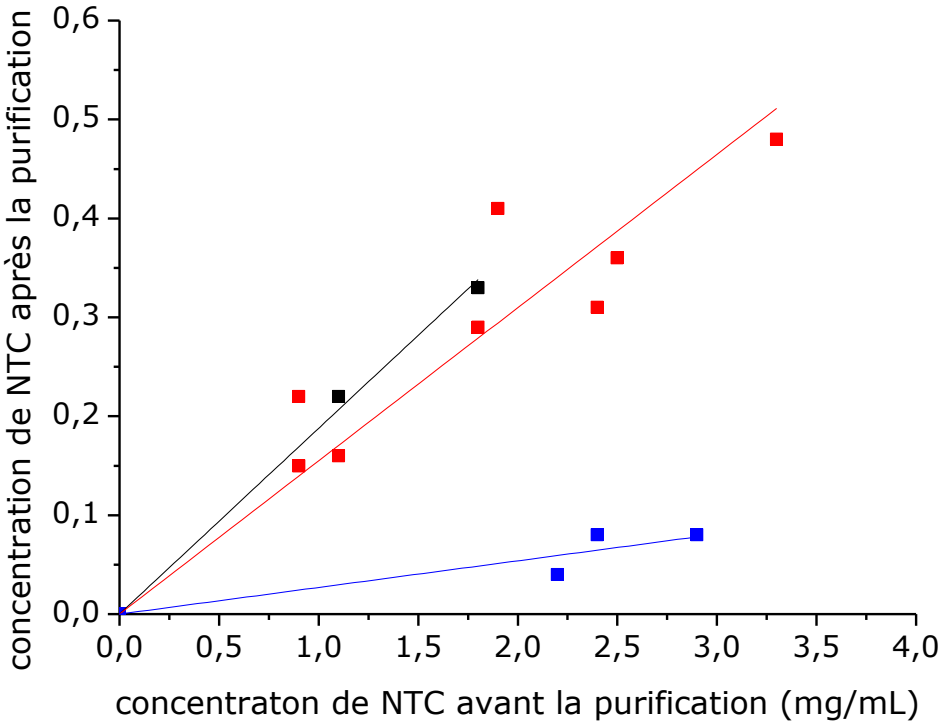


Figure II-10 : Concentration en NTC (mg/mL) après la purification en fonction de la concentration en NTC (mg/mL) avant la purification pour des NTC dispersés dans le CTAB à 0,1% (carrés noirs), à 0,2% (carrés rouges) et à 2% (carrés bleus).

Une caractérisation AFM a aussi été réalisée pour voir si les meilleurs rendements obtenus pour le CTAB à 0,2 et 0,1 % sont corrélés avec des fagots de moins de 7 NTC. Sur les images AFM obtenues (Figure II-11), les fagots sont deux fois plus épais dans le CTAB à 2 % avec une épaisseur d'environ 12 nm contre 6 nm pour le CTAB à 0,2 %. Cela signifie que les purifications réalisées dans le CTAB à 2 % ont à la fois de mauvais rendement et en plus des NTC mal dispersés car en fagots de plus de 7 CNT. Pour ce qui est du CTAB à 0,1 et 0,2 %, le rendement de purification est bon mais il reste encore des fagots contenant plus de 6 NTC.

Les résultats obtenus sont en bon accord avec la littérature (Tableau II-1). De façon contrintuitive, il semble que la concentration de NTC dispersés augmente quand la concentration de CTAB diminue. La concentration micellaire critique c'est-à-dire la concentration à partir de laquelle les micelles se forment spontanément est de 0,03 % pour le CTAB. A cette concentration le CTAB ne disperse plus les NTC. Bien que le diamètre des NTC, la sonication et la centrifugation utilisés ne soient pas les mêmes, il existe une tendance claire avec un rendement de l'ordre de 10 % aux faibles concentrations de CTAB contre un rendement de l'ordre de 1 à 3 % aux fortes concentrations de CTAB (Tableau II-1). Deux hypothèses peuvent être faites soit il existe des phénomènes de déplétion comme cela a déjà été décrits dans le cas du surfactant SDS [125], soit un changement de la structure du CTAB lié à sa concentration comme indiqué dans les travaux de Movchan et *al.* [126] influence la dispersion des NTC.

En conclusion, le choix a été d'utiliser une concentration de CTAB de 0,2 %. Cependant comme expliqué auparavant avec 0,2 % de CTAB, il reste encore des fagots de plus de 6 NTC après la purification. C'est pour cette raison que les autres paramètres influençant la réaction sont étudiés par la suite.

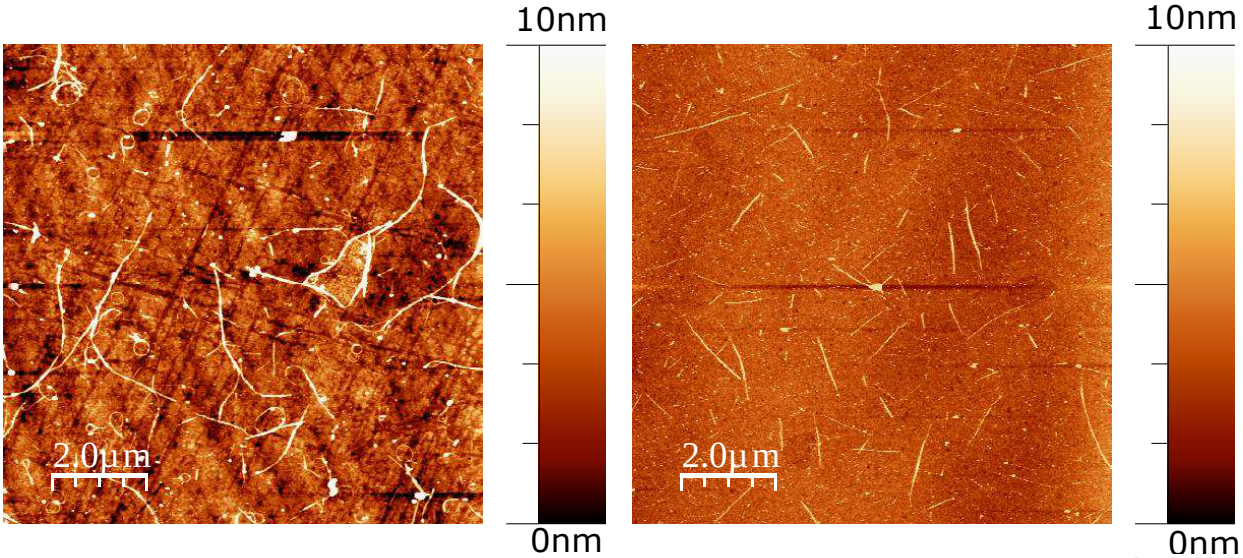


Figure II-11 : Image AFM de topographie pour une solution de NTC dans le CTAB à 2 % après purification à gauche et pour une solution de NTC dans le CTAB à 0,2 % après purification à droite. La concentration de départ des NTC est de 0,83 mg/mL dans les deux cas.

référence	**type de NTC**	**concentration en CTAB (%)**	**concentration en NTC avant purification (mg/mL)**	**concentration en NTC arpès purification (mg/mL)**	**rendement de purification**
[118]	HipCO	0,055	0,4	0,08	0,2
figure II-10	Carbon Solution	0,1	0,5	0,09	0,18
figure II-10	Carbon Solution	0,2	0,5	0,08	0,16
[119]	HipCO	1	0,5	0,024	0,05
figure II-10	Carbon Solution	2	0,5	0,013	0,03

Tableau II-1 : Récapitulatif des paramètres et des résultats de purification pour différentes concentrations de CTAB

- ***Proportion de NTC par rapport au CTAB***

Le but est ici de trouver la proportion maximale de NTC à ajouter dans 0,2 % de CTAB afin de purifier le maximum de NTC en une seule fois. La limite de saturation en NTC est recherchée afin d'avoir une indication sur l'enrobage des NTC par le CTAB.

Pour le CTAB à 0,2 % (c'est-à-dire à 2 mg/mL), le rendement de purification de 0,16 comme vu précédemment est valable jusqu'à environ 2 mg/mL de NTC avant la purification (Figure II-13). Ensuite, pour des concentrations avant purification plus élevées, la concentration en NTC solubilisés se stabilise à environ 0,5 mg/mL, soit 4g de CTAB par g de NTC.

Pour essayer d'avoir une idée de l'organisation entre les NTC et le CTAB, un calcul théorique a été fait pour connaître le nombre de têtes polaires contenues dans une micelle de CTAB entourant un NTC de diamètre 1,4 nm. Le rayon hydrodynamique d'une micelle de CTAB est d'environ 3 nm à la concentration micellaire critique qui est de 0,36 mg/mL [126] . A 2 mg/mL, il est supposé que le rayon hydrodynamique est sensiblement le même qu'à 0,36 mg/mL car à cette concentration les micelles ne sont toujours pas totalement cylindriques. Une tête polaire occupe environ une surface de 50 $Å^2$, ce qui revient donc à avoir 46 têtes polaires de CTAB qui entourent le NTC de 1,4 nm de diamètre (Figure II-12). De plus, sachant qu'il y a 160 carbones dans un nm de longueur de NTC pour un NTC de diamètre 1,4 nm, il y a donc 0,29 CTAB pour un carbone de NTC.

Le calcul basé sur les modèles géométriques (Figure II-1) donnent pour les NTC enrobés de CTAB sous forme cylindrique (A) environ 0,29 CTAB pour un carbone de NTC, sous forme de collier de perles (B) environ 0,15 CTAB pour un carbone de NTC, déposé à plat sur le NTC (C) moins de 0,15 CTAB pour un carbone de NTC.

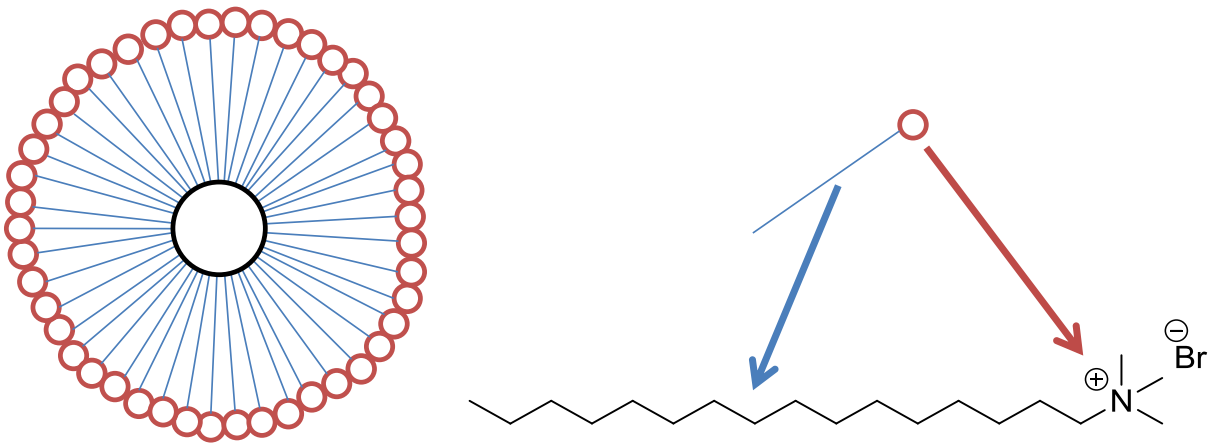


Figure II-12 : Représentation schématique à l'échelle d'un NTC de 1,4 nm de diamètre (rond noir) entouré par une micelle de CTAB avec les ronds rouges qui correspondent aux têtes polaires et les traits bleus aux chaines alkyles.

Le ratio CTAB/NTC expérimental est de 0,13 CTAB pour un carbone de NTC (avec 0,5 mg/mL pour les CNT et 2 mg/mL pour le CTAB). Cette valeur est proche de celle calculée par le modèle théorique en collier de perles (Figure II-1 C). Donc,

le meilleur rendement est obtenu dans le régime CTAB en cylindre autour des NTC et la concentration de NTC la plus forte est obtenue dans le régime CTAB en collier de perles. L'enrobage du CTAB autour des NTC semble donc avoir un fort effet sur le rendement de la purification et sur la concentration de NTC obtenue après la purification.

En conclusion, la concentration de NTC optimale pour obtenir la plus grande concentration après la purification est d'environ 3,5 mg/mL dans les conditions de purification choisies c'est-à-dire quand le CTAB peut former des colliers de micelles sur les NTC. Les paramètres influençant la sonication et la centrifugation vont maintenant être étudiés afin d'améliorer le rendement, la concentration et le nombre de NTC contenus dans les fagots après la purification.

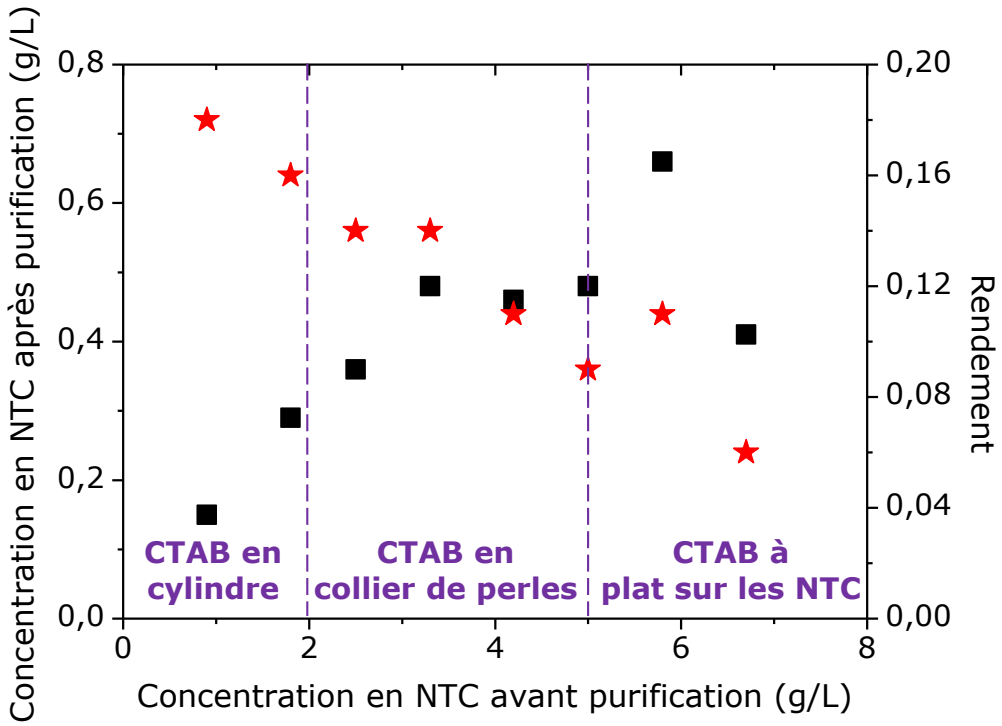


Figure II-13 : Concentration (mg/mL) en NTC après la purification (carrés noirs) et rendement de la purification (étoiles rouges) en fonction de la concentration (mg/mL) avant la purification pour des NTC dispersés dans du CTAB à 0,2 %.

d) Etude des paramètres de sonication et de centrifugation

➢ ***La sonication***

Après la dispersion des NTC dans un surfactant, l'étape suivante est la sonication des NTC afin de favoriser la séparation des NTC contenus dans des fagots. Lors de cette étude, le choix a été de varier uniquement la puissance de la sonication. En effet, avec pour objectif de purifier de gros volumes en un minimum de temps, le but est d'augmenter le rendement de purification pour obtenir plus de NTC purifiés en une fois. C'est pour cette raison que deux puissances de sonication ont été testées. La première puissance est de 0,25 W/mL et est obtenue avec une petite pointe (Misonix Inc. Ultrasonic Cell) pour des volumes

de solution d'environ 60 mL. La deuxième puissance est de 1,78 W/mL et est obtenue avec une pointe (Hielscher, UP400S) plus grosse pour des solutions d'environ 180 mL. La sonication dure 1 h et est suivie par une centrifucation à 60000 g pendant 75 min à 25 °C.

De manière générale, la sonication à 1,78 W/mL fait augmenter le rendement de la purification (Figure II-14). Ce rendement est même plus que doublé dans le cas de la dispersion dans du CTAB à 0,2 %.

Il semble donc que la puissance de sonication soit le paramètre qui influence le plus la purification. Ce résultat est en accord avec l'étude de Richard et al. (Figure II-4) qui montre une augmentation par 4 de la dispersion des NTC quand la puissance est multiplié par 6. Cependant, il a été montré que l'augmentation de la puissance de sonication augmente la dégradation des NTC [127]. Pour vérifier l'état des NTC soniqués à 1,78 W/mL, une étude par spectroscopie Raman est en cours.

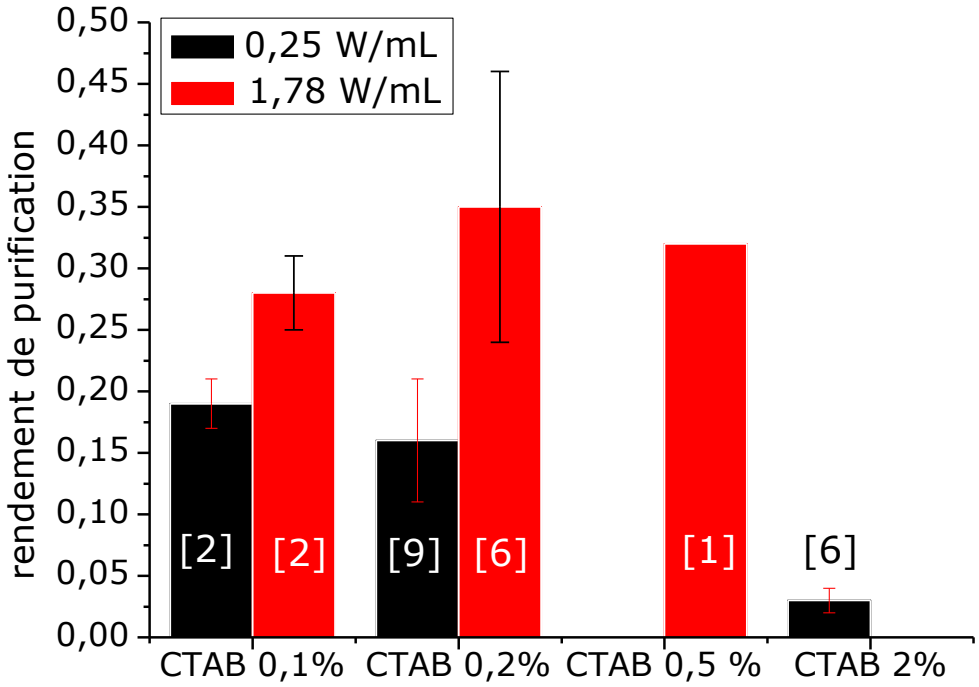


Figure II-14 : Moyenne des rendements de purification des NTC en fonction de la puissance de sonication utilisée et de la concentration en CTAB.

- ***La centrifugation***

La dernière étape de la purification est la centrifugation. Le temps, la vitesse et la température sont les trois paramètres qui influencent la centrifugation (Figure II-5). Dans notre cas, l'optimisation de ces paramètres de centrifugation n'a pas été réalisée et le temps de centrifugation cumulé est le seul paramètre qui a été varié (Figure II-15). Les paramètres de centrifugation choisis sont de 60000 g à 25 °C pendant 75 min. Après la première purification (1h de sonication à 0,25 W/mL puis 75 min de centrifugation à 60000 g et 25 °C), la concentration des NTC est de 0,37 mg/mL. Après la quatrième purification (2h de sonication à 0,25

W/mL puis 300 min de centrifugation à 60000 g et 25 °C), il y a une saturation de la concentration autour de 0,18 mg/mL. Le rendement de purification passe donc de 0,15 après la première purification à 0,07 après la septième centrifugation (2 h de sonication à 0,25 W/mL puis 525 min de centrifugation à 60000 g et 25 °C). La répétition de la sonication et surtout l'allongement de la durée de centrifugation diminue donc la concentration de NTC récupérés après la purification, ce qui correspond à l'élimination progressive de fagots dans le culot.

La caractérisation par AFM montre que la dispersion des NTC après 150 min et 300 min de centrifugation à 0,25 W/mL est très différente (Figure II-15). Il apparait clairement que pour les courtes durées de centrifugation (environ 150 min) les fagots ont de grands diamètres entre 3 et 9 nm. Par contre, pour les durées plus longues (environ 300 min), l'épaisseur des fagots est beaucoup plus petite entre 2 et 4 nm. Dans l'optique de fonctionnaliser les NTC, il semble donc important d'effectuer une centrifugation plus longue (environ 300 min) pour être certain de ne pas avoir de fagots de plus de 6 NTC. Cela est confirmé par la mesure du pic S_{22} par rapport au fond d'absorbance des NTC ($Abs_{1000\ nm}/Abs_{1250\ nm}$) qui est un indicateur de la bonne séparation des NTC. En effet, ce rapport diminue avec l'augmentation de la taille des fagots car plus les NTC sont en fagots moins le spectre d'absorption est bien défini. Le rapport augmente avec l'augmentation de la durée de centrifugation (Figure II-15). Donc si les résultats de microscopie et de spectroscopie sont corrélés, il semble qu'un rapport d'environ 2,55 entre l'absorbance à 1000 et celle à 1250 nm indique des fagots petits.

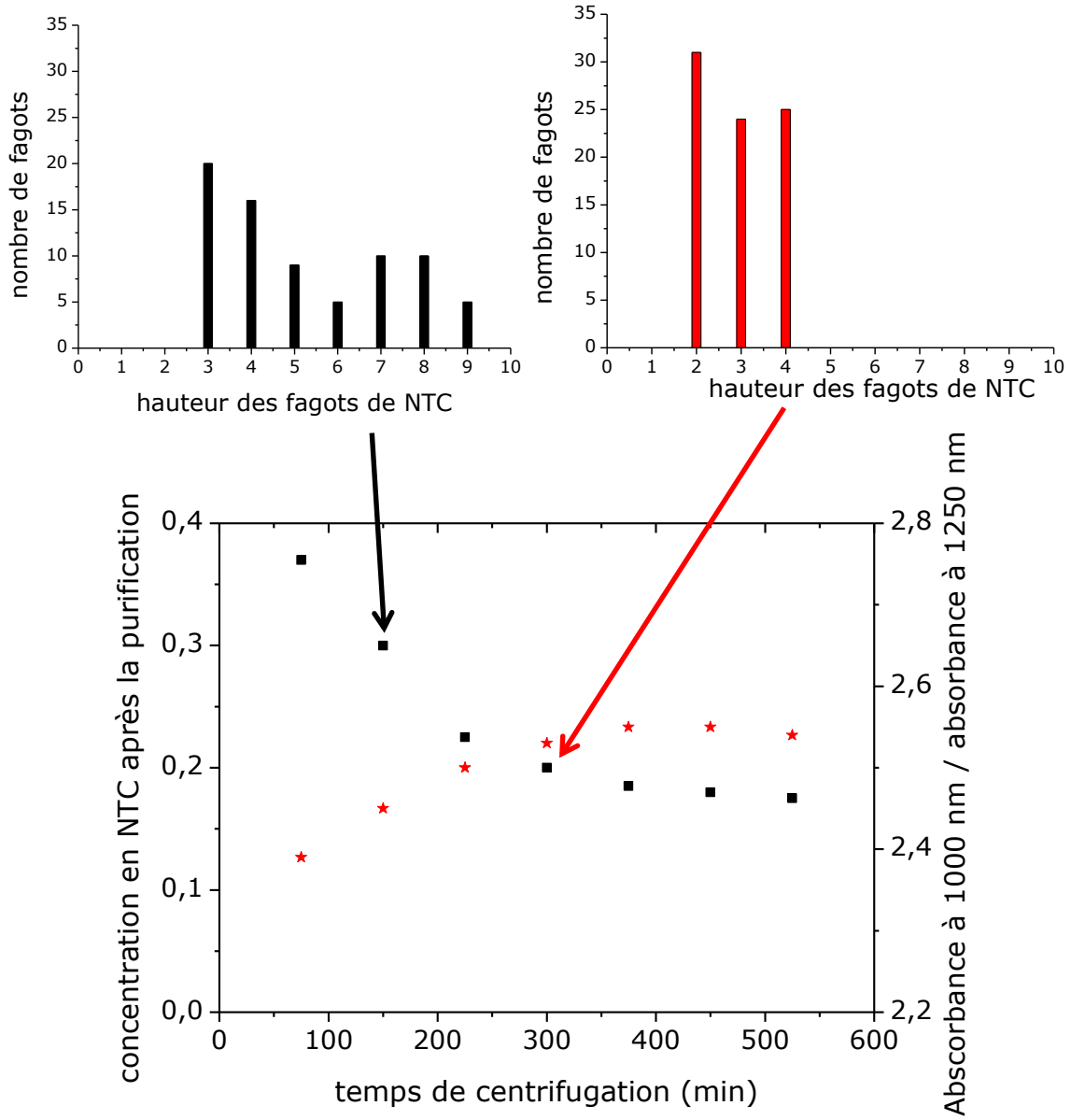


Figure II-15 : En haut, nombre de fagots en fonction de la hauteur des fagots de NTC à gauche pour une concentration de 0,3 mg/mL après purification (centrifugation de 150 min après 2 h de sonication à 0,25 W/mL) et à droite pour une concentration de 0,2 mg/mL après purification (centrifugation de 300 min après 2 h de sonication à 0,25 W/mL). En bas, concentration (mg/mL) de NTC après la purification en fonction de la durée de la centrifugation. Les NTC sont dans du CTAB à 0,2 %.

En conclusion, l'augmentation de la durée de centrifugation permet d'avoir des solutions de NTC mieux dispersés. Les concentrations de NTC après purification sont plus faibles, mais tendent vers une valeur limite encore élevée de 0,18 mg/mL, beaucoup plus élevée que ce qu'il est possible d'obtenir dans le SDBS (Figure II-5).

e) <u>Conclusion sur le protocole de purification obtenu</u>

Dans la suite, le ratio d'absorbance S_{22}/fond (Abs_{1000}/Abs_{1250}) est utilisé comme indicateur de dispersion des NTC pour toutes les purifications de NTC. Les résultats précédents de centrifugation ont mis en évidence que les fagots de NTC

contiennent moins de 7 NTC si S_{22}/fond est d'environ 2,55. Il apparait clairement sur la Figure II-16 que le rapport pour les solutions CTAB-NTC soniquées à 0,25 W/mL est plus faible que 2,55. Il est donc nécessaire de soniquer les solutions CTAB-NTC à 1,78 W/mL. De plus, la plupart des solutions de NTC purifiés utilisées par la suite pour la fonctionnalisation ont des rapports proches de 2,5.

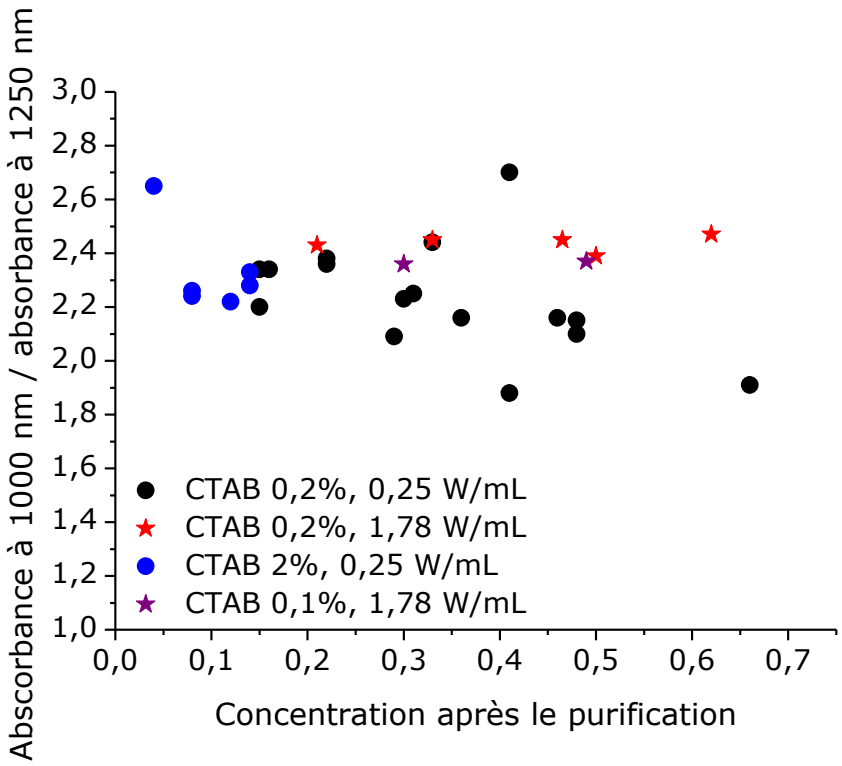


Figure II-16 : Rapport entre l'absorbance à 1000 nm (hauteur du pic d'absorption S_{22} des NTC semi-conducteurs) et celle à 1250 nm (hauteur du fond) en fonction de la concentration après la purification en mg/mL pour des NTC dispersés dans du CTAB à différentes concentrations et soniqués à différentes puissances.

En conclusion, une méthode efficace de purification à grande échelle a été développée avec comme paramètres une concentration de 0,2 % pour le CTAB, de 3,5 mg/mL pour les NTC, une sonication de 1 h à 1,78 W/mL et une centrifugation de 75 min à 60000 g et 25 °C. Cependant cette méthode de purification peut être perfectionnée pour éliminer les fagots de plus de 6 NTC qui sont encore présents. Pour cela, la meilleure solution est de faire des centrifugations plus longues (Figure II-15).

La méthode standard de purification utilisée par la suite implique la présence de NTC métalliques à l'intérieur de fagots dans les solutions de NTC purifiés. Il est donc fort probable que des NTC fonctionnalisés contiennent encore des NTC métalliques non touchés. Il y a donc un désaccord avec le fait de vouloir des solutions sans NTC métalliques protégés après purification pour la réalisation de l'étape de fonctionnalisation. Ce désaccord est dû au fait que les études de purification, de fonctionnalisation et d'incorporation dans les cellules et les transistors ont été menées en parallèle. L'amélioration de la sélectivité lors de la

fonctionnalisation (fin de ce chapitre) et les problèmes dans les dispositifs liés à la présence de courts-circuits pour les composites avec des NTC fonctionnalisés (Chapitre IV et V) s'expliquent donc en partie par une purification des NTC non complète.

2) Tri en taille des NTC

Avant de réaliser la fonctionnalisation des NTC purifiés, il reste une dernière problématique à résoudre. Dans l'optique d'incorporer les NTC dans la couche active de cellules solaires, il faut que les NTC aient une longueur inférieure à 500 nm. En effet, cela permet d'éviter la possibilité de connexion entre les deux électrodes par un NTC car la couche active a souvent une hauteur de quelques centaines de nm. Sachant que les NTC purifiés obtenus ont une longueur moyenne d'environ 1 à 1,5 µm deux essais de tri ont été réalisés. Le premier par chromatographie d'exclusion stérique et le deuxième par sonication de longue durée à forte puissance.

a) Chromatographie d'exclusion stérique

La chromatographie d'exclusion stérique consiste à séparer les molécules ou nanoparticules selon leur taille ; ici ce sont les NTC qui sont triés en longueur. Elle peut être effectuée avant ou après la fonctionnalisation. L'avantage de la faire après la fonctionnalisation est l'économie de temps d'une filtration. En effet, la purification et la fonctionnalisation se font dans le CTAB alors que la chromatographie est réalisée dans le F-127 et les solutions pour les dispositifs sont mélangées dans le chlorobenzène. Cependant, si la chromatographie est réalisée avant la fonctionnalisation, l'avantage est cette fois de fonctionnaliser des concentrations de NTC plus faible, ce qui donne souvent une sélectivité accrue. Dans notre cas, la plupart des chromatographies ont été réalisées avant la fonctionnalisation.

Avant la chromatographie, les NTC sont filtrés afin d'être remis en solution dans du F-127 à 2 %. En effet, dans le CTAB, les NTC ne migrent pas dans la colonne de chromatographie. Le F-127 a été choisi car il a déjà été utilisé au laboratoire pour séparer les NTC [128]. La chromatographie est réalisé à une température de 80 °C pour faciliter la migration des NTC qui sont déposés sur des papiers filtres et du Séphacryl (Figure II-17). Les NTC courts migrent plus lentement car ils passent dans les "pores des billes" du Séphacryl alors que les NTC longs ne peuvent y rentrer et migrent directement au bas de la colonne de chromatographie. Les NTC longs sont donc récupérés dans les premières fractions de la colonne de chromatographie alors que les NTC courts sont récupérés dans les dernières fractions.

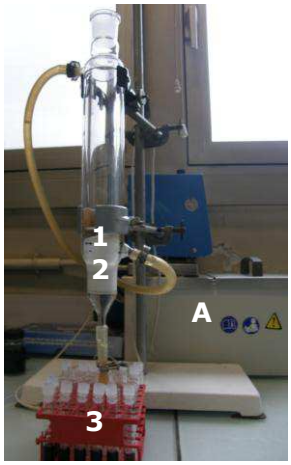


Figure II-17 : Photographie du montage de colonne d'exclusion stérique avec 1 l'endroit où les NTC sont déposés (sur quatre papiers filtres et du Sephacryl), 2 le séphacryl à travers lequel les NTC migrent, 3 les différentes fractions récupérées à la sortie de la colonne de chromatographie et A le bain d'eau thermostaté qui permet de maintenir la colonne de chromatographie à 80 °C.

Pour chaque chromatographie, environ 6 mL de NTC à environ 0,15 mg/mL peuvent être séparés en taille. Des essais avec des concentrations plus élevées ont été effectués sans succès. Les fractions sont caractérisées par microscopie AFM afin de trouver lesquelles correspondent à des NTC longs et courts. Un exemple de caractérisation par AFM après la chromatographie d'exclusion stérique (Figure II-18) montre des NTC longs pour les fractions de gauches correspondant aux fractions récupérées en premier et des NTC de plus en plus courts pour les fractions de droites correspondant aux fractions récupérées en dernier.

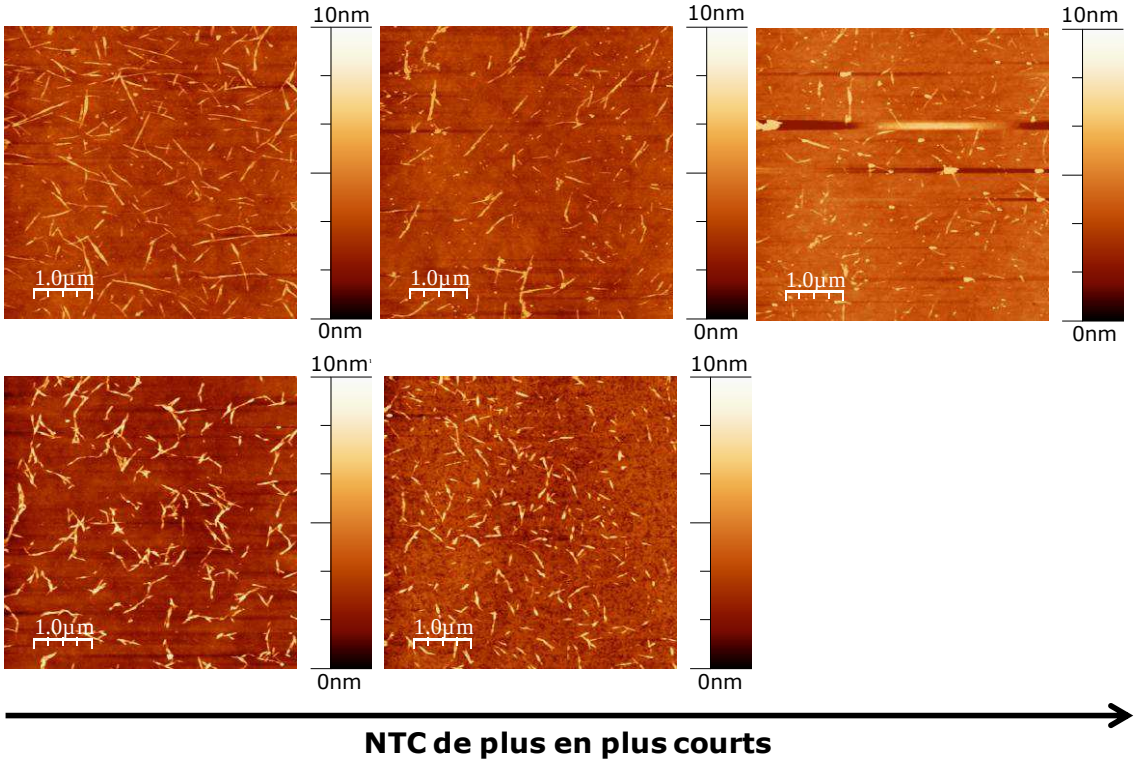


Figure II-18 : Images AFM après la chromatographie d'exclusion stérique (dans le F-127 à 2 %) pour différentes fractions de NTC contrôle en haut et fonctionnalisés en bas.

Une étude Raman (Figure II-19) a été réalisée sur différents lots de NTC (fonctionnalisés ou non, triés ou non) à trois longueurs d'ondes résonnantes : deux longueurs résonnantes des NTC semi-conducteurs à 514 et 532 nm et une longueur résonnante des NTC métalliques à 633 nm. Les échantillons de NTC sont préparés en déposant une goutte de solution de NTC puis en la laissant séchée sur une lame de verre.

Sur la Figure II-19, les courbes noir et bleu correspondent aux NTC contrôles non triés et triés en longueur alors que les courbes rouge et verte correspondent aux NTC fonctionnalisés non triés et triés en longueur. Pour le mode de vibration radial, le tri en longueur implique aussi un tri en diamètre. En effet, que ce soit pour les NTC semi-conducteurs ou métalliques, il y a une diminution des pics bleu et vert pour les grands diamètres de NTC. Le tri en longueur impose donc aussi la perte des NTC de grands diamètres.

Pour ce qui est de la bande D et de la bande G, la présence de la fonctionnalisation est visible avec l'augmentation de la bande D qui comme attendu est plus grande pour les NTC métalliques que pour les NTC semi-conducteurs. De plus, il y a aussi une forte augmentation du taux de fonctionnalisation dans l'échantillon trié par rapport à l'échantillon avant tri avec l'augmentation de la bande D. Cela est dû au fait que l'échantillon avant tri contient des fagots de NTC au cœur desquels des NTC sont protégés de l'attaque chimique. Après tri, ces fagots sont éliminés, le taux de fonctionnalisation augmente. La caractérisation par spectroscopie Raman montre donc l'intérêt du tri en taille. En effet, la colonne d'exclusion stérique permet d'obtenir des NTC mieux dispersés, et donc mieux fonctionnalisés.

En conclusion, la chromatographie d'exclusion stérique permet d'avoir des NTC courts ou longs de bonne qualité. Le problème est que pour une concentration de départ de NTC d'environ 0,15 mg/mL, il ne reste plus qu'environ 0,04 mg/mL de NTC après la chromatographie. La chromatographie d'exclusion stérique ne permet donc pas d'avoir de grandes concentrations de NTC courts et fonctionnalisés. C'est pour cette raison qu'une autre technique a été testée. Il s'agit de soniquer les NTC avec une grande puissance pendant la durée nécessaire pour casser les NTC.

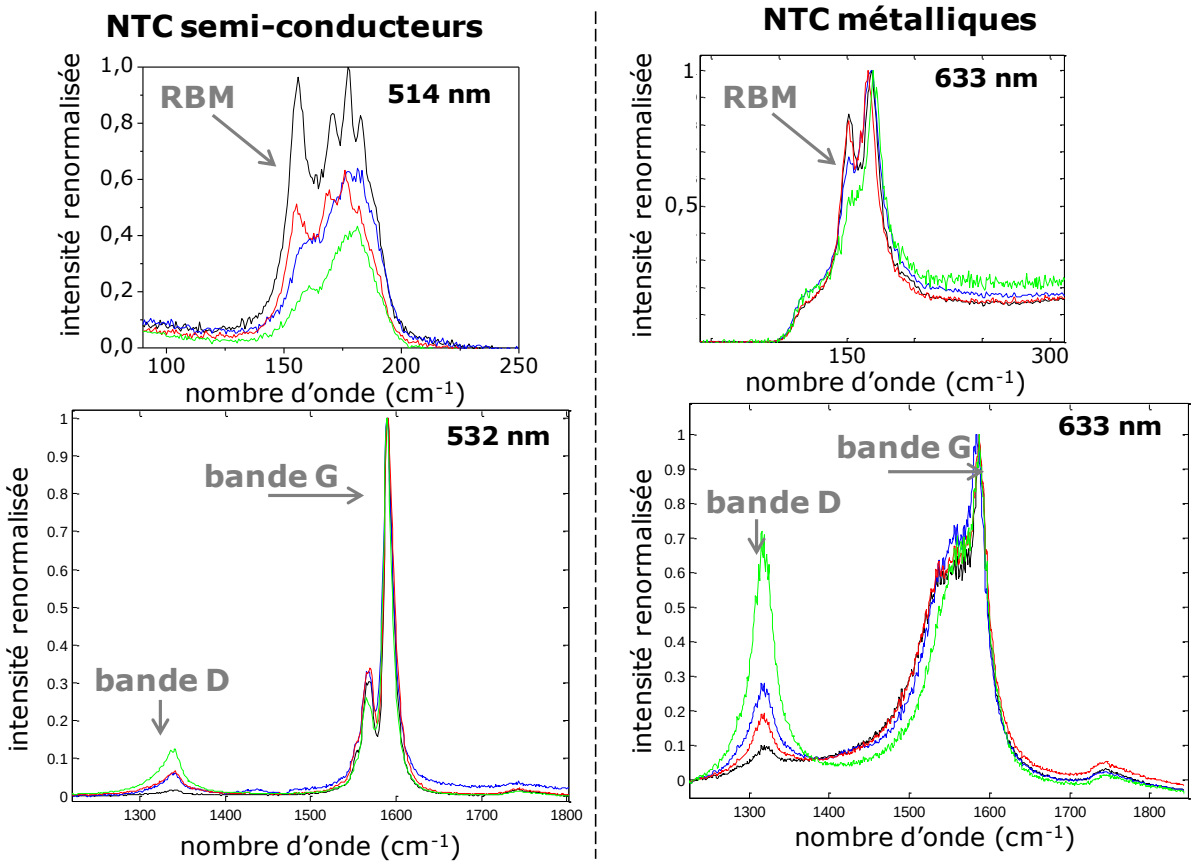


Figure II-19 : Spectres Raman pour différents lots de NTC, en noir et en bleu pour des NTC contrôles et en rouge et en vert pour des NTC fonctionnalisés avec le diazoéther COOMe (fonctionnalisés à 95 % pour les métalliques et à 17 % pour les semi-conducteurs). Les spectres noirs et rouges correspondent aux NTC non triés et les spectres bleus et verts correspondent aux NTC triés en longueur.

b) <u>Sonication</u>

La deuxième solution envisagée pour avoir des NTC d'environ 500 nm a été de les soniquer à 1,78 W/mL pendant différents laps de temps. Pour cela, une solution de 0,42 mg/mL de NTC Comocat de diamètre plus petit que les NTC Carbon Solution dans le CTAB à 0,2 % a été utilisée. Les NTC Comocat ont été choisis pour tester différents diamètres de NTC dans la couche active des cellules et en particulier des petits diamètres car ils ont des HOMO et LUMO plus favorables lors de l'effet photovoltaïque. La solution de NTC-CTAB a été soniquée pendant 30 min, 60 min, 90 min, 120 min, 190 min et 250 min avec un prélèvement de 30 mL de solution à chaque fois. Ensuite tous les prélèvements ont été centrifugés en même temps à 60000 g et 25°C pendant 75 min avant d'être caractérisés par microscopie AFM (Figure II-20). Malgré une bonne dispersion des NTC et des fagots contenant peu de NTC, les NTC ne semblent pas avoir été cassés. En effet, ils restent encore beaucoup de NTC longs c'est-à-dire plus grands que 500 nm même après 250 min de sonication à 1,78 W/mL. L'utilisation de la pointe ne semble donc pas être efficace pour casser les NTC. Par la suite, les difficultés pour avoir des NTC courts et pour fonctionnaliser les

NTC Comocat qui sont moins stables que les Carbon Solution ont fait qu'ils n'ont pas été étudiés.

En conclusion, pour avoir des NTC courts, la meilleure solution est de faire une chromatographie d'exclusion stérique. Cependant, cette technique ne permet pas d'avoir de grandes concentrations de NTC. Pour avoir de grandes concentrations, il faut donc répéter l'étape de tri jusqu'à obtenir la quantité souhaitée. La solution envisagée pour résoudre ce problème est de trouver une colonne de chromatographie de plus grand diamètre, ce qui permettra de passer de plus grand volume en une fois et donc de récupérer de plus grandes quantités à la fin.

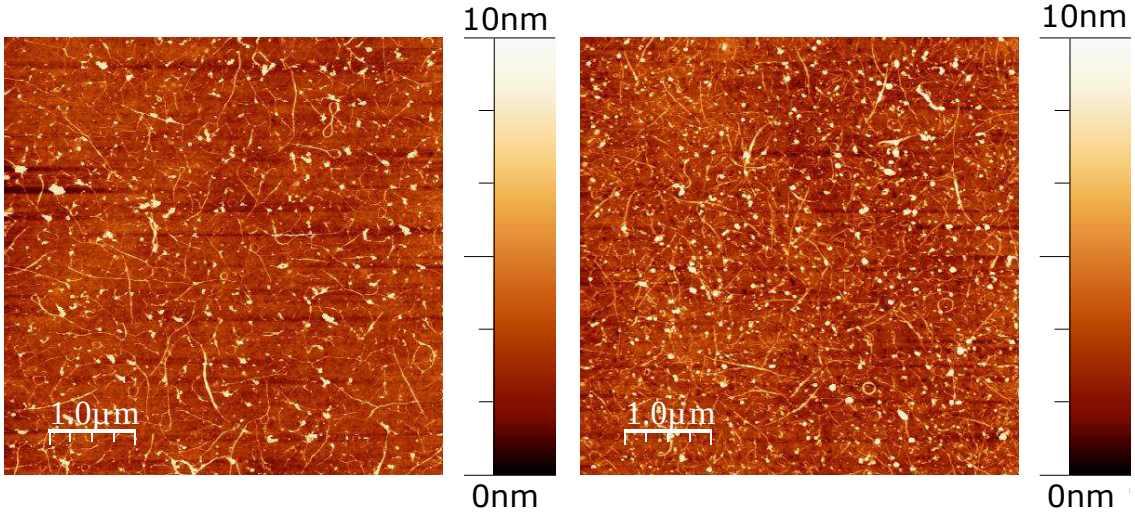


Figure II-20 : Images AFM après sonication des NTC à 1,78 W/mL pendant 90 min à gauche et pendant 250 min à droite et après une centrifugation à 60000 g et 25 °C pendant 75 min.

3) Fonctionnalisation sélective de NTC par un diazoéther en vue de les incorporer dans des cellules solaires

Après avoir purifiés les NTC, l'étape suivante est de les fonctionnaliser. Le but étant de les incorporer dans la couche active des cellules solaires, il faut adapter la fonctionnalisation avec le diazoéther en s'intéressant aux contraintes liées à cette incorporation ainsi qu'aux paramètres influençant la réaction. C'est pour cela que j'ai réalisé l'étude des différents paramètres influençant la réaction (groupe fonctionnel, cinétique, concentrations initiales) afin de mieux comprendre le mécanisme de la réaction et d'arriver à la meilleure sélectivité possible.

a) Préambule avant la fonctionnalisation des NTC par un diazoéther pour l'intégration dans les cellules

- ***Fonctionnalisation des NTC avec le diazoéther-NO_2***

Les recherches précédentes menées au laboratoire sur la fonctionnalisation des NTC avec le diazonium et le diazoester ont menées à des sélectivités entre 4 et 12 (Chapitre I). Pour améliorer la sélectivité, les recherches du laboratoire se sont portées sur un nouveau réactif : le diazoéther. Dès les premiers essais

effectués, la sélectivité mesurée pour le diazoéther-NO_2 a été très encourageante car supérieure aux sélectivités connues pour le diazonium et pour le diazoester. Le but a donc été pour l'équipe du laboratoire dans un premier temps d'optimiser la réaction de fonctionnalisation pour trouver la sélectivité du réactif diazoéther et de comprendre le mécanisme de la réaction. Dans un deuxième temps, l'objectif a été de tester les NTC fonctionnalisés dans des dispositifs comme des transistors. Dans les études précédentes du laboratoire sur le diazonium et sur le diazoester [68][11], le groupement NO_2 s'est avéré être le plus sélectif et le mécanisme de la réaction a été suivi par spectroscopie UV-vis-proche IR. C'est pour cela que le diazoéther-NO_2 a été choisi pour cette nouvelle étude tout comme la caractérisation de la cinétique de la réaction par spectroscopie pour mieux comprendre le mécanisme de la réaction. Les résultats de cette étude ont fait l'objet d'un article publié dans le journal Carbon (Annexe VII). Dans les prochains paragraphes, les principaux résultats de l'étude sont présentés.

Les études précédentes du laboratoire sur le mécanisme de réaction du diazonium et du diazoester ont montré un mécanisme radicalaire [68] [11]. La réaction de fonctionnalisation du diazoéther étant proche de celle avec le diazonium et le diazoester, la première supposition a été que le diazoéther avait lui aussi un mécanisme radicalaire. Cependant, le diazoéther s'est avéré ne pas être sensible aux pièges à radical comme le TEMPO. De plus, aucun radical n'a été détecté par spectrométrie de résonnance paramagnétique (ESR). La première conclusion de cette étude a été que de manière surprenante la réaction de fonctionnalisation des NTC avec le diazoéther ne se fait pas via un mécanisme radicalaire. Par une étude de cinétique, il a été possible de démontrer que la réaction de fonctionnalisation des NTC par le diazoéther se fait selon le modèle suivant (Figure II-21):

$D + A \overset{k_f}{\rightarrow} Z$ réaction 1

$Z \overset{k_i}{\rightarrow} E$ réaction 2

$Z + N \overset{k_N}{\rightarrow} P$ réaction 3

D est le diazonium, A est l'acide ascorbique, Z est la forme Z du diazoéther, E est la forme E du diazoéther, N est les NTC, P est les NTC fonctionnalisés et k_f, k_i et k_N sont les constantes de cinétique.

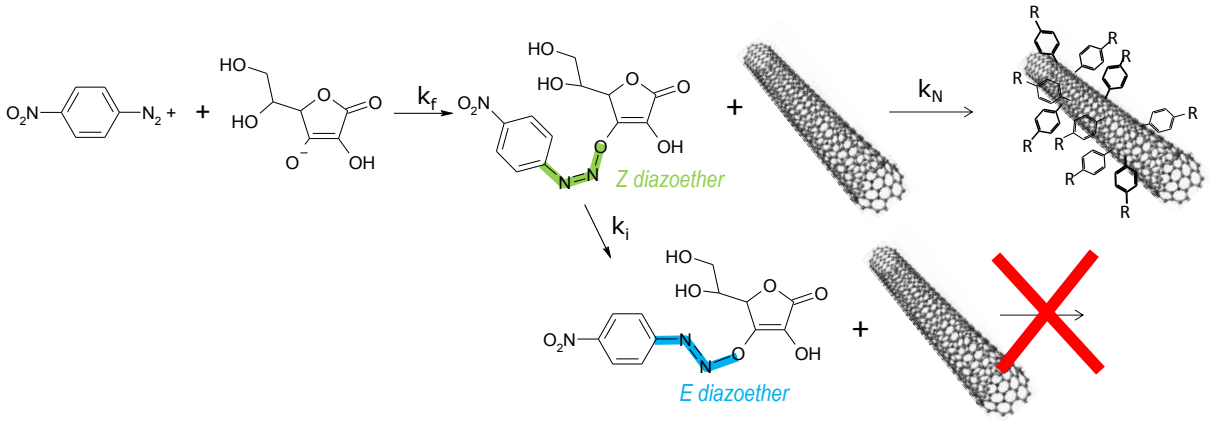


Figure II-21 : Schéma de la réaction de fonctionnalisation des NTC par un diazoéther

De plus, la corrélation entre l'expérience et les suivis par spectroscopie UV-visible a permis de montrer que les NTC se fonctionnalisent uniquement avec la forme Z du diazoéther et non avec la forme E (Figure II-22). En effet, pour des concentrations de diazonium, acide ascorbique, NTC, CTAB et H_3PO_4 identiques, il existe une grande différence de taux de fonctionnalisation des NTC selon le temps d'attente avant l'ajout des NTC dans le mélange diazonium/acide ascorbique (Figure II-22). Il apparait clairement que plus l'attente avant d'ajouter les NTC est longue moins les NTC sont fonctionnalisés. Cela correspond au temps nécessaire pour la formation du diazoéther sous forme E qui est de plus en plus importante avec le temps. Pour le diazoéther-COOMe, le même type de réaction est attendu.

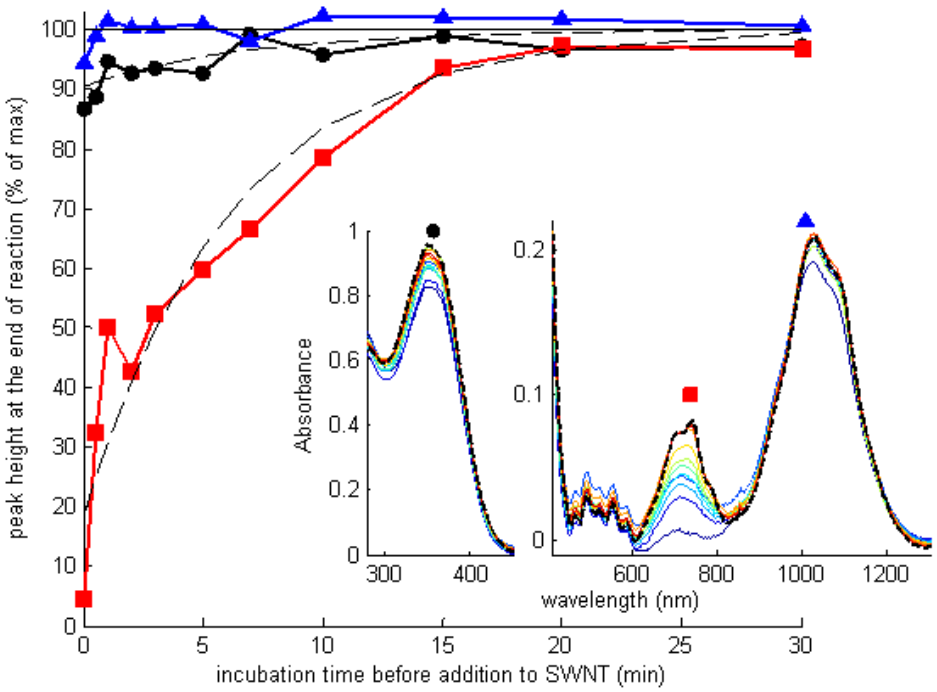


Figure II-22 : hauteur du pic d'absorption pour le diazoéther (356 nm) sous forme E en rond noir, les NTC métalliques (734 nm) en carré rouge et les NTC semi-conducteurs (1006 nm) en triangle bleu pour différents temps d'incubation entre le diazonium et l'acide ascorbique avant l'ajout des NTC. La hauteur des pics a été mesurée pour chaque temps d'incubation 2 h après l'ajout des NTC. La solution finale contient 31,2 µM de diazonium-NO_2, 375 µM d'acide ascorbique, 8,7 mM de NTC dans du CTAB à 0,2 % et de l'H_3PO_4 à 0,1 M (Annexe VII).

La sélectivité pour le diazoéther-NO_2 a été mesurée à partir de la chute de luminescence. En effet, par spectroscopie, la chute du pic des NTC semi-conducteurs est trop faible (inférieur à 1 %). Avec la luminescence, la sélectivité a été estimée autour de 250. Il a été proposé d'expliquer la grande sélectivité du diazoéther en comparaison de celle du diazonium et du diazoester à partir du diagramme d'énergie des NTC et des différents réactifs (Figure II-23). Il apparait que l'augmentation de la LUMO du réactif fait augmenter l'énergie d'activation nécessaire pour la fonctionnalisation avec les NTC semi-conducteurs. De même, pour la fonctionnalisation avec les NTC métalliques, l'énergie d'activation augmente aussi mais moins car le niveau de Fermi des NTC métalliques est proche de la LUMO du réactif. La différence de positionnement des niveaux d'énergie des NTC métalliques et semi-conducteurs avec la LUMO du diazoéther est donc à l'origine de la grande sélectivité observée.

En plus d'avoir une grande sélectivité, un autre point important de cette étude permet de montrer que la fonctionnalisation avec le diazoéther est possible pour tous les types de NTC quel que soit leur diamètre (Annexe VII).

Enfin, cette étude a aussi montré que l'incorporation de NTC fonctionnalisés dans des dispositifs comme des transistors permet d'augmenter la modulation (rapport I_{on}/I_{off}) par 20 en comparaison au même transistor après la défonctionnalisation des NTC (Annexe VII). Suite à ces premiers tests en

dispositifs encourageants, le nouvel objectif a donc été d'introduire ces NTC fonctionnalisés dans la couche active de cellules solaires. Cependant, l'incorporation de NTC fonctionnalisés avec un diazoéther-NO_2 n'est pas anodine et va être discutée dans le prochain paragraphe.

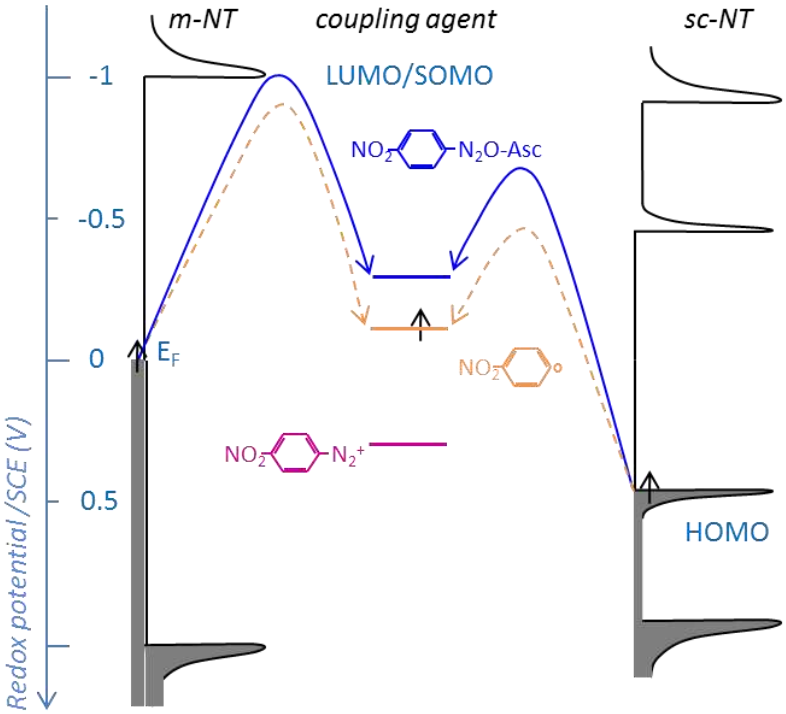


Figure II-23 : Représentation supposée du diagramme d'énergie de la fonctionnalisation électrophile entre le diazoéther et les NTC métalliques (m-NT) et semi-conducteurs (sc-NT). Les lignes pointillées indiquent les transitions énergétiques supposées entre les NTC et les réactifs. Elles ont été calculées ou déduites lors des études menées au laboratoire sur le diazoéther et le diazonium [68] (Annexe VII). Les lignes continues correspondent aux niveaux d'énergie mesurés des potentiels d'oxydoréduction des NTC et de l'aryl radical trouvés dans la littérature [128] [129] [130] et les potentiels d'oxydoréduction du diazonium et du diazoéther ont été calculés lors de l'étude du diazoéther-NO_2 (Annexe VII).

- ***Contraintes liées à l'incorporation des NTC dans la couche active de cellules solaires organiques***

Le but n'est pas seulement de fonctionnaliser les NTC mais ensuite de les incorporer dans la couche active de cellules solaires ce qui implique plusieurs contraintes. La première contrainte est que l'effet photovoltaïque ne soit pas influencé par les groupements qui se greffent lors de la fonctionnalisation des NTC par le diazoéther afin de ne pas diminuer le rendement des cellules. C'est pour cette raison que la première contrainte a été de choisir un groupement qui permet une bonne sélectivité et simultanément qui soit « neutre » vis à vis de l'effet photovoltaïque. Le groupement NO_2 étudié précédemment a donc été écarté car il est très zwitterionique tout comme les substituants acides qui peuvent agir comme pièges à électron. Les substituants esters ont été choisis car ils sont à la fois électroattracteurs et neutres.

La deuxième contrainte liée à l'incorporation des NTC est de les avoir en solution dans le chlorobenzène qui est le solvant utilisé pour dissoudre la couche active. Le problème est que les NTC ne se dispersent pas dans le chlorobenzène et que la réaction de fonctionnalisation sélective est optimale dans le surfactant CTAB. Cela implique de changer de solvant à la fin de la fonctionnalisation. Enfin, la dernière contrainte est liée à la taille des NTC comme expliqué précédemment ce qui implique une étape de tri en taille des NTC pour retirer les plus longs avant de les intégrer dans les cellules.

- ***Paramètres influençant la réaction***

La réaction de fonctionnalisation des NTC avec un diazoéther est influencée comme dans le cas du diazoester ou du diazonium [68] [11] [69] par le type et la concentration du surfactant, le type et la concentration du diazoéther, la température et le pH. Ici le pH n'a volontairement pas été étudié car il a été trouvé lors d'études préliminaires au laboratoire que le pH est optimal autour de 1. Par contre, tous les autres paramètres sont discutés dans les prochains paragraphes.

b) Etude du type et de la concentration du surfactant

Le premier paramètre étudié est le surfactant. Les deux surfactants précédemment utilisés pour la purification : le CTAB et le F-127 ont été testés (Figure II-24). Pour un même rapport de quantité de matière de diazoéther-COOMe sur la quantité de matière de NTC, la fonctionnalisation des NTC métalliques est environ 5 à 10 fois plus forte pour le CTAB par rapport au F-127. Le CTAB a donc un effet activateur sur la réaction de couplage entre le diazoéther et les NTC.

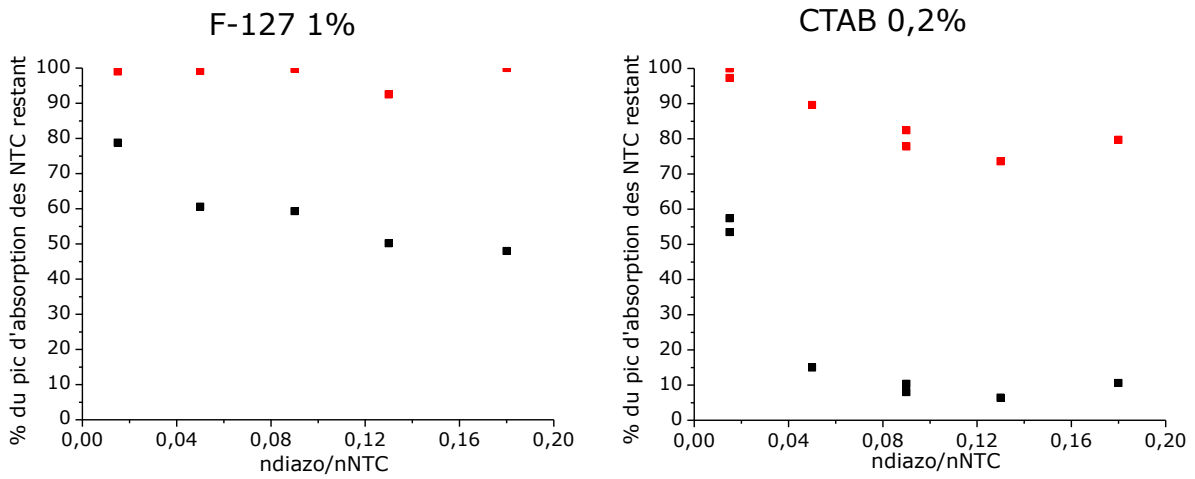


Figure II-24 : Pourcentage du pic d'absorption des NTC restant en rouge pour les NTC semi-conducteurs et en noir pour les NTC métalliques en fonction du rapport de quantité de matière de diazoéther-COOMe sur la quantité de matière de NTC à gauche pour des NTC dispersés dans du F-127 à 1 % et à droite pour des NTC dispersés dans du CTAB à 0,2 %.

L'effet de la concentration du surfactant est maintenant étudié. Pour cela, la fonctionnalisation des NTC est réalisée avec le diazoéther-COOMe dans du CTAB soit à 2 % soit à 0,2 %. Le pourcentage du pic d'absorption des NTC métalliques et semi-conducteurs restant après la fonctionnalisation en fonction du rapport $n_{diazoéther\text{-}COOMe}/n_{NTC}$ est mesuré pour les deux concentrations de CTAB (Figure II-25). Pour le CTAB à 0,2 %, une fonctionnalisation des NTC métalliques à 90 % se fait avec un rapport $n_{diazoéther\text{-}COOMe}/n_{NTC}$ d'environ 0,02 contre 0,1 pour le CTAB à 2 %. Comme pour les différents types de surfactants, il a été montré (Figure II-11) que les NTC sont mieux dispersés et que les fagots contiennent moins de NTC dans le CTAB à 0,2 % que dans le CTAB à 2 %. Il peut donc être supposé que dans le CTAB à 0,2 % le diazoéther atteint plus facilement tous les NTC que dans le CTAB à 2 %. Une autre explication est peut être que dans le cas du CTAB à 2 % le CTAB forme des micelles cylindriques autour des NTC alors que pour le CTAB à 0,2 % le CTAB forme des micelles en collier de perles ce qui favorise la fonctionnalisation.

En conclusion, il est possible d'arriver à fonctionnaliser les NTC avec le taux de fonctionnalisation que l'on souhaite dans le CTAB à 0,2 % tout comme dans le CTAB à 2 %. Cependant, le CTAB à 0,2% permet d'utiliser moins de diazoéther pour le même résultat et donc de laisser moins de sous-produit (diazoéther E) dans la solution.

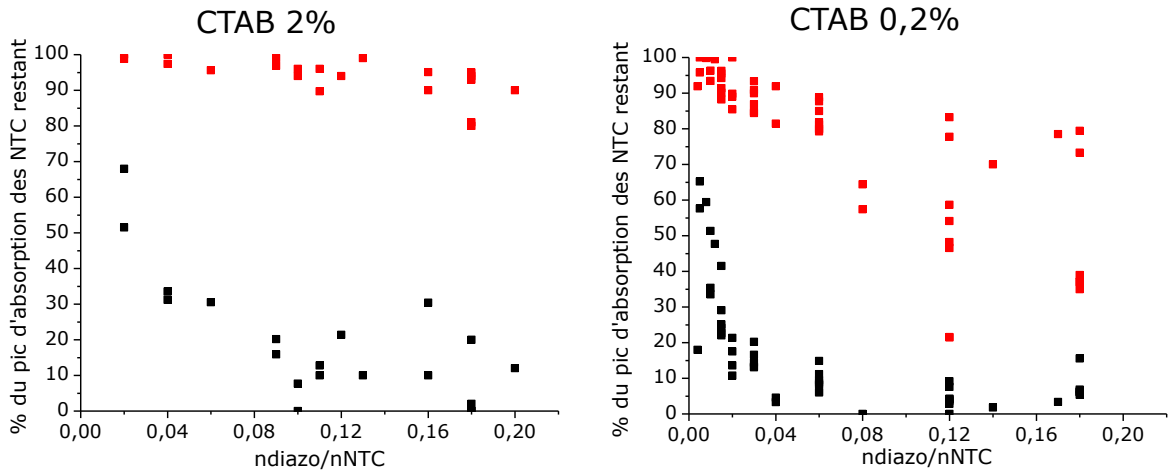


Figure II-25 : Pourcentage du pic d'absorption des NTC restant en rouge pour les NTC semi-conducteurs et en noir pour les NTC métalliques en fonction du rapport de la quantité de matière de diazoéther-COOMe sur la quantité de matière de NTC à gauche pour des NTC dispersés dans du CTAB à 2 % et à droite pour des NTC dispersés dans du CTAB à 0,2 %.

c) <u>Etude de différents diazoéthers</u>

Maintenant que les paramètres du surfactant sont fixés, ce sont les paramètres du diazoéther qui sont étudiés. Pour d'autres réactifs comme le diazonium ou le diazoester, il a été montré que la sélectivité des NTC dépend du type de substituant en para du réactif [68] [11]. En effet, plus le paramètre σ de Hammett est grand plus la sélectivité augmente (Figure II-26). La sélectivité est mesurée en fonction de l'absorbance. Il y a donc une grande erreur pour le NO_2 car l'absorbance des NTC semi-conducteurs varie très peu. Le substituant le plus

sélectif est le NO_2 suivi par le COOH et le COOMe pour le diazonium, pour le diazoester et pour le diazoéther.

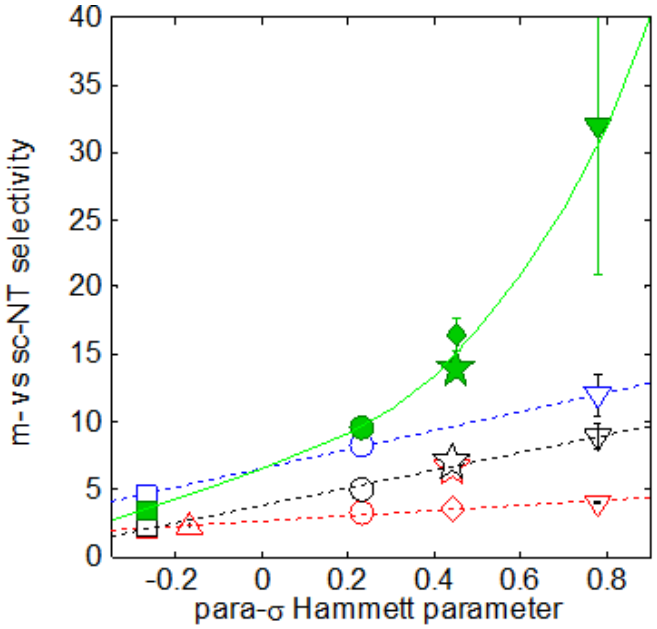


Figure II-26 : Sélectivité des NTC en fonction du paramètre σ de Hammett pour différents diazoniums en rouge, diazoesters en bleu et noir et diazoéthers en vert. Les substituants en para correspondent au OMe (carré), iPr (triangle vers le haut), Br (rond), COOMe (losange), COOH (étoile) et NO_2 (triangle vers le bas) (Annexe VII).

Le but est donc maintenant d'analyser différents substituants pour le diazoéther afin de trouver celui qui correspond le mieux à nos critères tout en étant le plus sélectif possible pour une future intégration à la couche active des cellules solaires. Pour cela, la synthèse de quatre diazoniums différents a tout d'abord été réalisée (Figure II-27) selon l'annexe II. Les rendements des synthèses sont globalement bons avec un rendement de 87 % pour le diazonium-COOMe, de 73 % pour le diazonium-2COOMe, de 88 % pour le diazonium-C_8F_{17} et de 27 % pour le diazonium-pyridine. La synthèse du diazonium-pyridine a été plus compliquée à cause de la mauvaise dissolution de l'amine de départ. Les diazonium-C_8F_{18} et pyridine ont été synthétisés dans l'optique d'une séparation des NTC métalliques et semi-conducteurs après la fonctionnalisation. Les premiers tests de fonctionnalisation des NTC avec les 4 diazoniums synthétisés ont montrés que les diazonium-C_8F_1 et pyridine ne fonctionnalisent pas les NTC.

Après ces premiers tests, cinq diazoniums ont été choisis pour comparaison. Les deux synthétisés précédemment plus trois autres diazoniums : le COOH et le 2COOH synthétisés au laboratoire et le NO_2 commercial (Figure II-28). Ces diazoniums ont été choisis car ils ont tous un paramètre σ de Hammett élevé.

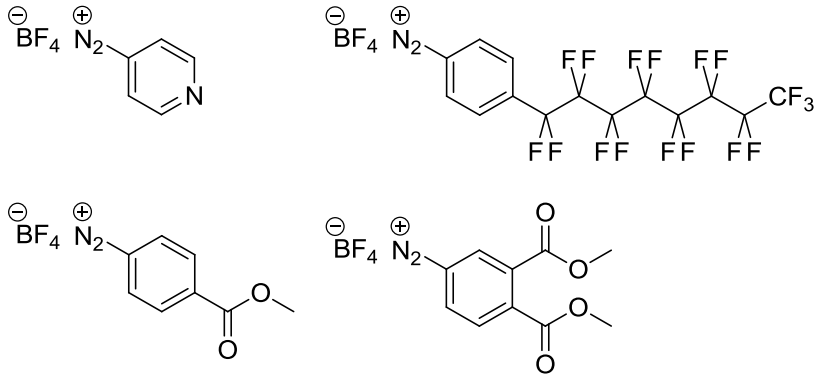


Figure II-27 : Représentation schématique des quatre diazoniums synthétisés avec en haut à gauche le diazonium-pyridine, en haut à droite le diazonium-C_8F_{17}, en bas à gauche le diazonium-COOMe et en bas à droite le diazonium-2COOMe.

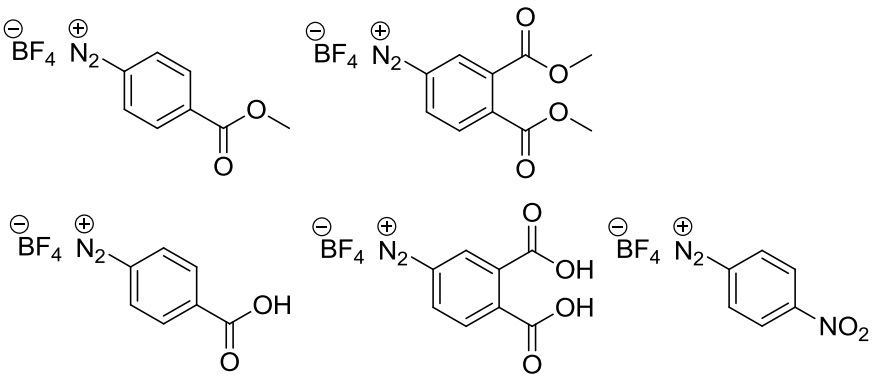


Figure II-28 : Représentation schématique des cinq diazoniums synthétisés avec en haut à gauche le diazonium-COOMe, en haut à droite le diazonium-2COOMe, en bas à gauche le diazonium-COOH, en bas au milieu le diazonium-2COOH et en bas à droite le diazonium-NO_2.

La comparaison de la fonctionnalisation avec les cinq diazoniums a été effectuée en mesurant le pourcentage des pics d'absorption des NTC métalliques et semi-conducteurs en fonction du rapport $n_{diazoéther}/n_{NTC}$ pour chaque réactif (Figure II-29). Ce rapport est important pour arriver à fonctionnaliser les NTC métalliques au maximum sans trop fonctionnaliser les NTC semi-conducteurs.

Il faut un rapport $n_{diazoéther}/n_{NTC}$ d'environ 0,006 pour le diazoéther-COOH, 0,004 pour le diazoéther-2COOH, 0,15 pour le diazéther-COOMe, supérieur à 0,2 pour le diazoéther-2COOMe et 0,013 pour le diazoéther-NO_2 pour avoir environ 80% des NTC métalliques fonctionnalisés. Il existe une différence flagrante entre la quantité de diazoéther nécessaire pour la fonctionnalisation des NTC selon le type de diazoéther utilisé. Conformément à ce qui est attendu (Figure II-26) le diazoéther-NO_2 est plus rapide et sélectif que les diazoéthers-COOMe et 2COOMe. Cependant, les résultats montrent une différence frappante entre les dérivés acides (COOH et 2COOH) et leurs homologues esters (COOMe et 2COOMe) qui ont pourtant des paramètres σ de Hammett semblables. Les dérivés acides réagissent à beaucoup plus faible concentration. Il semble donc que le ou les protons aient un effet catalytique fort mais encore incompris sur la réaction.

En conclusion, comme expliqué précédemment, le but de cette thèse n'est pas de trouver le diazoéther le plus sélectif mais celui qui a le meilleur compromis entre une bonne sélectivité et une non réactivité vis-à-vis de l'effet photovoltaïque. Les diazoéthers-COOH et 2COOH ont été écartés à cause de la présence des protons acides qui peuvent agir comme des pièges à électrons et aussi car la réaction est beaucoup plus rapide et difficile à contrôler, pour une sélectivité pas plus grande que pour les diazoéthers-COOMe et 2COOMe. Le diazoéther-NO_2 est aussi écarté à cause de sa forme zwitterionique qui favorise la recombinaison de charge. Il reste donc les diazoéthers-COOMe et 2COOMe qui semblent plus neutres. Le choix s'est au final porté sur le diazoéther-COOMe car d'après les premiers tests décrits précédemment, il semble plus sélectif que le diazoéther-2COOMe.

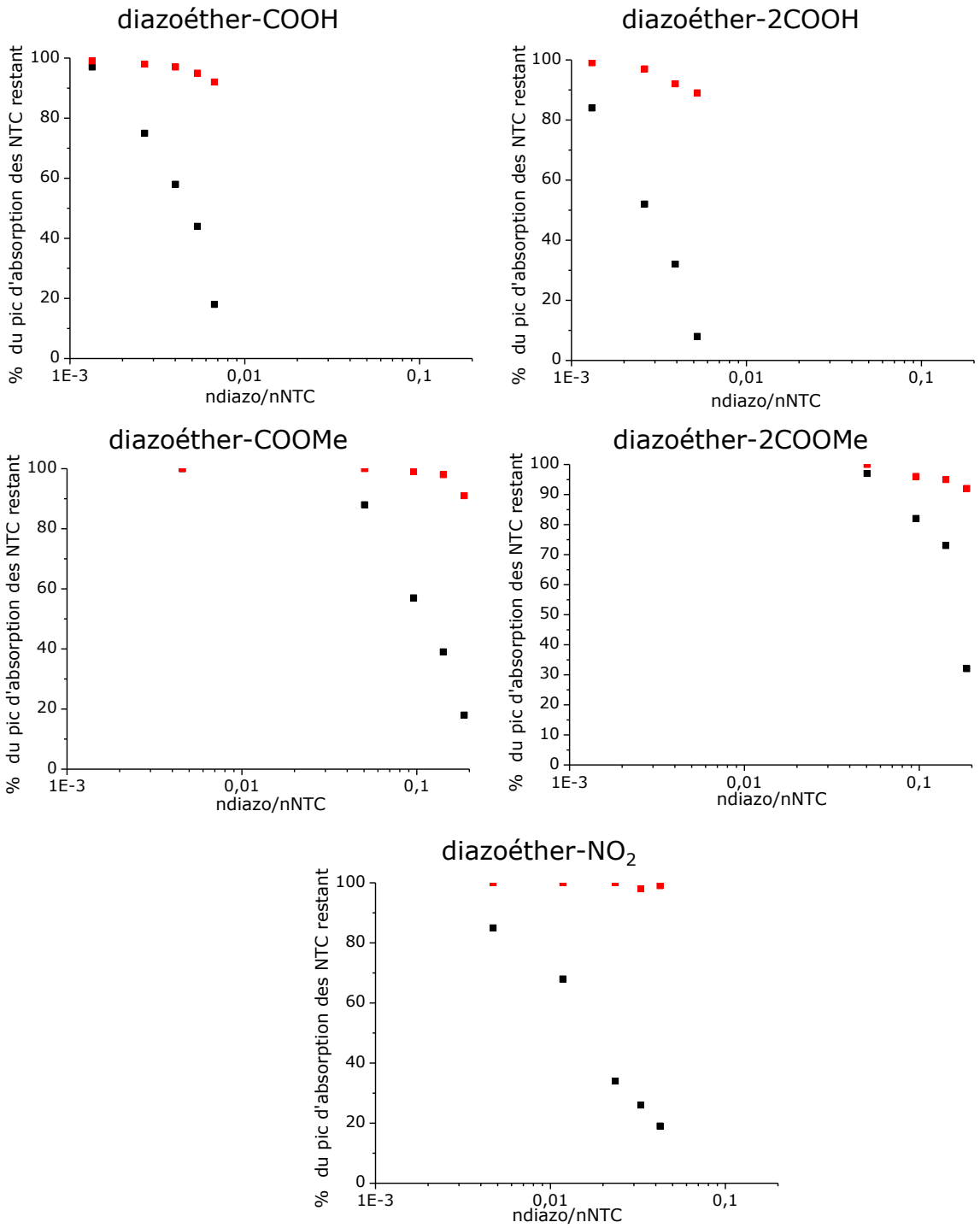


Figure II-29 : Pourcentage du pic d'absorption des NTC restant en rouge pour les NTC semi-conducteurs et en noir pour les NTC métalliques en fonction de la quantité de matière de différents diazoéthers sur la quantité de NTC. En haut à gauche, le diazoéther-COOH est utilisé pour la fonctionnalisation des NTC dans du CTAB à 1 %. En haut à droite, le diazoéther-2COOH est utilisé pour la fonctionnalisation des NTC dans du CTAB à 1 %. Au milieu à gauche, le diazoéther-COOMe est utilisé pour la fonctionnalisation des NTC dans du CTAB à 2 %. Au milieu à droite, le diazoéther-2COOMe est utilisé pour la fonctionnalisation des NTC dans du CTAB à 2 %. En bas, le diazoéther-NO_2 est utilisé pour la fonctionnalisation des NTC dans du CTAB à 0,2 %.

d) Etude de la cinétique de la réaction de fonctionnalisation avec le diazoéther-COOMe

Après avoir choisi le diazoéther-COOMe, la cinétique de la réaction est étudiée dans le but de mieux comprendre la réaction et de comparer facilement les différents paramètres l'influençant comme la concentration de NTC ou de diazonium. Le but est d'arriver à créer un modèle cinétique avec les données expérimentales puis de le confirmer.

L'étude de la cinétique commence par la mesure des constantes de réaction de couplage sur les NTC métalliques (k_M) et semi-conducteurs (k_{Sc}). Pour cela, le modèle du diazoéther-NO_2 (Annexe VII) a été adapté en tenant compte des deux types de NTC réagissant simultanément. Il y a trois réactions (Figure II-30) qui se produisent en même temps lors de la fonctionnalisation des NTC par le diazoéther : le passage de la forme Z à E du diazoéther (l'isomérisation), la formation de NTC métalliques fonctionnalisés et la formation de NTC semi-conducteurs fonctionnalisés. Les trois équations correspondantes sont :

$Z \overset{k_i}{\rightarrow} E$ Equation II-1

$Z + M \overset{k_M}{\longrightarrow} P_M$ Equation II-2

$Z + Sc \overset{k_{Sc}}{\longrightarrow} P_{Sc}$ Equation II-3

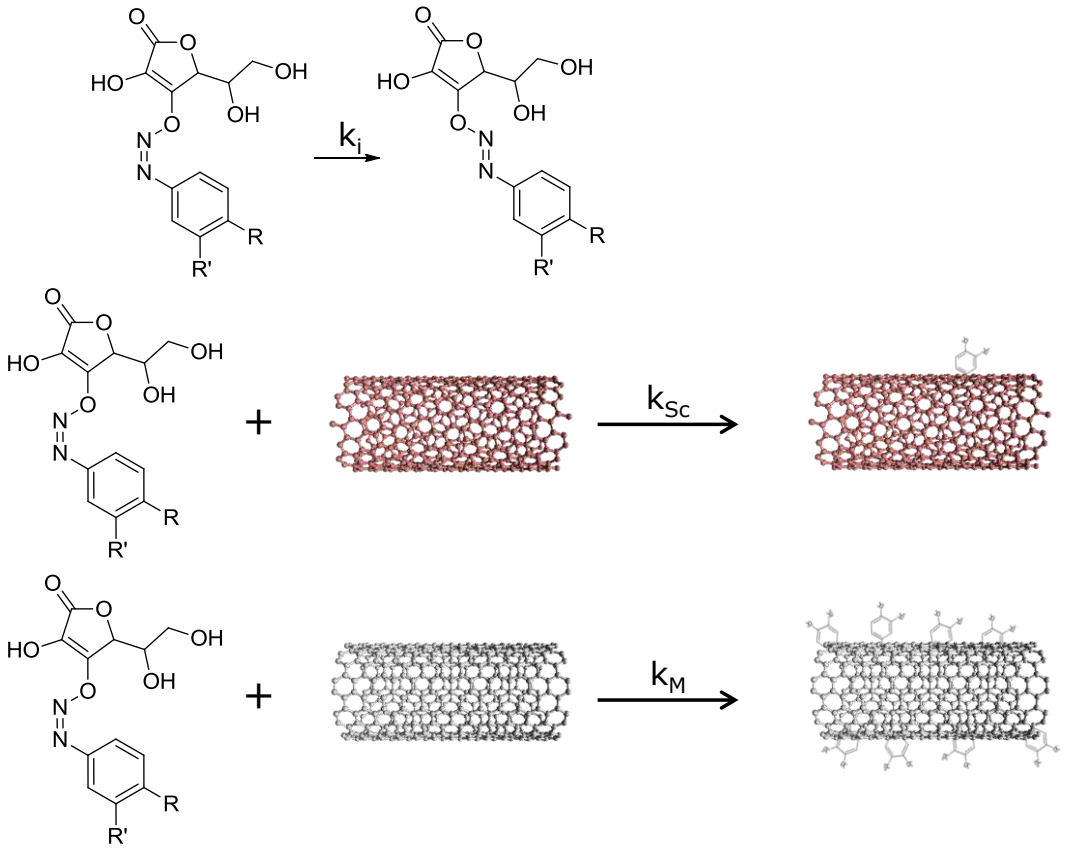


Figure II-30 : Représentation des étapes d'isomérisation et de fonctionnalisation des NTC semi-conducteurs et métalliques.

Ces trois équations permettent d'obtenir :

$$\frac{d[Z]}{dt} = -k_i\,[Z] - k_M[Z][M] - k_{Sc}[Z][Sc] \qquad \text{Equation II-4}$$

$$\frac{d[P_M]}{dt} = k_M[Z][M] \qquad \text{Equation II-5}$$

$$\frac{d[P_{Sc}]}{dt} = k_{Sc}[Z][Sc] \qquad \text{Equation II-6}$$

avec $M_0 = [M] + [P_M]$ et $Sc_0 = [Sc] + [P_{Sc}]$. Lors de la réaction de fonctionnalisation, les NTC sont maintenus en excès par rapport au diazoéther d'où $[M] \approx M_0$ et $[Sc] \approx Sc_0$ ce qui fait que l'équation II-4 devient :

$$\frac{d[Z]}{dt} = -(k_i + k_M M_0 + k_{Sc} Sc_0)[Z] \qquad \text{Equation II-7}$$

En résolvant l'équation II-7, $Z = Z_o\, e^{-(k_i + k_M\, M_o + k_{Sc}\, Sc_o)t}$ est donc obtenue avec $\frac{1}{\tau} = k_i + k_M\, M_o + k_{Sc}\, Sc_o$, ce qui permet en remplaçant Z dans les équations II-5 et II-6 d'obtenir :

$$\frac{d[P_M]}{dt} = k_M M_0 Z_o\, e^{-\left(\frac{t}{\tau}\right)} \qquad \text{Equation II-8}$$

$$\frac{d[P_{Sc}]}{dt} = k_{Sc} Sc_0 Z_o\, e^{-\left(\frac{t}{\tau}\right)} \qquad \text{Equation II-9}$$

En résolvant les équations II-8 et II-9, les concentrations P_M et P_{SC} peuvent être obtenues, ce qui donne :

$$P_M = Z_o \frac{k_M M_0}{k\ \ + k_M M_0 + k_{Sc} Sc_0}\left(1 - e^{-\left(\frac{t}{\tau}\right)}\right) \qquad \text{Equation II-10}$$

$$P_{Sc} = Z_o \frac{k_{Sc} Sc_0}{k_i + k_M M_0 + k_{Sc} Sc_0}\left(1 - e^{-\left(\frac{t}{\tau}\right)}\right) \qquad \text{Equation II-11}$$

Pour trouver k_M et k_{Sc}, le choix est fait de se placer à t=∞, les équations II-10 et II-11 deviennent alors :

$$P_{M\,\infty} = Z_o \frac{k_M M_0}{k_i + k_M M_0 + k_{Sc} Sc_0} \qquad \text{Equation II-12}$$

$$P_{Sc\,\infty} = Z_o \frac{k_{Sc} Sc_0}{k_i + k_M M_0 + k_{Sc} Sc_0} \qquad \text{Equation II-13}$$

Pour résoudre les équations II-12 et II-13, la valeur de la constante d'isomérisation k_i est nécessaire et va donc être mesurée.

Dans la littérature, la formation du diazoéther a été étudiée il y a de nombreuses années (1950-1970) car c'est un bon exemple de substrat dans les réactions nucléophiles [132]. Il a été montré que le diazoéther se forme rapidement sous sa forme Z dans une première étape, puis que la forme Z s'isomérise sous la forme E du diazoéther car la forme E est plus stable thermodynamiquement (Figure II-31).

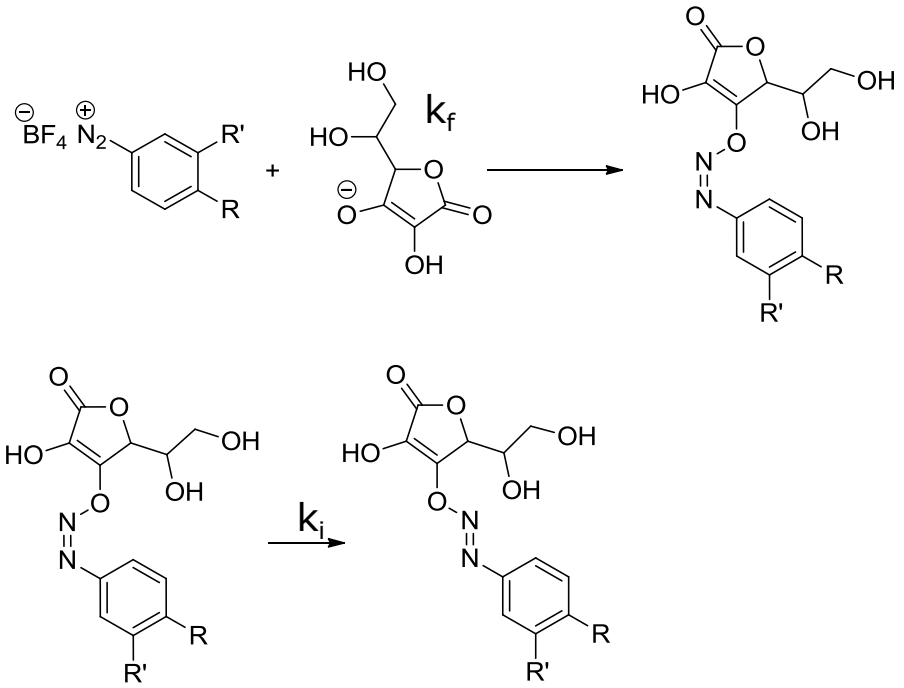


Figure II-31 : Représentation de la réaction de formation du diazoéther sous forme Z en haut puis de l'isomérisation du diazoéther c'est-à-dire le passage de la forme Z à la forme E.

Dans notre cas, le diazoéther-COOMe est obtenu en mélangeant le diazonium avec de l'acide ascorbique en ratio 1/1,2 dans du CTAB à 0,2 % et du H_3PO_4 pour être à pH=1. Il y a donc deux équations qui régissent la réaction :

$D + A \overset{k_f}{\rightarrow} Z$ Equation II-14

$Z \overset{k_i}{\rightarrow} E$ Equation II-1

Pour le diazoéther-NO_2 (Annexe VII), il a été démontré que la première étape c'est-à-dire la formation du diazoéther sous forme Z (Equation II-14) suit une réaction classique de cinétique du deuxième ordre rapide. Pour le diazoéther-COOMe, la réaction est également très rapide (Figure II-32) mais il n'a pas été vérifié si elle est du second ordre.

La deuxième réaction d'isomérisation de la forme Z à la forme E du diazoéther (Equation II-1) est importante car c'est la réaction qui limite la fonctionnalisation sur les NTC par compétition. Les équations II-14 et II-1 peuvent être résolues séparément car l'isomérisation est beaucoup plus lente que la formation du diazoéther. Pour le diazoéther-COOMe, le passage de la forme Z à la forme E est visible par le suivi des spectres d'absorption en fonction du temps pour différentes températures et pour différents solvants (soit H_3PO_4 à 0,1 M soit un mélange de CTAB à 0,2 % et H_3PO_4 à 0,1 M). Le pic d'absorption à environ 244 nm correspond à la forme Z qui diminue dans le temps et le pic d'absorption à environ 290 nm correspond à la forme E qui augmente dans le temps (Figure II-32).

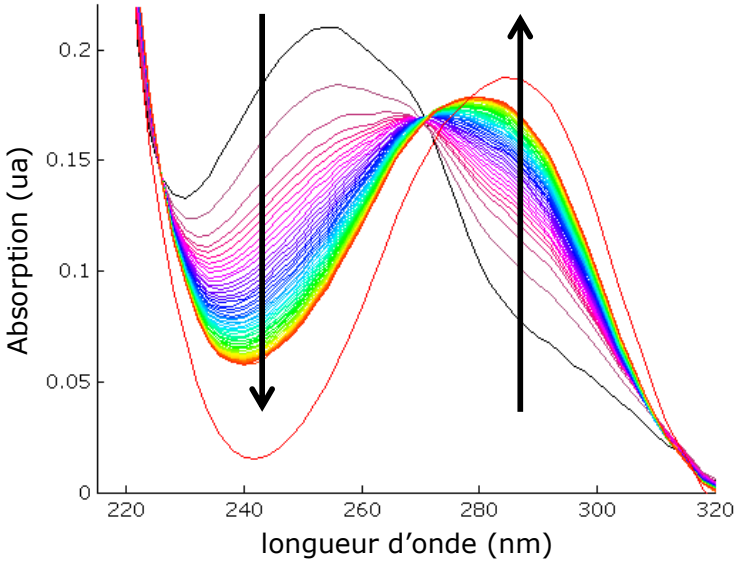


Figure II-32 : Absorption du mélange acide ascorbate/diazonium-COOMe (ratio 1,2/1) dans du CTAB à 0,2 % et de l'H_3PO_4 à 0,1 M à 23,5 °C en fonction de la longueur d'onde pour des temps de réaction différents. La courbe noire correspond à t=0 et la courbe rouge correspond à t=71 h et 24 min.

L'équation II-1 se résout sous la forme suivante :

$\frac{d[Z]}{dt} = -k_i\,[Z]$ Equation II-15

L'équation II-15 peut aussi être écrite de la manière suivante :

$\ln([Z]) = \ln([Z_0]) - k_i t$ Equation II-16

Grâce à l'équation II-16 et aux données d'absorption de la Figure II-32, la constante k_i peut être trouvée pour une température donnée et dans un solvant donné.

La mesure de la constante k_i a été réalisée dans l'H_3PO_4 à 0,1 M et dans le mélange de CTAB à 0,2 % et d'H_3PO_4 à 0,1 M pour les diazoéthers-NO_2 et COOMe (Tableau II-2). Pour le diazoéther-COOMe, k_i augmente d'environ un facteur 2 quand la réaction se fait dans le mélange CTAB-H_3PO_4 et non dans l'H_3PO_4 et d'un facteur 4 dans le mélange CTAB-H_3PO_4 pour le diazoéther-NO_2. Comme pour la réaction de fonctionnalisation sur les NTC, l'isomérisation est donc elle aussi plus rapide avec des substituants électronégatifs.

	k_i à 23 °C (s^{-1})	
	H_3PO_4 0,1 M	CTAB 0,2 %
diazoether-NO_2	$(2,8 \pm 0,22)10^{-3}$	$(11,2 \pm 1,1)10^{-3}$
diazoether-COOMe	$(1,41 \pm 0,09)10^{-3}$	$(3,03 \pm 0,5)10^{-3}$

Tableau II-2 : Constante de cinétique k_i pour les diazoéther-NO_2 et COOMe à 23 °C dans l'H_3PO_4 à 0,1 M et dans le mélange CTAB à 0,2 % et l'H_3PO_4 à 0,1 M.

Pour le diazoéther-COOMe, k_i a aussi été mesurée pour d'autres températures (Tableau II-3). Plus la température augmente plus k_i augmente que ce soit dans l'H_3PO_4 à 0,1 M ou dans le mélange CTAB à 0,2 % et l'H_3PO_4 à 0,1 M.

k_i à 10 °C (s^{-1})		k_i à 23 °C (s^{-1})		k_i à 60 °C (s^{-1})	
H_3PO_4 0,1 M	CTAB 0,2%	H_3PO_4 0,1 M	CTAB 0,2%	H_3PO_4 0,1 M	CTAB 0,2%
$(1,31 \pm 0,4)10^{-3}$	$(2,72 \pm 1,6)10^{-3}$	$(1,41 \pm 0,09)10^{-3}$	$(3,03 \pm 0,5)10^{-3}$	$(3,98 \pm 0,7)10^{-3}$	$(4,39 \pm 0,4)10^{-3}$

Tableau II-3 : Constante de cinétique k_i pour le diazoéther-COOMe à différentes températures dans l'H_3PO_4 à 0,1 M et dans le mélange CTAB à 0,2 % et l'H_3PO_4 à 0,1 M.

Maintenant que k_i a été mesurée, que Z_0, M_0 et Sc_0 (concentration initiale en diazoéther sous forme Z et en NTC métalliques et semi-conducteurs) et que $P_{M\infty}$ et $P_{SC\infty}$ (équations II-12 et II-13) sont connus; les constantes k_M et k_{SC} peuvent être mesurées en résolvant les deux équations suivantes :

$$a = \frac{k_M M_0}{k_i + k_M M_0 + k_{Sc} Sc_0} \qquad \text{Equation II-17}$$

$$a' = Z_o \frac{k_{Sc} Sc_0}{k_i + k_M M_0 + k_{Sc} Sc_0} \qquad \text{Equation II-18}$$

avec a et a' qui sont les pentes des courbes P_M en fonction de Z_0 et P_{Sc} en fonction de Z_0.

En appliquant les simplifications suivantes : $M_0 = \frac{1}{3} NTC_0$, $Sc_0 = \frac{2}{3} NTC_0$, $A = \frac{a}{(1-a)}$ et $A' = \frac{a'}{(1-a')}$ avec NTC_0 qui est la concentration initiale en NTC et en remaniant les équations II-17 et II-18, k_M et k_{Sc} sont obtenues avec les équations suivantes :

$$k_M = \frac{A(1+A')}{1-AA'} \frac{3k_i}{NTC_0} \qquad \text{Equation II-19}$$

$$k_{Sc} = \frac{A'(1+A)}{1-AA'} \frac{3k_i}{2NTC_0} \qquad \text{Equation II-20}$$

La constante k_M est environ 20 fois plus rapide que la constante k_{Sc} pour le diazoéther COOMe (Tableau II-4). La constante k_{Sc} n'a pas été mesurée pour le diazoéther-NO_2 car les rapports $n_{diazoéther\text{-}NO_2}/n_{NTC}$ utilisés pour l'étude de la cinétique ont été trop faibles pour que les NTC semi-conducteurs soient fonctionnalisés. Elle peut être estimée à 10^{-3} s^{-1} d'après k_M et la sélectivité de la réaction estimée à 250 (par luminescence). Par contre la constante k_M a été mesurée pour le diazoéther-NO_2 (Tableau II-4) et elle est 1,3 fois plus grande que celle du diazoéther-COOMe. La meilleure sélectivité du diazoéther-NO_2 par rapport au diazoéther-COOMe s'explique donc par une constante k_{Sc} plus faible, ce qui est cohérent avec le modèle (Figure II-23).

	k_M (s^{-1})	k_{Sc} (s^{-1})
diazoether-NO_2	$(4,5 \pm 3)10^{-1}$	-
diazoether-COOMe	$(3,5 \pm 1)10^{-1}$	$(1,6 \pm 1,7)10^{-2}$

Tableau II-4 : Constantes de formation des NTC métalliques et semi-conducteurs fonctionnalisés pour les diazoéthers-NO_2 et COOMe.

e) Confirmation du modèle et effet des concentrations des NTC et du diazoéther

Notre but est d'avoir de grandes quantités de NTC fonctionnalisés pour ensuite les tester dans des cellules solaires. Connaitre l'influence de la concentration des NTC est important afin de réaliser la fonctionnalisation sur la concentration la plus élevée possible. Il apparait que la sélectivité ne dépend pas de la concentration en NTC (Figure II-33). Pour les NTC semi-conducteurs, l'effet de la concentration joue le même rôle que pour les NTC métalliques c'est à dire que les NTC semi-conducteurs sont plus fonctionnalisés avec un rapport $n_{diazoéther}/n_{NTC}$ plus faible pour les concentrations plus élevées. Cependant, pour les concentrations en NTC élevées, il semble se produire deux cinétiques différentes. En effet, tant que les NTC métalliques ne sont pas encore totalement fonctionnalisés, les NTC semi-conducteurs réagissent peu. Par contre quand les NTC métalliques sont totalement fonctionnalisés, il semble y avoir une réaction plus forte sur les NTC semi-conducteurs probablement due au fait que la réaction sur les NTC semi-conducteurs n'est plus en compétition avec la réaction sur les NTC métalliques. La fonctionnalisation de grande concentration de NTC est donc possible pour des proportions de diazoéther plus faible et avec une sélectivité maintenue élevée.

Le comportement attendu d'après le modèle décrit et les constantes moyennes mesurées sur nos données est reporté en comparaison des points expérimentaux. Le modèle cinétique est cohérent pour toutes les concentrations de NTC mais pas pour toutes les concentrations de diazoéther (Figure II-33 et Figure II-34). Il faut savoir que tous les carbones de NTC ne sont pas fonctionnalisés par une molécule de diazoéther entre autre à cause de l'encombrement stérique généré par la présence de l'agent fonctionnalisant. Pour l'étude sur le NO_2 menée au laboratoire, la corrélation entre la caractérisation XPS et le pourcentage de fonctionnalisation des NTC métalliques a permis de trouver le pourcentage de NTC fonctionnalisés en fonction du ratio $n_{diazoéther}/n_{NTC}$ (Figure II-35). Les groupements NO_2 et COOMe ont un encombrement stérique assez proche. Il est supposé que le pourcentage de NTC fonctionnalisés est sensiblement équivalent pour le diazoéther-COOMe à celui pour le diazoéther-NO_2. Donc pour les faibles concentrations de diazoéther, il y a environ 1 à 2 % des atomes de carbone de NTC qui sont fonctionnalisés.

Dans le modèle cinétique, il est supposé que les NTC sont en excès par rapport au diazoéther. Or il n'y a environ que 1 à 2 % des atomes de carbone des NTC qui sont au final fonctionnalisés. De ce fait pour les faibles concentrations de diazoéther, l'hypothèse est vérifiée. La concentration de NTC fonctionnalisés que ce soit pour les métalliques ou les semi-conducteurs est bien supérieure à la concentration de diazoéther. Par contre pour les plus grandes concentrations de diazoéther, la concentration de NTC métalliques n'est plus en excès. C'est pour cette raison que le modèle cinétique n'est plus valable.

Le diazoéther se fonctionnalise d'abord en grande partie sur les NTC métalliques, il reste donc une plus faible concentration de diazoéther qui se fonctionnalise sur les NTC semi-conducteurs. Donc même à forte concentration de diazoéther, la concentration des NTC semi-conducteurs reste en excès. Le modèle cinétique reste donc valable pour toutes les concentrations de diazoéther utilisées pour les NTC semi-conducteurs.

En conclusion, l'étude cinétique de la fonctionnalisation des NTC a donc permis de mieux comprendre cette réaction. En effet, l'analyse de la cinétique a démontré que la réaction de fonctionnalisation non radicalaire se fait en plusieurs étapes. Il y a tout d'abord la formation rapide du diazoéther sous forme Z puis la compétition entre trois réactions qui sont le passage de la forme Z à la forme E du diazoéther, la fonctionnalisation des NTC métalliques et la fonctionnalisation des NTC semi-conducteurs. De plus, l'étude cinétique a permis de développer un modèle pour mesurer les constantes de vitesse.

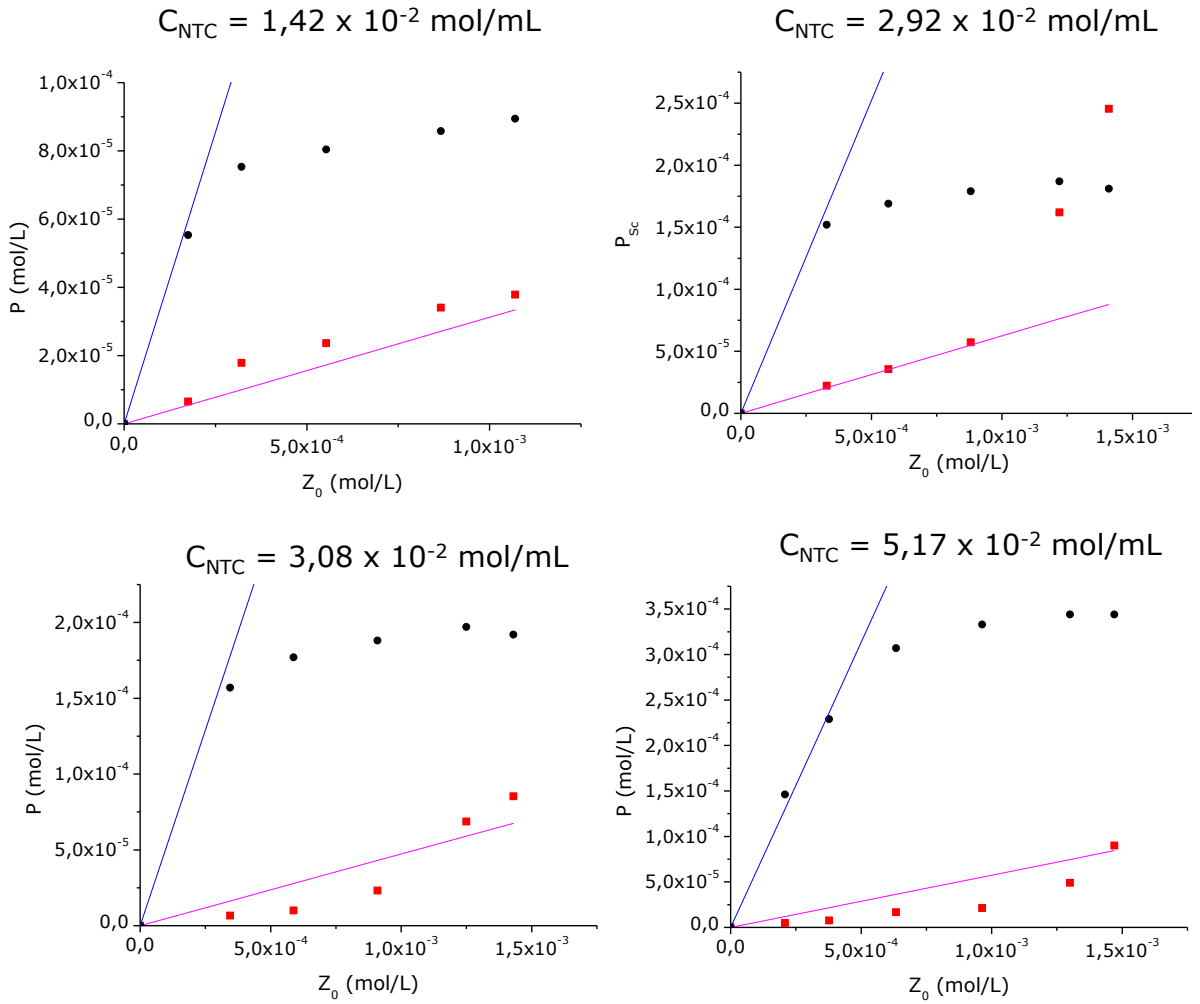


Figure II-33 : Concentration de NTC fonctionnalisés métalliques (ronds noirs pour les mesures expérimentales et trait bleu pour le calcul théorique) et de NTC fonctionnalisés semi-conducteurs (carrés rouges pour les mesures expérimentales et trait magenta pour le calcul théorique) en fonction de la concentration de diazoéther-COOMe pour différentes concentrations de NTC.

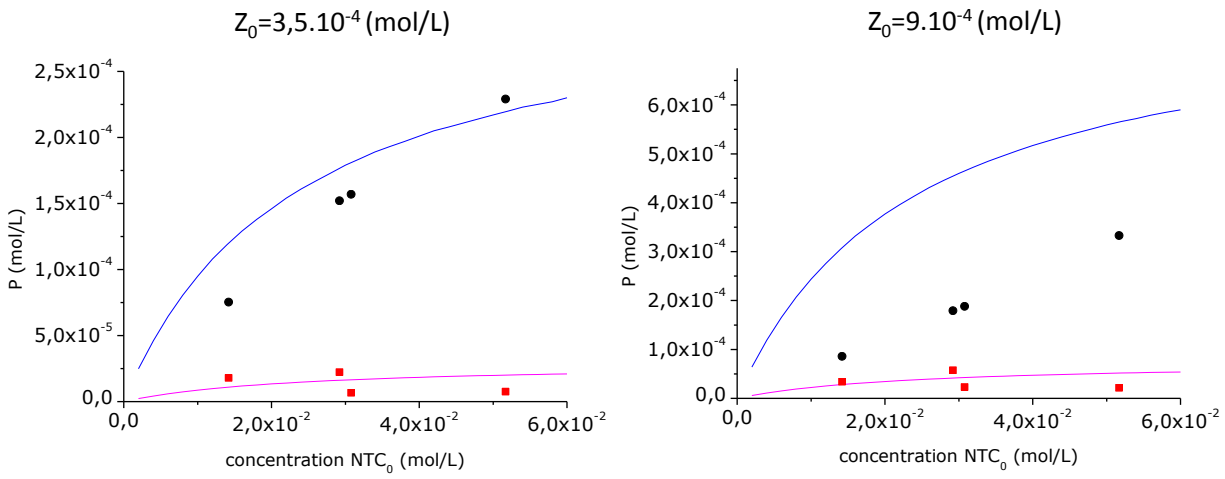


Figure II-34 : Concentration de NTC fonctionnalisés métalliques (ronds noirs pour les mesures expérimentales et trait bleu pour le calcul théorique) et de NTC fonctionnalisés semi-conducteurs (carrés rouges pour les mesures expérimentales et trait magenta pour le calcul théorique) en fonction de la concentration des NTC pour différentes concentrations de diazoéther-COOMe.

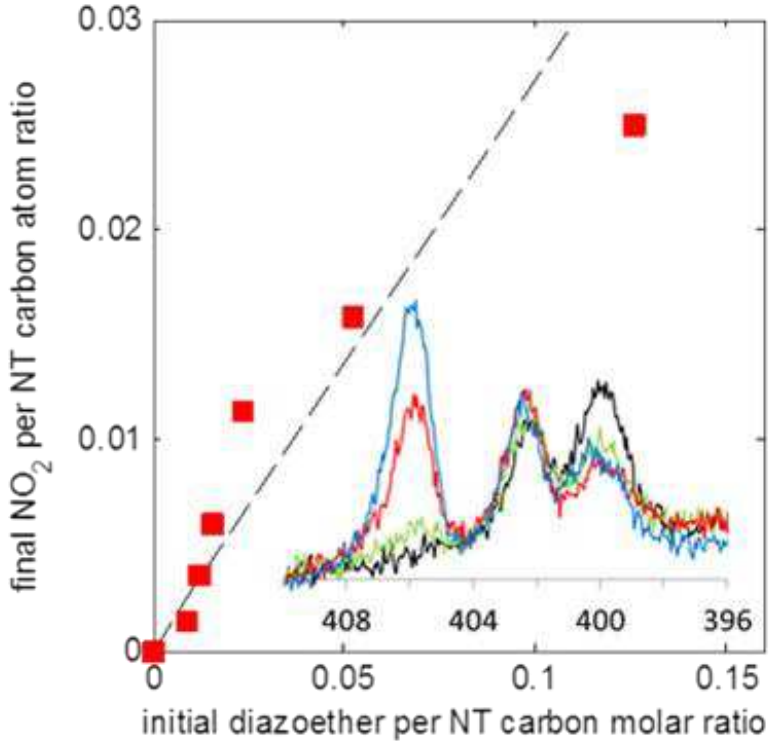


Figure II-35 : Ratio de groupements fonctionnalisés par rapport au nombre de carbone final en fonction du ratio initial de la quantité de matière de diazoéther sur celle de NTC (carrés rouges mesure expérimentale et ligne en pointillée mesure théorique). Graphique tracé en fonction des données XPS pour le diazoéther NO_2 avec un exemple des données XPS pour le N (1s) du groupement nitroaryle pour les NTC fonctionnalisés à différents pourcentages en couleur et pour les NTC contrôle en noir (Annexe VII).

f) <u>Etude de l'effet de la température</u>

La réaction de fonctionnalisation avec des rapports $n_{diazoéther\text{-}COOMe}/n_{NTC}$ proches a été effectuée à deux températures 60 °C et environ 20 °C (Figure II-36). La différence de pourcentage de NTC fonctionnalisés est fortement impactée par la

température. En effet, pour un rapport $n_{diazoéther\text{-}COOMe}/n_{NTC}$ d'environ 0,008, il y a 87 % des NTC métalliques qui sont fonctionnalisés à 60°C contre 41 % à 20 °C. Cependant, la sélectivité chute à plus haute température (9 à 60 °C contre plus de 100 à 20°C). En conclusion, chauffer permet d'activer la réaction plus rapidement et donc de fonctionnaliser tous les NTC métalliques mais cela se fait au détriment de la sélectivité.

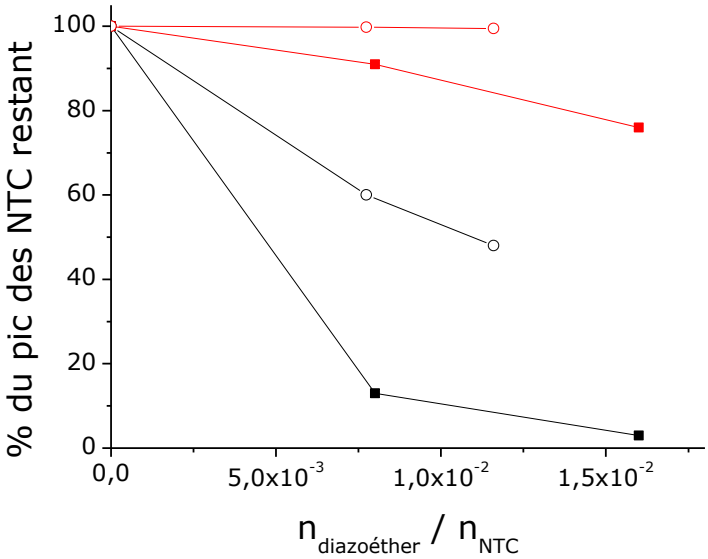


Figure II-36 : pourcentage du pic des NTC métalliques (noir) et semi-conducteurs (rouge) restant avec le diazoéther-COOMe à environ 20°C (rond) et 60°C (carré) pour différents rapports $n_{diazoéther\text{-}COOMe}/n_{NTC}$

4) Dégradation de la fonctionnalisation en fonction de la température

Après avoir fonctionnalisé les NTC et avant de les incorporer dans les cellules solaires, il a fallu répondre à certains points problématiques pour l'incorporation des NTC comme la longueur des NTC expliqué précédemment. Le deuxième point a été de savoir à quelle température la fonctionnalisation des NTC se dégrade. En effet, la plupart des protocoles de fabrication des cellules solaires organiques incluent un recuit qui peut aller jusqu'à 150 °C. Il faut donc s'assurer avant l'incorporation des NTC dans les cellules qu'il n'y aura pas de dégradation de la fonctionnalisation liée à la fabrication.

Une caractérisation par spectroscopie UV-vis-proche IR a été faite. Pour cela, deux échantillons différents ont été testés. Les deux échantillons ont été fabriqués en déposant 2 µL de NTC fonctionnalisés dans le CTAB à 0,2 % avant d'être recuit à différentes températures sur une plaque chauffante à l'air. La différence entre les échantillons est que l'un a été lavé avec du chloroforme et pas l'autre (Figure II-37). Pour l'échantillon qui a été lavé avec le chloroforme, le pic des NTC métalliques visibles entre 600 et 800 nm commence à s'agrandir petit à petit vers 125 °C, puis un peu plus vers 150-175 °C et vers 200 °C la dégradation de la fonctionnalisation se voit clairement avec le pic d'absorption qui s'agrandit considérablement (Figure II-37). De même pour l'autre

échantillon, le pic d'absorption commencent à s'agrandir pour une température de recuit de 150 °C puis augmente de plus en plus jusqu'à 250 °C où la dégradation de la fonctionnalisation des NTC est presque totale. Ces résultats de recuit sur plaque chauffante à l'air indiquent donc qu'il ne vaut mieux pas recuire les NTC fonctionnalisés au-dessus d'environ 125 °C pour être certain de ne pas les abîmer.

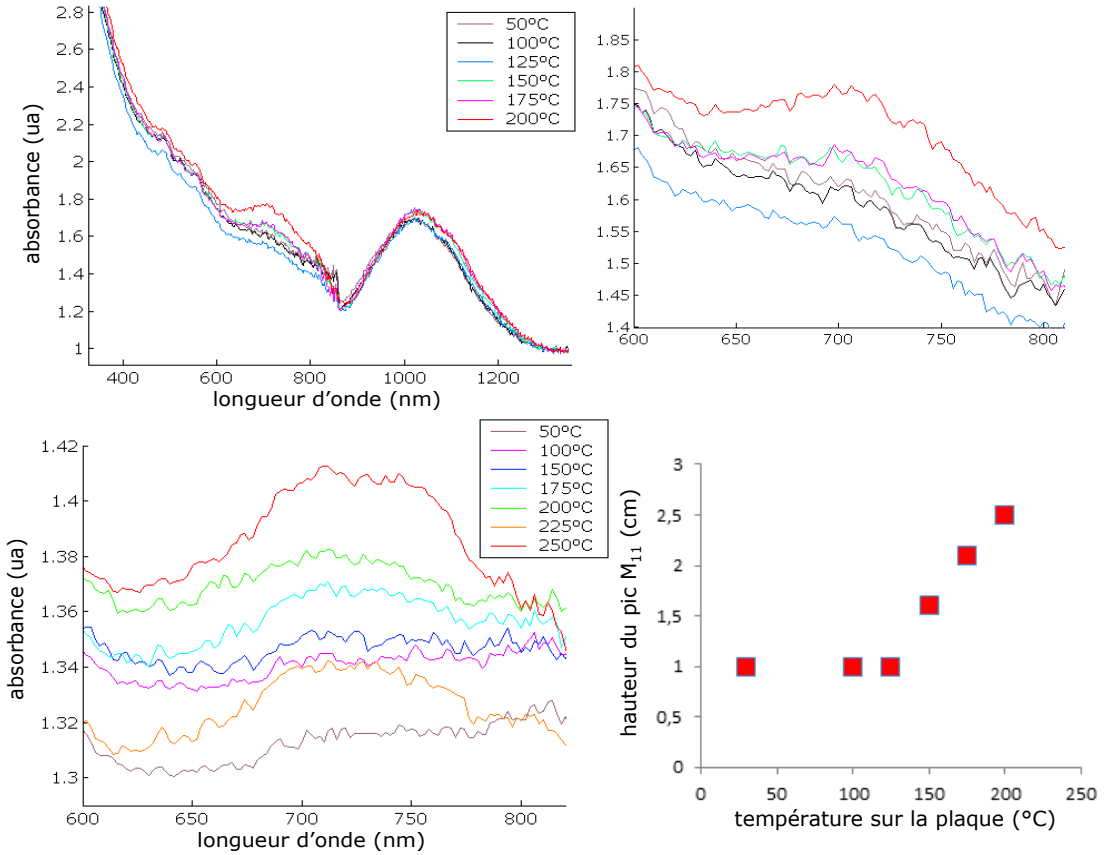


Figure II-37 : Absorbance en fonction de la longueur d'onde pour en haut à gauche une goutte de 2 µL de NTC fonctionnalisés avec le diazoéther-COOMe dans le CTAB à 0,2 %, déposée sur une lame de verre recuite à 50 °C pendant 30 s avant d'être rincée avec du chloroforme puis recuite 5 min à différentes température. En haut à droite c'est le zoom du graphe en haut à gauche pour une longueur d'onde comprise entre 600 et 800 nm. En bas à gauche, c'est une nouvelle lame de verre avec toujours 2 µL de NTC fonctionnalisés dans le CTAB à 0,2 % déposée mais cette fois il n'y a pas de rinçage juste un recuit de 5 min à différentes températures. En bas à droite, hauteur mesurée pour le pic M_{11} à la règle en fonction de la température.

Pour mettre en évidence l'effet de la défonctionnalisation des NTC dans les dispositifs, une étude en transistors a été réalisée au laboratoire par N.Hanifi. Le transistor fabriqué a un écartement entre les électrodes interdigitées de 10 µm, et les NTC déposés ont été fonctionnalisés avec le diazoéther-COOMe. Il apparait clairement que le recuit du transistor commence à avoir une influence vers 125 °C (Figure II-38). En effet, au-dessus de 100°C, plus la température du recuit augmente plus le courant I_{off} augmente. Cela est caractéristique de la présence des NTC métalliques qui se défonctionnalisent au fur et à mesure. Donc plus la température du recuit est élevée, plus le rapport I_{on}/I_{off} diminue, cela veut dire

qu'un recuit trop fort dégrade les caractéristiques du transistor et annule l'effet bénéfique de la fonctionnalisation.

En conclusion, ces premiers tests de recuit après la fonctionnalisation donnent une première indication d'une température d'environ 125 °C à ne pas dépasser. De nouvelles caractérisations de la dégradation sont à envisager comme par exemple par ATG et par spectroscopie Raman.

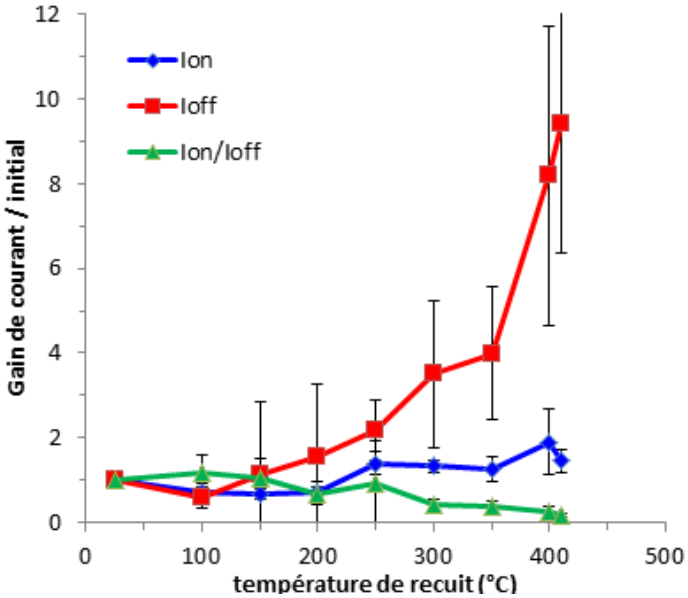


Figure II-38 : Mesures du rapport I_{on}/I_{off} en fonction de la température de recuit pour un transistor fabriqué avec une solution de NTC fonctionnalisés avec le diazoéther-COOMe.

5) Conclusion

L'étude des différents paramètres influençant la purification a permis d'obtenir une méthode de purification efficace à grande échelle. De façon contrintuitive, la concentration en NTC solubilisée et la proportion de NTC individuels s'accroît lorsque la concentration en surfactant diminue. Une amélioration de la méthode est à trouver pour éliminer les fagots de plus de 6 NTC qui sont encore présents après purification. L'idée est de faire des centrifugations de plus longue durée pour faire tomber les derniers gros fagots. D'autres perspectives sont aussi envisageables pour résoudre le problème des gros fagots comme tester des concentrations de CTAB comprises entre la CMC et 0,2 %.

L'étude des différents paramètres influençant la réaction de fonctionnalisation chimique et sélective avec le diazoéther (groupe fonctionnel, cinétique, concentrations initiales) a permis de mieux comprendre le mécanisme de la réaction et d'arriver à la meilleure sélectivité possible pour un substituant ester compatible avec l'application photovoltaïque. Cette étude a abouti à des sélectivités supérieures à 15 pour le diazoéther contre 4 à 10 en utilisant le diazonium ou le diazoester. Plusieurs perspectives sont envisagées comme l'amélioration de la sélectivité en fonctionnalisant des NTC qui n'ont pas de fagots de plus de 6 NTC pour que la fonctionnalisation puisse atteindre tous les

NTC. Séparer les NTC fonctionnalisés et non fonctionnalisés et enlever le diazoéther n'ayant pas réagi par centrifugation sont aussi des pistes à explorer. En effet, enlever l'excès de diazoéther sans filtration peut permettre de mieux disperser les NTC par la suite.

Enfin, le modèle cinétique développé doit permettre d'étudier facilement différents diazoéthers afin de choisir le plus adapté à l'application choisie.

Chapitre III

Etude physicochimique des composites à base de NTC et de polymère ou oligomère

Chapitre III : Etude physicochimique des composites à base de NTC et de polymère ou oligomère

Après avoir préparé des NTC fonctionnalisés adaptés pour l'incorporation dans des cellules solaires organiques dans le chapitre précédent, l'objectif de ce nouveau chapitre est d'étudier la physicochimie des composites à base de NTC et de polymère ou oligomère. Le choix a été fait de ne pas passer directement à la fabrication de cellules solaires pour s'affranchir des difficultés liées à leur fabrication en commençant par l'étude de l'effet des NTC sur les propriétés physicochimiques du composite donneur et NTC.

La première partie de ce chapitre est consacrée à un bref rappel des études déjà menées sur l'interaction entre des NTC et des polymères amenant au choix fait quant aux polymères utilisés lors de cette étude. Dans une deuxième partie, l'étude de l'interaction entre les NTC et les composés donneurs P3HT et QTF8 est réalisée en solution à l'aide d'une caractérisation par spectroscopie UV-visible-proche IR. Enfin, l'interaction entre les NTC et le P3HT et QTF8 est analysée en film.

1) Contexte : affinité entre les NTC et les matériaux donneurs

L'un des enjeux majeurs pour l'utilisation des NTC est de les disperser et les stabiliser dans des solutions. Ce problème a déjà bien été défini pour ce qui est de la fonctionnalisation des NTC dans le chapitre précédent. La dispersion des NTC dans le composé donneur est primordiale car ils doivent entre autre faciliter le transport des charges dans les futurs dispositifs en jouant le rôle de matériau dopant ou accepteur.

Dans la littérature, il y a deux types de matériaux donneurs qui ont été particulièrement étudiés ces dernières années pour disperser les NTC. Le premier type est les polymères conjugués comme le poly(metaphenylenevinylene) (PmPV) [133][134][135], le P3HT [136][137][138] et le poly(aryleneethynylene) [139][140]. L'intérêt de ces polymères est qu'ils séparent les NTC les uns des autres en formant des interactions de Π-Π stacking avec la surface des NTC. Cependant, la dispersion des NTC s'est retrouvée limitée par la dispersion des polymères dans les solvants à cause des fortes interactions interchaînes de type Π-Π. C'est pour cette raison qu'un deuxième type de matériau a été développé pour aider à la dispersion des polymères dans les composites polymères-NTC. Il s'agit des copolymères. Généralement, dans les copolymères, il y a un bloc polymère qui sert à la dispersion des NTC. Le deuxième bloc polymère sert à la dispersion des composites formés par le premier bloc polymère et les NTC. Pour cela, ils forment une barrière stérique ou une interaction de répulsion vis-à-vis des NTC enrobés du premier block polymère [141][142][143][144].

Dans cette étude, le but est de fabriquer des cellules solaires organiques avec dans la couche active les NTC mélangés au composé donneur. Il a donc fallu

choisir des composés donneurs qui sont à la fois performants pour la dispersion des NTC et lors des différentes étapes de l'effet photovoltaïque. La stratégie s'est donc portée sur deux types de composés donneurs.

Le premier composé donneur choisi est le P3HT régiorégulier car c'est un polymère commercial donc accessible à grande échelle. De plus, son incorporation dans les cellules est largement référencée ce qui doit faciliter l'optimisation et la comparaison des cellules solaires organiques lors de leurs fabrications et caractérisations dans le chapitre V. De nombreuses recherches ont été menées ces dernières années sur le P3HT régiorégulier (Figure III-1). Il a été considéré comme l'un des matériaux donneurs les plus prometteurs pour l'élaboration de cellules solaires grâce à ses propriétés très intéressantes. En effet, la mobilité du P3HT peut être supérieure à 0,1 $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ [145] et le P3HT est soluble dans de nombreux solvants [146]. Cependant, ces bonnes propriétés sont dépendantes de nombreux paramètres. Ces paramètres dépendent soit du P3HT comme son poids moléculaire [5] ou sa polydispersion [147] soit de l'environnement comme le solvant ou la température de recuit [147][148]. Le gap énergétique (E_g) du P3HT est assez faible de l'ordre de 1,9 eV, ce qui implique un recouvrement du spectre solaire d'environ 46 % [149] donc non optimal et une V_{OC} de l'ordre de 0,6 V. La faible V_{OC} obtenue avec le P3HT est l'une des principales raisons qui a débouché sur de nombreuses recherches sur la synthèse de polymères conjugués de faible gap pour remplacer le P3HT.

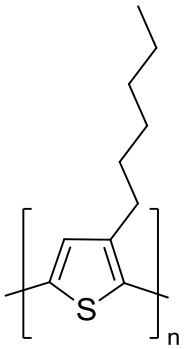


Figure III-1 : Représentation de la structure chimique du P3HT

Le deuxième type de donneur choisi est plus original. Il s'agit d'un composite à base d'oligomère de type p processable en solution appelé 2,7-bis-(3,3000-dioctyl-[2,2';5',2'';5'',2'''] quaterthiophen-5-yl)-fluoren-9-one (QTF8). Le QTF8 (Figure III-2) est un oligomère de thiophène et de fluorénone synthétisé par l'équipe de R.Demadrille au LEMOH (CEA de Grenoble).

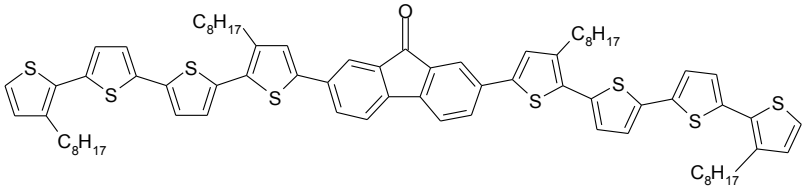


Figure III-2 : Représentation de la structure chimique du QTF8

Les recherches menées au préalable sur le QTF8 ont montré que l'HOMO (-4,9 eV) et la LUMO (-2,6 eV) ont des positions qui font que le QTF8 est un bon

composé donneur pour les cellules solaires à hétérojonction en volume [150]. En comparaison avec le P3HT [151], le QTF8 a une HOMO sensiblement identique et une LUMO un peu plus haute (Figure III-3). De plus, l'efficacité entre le photon incident et le porteur de charge (IPCE) montre que dans le QTF8 tous les chromophores présents dans la molécule participent au procédé de conversion de l'énergie solaire [150].

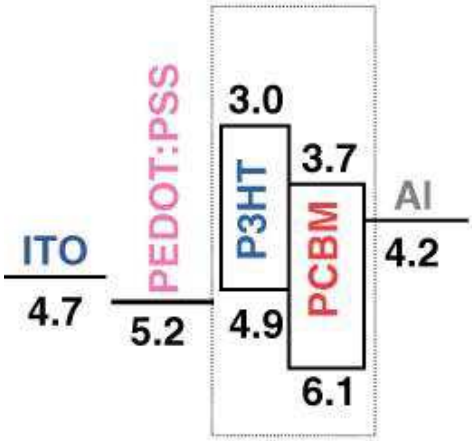


Figure III-3: Représentation du diagramme des bandes d'énergie des composés d'une cellule solaire organique ITO/PEDOT:PSS/P3HT/PCBM/Al [151]

2) Interaction des NTC avec les composés Π-conjugués P3HT et QTF8 en solution

Les NTC sont connus pour ne pas se disperser facilement dans les solutions organiques. Cependant, lors de la fabrication des couches actives des cellules, les différents composés de la couche sont mélangés en solution avant d'être déposés le plus souvent par spin coating. Donc si des NTC entrent dans la composition de la couche active, il faut qu'ils soient bien dispersés. Or dans le chlorobenzène qui est le solvant envisagé pour le mélange des différents composés de la couche active, les NTC ne se dispersent pas bien seuls. Il faut donc que les composés de la couche active autre que les NTC, aident à la dispersion des NTC dans le chlorobenzène.

a) Composés NTC-QTF8

Les premiers mélanges entre le QTF8 et les NTC dans le chlorobenzène ont révélé une forte affinité du QTF8 pour les NTC. En effet, les solutions de NTC mélangés dans le chlorobenzène présentent un précipité macroscopique quelques minutes après avoir été soniquées. En comparaison, les NTC mélangés au QTF8 restent en suspension très homogène. La durée pendant laquelle les NTC restent solubles dépend des concentrations des deux composés.

Suite à cette observation, la quantité nécessaire de QTF8 pour enrober les NTC fonctionnalisés a été mesurée afin de comprendre l'interaction entre les deux composés. L'étude a été menée sur des NTC fonctionnalisés et triés en longueur donc contenant moins de fagots comme décrit précédemment (Annexe I). Les NTC fonctionnalisés à 98 % pour les métalliques et 16 % pour les semi-

conducteurs (Figure III-8) ont été dispersés dans le chlorobenzène à une concentration de 0,01 mg/mL. Les NTC ont ensuite été mélangés au QTF8 à différentes concentrations comprises entre 0,001 et 0,015 mg/mL. Les spectres UV-vis-proche IR sont observés pour les différents ratios NTC-QTF8 et pour le QTF8 seul. Pour le QTF8 seul, un pic est observé entre 320 et 575 nm, avec un maximum à 418 nm et une rupture de pente plate vers 475 nm (Figure III-4). En comparaison, pour les solutions de QTF8-NTC, le pic caractéristique du QTF8 observé a aussi un pic entre 320 et 575 nm avec un maximum à 418 nm. Par contre cette fois il semble y avoir une rupture de pente non pas plate mais avec une bosse vers environ 500 nm (Figure III-4). Ce genre de phénomène a déjà été observé pour d'autres composés comme le P3HT mélangé aux NTC et correspond à une interaction de π-π stacking entre ces deux composés. Ce π-π stacking peut expliquer la bonne dispersion observée des NTC dans le QTF8. Cependant, ces résultats de spectroscopie ont été difficiles à traiter à cause des faibles concentrations de QTF8 et de NTC qui ont impliquées des absorbances comprises entre 0 et 0,2. Le problème est qu'il n'a pas été possible d'augmenter les concentrations du QTF8 car il est synthétisé en laboratoire par Zaireen Yahya (doctorante de l'équipe de R.Demadrille). Il est donc disponible en faible quantités.

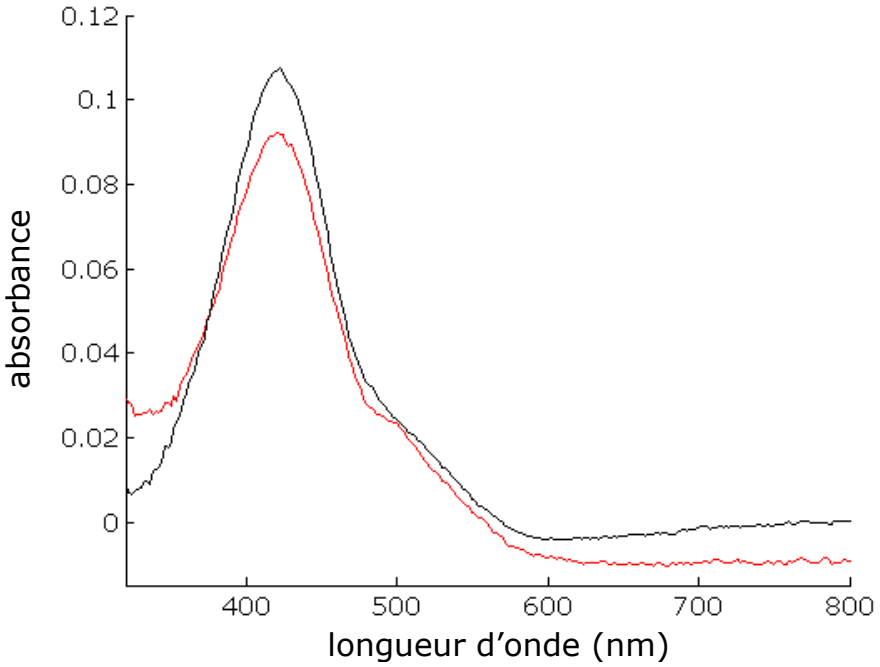


Figure III-4 : Absorption du QTF8 mélangé dans le chlorobenzène à une concentration de 0,012 mg/mL en noir et absorption du QTF8 mélangé dans le chlorobenzène à une concentration de 0,012 mg/mL avec des NTC fonctionnalisés de concentration 0,01 mg/mL en fonction de la longueur d'onde (l'absorption du chlorobenzène a été soustraite pour le spectre noir et l'absorption du chlorobenzène et des NTC ont été soustraites pour le spectre rouge).

En conclusion, les tendances observées sur les composites QTF8-NTC par spectroscopie sont une bonne affinité des deux composites et une forte probabilité de π-π stacking entre les NTC et le QTF8. Les concentrations de QTF8 sont trop faibles pour conclure c'est pour cette raison qu'une étude avec de plus

grandes concentrations est réalisée avec le P3HT pour confirmer les tendances observées avec le QTF8.

b) Composés NTC-P3HT

La quantité de P3HT nécessaire pour enrober totalement les NTC fonctionnalisés a été étudiée pour essayer de mieux comprendre l'interaction entre le P3HT et les NTC. L'étude a été menée sur des NTC fonctionnalisés et non triés en longueur (donc contenant un peu plus de fagot que pour l'étude avec le QTF8) comme décrit précédemment (Annexe I). Le suivi par spectroscopie permet de mesurer une fonctionnalisation des NTC métalliques de 94 % et des NTC semi-conducteurs de 18 % (Figure III-5).

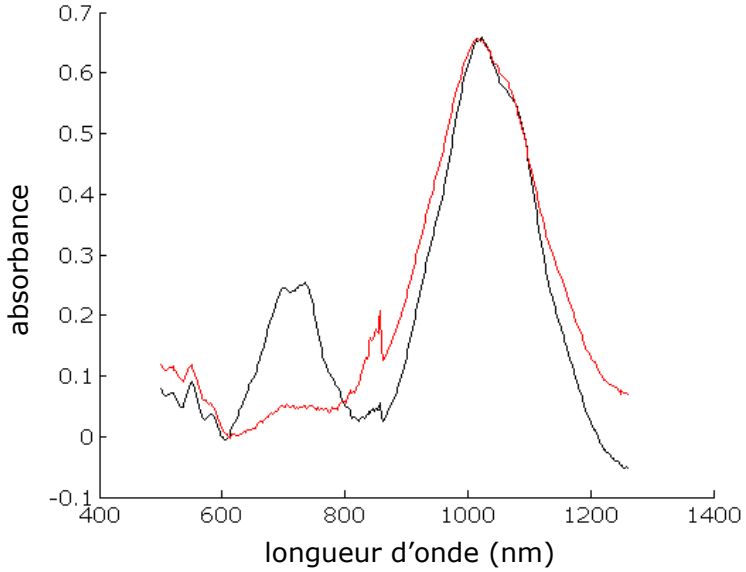


Figure III-5 : Spectre d'absorption pour les NTC fonctionnalisés après traitement pour mesurer la fonctionnalisation avec le spectre noir pour les NTC avant fonctionnalisation et le spectre rouge pour les NTC après fonctionnalisation à 94 % pour les NTC métalliques et à 18 % pour les NTC semi-conducteurs.

Les NTC fonctionnalisés dispersés à une concentration de 0,1 mg/mL dans le chlorobenzène ont ensuite été mélangés au P3HT régiorégulier commercial à différentes concentrations. Le but est de trouver à partir de quelle concentration de P3HT les NTC sont entièrement enrobés. Pour cela, la hauteur du pic d'absorption optique du P3HT à 456 nm est mesurée en présence et en absence de NTC. De plus, un deuxième pic d'absorption à 602 nm a aussi été mesuré car ce pic est caractéristique d'un « Π-Π stacking » c'est-à-dire qu'il a été attribué à la présence d'espèces agrégées qui correspondent à un bon empilement des chaînes et par conséquent à une meilleure cristallinité du P3HT [152]. Cette mesure doit donc permettre de comprendre l'influence des NTC sur la cristallinité du P3HT.

En l'absence de NTC (Figure III-6), la hauteur du pic d'absorption du P3HT à 456 nm augmente proportionnellement à la concentration du P3HT selon la loi de Beer-Lambert (Equation III-1) :

$A = \varepsilon \times l \times C$ Equation III-1

où A est l'absorbance, ε est le coefficient d'extinction molaire, l est l'épaisseur de la cuvette et C la concentration (avec ε_{456}= 51 L/cm/g).

En l'absence de NTC, le pic à 602 nm ne varie pas et a une valeur très faible en proportion 20 fois plus faible que la hauteur du pic à 456 nm pour une concentration de P3HT de 0,01 mg/mL (Figure III-6). Cela signifie que l'empilement des chaînes est désordonné pour une solution de P3HT mélangé dans le chlorobenzène car il n'y a pas de présence de « Π-Π stacking ». Cela est attendu car le chlorobenzène est un bon solvant du P3HT.

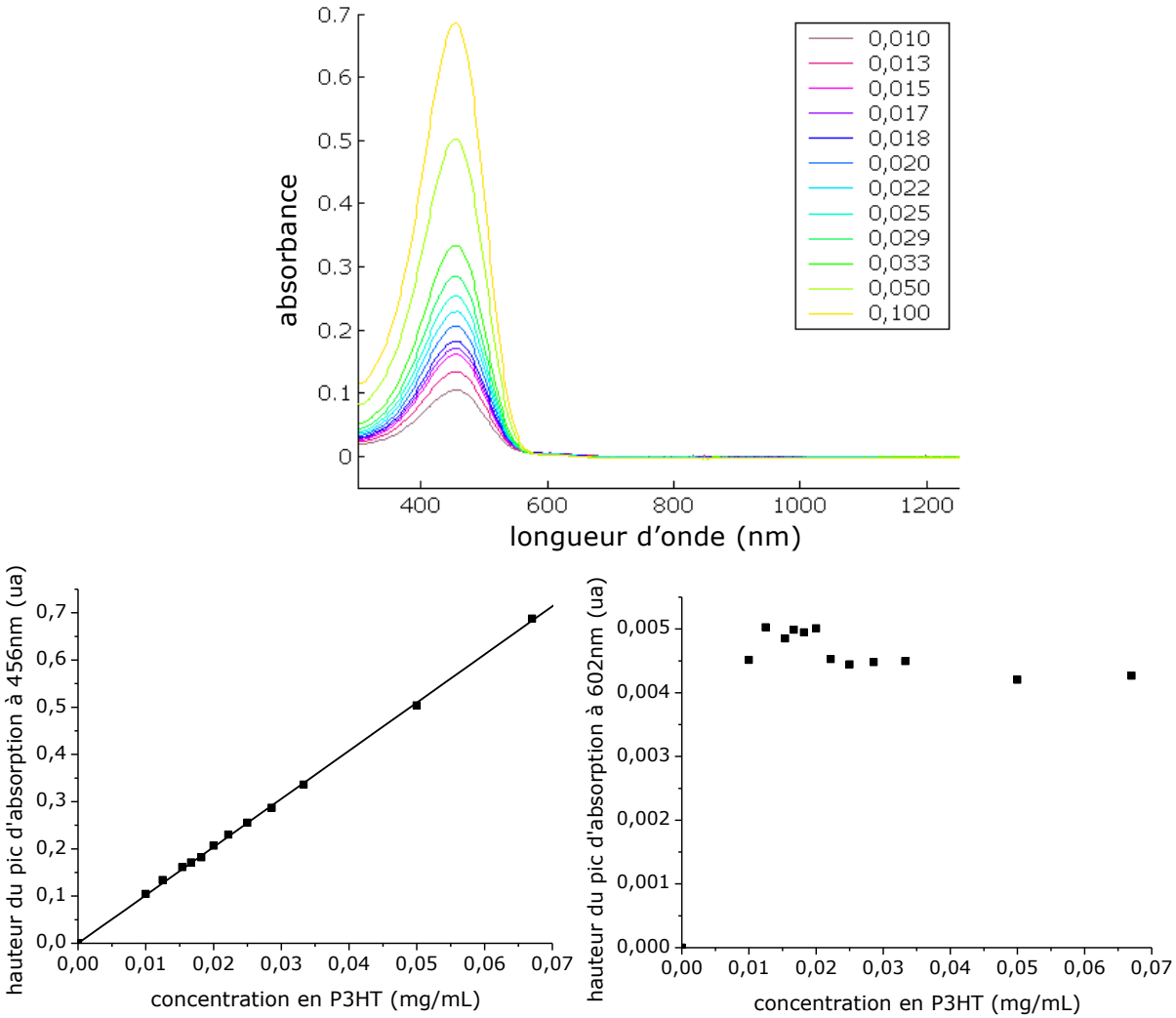


Figure III-6 : En haut, absorption du P3HT mélangé dans le chlorobenzène à différentes concentrations en mg/mL en fonction de la longueur d'onde (l'absorption du chlorobenzène a été soustraite). En bas à gauche, hauteur du pic d'absorption du P3HT à 456 nm en fonction de la concentration de P3HT. En bas à droite, hauteur du pic d'absorption du P3HT à 602 nm en fonction de la concentration de P3HT.

Lorsque le P3HT est mis en présence des NTC (Figure III-7), la hauteur du pic d'absorption du P3HT à 456 nm reste proportionnelle à la concentration du P3HT conformément à la loi de Beer-Lambert (Equation III-1). Par contre, l'évolution du pic d'absorption du P3HT à 602 nm est totalement différente de celui en l'absence de NTC (Figure III-7). Le pic augmente de 0 à environ 0,12 pour une

concentration de P3HT allant de 0 à environ 0,025 mg/mL. Ensuite pour des concentrations supérieures à 0,025 mg/mL, il y a une stagnation de la hauteur du pic à 602 nm à une absorbance d'environ 0,12 contre 0,005 sans NTC. Il existe donc un empilement des chaînes de P3HT dû au Π-Π stacking seulement en présence de NTC. L'ordre des chaînes augmente avec la concentration de P3HT jusqu'à atteindre une valeur maximale. De plus, malgré la soustraction du pic d'absorption des NTC, il reste une absorption caractéristique des NTC semi-conducteurs vers 1000 nm. La hauteur de ce pic augmente avec l'ajout de P3HT ce qui montre que le P3HT permet de mieux disperser les NTC et augmente donc la définition du pic d'absorption des NTC vers 1000 nm.

La concentration nécessaire de P3HT pour enrober la totalité des NTC est donc mesurée à 0,025 mg/mL pour une concentration de 0,1 mg/mL de NTC. Ce ratio trouvé entre le P3HT et les NTC correspond à 0,017 monomère de P3HT par carbone de NTC. Il y a donc 59 atomes de carbone de NTC couverts par un monomère de P3HT contenant seulement 11 atomes de carbone et de soufre. Cela implique que même si la chaîne aromatique du P3HT et les chaînes alkyles (en C_6) s'absorbent sur les NTC, la surface du NTC n'est pas entièrement couverte (elle n'est pas à saturation).

En conclusion, l'affinité entre le P3HT et les NTC a été mis en évidence en solution. Le mélange entre le P3HT et les NTC permet à la fois de bien disperser les NTC et de cristalliser le P3HT en créant des interactions de Π-Π stacking. Pour confirmer ces résultats, des spectres d'absorption des composites P3HT-NTC en film sont prévus. Il sera surtout intéressant de savoir si l'augmentation du pic à 602 nm est toujours visible en film. Cependant, la mesure de film par spectroscopie est délicate car elle dépend de la hauteur du dépôt. Sachant que cette hauteur est difficilement reproductible par simple dépôt de goutte, une méthode envisageable peut être le dépôt à la tournette. Cette caractérisation n'a pas pu être faite dans le temps imparti de cette thèse, mais d'autres méthodes de caractérisation des films ont été réalisées et discutées dans le prochain paragraphe.

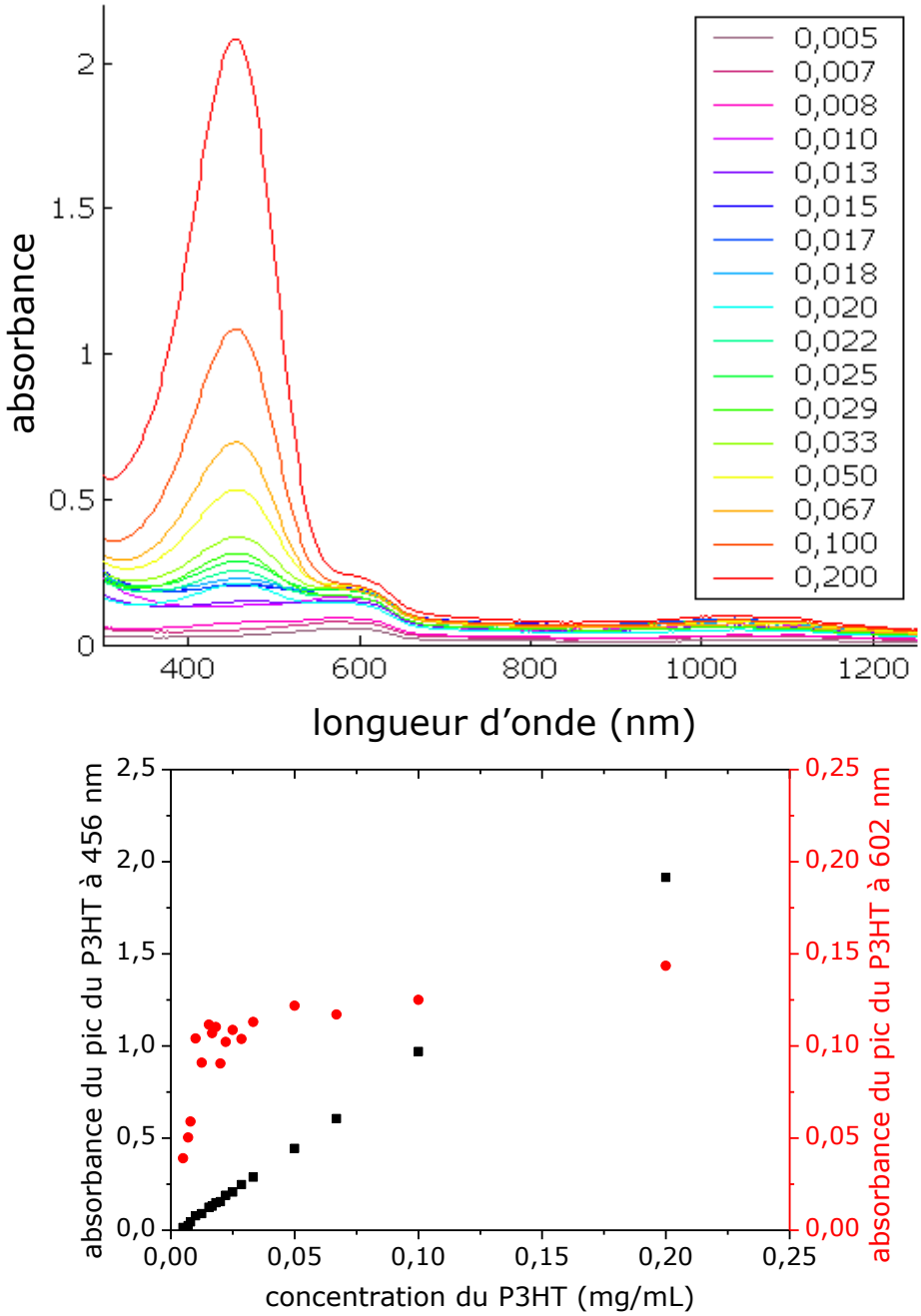


Figure III-7 : En haut, absorption du composé P3HT-NTC mélangé dans le chlorobenzène à différentes concentrations de P3HT pour une concentration de NTC de 0,1 mg/mL en fonction de la longueur d'onde (l'absorption du chlorobenzène et des NTC a été soustraite). En bas, absorbance du P3HT à 456 nm et à 602 nm en fonction de la concentration de P3HT pour une concentration de NTC de 0,1 mg/mL. Les valeurs de l'absorbance ont été calculées en soustrayant la valeur de l'absorbance à 750 nm.

3) Interaction des NTC avec le composé Π-conjugué QTF8 en film

Après l'étude des composites en solution où une forte affinité a été remarquée entre les composés donneurs et les NTC, le but est maintenant de voir si le même phénomène est aussi observé dans les films. Etudier la nanostructure de composites à base de NTC et d'oligomères ou de polymères est complexe. En

effet, l'un des objectifs est de comprendre comment les NTC se positionnent dans la matrice. Le problème est qu'il n'y a pas de technique de caractérisation simple à mettre en œuvre qui permette d'observer les NTC à l'intérieur de la matrice polymère. Il faut donc se contenter d'une observation en surface du composite en réalisant une caractérisation par images AFM. L'étude en film a été réalisée sur le composite QTF8-NTC. Pour le composite P3HT-NTC, des caractérisations AFM ont été réalisés (Chapitre IV) et des caractérisations par DRX sont en cours.

a) AFM

Les échantillons d'ITO/PEDOT:PSS/QTF8-NTC caractérisés par AFM ont été préparés en déposant à la tournette le PEDOT:PSS (40 µL, 1500 rpm pendant 40 s puis 2000 rpm pendant 40 s à 400 rpm/s, recuit à 130 °C de 30 min sous vide) puis les composites QTF8-NTC mélangés dans le chlorobenzène (20 µL, 500 rpm pendant 20 s puis 1200 rpm pendant 40 s puis 2000 rpm pendant 60 s à 200 rpm/s). Les NTC ont été fonctionnalisés et triés en longueur (ils contiennent donc moins de fagots) (Annexe I). Le suivi par spectroscopie permet de mesurer une fonctionnalisation des NTC métalliques à 98 % et des NTC semi-conducteurs à 16 % (Figure III-8).

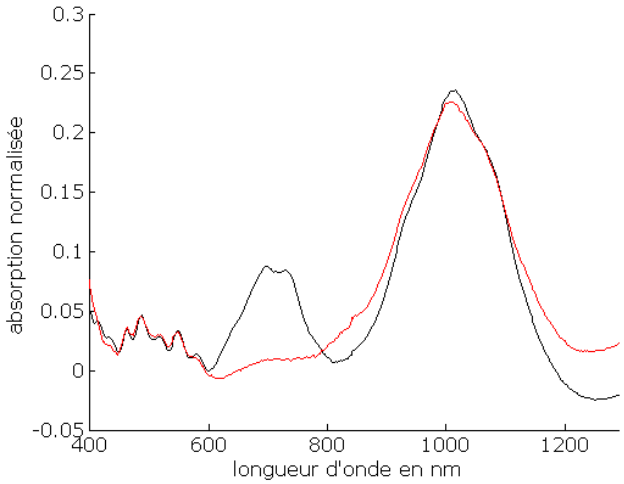


Figure III-8 : Absorption en fonction de la longueur d'onde pour des NTC contrôle en noir et fonctionnalisés en rouge.

Des composites ont été préparés avec une concentration de QTF8 de 20 mg/mL et des concentrations de NTC allant de 0 à 2 mg/mL. Pour obtenir un meilleur état de la surface et une meilleure nanostructure du film, deux étapes ont été ajoutées. La première étape est le rinçage à l'éthanol pour éliminer les restes de solvant et l'autre est une étape d'incubation d'une nuit sous vapeur saturante de chlorobenzène pour la nanostructure (Figure III-9).

Après avoir fabriqué les échantillons, leurs surfaces sont caractérisées par AFM. Il ne semble pas y avoir de différences de nanostructure entre les composites sans NTC ou avec NTC de 0,02 mg/mL à 2 mg/mL (Figure III-10). Pour une concentration de 0,2 mg/mL de NTC (1 %), il devrait y avoir des amas de NTC en surface s'ils sont mal dispersés. Or, aucun amas n'a été observé, ce qui laisse

penser que les NTC sont bien dispersés dans le composite. De plus, la nanostructure des composites est bien définie avec la présence de fibrilles de QTF8 visibles sur les images à 500 nm (Figure III-10). La compréhension du positionnement des NTC est un enjeu majeur et compliqué. En effet, dans l'optique de les incorporer dans la couche active des cellules solaires, il faut que la distance entre les différents composés soit faible afin de limiter les recombinaisons de charges. Différentes techniques pour essayer de visualiser les NTC ont été explorées comme la microscopie électronique à balayage, la spectroscopie Raman ou la gravure ionique réactive.

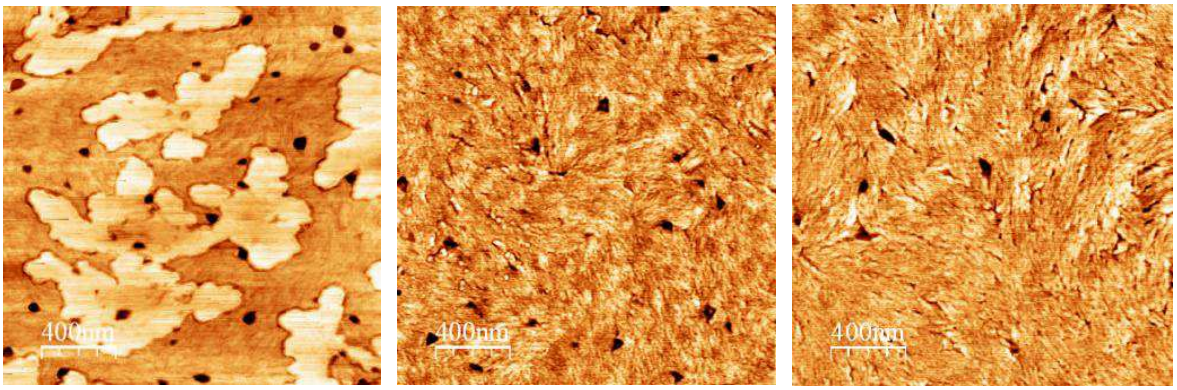
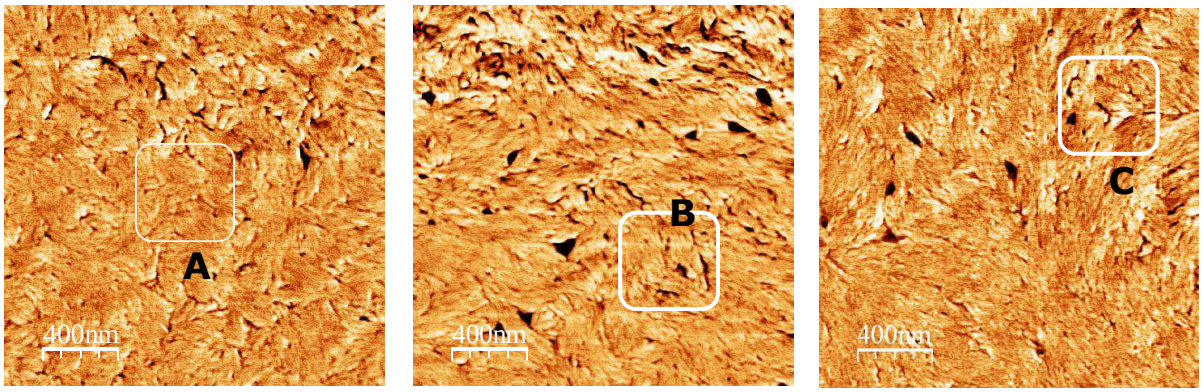
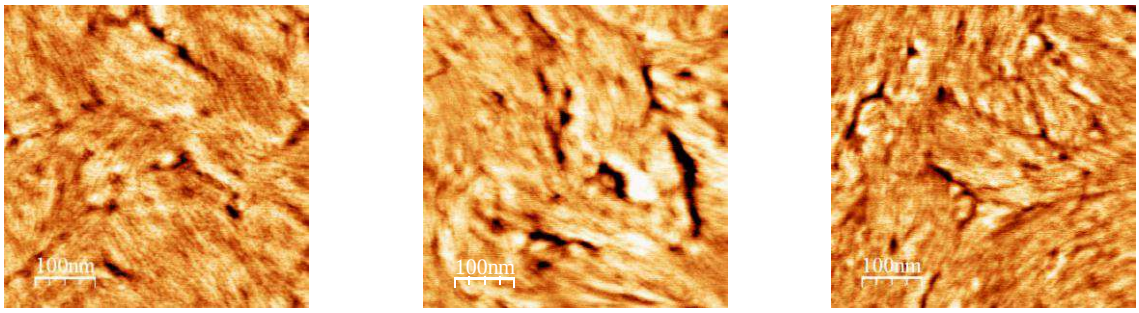


Figure III-9 : Image AFM de la phase d'un composite de QTF8 (20 mg/mL) et de NTC (0,2 mg/mL) à gauche, après rinçage à l'éthanol au centre et après rinçage à l'éthanol et vapeur saturante de chlorobenzène pendant une nuit à droite.



ITO/PEDOT:PSS/QTF8 (20 mg/mL) | ITO/PEDOT:PSS/QTF8 (20 mg/mL) –NTC F (0,02 mg/mL) | ITO/PEDOT:PSS/QTF8 20mg/mL –NTC F (0,2 mg/mL)



Zoom de la zone A (500 nm) | Zoom de la zone B (500 nm) | Zoom de la zone C (500 nm)

Figure III-10 : Images AFM de composites à base de QTF8 et NTC fonctionnalisés à différentes concentrations avec en haut des images de 2 µm et en bas des zooms de 500 nm.

b) Spectroscopie Raman

Pour la spectroscopie Raman, deux échantillons ITO/PEDOT:PSS/QTF8 (20 mg/mL)-NTC (2 mg/mL) et ITO/PEDOT:PSS/QTF8 (20 mg/mL) ont été étudiés. Le but est simplement de montrer la présence de NTC dans le composite. Ces échantillons ont été préparés de la même manière que les échantillons préparés pour l'AFM ci-dessus. Cette fois le problème n'a pas été la faible épaisseur scannée mais la proximité entre une des bandes du QTF8 et le pic G des NTC (Figure III-11). En effet, le QTF8 a trois bandes typiques une vers 1450 cm^{-1}, une vers 1605 cm^{-1} et une plus large vers 1740 cm^{-1}. Le problème est que la bande typique des NTC (bange G+) à 1595 cm^{-1} est très proche de la bande du QTF8 à 1605 cm^{-1}. Le spectre noir du composite QTF8-NTC (Figure III-11) illustre bien ce problème avec la présence d'un double pic caractéristique de la présence des deux composés. Pour confirmer la présence des NTC, le faisceau est laissé assez longtemps à haute puissance sur le composite afin de « brûler » le QTF8. Le spectre rouge (Figure III-11) correspond donc au même échantillon que le spectre bleu mais après avoir laissé l'échantillon sous le faisceau du Raman (environ 3 min). La disparition des pics typiques du QTF8 à 1450 cm^{-1} et 1740 cm^{-1} permet de dire que le QTF8 a été détruit par le faisceau. Le pic restant à 1595 cm^{-1} correspond donc uniquement aux NTC. Cette caractérisation par spectroscopie Raman a donc permis de démontrer la présence des NTC dans le composite qui n'était pas visible sur les images AFM.

Les résultats encourageants de la caractérisation par spectroscopie Raman ont été le point de départ pour tenter d'observer les NTC dans la matrice après décapage de la surface par gravure ionique réactive (RIE).

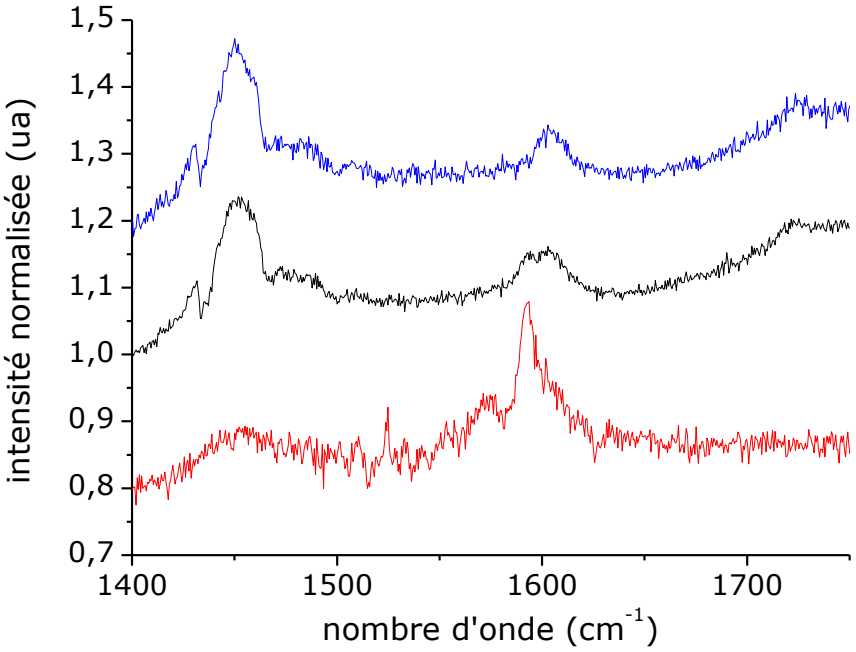


Figure III-11 : Spectroscopie Raman pour une longueur d'onde d'excitation à 514 nm pour le composite QTF8 (20 mg/mL)-NTC (2mg/mL) en noir, pour le QTF8 (20 mg/mL) en bleu et pour le composite QTF8 (20 mg/mL)-NTC (2 mg/mL) après destruction du QTF8 avec le faisceau de l'appareil en rouge. Pour plus de lisibilité le spectre rouge a été diminué d'une intensité de 0,2 et le spectre bleu augmenté d'une intensité de 0,2.

c) Gravure ionique réactive

Sachant que les NTC ne sont pas à la surface, la gravure ionique réactive détruit les premières couches du composite. Cela doit permettre de visualiser ensuite par AFM une tranche au centre de l'épaisseur de l'échantillon. Une gravure ionique réactive (O_2 à 10 cc, 5 µbar, 130 V et 60 s) a été réalisée sur les échantillons avec les composites QTF8-NTC fabriqués pour la caractérisation AFM (Chapitre III.3.a.). Après la gravure, une caractérisation par AFM a été réalisée. En présence d'une forte concentration de NTC (QTF8/NTC 10/1 en masse), les NTC sont clairement visibles. Les NTC apparaissent petits et bien séparés, ils semblent bien répartis dans le QTF8 et la nanostructure est toujours bien définie après la RIE (Figure III-12). Les NTC sont positionnés aléatoirement dans le composite car ils ne suivent pas d'orientation particulière. Les fibrilles du QTF8 sont toujours visibles. Cette dernière caractérisation confirme les résultats d'AFM et de spectroscopie Raman précédents montrant une bonne affinité entre les NTC et le P3HT.

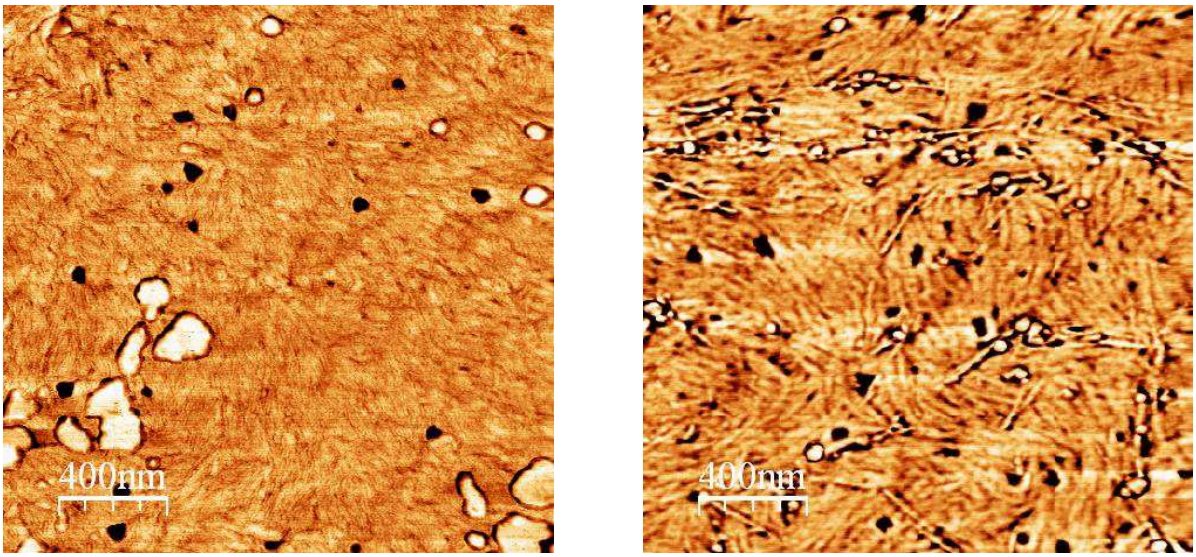


Figure III-12 : Images AFM de phase avec à gauche avant la RIE et à droite après la RIE pour un échantillon ITO/PEDOT:PSS/QTF8 (20 mg/mL)-NTC (2 mg/mL).

4) Conclusion

En conclusion, ce chapitre a permis de mettre en évidence l'affinité particulière qui existe entre les composés donneurs P3HT et QTF8 et les NTC en utilisant des méthodes de caractérisation novatrices. En effet, en solution, l'incorporation de NTC dans le P3HT permet d'augmenter sa cristallinité. Une perspective est de corréler ce résultat avec la même étude mais sur film et non plus en solution pour être dans les mêmes conditions que dans les dispositifs. En film, la bonne dispersion des NTC dans le composite a pu être démontrée. Cela est très important dans l'optique de réaliser des cellules solaires organiques avec ce composite car comme expliqué précédemment (Chapitre I.2.) pour avoir une cellule avec de bonne performance, il faut une bonne nanostructure du composite.

Chapitre IV

Incorporation de NTC dans des transistors à base de P3HT

Chapitre IV : Incorporation de NTC dans des transistors à base de P3HT

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

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

1) Le transistor à base de P3HT

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

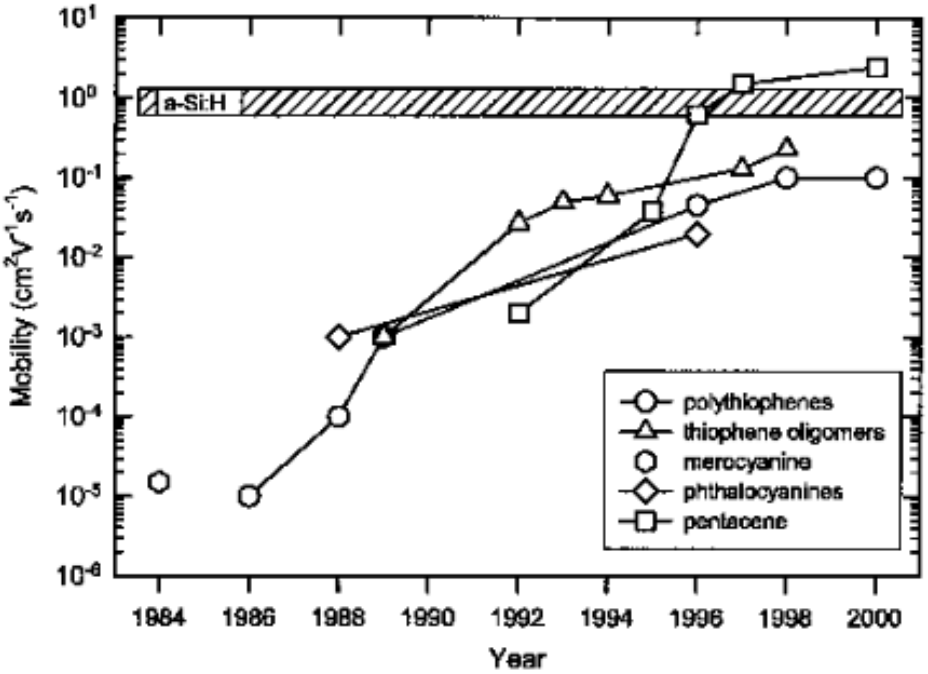


Figure IV-1 : Evolution de la mobilité pour les meilleurs transistors fabriqués chaque année pour différentes catégories de molécules. La représentation de la mobilité des électrons pour un transistor à film mince comprenant du silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H) est aussi représentée pour comparaison.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

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

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

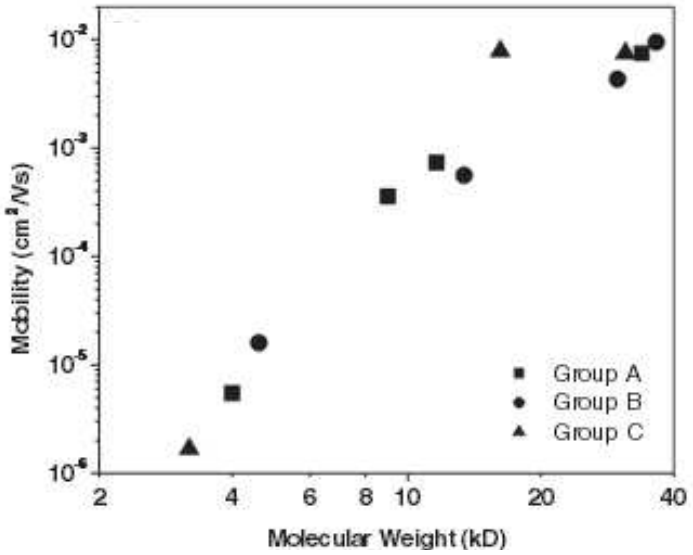


Figure IV-2 : Mobilité en fonction du poids moléculaire du P3HT pour différents types de P3HT. Le groupe A et C correspondent à du P3HT modifié et le groupe B à du P3HT commercial de la société Rieke [159].

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

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

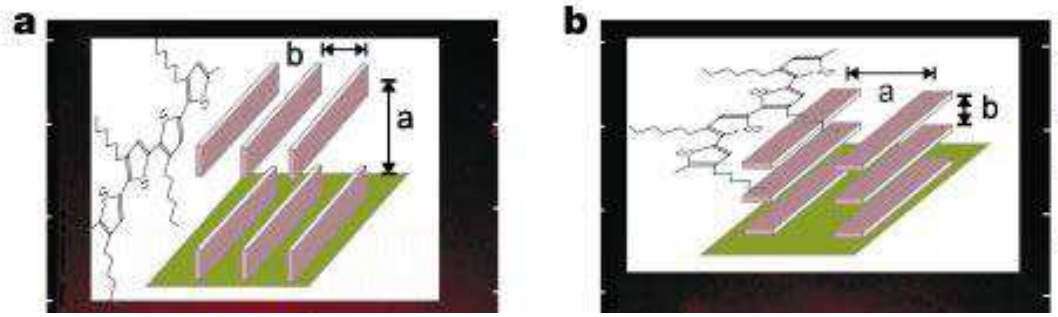


Figure IV-3 : Représentation schématique à gauche de la position du P3HT perpendiculaire du P3HT par rapport au substrat et à droite de la position du P3HT parallèle par rapport au substrat [158].

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

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

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

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

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

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

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

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

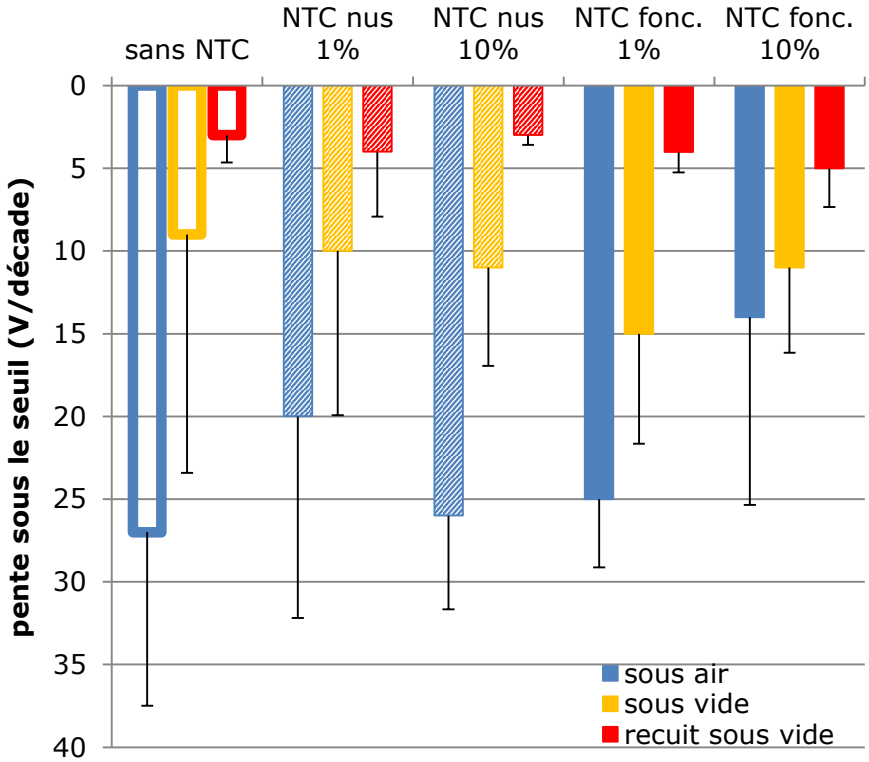


Figure IV-4 : moyenne de la pente sous le seuil mesurée à l'air puis sous vide puis après recuit sous vide pour des transistors sans NTC, avec NTC contrôle et fonctionnalisés à 1 et 10 %. La moyenne est faite sur une dizaine de mesure hormis pour les NTC contrôle à 10 % où la moyenne est uniquement sur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

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

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

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

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

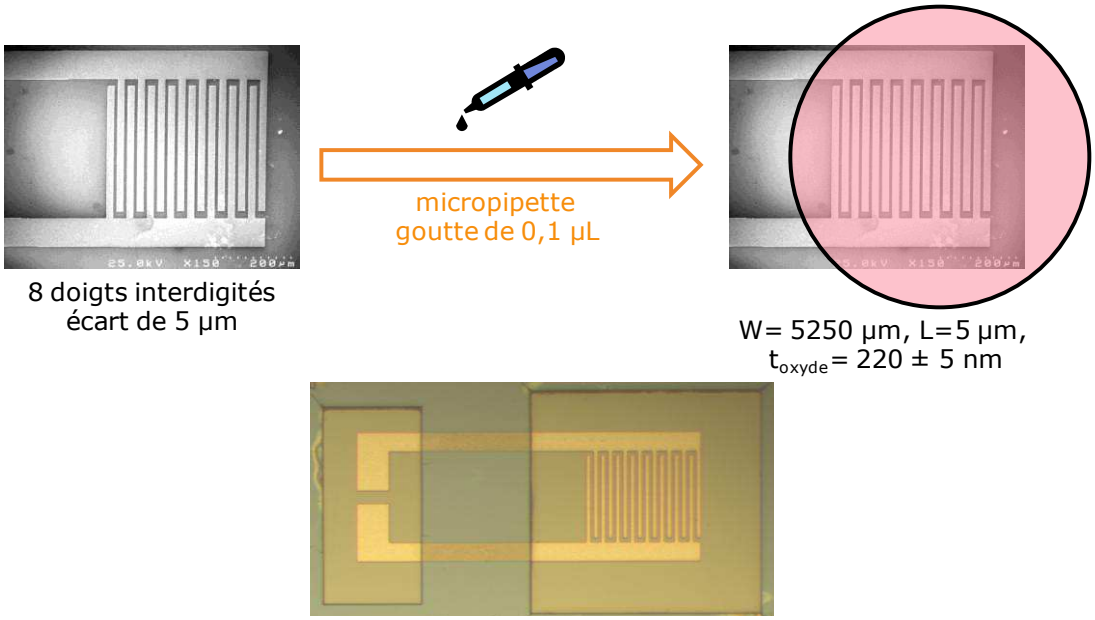


Figure IV-5 : En haut, représentation des transistors utilisés en image MEB et de la méthode de dépôt des solutions de P3HT-NTC. En bas, photographie d'un transistor à huit doigts interdigités avec la représentation des cuvettes creusées dans la résine en vert clair qui recouvre les électrodes.

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

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

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

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

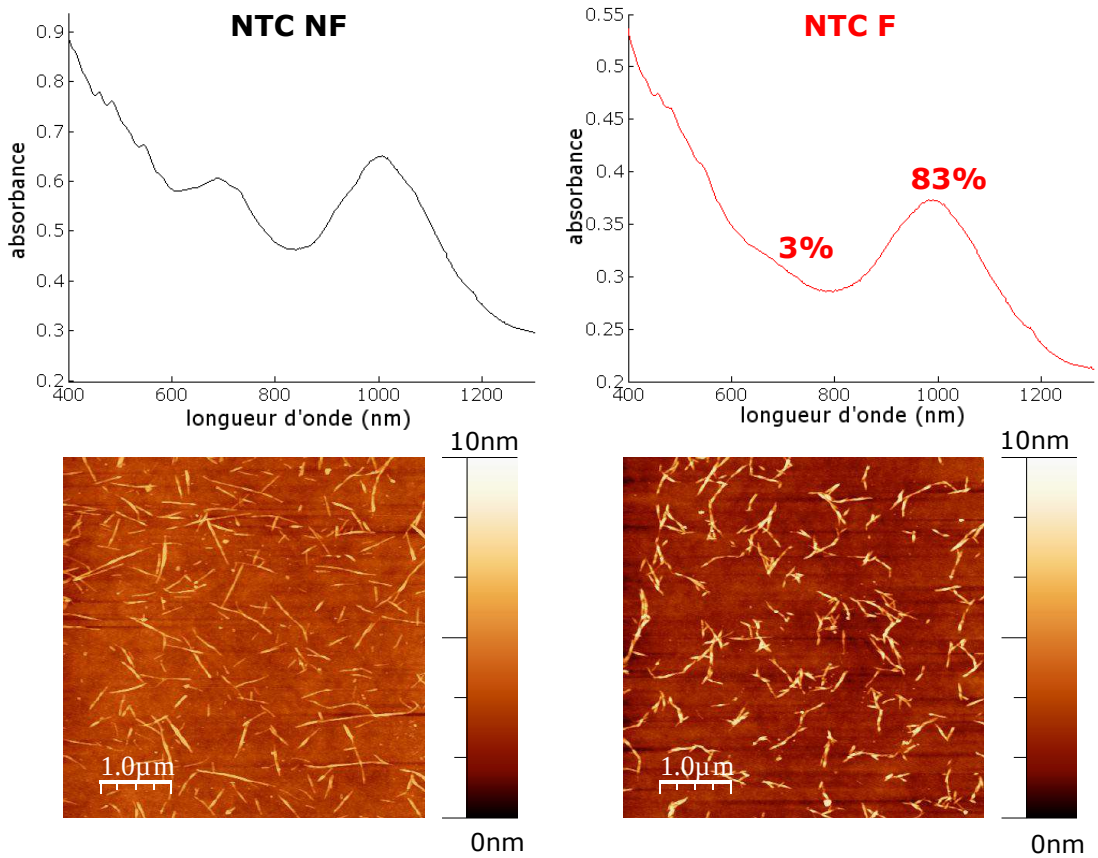


Figure IV-6 : En haut, absorbance en fonction de la longueur d'onde pour des NTC contrôle à gauche et pour des NTC fonctionnalisés à droite dans le F-127 à 2 % après tri en taille par chromatographie d'exclusion stérique. En bas, images AFM de la topographie des NTC contrôle à gauche et des NTC fonctionnalisés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

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

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

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

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

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

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

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

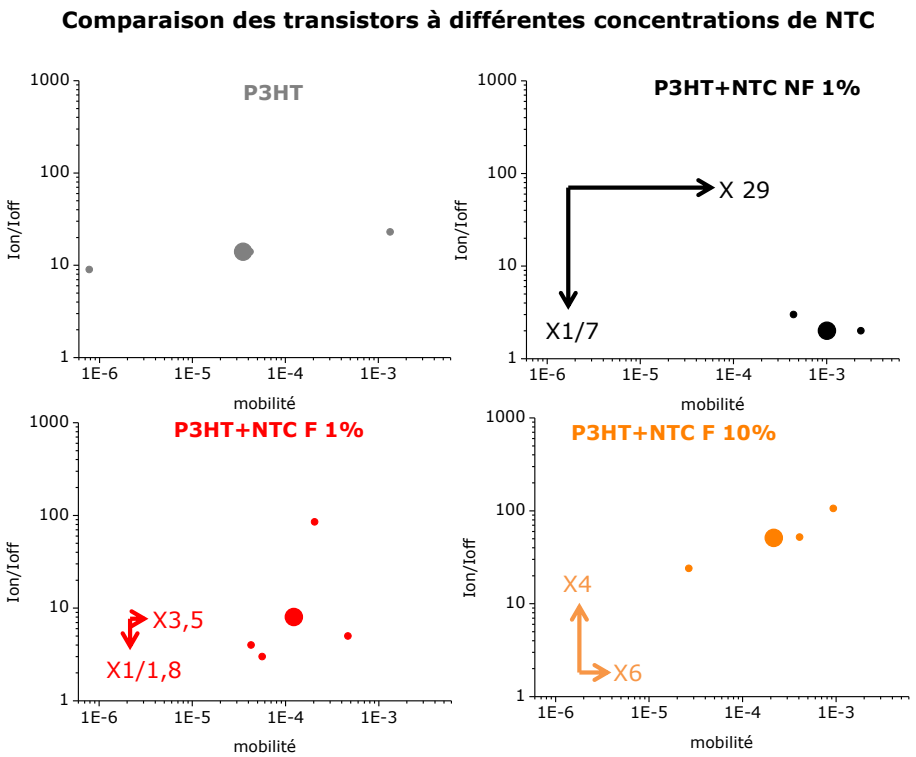


Figure IV-7 : Graphique du rapport I_{on}/I_{off} en fonction de la mobilité en $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ pour des transistors à base de P3HT (gris), P3HT+NTC contrôle 1 % (noir), P3HT+NTC fonctionnalisés 1 % (rouge) et P3HT+NTC fonctionnalisés 10 % (orange). Le gros rond est la moyenne et les flèches correspondent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

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

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

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

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

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

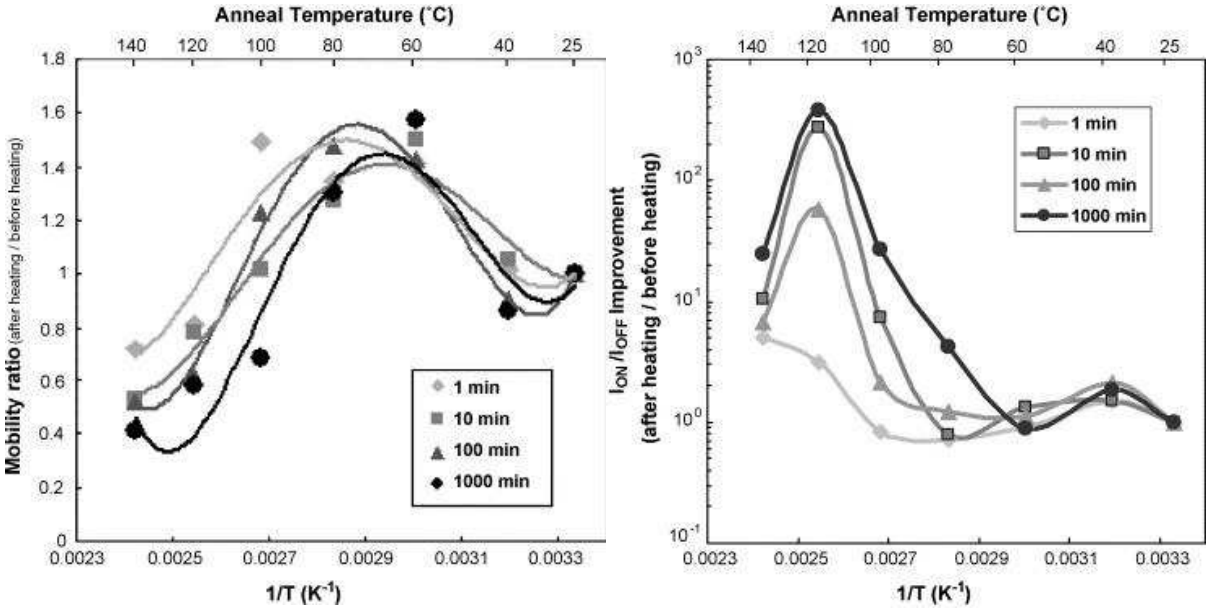


Figure IV-8: A gauche, rapport de la mobilité après le recuit sur la mobilité avant le recuit en fonction de la température et du temps de recuit et à droite rapport I_{on}/I_{off} après le recuit sur avant le recuit en fonction de la température et du temps de recuit [163].

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

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

Comparaison après le recuit des transistors à différentes concentrations de NTC

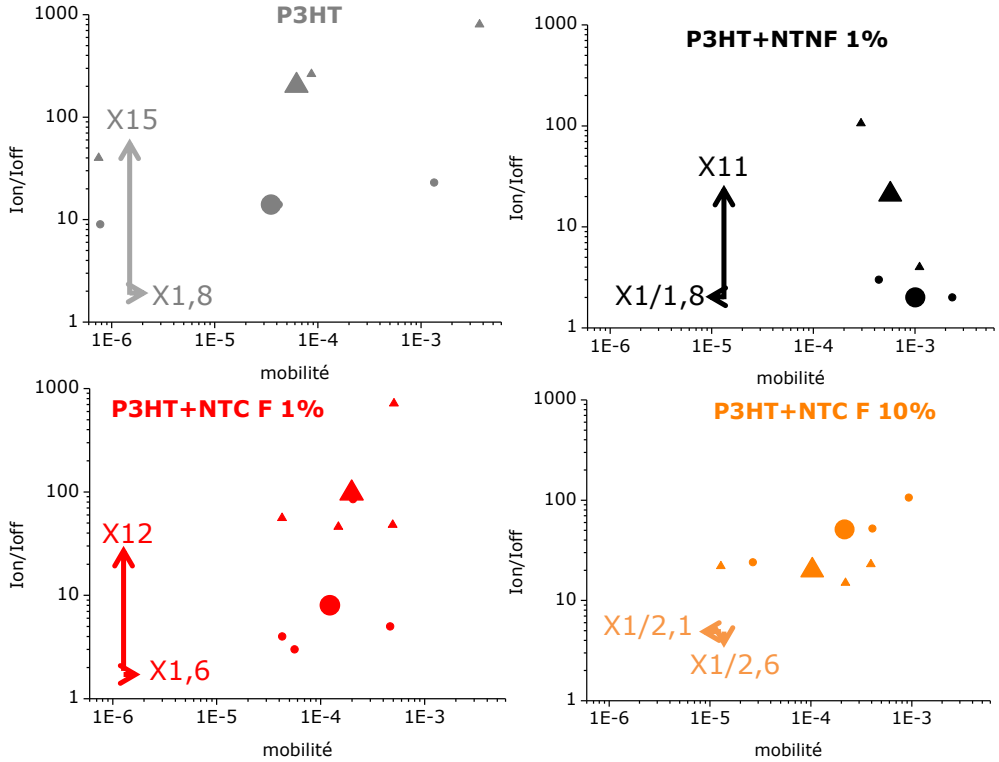


Figure IV-9 : Graphique du rapport I_{on}/I_{off} en fonction de la mobilité en $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ pour des transistors P3HT (gris), P3HT+NTC contrôle 1 % (noir), P3HT+NTC fonctionnalisés 1 % (rouge), P3HT+NTC fonctionnalisés 10 % (orange). Les ronds sont des mesures après dépôt et les triangles après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

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

➢ ***Contexte :***

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

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

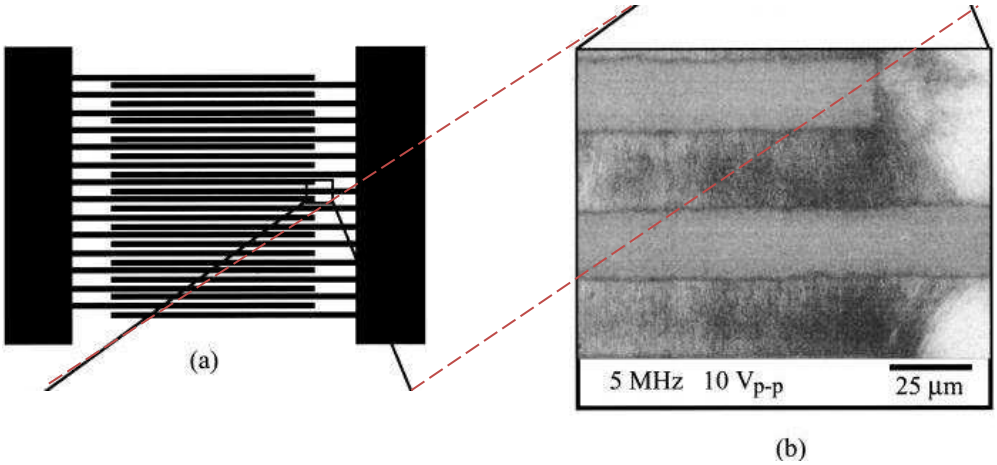


Figure IV-10 : (a) représentation schématique d'électrodes interdigitées en or ayant une épaisseur de 50 nm et un écart entre les électrodes de 25 µm. (b) Image de microscopie électronique à balayage montrant les NTC alignés entre deux interdigitées [173].

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

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

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

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

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

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

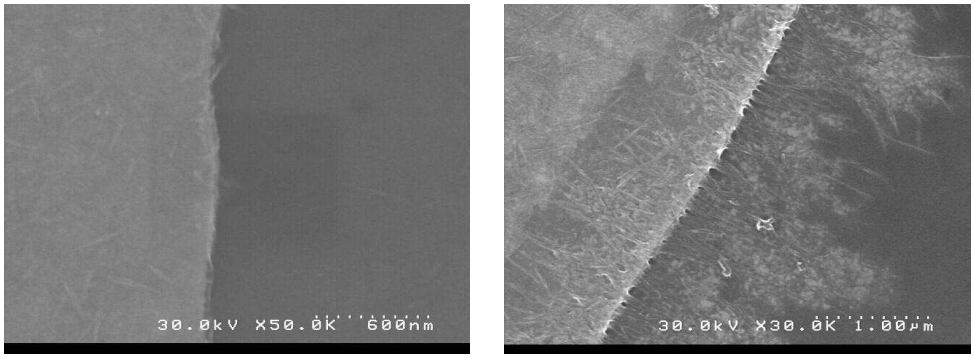


Figure IV-11 : Image MEB de transistors incorporant des NTC sans orientation à gauche et avec orientation électrique pendant le séchage de la goutte à droite.

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

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

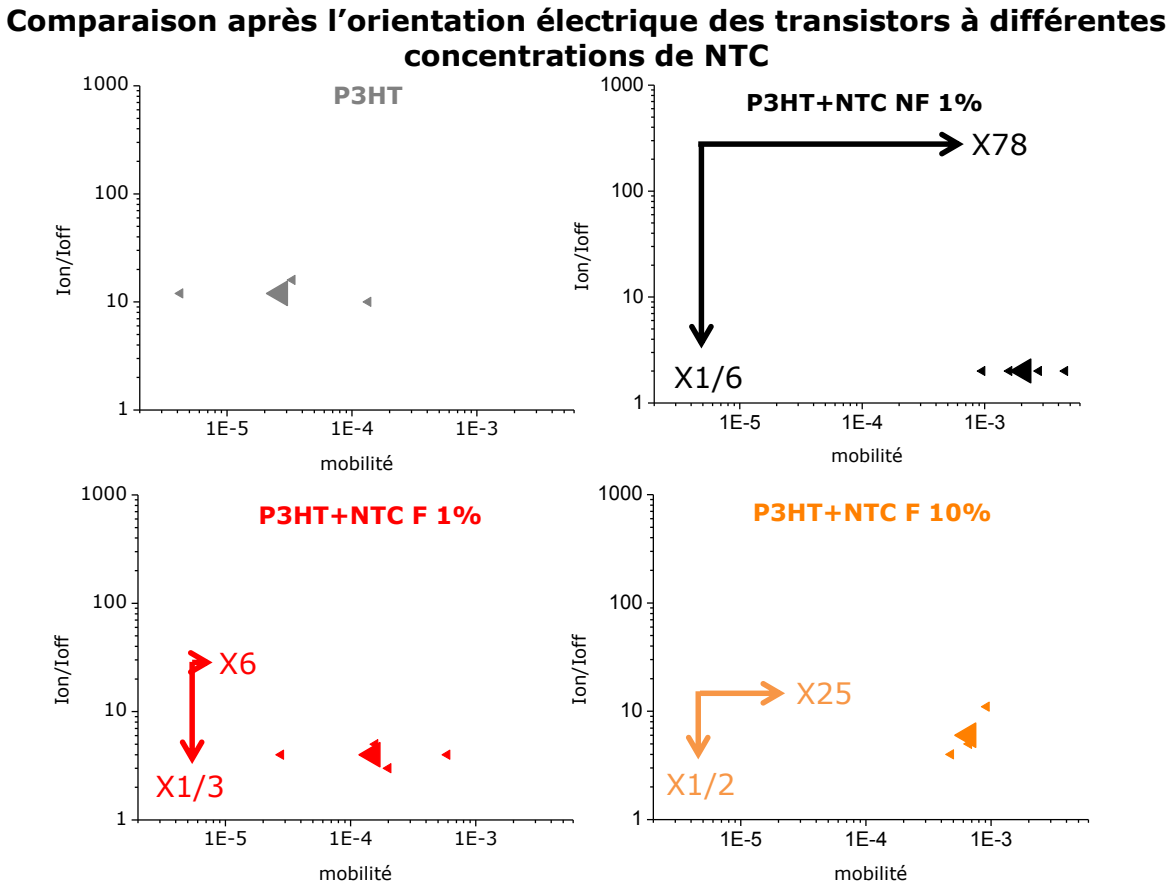


Figure IV-12 : Graphique du rapport I_{on}/I_{off} en fonction de la mobilité en $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ pour des transistors P3HT (gris), P3HT+NTC contrôle 1 % (noir), P3HT+NTC fonctionnalisés 1 % (rouge), P3HT+NTC fonctionnalisés 10 % (orange). Les mesures ont été prises après le dépôt qui a séché sous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

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

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

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

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

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

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

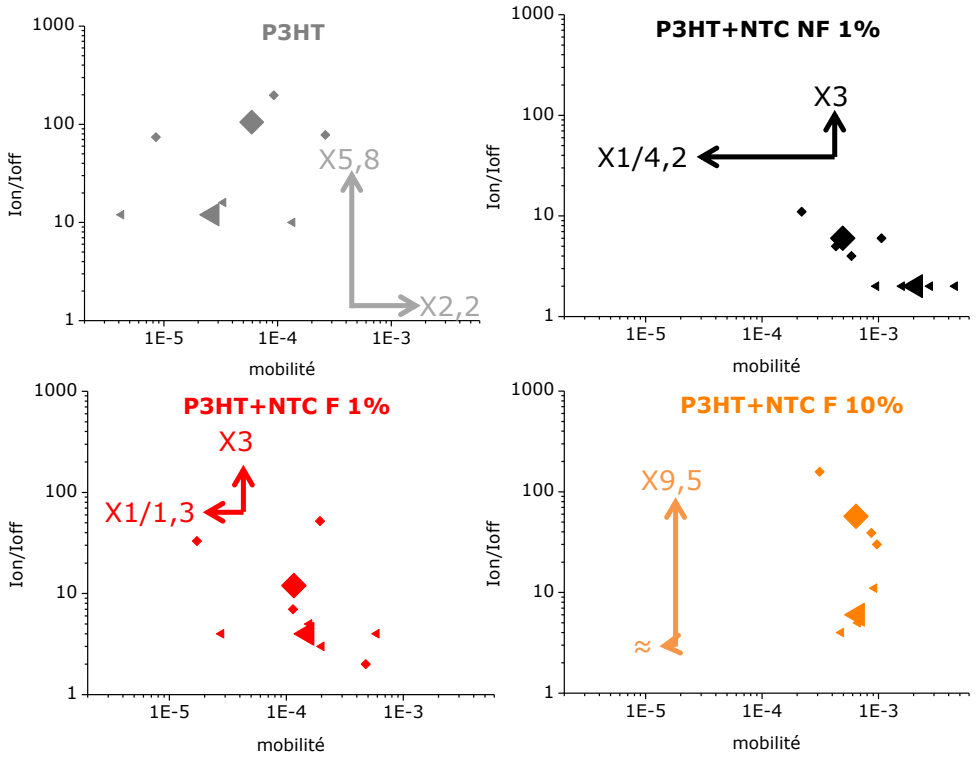


Figure IV-13 : Graphique du rapport I_{on}/I_{off} en fonction de la mobilité en $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ pour des transistors P3HT (gris), P3HT+NTC contrôle 1 % (noir), P3HT+NTC fonctionnalisés 1 % (rouge), P3HT+NTC fonctionnalisés 10 % (orange). Les triangles sont des mesures après le dépôt qui a séché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

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

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

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

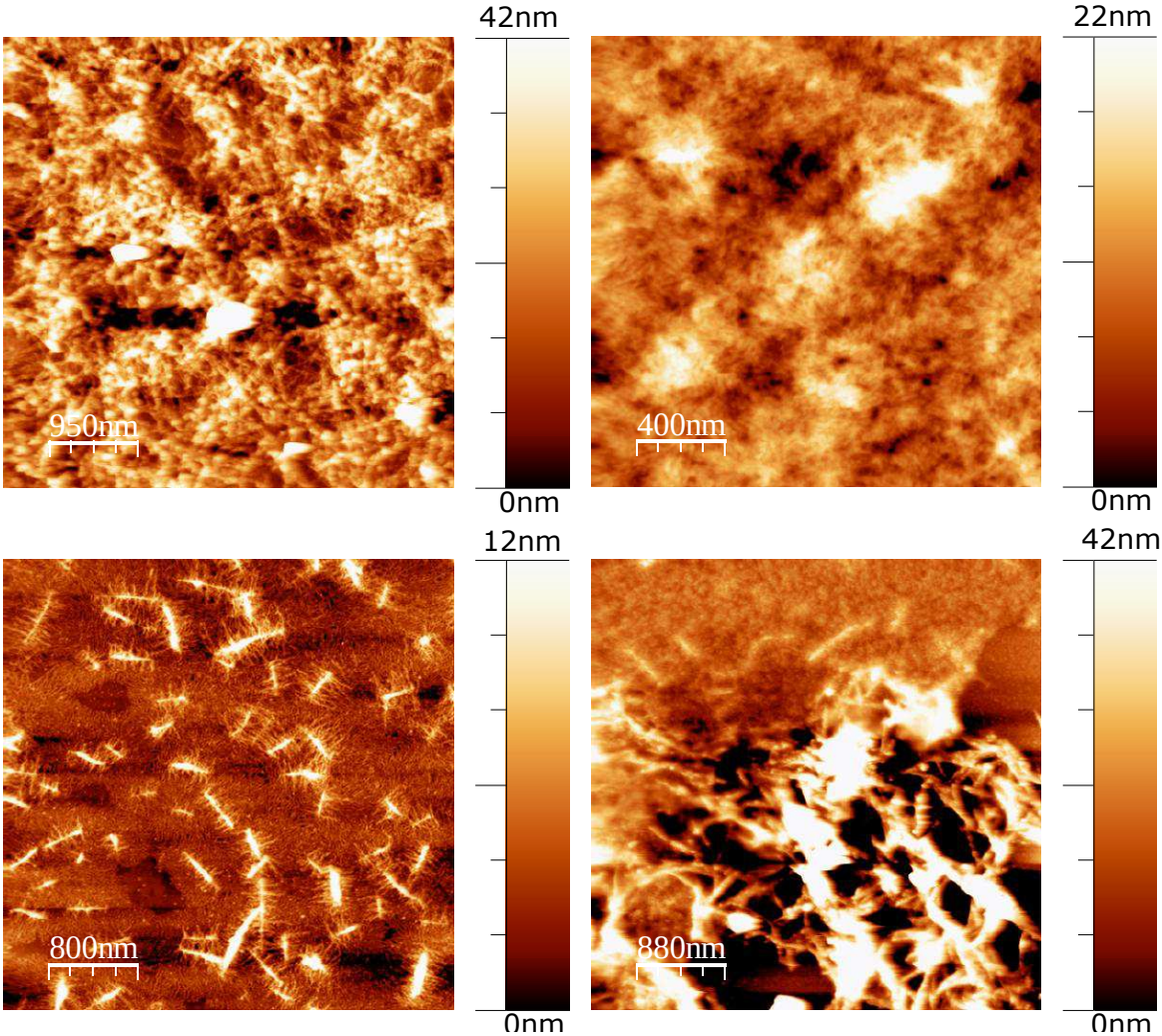


Figure IV-14 : Images AFM de topographie entre deux des huit doigts interdigités pour des transistors P3HT (1 mg/mL)-NTC fonctionnalisés à 1 % pour toutes les images sauf pour celle en bas à gauche qui est à 10 %. En haut à gauche, le composites P3HT-NTC n'a pas été orienté. Les trois autres images correspondent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

- ***Mobilité***

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

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

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

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

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

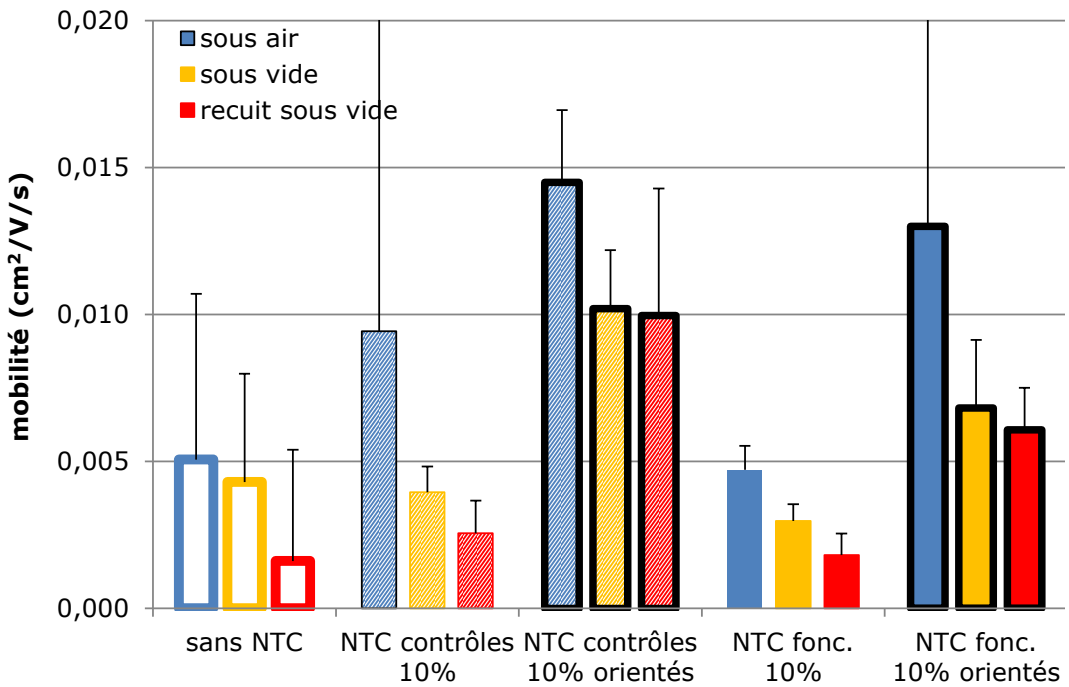


Figure IV-15 : Moyenne de la mobilité mesurée à l'air puis sous vide puis après recuit sous vide pour des transistors avec des NTC contrôle et fonctionnalisés à 10 % qui sont non orientés ou orientés. Pour comparaison le transistor avec du P3HT non orienté est aussi représenté. La moyenne est faite sur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

- ***AFM***

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

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

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

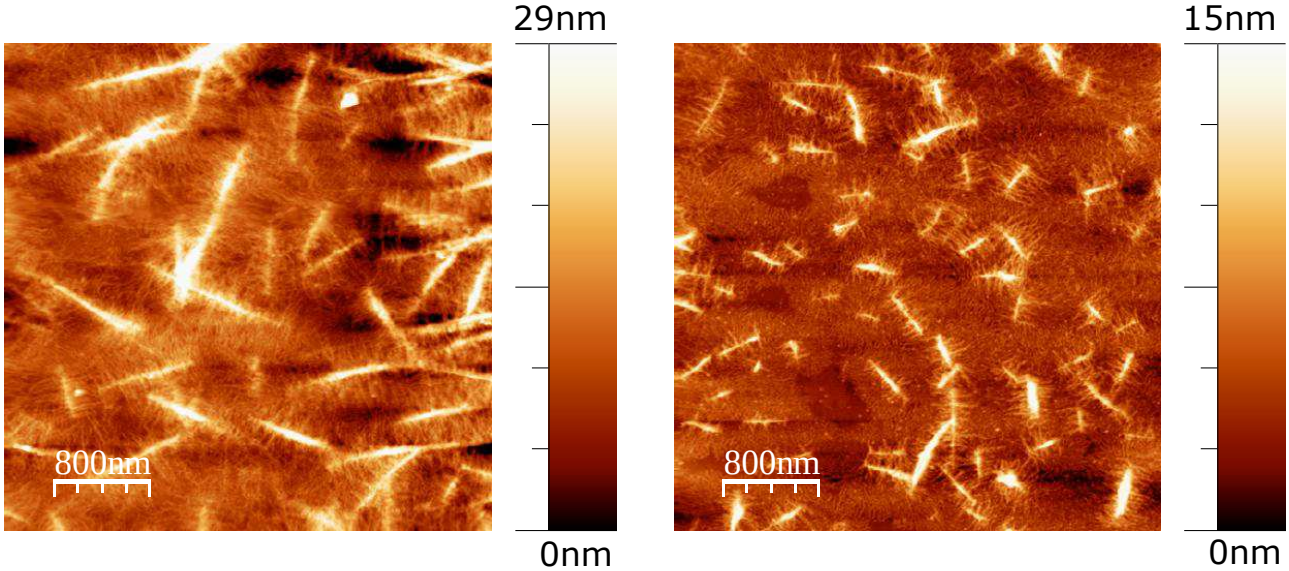


Figure IV-16 : Images AFM de topographie à gauche pour un transistor incorporant du P3HT (1 mg/mL) et des NTC contrôle (0,1 mg/mL) orientés pendant le séchage du dépôt à 500 kHz et 5 V pendant 10 s et à droite pour un transistor incorporant du P3HT (1 mg/mL) et des NTC fonctionnalisés (0,1 mg/mL) orientés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

4) Seuil de percolation des NTC dans un polymère composite

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

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

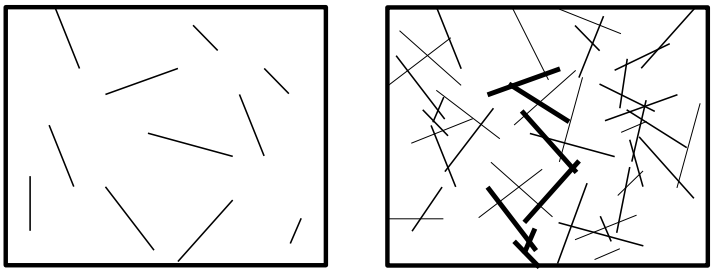


Figure IV-17 : Représentation schématique du seuil de percolation de NTC avec à gauche des NTC ayant une concentration en dessous du seuil de percolation et à droite des NTC ayant une concentration au-dessus du seuil de percolation. Les NTC en gras représentent la percolation c'est-à-dire un « chemin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

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

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

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

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

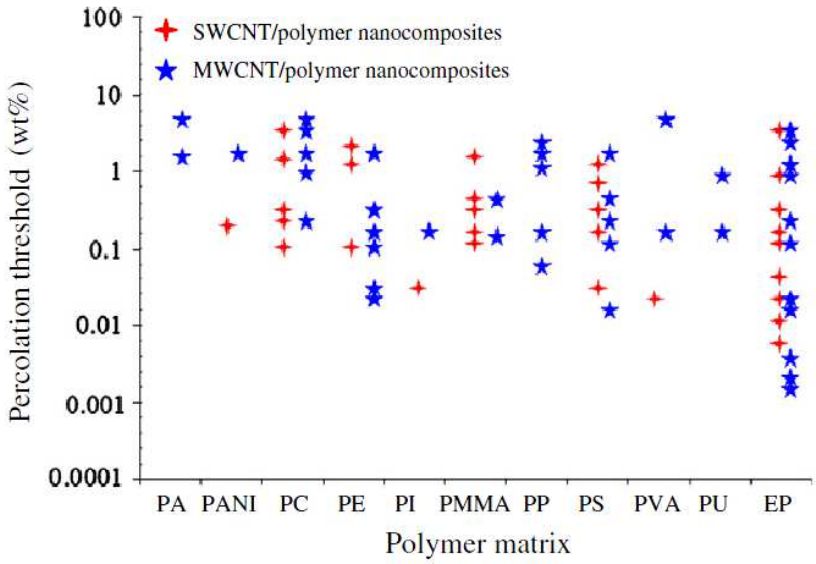


Figure IV-18 : Seuil de percolation pour différents polymères pour des NTC mono (en rouge) et multi (en bleu) parois [177]

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

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

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

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

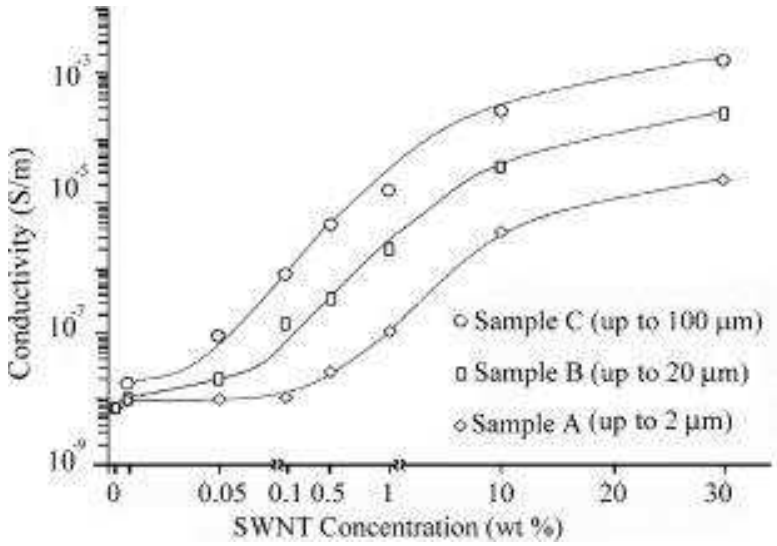


Figure IV-19 : Variation de la conductivité pour différents échantillons (A, B et C) de composite P3OT-NTC en fonction de la concentration, de la longueur et du diamètre des NTC. La longueur des NTC varie de plus de 2 µm pour l'échantillon A à plus de 100 µm pour l'échantillon C. Le diamètre des NTC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

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

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

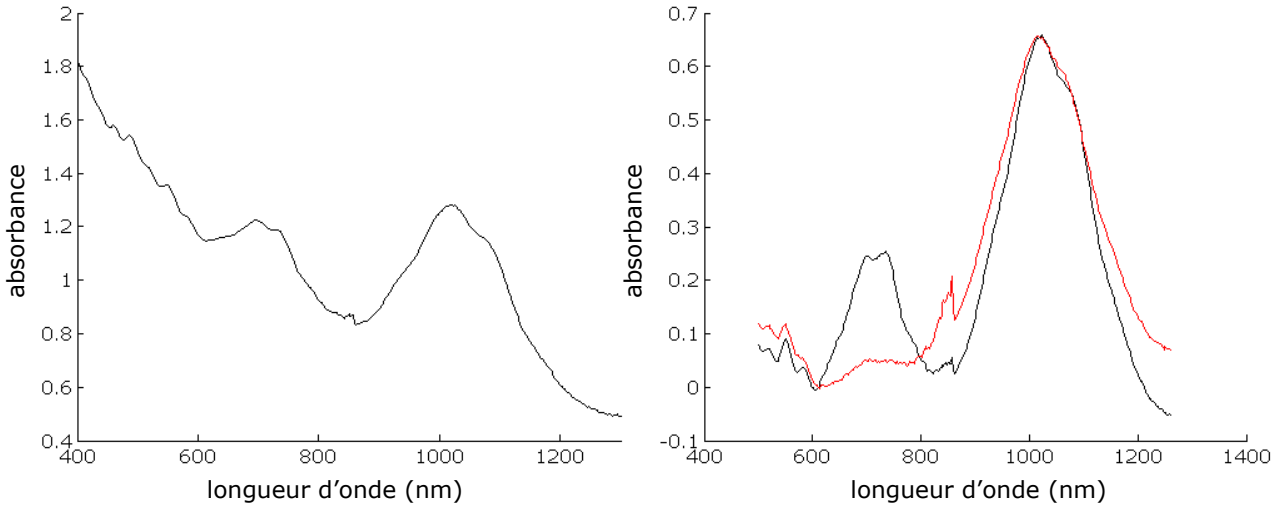


Figure IV-20 : Spectre d'absorption pour les NTC contrôle à gauche après ajout du facteur de dilution et pour les NTC fonctionnalisés à droite après traitement pour calculer la fonctionnalisation avec le spectre noir qui correspond aux NTC avant fonctionnalisation et le spectre rouge qui correspond aux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

a) Mesures électriques

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

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

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

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

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

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

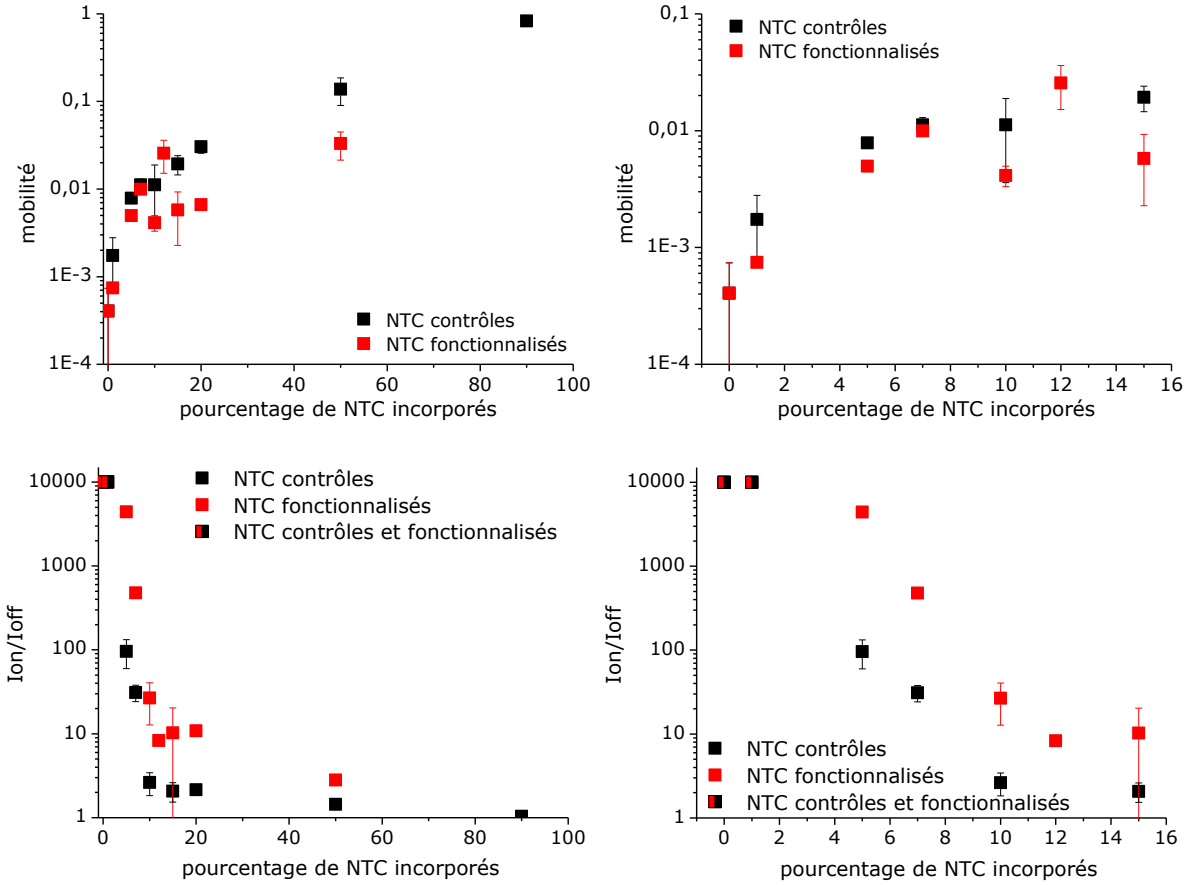


Figure IV-21 : En haut, mobilité exprimée en cm²/V/s pour des transistors à base de P3HT (1 mg/mL) et de NTC contrôle en noir et fonctionnalisés en rouge en fonction du pourcentage de NTC incorporés au P3HT avec à droite le zoom dans la zone 0 à 15 % de NTC incorporés. En bas, rapport I_{on}/I_{off} pour des transistors à base de P3HT (1 mg/mL) et de NTC contrôle en noir et fonctionnalisés en rouge en fonction du pourcentage de NTC incorporés au P3HT avec à droite le zoom dans la zone 0 à 15 % de NTC incorporés. Les mesures ont été réalisées sur 2 à 3 transistors et les carrés sans barre d'erreur correspondent à des transistors uniques ou sans barre d'erreur pour 0, 1 et 90 % d'incorporation de NTC.

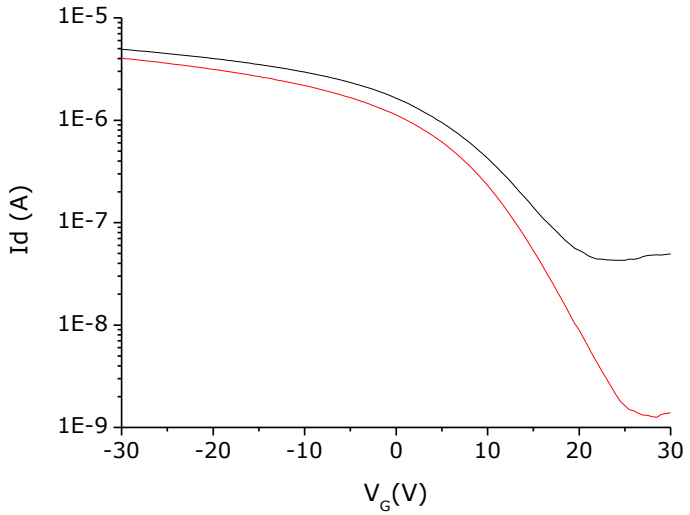
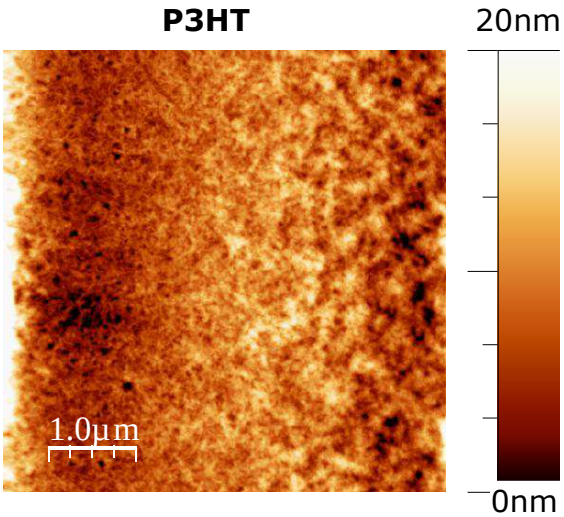


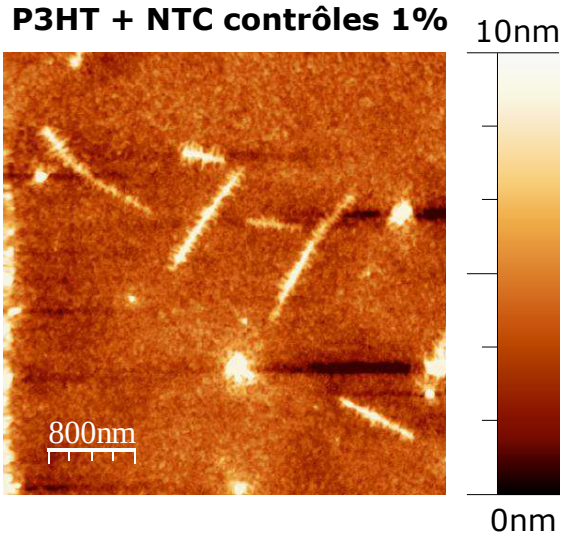
Figure IV-22 : Courant de drain en fonction de la tension de grille pour un transistor P3HT-NTC contrôle 5 % en noir et pour un transistor P3HT-NTC fonctionnalisés 5 % en rouge.

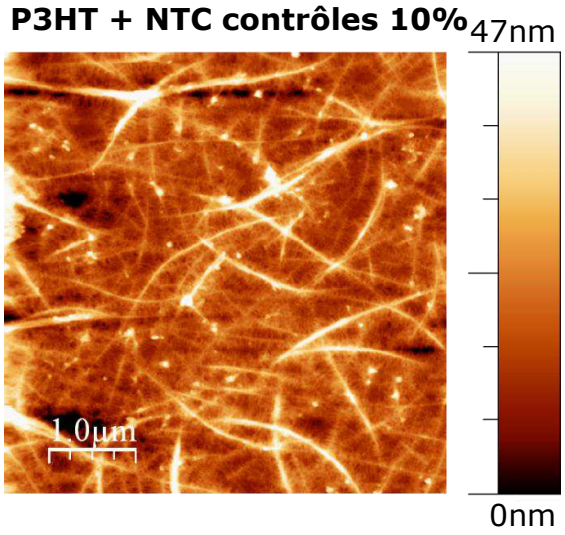
b) AFM

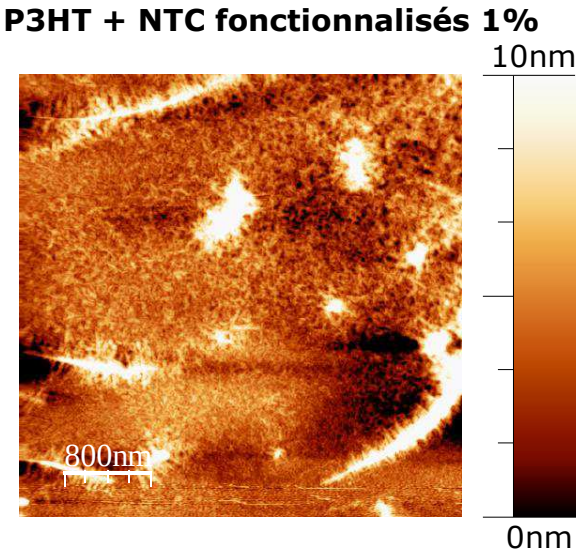
Pour confirmer les seuils de percolation trouvés par mesures électriques et pour voir la morphologie des composites, une caractérisation par images AFM a été réalisé (Figure IV-23). Les NTC de cette dernière expérience qui n'ont pas été triés en longueur ont une longueur d'environ 1 à 2 µm alors que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

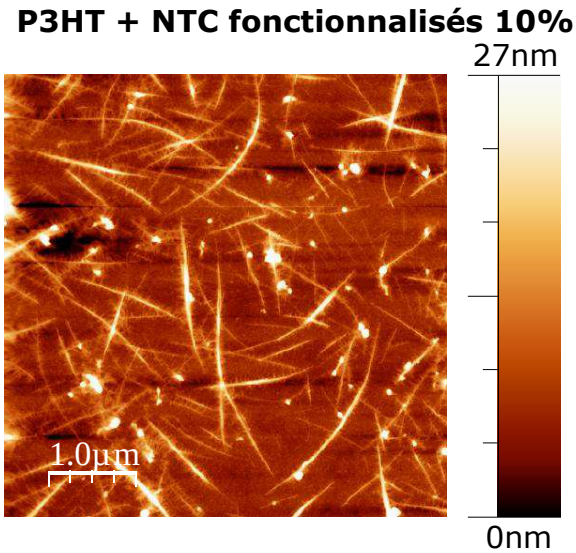
De plus, les images AFM montrent un film mince, dense et homogène correspondant au P3HT et des fils plus hauts en taille en blanc correspondant aux NTC. Ces fils sont recouverts par du P3HT et sont répartis de manière homogène. De plus, il y a des fibrilles qui entourent les NTC (Figure IV-23 pour le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


P3HT
20nm
1.0µm
0nm


P3HT + NTC contrôles 1%
10nm
800nm
0nm


P3HT + NTC contrôles 10%
47nm
1.0µm
0nm


P3HT + NTC fonctionnalisés 1%
10nm
800nm
0nm


P3HT + NTC fonctionnalisés 10%
27nm
1.0µm
0nm

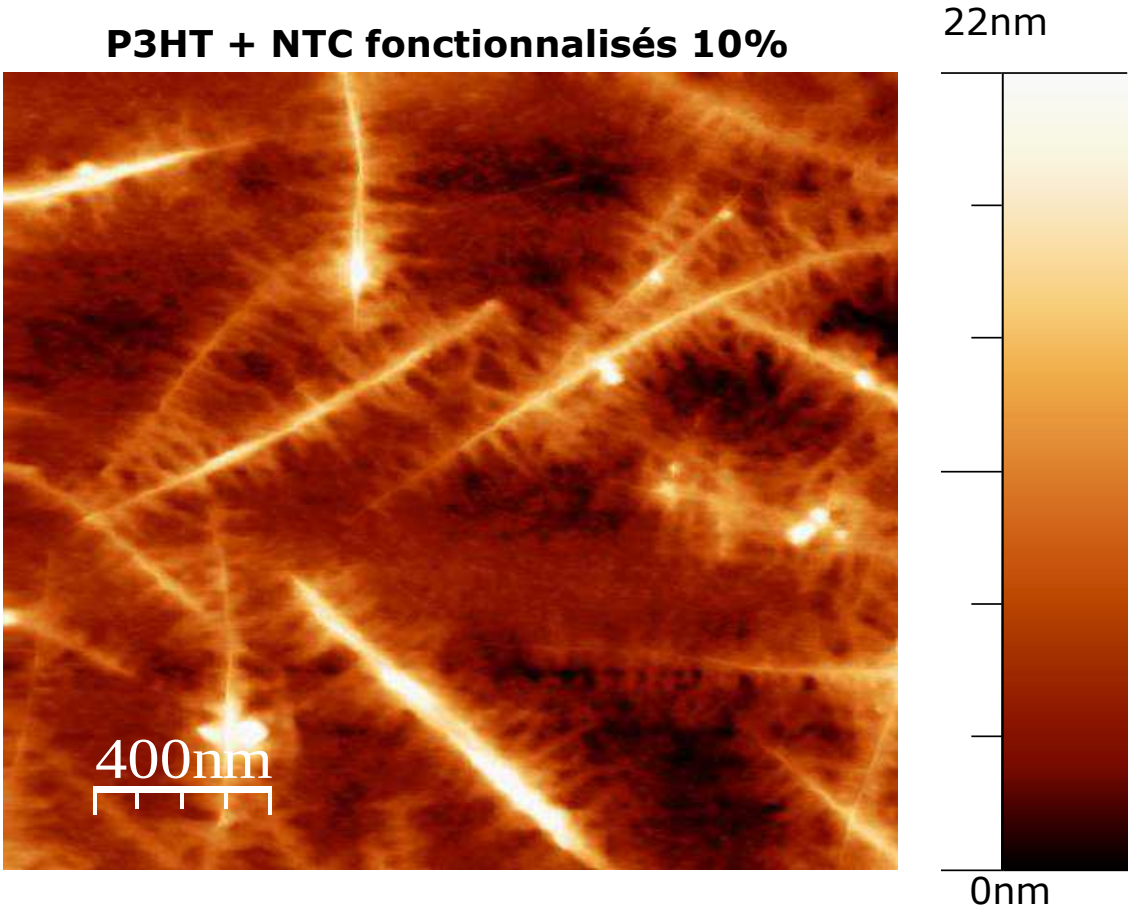


Figure IV-23 : Images AFM de topographie pour différents transistors P3HT-NTC. En haut, image AFM pour un transistor à base de P3HT (1 mg/mL), puis en descendant pour des transistors à base de P3HT (1 mg/mL) et de NTC contrôle à 0,01mg/mL à gauche et à 0,1 mg/mL à droite. Encore plus bas, images AFM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

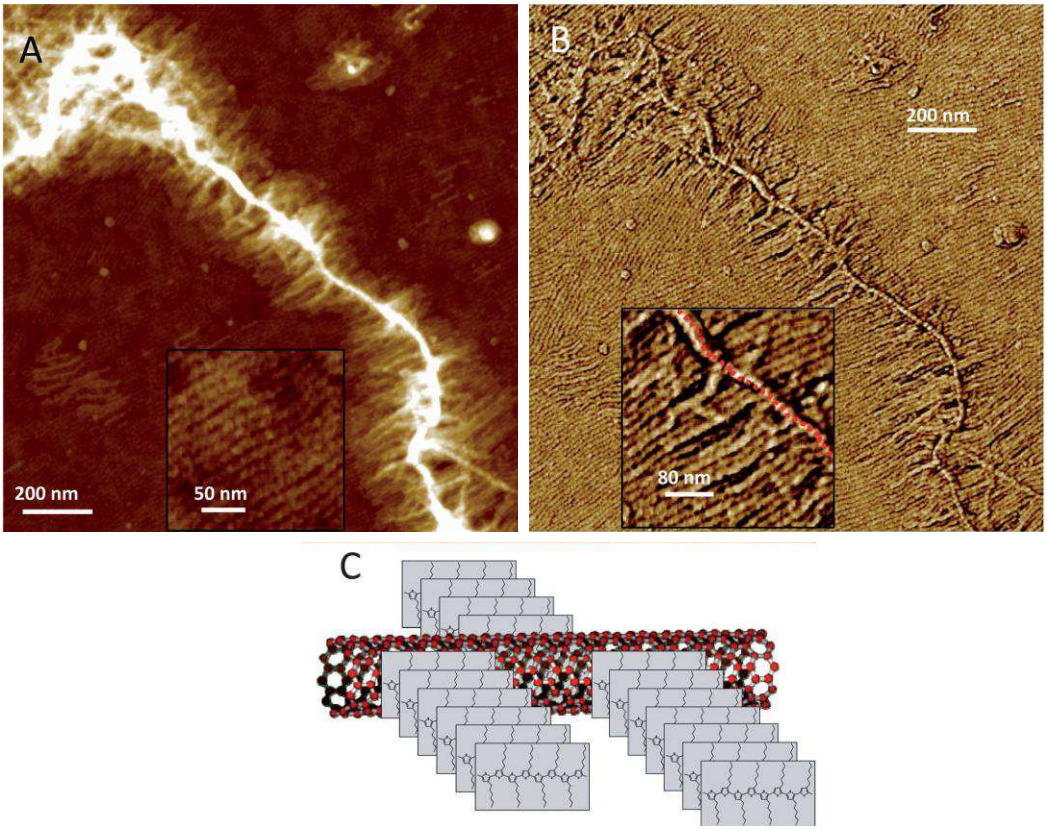


*Figure IV-24 : En haut, A et B correspondent aux images AFM de topographie et de phase d'un composite P3HT-NTC multiparois sur un substrat d'ITO avec une hauteur de 9 nm pour l'image A qui fait 250*250 nm^2 et de 20 ° pour l'image B qui fait 400*400 nm^2. C est une représentation schématique de l'arrangement perpendiculaire des fibrilles de P3HT avec le NTC multiparois [185].*

6) Conclusion

L'analyse du composite P3HT-NTC en configuration transistor a été réalisée et a démontré l'intérêt de la fonctionnalisation des NTC. En effet, l'incorporation des NTC fonctionnalisés dans un transistors à base de P3HT a permis d'obtenir une amélioration de la mobilité sans faire chuter dramatiquement le rapport I_{on}/I_{off} en comparaison à un transistor à base de P3HT.

Cette étude a aussi permis de comprendre les difficultés liées à l'orientation des NTC dans des composites organiques. En effet, plusieurs paramètres influencent l'orientation que ce soit les paramètres liés aux NTC ou ceux liés à l'orientation électrique. De plus, les difficultés de caractérisation de l'orientation ont aussi été mises en avant. Cependant, comme attendu, l'orientation des NTC fonctionnalisés permet d'augmenter considérablement les paramètres des transistors. La plus grande difficulté est donc d'arriver à contrôler cette orientation que ce soit par rapport aux paramètres d'orientation choisis ou aux paramètres des NTC (longueur, dispersion…). Un dernier point important a été soulevé dans ce chapitre, c'est l'importance du seuil de percolation des NTC dans le composite. En effet, la connaissance de la concentration de NTC à incorporer dans le composite pour atteindre le seuil de percolation n'est pas évidente. Elle dépend de nombreux paramètres et est sensible aux paramètres des NTC. Du

coup, le changement par exemple de la longueur des NTC modifie le seuil. Sachant que le seuil de percolation des NTC correspond au moment où les propriétés des NTC altèrent les performances des dispositifs, il apparait que la connaissance de ce seuil est primordiale.

Chapitre V

Incorporation de NTC fonctionnalisés dans la couche active de cellules solaires organiques

Chapitre V : Incorporation de NTC fonctionnalisés dans la couche active de cellules solaires organiques

Dans les chapitres précédents, l'affinité des NTC avec le P3HT et le QTF8 a été mise en évidence. De plus, l'incorporation de NTC fonctionnalisés et contrôle en faible quantité a été bénéfique sur les performances de transistors à base de P3HT et plus particulièrement sur leur mobilité. Pour ce qui est de l'intégration de quantité plus importante de NTC, la fonctionnalisation a permis d'améliorer les performances des transistors en comparaison aux transistors à base de NTC contrôle.

Ces résultats intéressants amènent maintenant à la fabrication de cellules solaires organiques à hétérojonction en volume avec incorporation de NTC dans la couche active dans le but d'augmenter leur rendement. Dans un premier temps, le contexte puis la fabrication et la caractérisation de cellules solaires organiques à hétérojonction en volume incorporant des NTC soit comme matériau accepteur soit comme dopant ont été étudiées. Dans un deuxième temps, l'orientation électrique des NTC dans la couche active a été testée en configuration hétérojonction en volume. Suite aux difficultés liées à la caractérisation de l'orientation des NTC dans la couche active, une nouvelle configuration moins classique et plus appropriée a été réfléchie. C'est pour cette raison que dans la dernière partie, une étude exploratoire pour des cellules solaires organiques interdigitées est présentée.

1) Cellules solaires organiques à hétérojonction en volume avec incorporation de CNT dans la couche active

Il existe différentes configurations possibles pour les cellules solaires organiques avec par exemple les configurations de type bipolaire, à hétérojonction en volume ou tandem comme expliqué dans le chapitre I. Lors de cette thèse, le but est d'incorporer et de comprendre l'influence de NTC fonctionnalisés dans la couche active de cellules solaires. En effet, comme expliqué dans la première partie de ce paragraphe, dans la littérature les travaux déjà menés dans ce domaine ont relevé plusieurs points problématiques pour l'incorporation de NTC. Plusieurs choix ont donc été faits pour arriver au but fixé, le premier choix a été d'étudier uniquement des cellules à hétérojonction en volume car dans cette configuration les matériaux donneurs et accepteurs sont interpénétrés. Grâce à cette configuration, l'affinité mise en avant dans les chapitres précédents entre les NTC et les matériaux accepteurs peut être intéressante. Le deuxième et dernier choix a été de tester deux approches différentes pour l'incorporation des NTC soit en tant que matériau accepteur soit comme dopant afin d'analyser l'impact de la fonctionnalisation des NTC dans tous les cas possibles d'intégration de NTC dans la couche active.

a) Contexte

➢ ***NTC comme accepteur***

De manière générale, les NTC qu'ils soient monoparois ou multiparois sont introduits dans la couche active de cellules solaires organiques en les mélangeant à un composé donneur avant d'être déposé à la tournette. La couche active est couramment déposée sur une couche d'ITO recouverte de 50 à 100 nm de PEDOT:PSS. Le matériau donneur est souvent un polythiophène comme le P3OT ou le P3HT régiorégulier car ils ont une mobilité élevée avec une longueur de conjugaison d'environ 25 monomères. Après la fabrication, les cellules sont recuites pour augmenter le transfert, le transport et la collecte des charges grâce à l'alignement des chaines de polymères et à la séparation optimale du composé donneur et du composé accepteur.

Kymakis et Amaratunga ont été les premiers à intégrer des NTC comme accepteurs dans la couche active d'une cellule à hétérojonction en volume [17]. Dans cette étude, les NTC ont été intégrés en faible concentration (inférieure à 1 % en poids) et ont permis d'augmenter la V_{OC} et le J_{SC} grâce à une meilleure nanostructure qui favorise les jonctions entre le donneur et l'accepteur et donc la dissociation des excitons. De plus, la percolation des NTC a permis d'avoir un chemin continu pour le transport des électrons.

Cependant, malgré les bonnes propriétés des NTC, les cellules solaires incorporant des NTC comme accepteurs ont des rendements faibles de l'ordre du pourcent. Différentes explications sont décrites dans la littérature. L'une d'entre elles est que les NTC sont incorporés en faibles quantités dans les cellules solaires (souvent moins de 1 %) [185] [186], ce qui implique une dissociation des excitons non complète à cause de la mauvaise percolation entre les NTC et les polymères. Malheureusement si une quantité plus importante de NTC est incorporée, la présence des NTC métalliques provoque une augmentation de la recombinaison des charges et des courts-circuits. L'un des principaux problèmes est donc le mélange des NTC métalliques et semi-conducteurs.

Le problème du mélange NTC métalliques/semi-conducteurs a été mis en évidence par diverses études comme celle sur l'étude théorique du potentiel électrostatique à l'interface entre les NTC et le P3HT dans une configuration à hétérojonction en volume [188]. Dans cette étude, le potentiel électrostatique près de l'interface entre le P3HT et un NTC métallique ou un NTC semi-conducteur a été calculé en soustrayant le potentiel individuel du P3HT et des NTC (Figure V-1). La figure montre bien que dans le cas du NTC semi-conducteur, la chute du potentiel est faible sur le P3HT alors que pour le NTC métallique il y a une forte chute du potentiel sur le P3HT. En effet, les NTC métalliques induisent une région attractive pour les charges négatives sur le P3HT ce qui implique la chute de potentiel et donc que le P3HT attire plus les électrons que les trous. Cela empêche le transfert d'électrons du P3HT vers les

NTC. Pour résumer, l'étude montre qu'uniquement les NTC semi-conducteurs sont favorables pour le transfert des électrons.

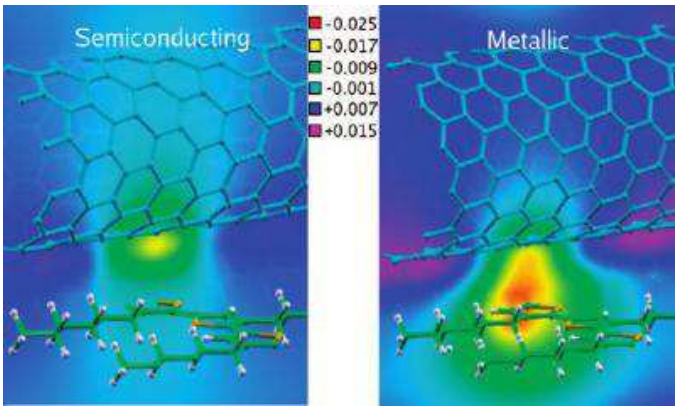


Figure V-1: Potentiel électrostatique à l'interface (en unité atomique) entre le P3HT et des NTC semi-conducteurs à gauche et des NTC métalliques à droite [188].

Une autre étude confirmant ce résultat a été effectuée sur la conductivité de micro-ondes résolue dans le temps (TRMC) qui permet de suivre la décroissance du nombre d'électrons et de trous après un pulse laser nanoseconde par recombinaison ou piégeage des porteurs de charge [189]. Cette technique a permis de montrer une décroissance des porteurs de charges plus importante pour le composite P3HT-NTC enrichis en métalliques (contenant 12 % de NTC semi-conducteurs) en comparaison au P3HT seul. De plus, pour un composite enrichi en NTC semi-conducteurs (contenant 90 % de NTC semi-conducteurs) la décroissance est cette fois plus lente que pour le P3HT seul (

Figure V-2). Cette différence implique donc que la réduction du nombre de NTC métalliques permet un allongement spectaculaire du temps de vie des porteurs de charges après 400 ns par exemple et donc une durée allongée pour le transport des charges vers l'interface avant la recombinaison ou le piégeage des charges.

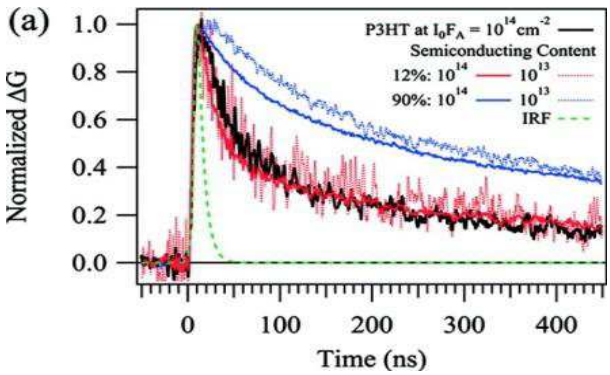


Figure V-2 : A gauche, conductivité photoinduite transitoire normalisée (pour différents flux de photons absorbés 10^{14} ou 10^{13} photons/cm^2) pour des composites P3HT-NTC contenant soit 12 % soit 90 % de NTC semi-conducteurs soit aucun NTC [189].

Les deux études précédentes montrent bien le problème de la présence des NTC métalliques lors de l'effet photovoltaïque. L'intégration de NTC fonctionnalisés doit donc permettre dans notre cas d'éviter au maximum la présence de courts-

circuits. Cependant, la présence des NTC métalliques n'est pas le seul facteur influençant les mauvais rendements des cellules incorporant des NTC. En effet, les lots de NTC contiennent souvent plusieurs types de diamètres. Le diamètre des NTC et les énergies des différentes transitions sont dépendants l'un de l'autre [190]. Il est donc important de savoir si certains diamètres de NTC ne posent pas des problèmes par exemple pour la collecte ou le transfert des charges.

Les problèmes liés au diamètre des NTC ou à leur caractère métallique ou semi-conducteur sont représentés sur la Figure V-3. Sur cette figure, (i) correspond à la photoexcitation du P3HT à proximité d'un NTC semi-conducteur impliquant le transfert d'un électron photoinduit du P3HT vers le NTC, (ii) correspond à la photoexcitation d'un NTC semi-conducteur de petit diamètre impliquant le transfert photoinduit d'un trou du NTC vers le P3HT, (iii) correspond à la photoexcitation d'un NTC semi-conducteur de grand diamètre impliquant la localisation des transporteurs de charge sur le NTC à cause de la diminution de la force d'entrainement pour la séparation des porteurs de charges et (iv) correspond à la photoexcitation du P3HT à proximité d'un NTC métallique impliquant un transfert d'énergie rapide suivi par une recombinaison des charges. A la vue de ce graphique, pour qu'un NTC soit efficace lors de l'effet photovoltaïque, il faut donc qu'il soit obligatoirement semi-conducteur et de petit diamètre.

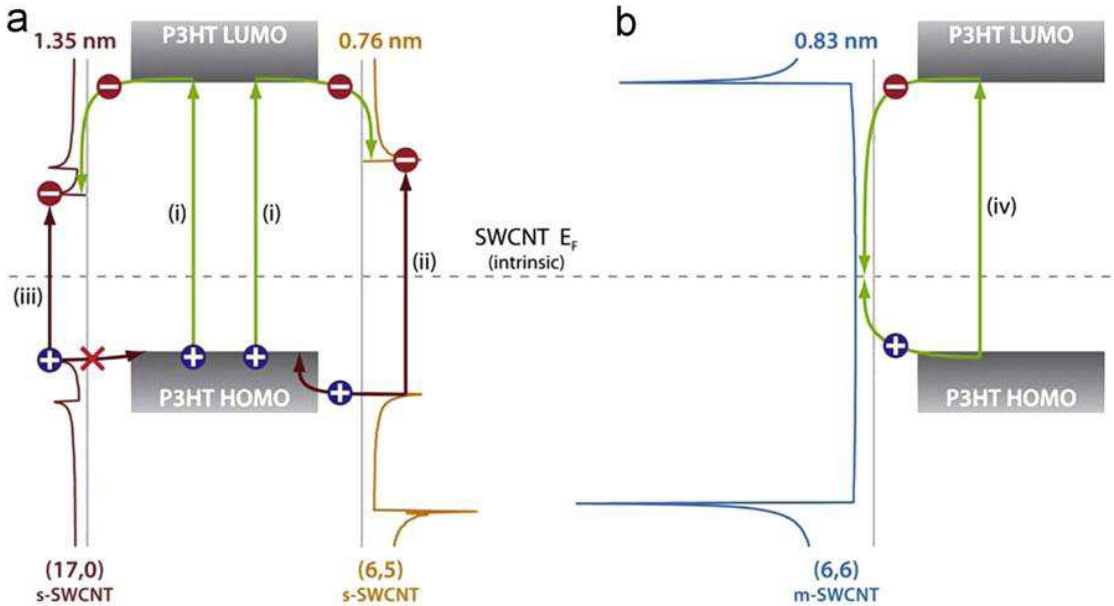


Figure V-3 : Représentation schématique de la densité d'état relative aux positions HOMO et LUMO du P3HT et des NTC semi-conducteurs en a et métalliques en b. Avec l'effet dû au diamètre en orange pour un petit diamètre et en rouge pour un grand diamètre [191].

Certaines études ont en effet confirmé que la séparation des charges se fait entre le P3HT et des NTC de petits diamètres [192][193]. Cependant, les résultats de la littérature sont encore contradictoires sur le fait que l'incorporation de NTC de plus grands diamètres pose ou ne pose pas de

problèmes [194][14]. Ferguson et al. [191] ont récemment publié un article sur ce problème en faisant une caractérisation par TRMC (Figure V-4). La première information à retenir de la caractérisation par TRMC est que l'incorporation d'une quantité inférieure à 10 % en poids de NTC permet d'augmenter largement le pic de conductivité photoinduite pour une excitation à 532 nm. La deuxième information est que la TRMC a une durée de vie plus importante pour le P3HT incluant des NTC que pour le P3HT seul. Ces deux phénomènes impliquent qu'il existe bien un transfert d'un électron photoinduit du P3HT vers le NTC. Par contre pour ce qui est de l'excitation des NTC à 1064 nm que ce soit dans le P3HT ou dans le polymère inerte carboxyméthylcellulose sodique (CMC), la réponse de la TRMC montre une durée de vie très courte. Du fait de l'impossibilité de transfert de charge dans la CMC, la similarité observée en TRMC avec le P3HT fait conclure aux auteurs que la majorité des excitons photogénérés ne se dissocient pas et qu'il n'y a donc pas de trou transféré des NTC au P3HT. Ce résultat est en accord avec la représentation théorique de la Figure V-3 et montre bien l'importance de la connaissance des niveaux HOMO et LUMO du P3HT et des NTC. Or la détermination des HOMO et LUMO des NTC est complexe. En effet, l'HOMO et la LUMO dépendent de nombreux paramètres comme l'environnement de mesures et des lots de NTC ou de polymères utilisés [191]. Donc au final, il est difficile actuellement de conclure sur le fait que oui ou non le transfert des trous est impossible pour de grands diamètres car la connaissance des niveaux HOMO et LUMO des NTC reste floue.

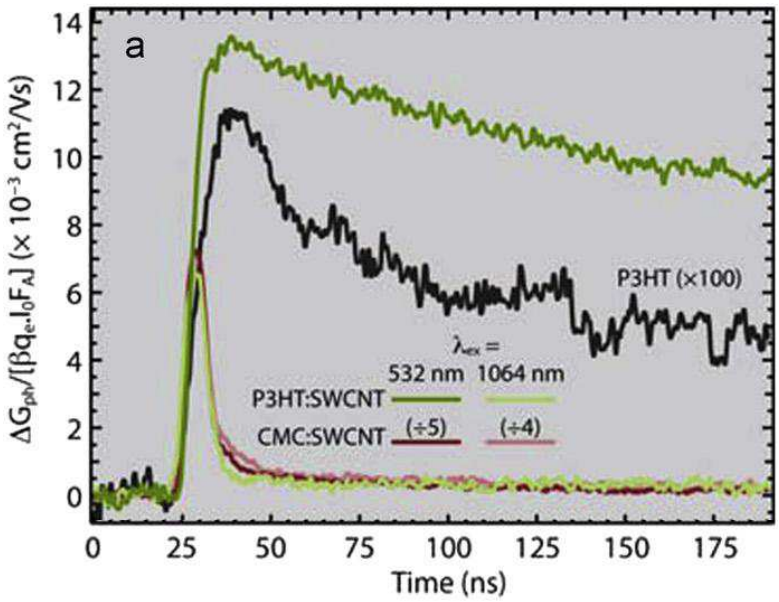


Figure V-4 : Conductivité photoinduite transitoire normalisée (TRMC) par le flux de photons absorbés pour le P3HT (spectre noir), un mélange de P3HT-NTC (spectre vert) et un mélange de CMC-P3HT (spectre rouge). Les NTC ont un diamètre moyen de 1,3 nm [191].

En conclusion, dans cette thèse comme suggéré par la littérature, des NTC fonctionnalisés (donc avec le moins possible de NTC métalliques) vont être incorporés. Des NTC d'un diamètre moyen de 1,3 nm ont été utilisés car les NTC de petits diamètres sont plus difficiles à préparer en quantité suffisante. Ce

diamètre est grand et n'est peut-être pas favorable (Figure V-3). Pour vérifier cela, il faut connaitre la position des HOMO et LUMO exacte ce qui n'est pas le cas.

- ***NTC comme dopant***

L'incorporation de NTC comme accepteur pose donc de nombreux problèmes, c'est pour cette raison qu'en parallèle des recherches ont été menées pour arriver à profiter des performances des NTC non plus en tant qu'accepteurs mais en tant que dopants. En effet, les NTC ont par exemple été fonctionnalisés à des fullerènes C_{60} dans le cas de NTC multiparois [50] ou enrober autour de fullerènes C_{70} dans le cas de NTC monoparois [195] dans le but de limiter les défauts comme la faible mobilité du PCBM ou la recombinaison des charges après la dissociation des excitons. Malgré l'augmentation du courant de courts-circuits et de l'IPCE observée dans ces deux travaux, le rendement final des cellules restent faible en dessous du pourcent.

Pradhan et *al.* [196] ont aussi travaillé sur l'incorporation de NTC comme dopants dans le cas de P3HT enrobé de NTC multiparois fonctionnalisés avec comme accepteur un fullerène (C_{60}) et ont observés une augmentation du courant de courts-circuits et de la V_{OC} pour des cellules avec NTC en comparaison avec des cellules sans NTC. De même, Ren et *al.* ont aussi augmenté le courant de courts-circuits et la V_{OC} de cellules en utilisant des NTC enrichis en semi-conducteurs. Cela leur a permis d'augmenter de 80 % le rendement des cellules avec NTC en comparaison aux cellules sans NTC en grande partie à cause de l'augmentation de la mobilité des charges due à la présence des NTC semi-conducteurs [197]. L'un des meilleurs rendements a été obtenu par Berson et *al.* [198] qui ont étudié des cellules incorporant des NTC monparois ou multiparois dans une couche active P3HT-PCBM. L'optimisation de la concentration de NTC leur a même permis d'atteindre un rendement de 2 % pour une cellule incorporant des NTC multiparois grâce à l'augmentation du courant en court-circuit qui a compensé la diminution de la V_{OC} et du FF [198]. En comparaison, les meilleures cellules solaires à base de P3HT et de PCBM ont des rendements d'environ 4 à 6 %.

Au final, malgré toutes les recherches menées sur l'incorporation de NTC comme dopants, de faibles augmentations des rendements des cellules ont été observées et l'un des principaux problèmes relevé est la présence des NTC métalliques comme pour l'incorporation de NTC comme accepteurs. En effet, Alley et al. ont réalisé une étude sur l'intégration de NTC dans des cellules P3HT-PCBM et ont conclu que l'incorporation de NTC dans les cellules pourrait se faire uniquement quand une source de NTC semi-conducteurs à grande échelle sera trouvée [199]. Lors de cette thèse, le but est donc de tester l'incorporation de NTC fonctionnalisés comme dopants car ces NTC doivent permettre de diminuer les problèmes liés à la présence des NTC métalliques.

b) NTC comme matériau accepteur

Les NTC fonctionnalisés ont tout d'abord été incorporés en tant qu'accepteurs à la couche active de deux types de cellules l'un avec comme matériau donneur le P3HT et l'autre le QTF8. Les études physicochimiques des composites QTF8-NTC et P3HT-NTC (Chapitre III) ont montré une bonne nanostructure du composite et une affinité entre les NTC et les polymères. De plus, les résultats obtenus pour les transistors P3HT-NTC (Chapitre IV) ont montré une augmentation de la mobilité due à la présence des NTC. Ici, le but est de voir l'effet des NTC sur les couches actives QTF8-NTC et P3HT-NTC en configuration cellule solaire.

Deux types de cellules solaires à hétérojonction en volume ont été fabriqués (Figure V-5). Le premier type de cellule à hétérojonction en volume ITO/PEDOT:PSS/P3HT-NTC/Al a été fabriqué et caractérisé à Limoges dans l'équipe de B.Ratier (Minacom) et le deuxième type de cellule à hétérojonction en volume ITO/PEDOT:PSS/QTF8-NTC/Al a été fabriqué à Grenoble dans l'équipe de J.Faure-Vincent (CEA Grenoble, INAC) (Annexe IV). La fabrication des cellules solaires organiques à hétérojonction en volume a été réalisée avec du P3HT régiorégulier non trié en longueur (Rieke Metal, environ 20kDa), du QTF8 synthétisé à Grenoble par Zaireen Yahya (sous la direction de R.Demadrille) et du PEDOT:PSS commercial.

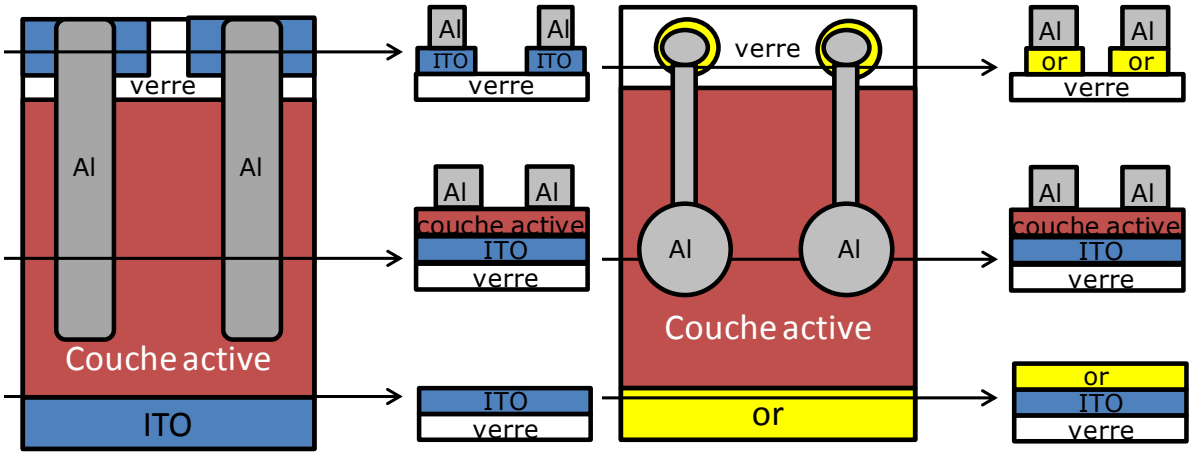


Figure V-5 : Représentation schématique des deux types de cellules solaires à hétérojonction en volume avec à gauche la cellule à base de P3HT/NTC et à droite la cellule à base de QTF8/NTC.

Plusieurs lots de NTC contrôle (non fonctionnalisés) et de NTC fonctionnalisés ont été préparés pour la réalisation des deux types de cellules en suivant les mêmes protocoles c'est-à-dire celui de purification, de tri en taille et de fonctionnalisation des NTC (Annexe I). Les lots de NTC ont été suivis par spectroscopie afin de contrôler le pourcentage de fonctionnalisation des NTC avec le groupement COOMe dans le CTAB à 0,2 % ou 2 % selon les lots de NTC. Pour les cellules ITO/PEDOT:PSS/P3HT-NTC/Al, deux lots de NTC ont été utilisés un comprenant des NTC contrôle et des NTC fonctionnalisés à 94 % pour les métalliques et 13 % pour les semi-conducteurs et un deuxième lot comprenant des NTC contrôle et de NTC fonctionnalisés à 100 % pour les métalliques et 23 %

pour les semi-conducteurs (Figure V-6). Pour les cellules ITO/PEDOT:PSS/QTF8-NTC/Al, deux lots ont aussi été utilisés, le premier comprenant des NTC contrôle et des NTC fonctionnalisés à 86 % pour les métalliques et 13 % pour les semi-conducteurs et le deuxième lot comprenant des NTC contrôle et de NTC fonctionnalisés à 100 % pour les métalliques et 26 % pour les semi-conducteurs.

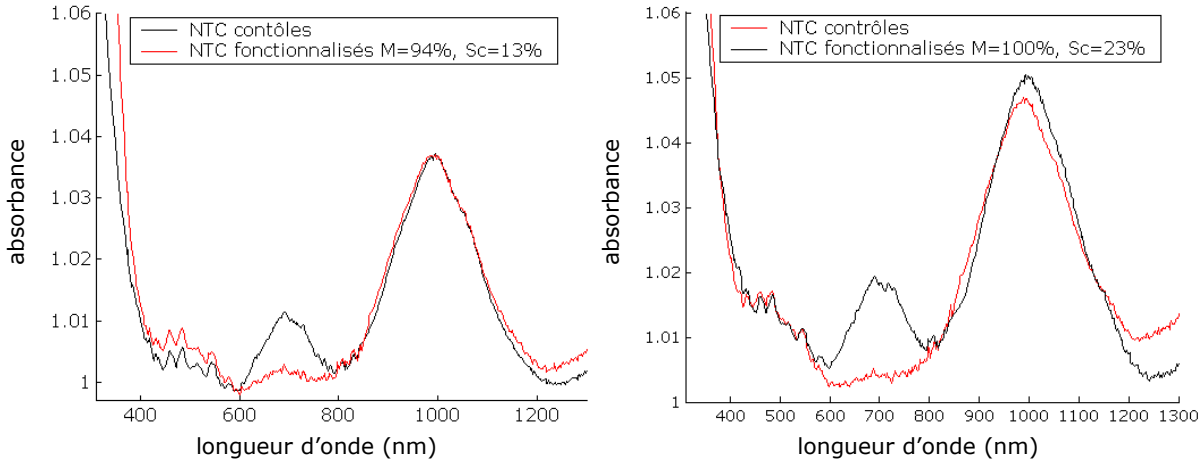


Figure V-6 : Absorption en fonction de la longueur d'onde après la fonctionnalisation dans le CTAB 2 % avec le groupement COOMe pour des NTC contrôle en noir et fonctionnalisés en rouge.

Après la chromatographie d'exclusion stérique, des images AFM ont été réalisées pour tous les lots de NTC afin de ne garder que les NTC inférieurs à 500 nm (Figure V-7). Cette petite taille doit permettre d'éviter les courts-circuits que pourrait faire un NTC en connectant ensemble les deux électrodes.

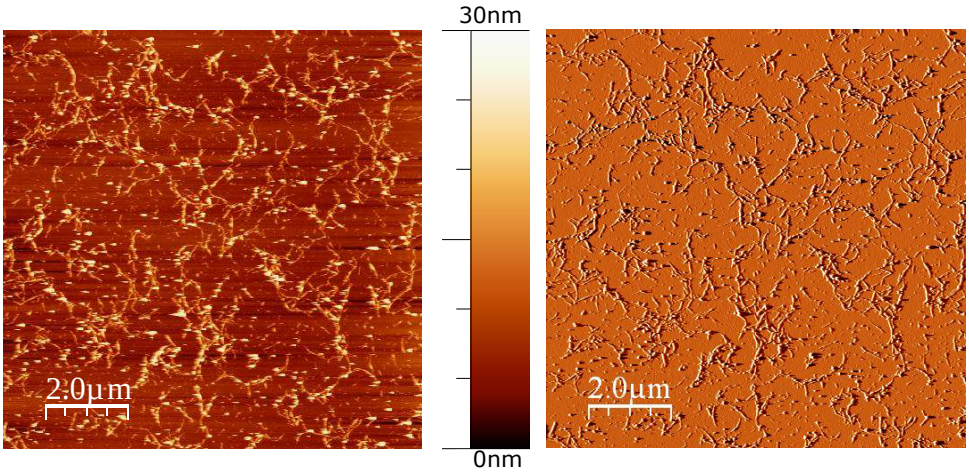


Figure V-7 : Image AFM de topologie à gauche et d'amplitude à droite pour des NTC contrôle à la sortie de la chromatographie dans le F-127 à 2 %.

Quatre couches actives ont été fabriquées pour chaque type de cellules en suivant des protocoles différents. Pour les cellules P3HT-NTC, les quatre solutions suivantes ont été déposées à la tournette pour contrôler l'épaisseur :

- une de 20 mg/mL composée de P3HT/NTC contrôle en proportion 1/0,0001 en masse dans le chlorobenzène

- une de 20 mg/mL composée de P3HT/NTC contrôle en proportion 1/0,001 en masse dans le chlorobenzène
- les deux dernières couches actives sont les mêmes que les deux précédentes mais en remplaçant les NTC contrôle par des NTC fonctionnalisés

De même pour les cellules QTF8-NTC, les quatre couches actives ont été fabriquées en déposant les quatre solutions suivantes à la tournette pour contrôler l'épaisseur :

- une de 18 mg/mL composée de QTF8/PCBM en proportion 1/1 en masse dans le chlorobenzène
- une de 9 mg/mL composée de QTF8/NTC contrôle en proportion 1/0,09 en masse dans le chlorobenzène
- deux de 9 mg/mL composées de QTF8/NTC fonctionnalisés en proportion 1/0,09 en masse dans le chlorobenzène.

Après la fabrication des deux types de cellules, elles sont caractérisées en boite à gants après un recuit avec une lumière incidente standardisée à 100 $mW.cm^{-2}$ sous AM 1,5. Les résultats obtenus pour les cellules P3HT/NTC sont des rendements très faibles à cause des faibles J_{SC} et FF. La supposition est que la trop faible quantité de NTC ne permet pas d'avoir un bon effet photovoltaïque. En effet, les étapes de diffusion des excitons à l'interface entre le P3HT et les NTC et de dissociation des excitons ne se font pas de manière optimales à cause du faible nombre d'interfaces ce qui est cohérent avec la littérature [200].

De même, pour les cellules QTF8/NTC, les résultats ont donné une bonne V_{OC} pour le composite de référence QTF8-PCBM d'environ 0,5 V. Cependant, la faible concentration de NTC par rapport au PCBM c'est-à-dire 0,09 mg/mL contre 9 mg/mL n'a pas permis d'avoir une V_{OC} supérieure à 0,01 V pour les NTC fonctionnalisés et 0,001 V pour les NTC contrôle.

En conclusion, pour confirmer ces hypothèses, il faudrait réaliser des cellules incorporant beaucoup plus de NTC. Pour cela plusieurs problèmes sont à prendre en compte. Le premier est la difficulté rencontrée au moment de ces expériences à obtenir de grandes quantités de NTC surtout à cause du tri en taille. Le deuxième problème est la faible dissolution des NTC dans le chlorobenzène qui implique qu'ils s'agglomèrent rapidement à haute concentration.

Ces premières expériences dans la configuration de cellules solaires ont donc permis de mettre en évidence la nécessité d'avoir des grandes quantités de NTC fonctionnalisés et triés en longueur. A cette étape de ma thèse, de telles quantités n'étaient pas disponibles. La décision a donc été prise de ne pas fabriquer de grandes concentrations de NTC car cela prend beaucoup de temps mais plutôt d'incorporer les NTC comme dopant et non comme matériaux accepteurs dans la couche active. En effet, en tant que dopant, les quantités déjà produites sont suffisantes. Elles doivent permettre de réaliser diverses

comparaisons comme celle entre des NTC contrôle et fonctionnalisé ou entre des NTC non orientés ou orientés électriquement.

Lorsque de grandes quantités de NTC seront disponibles, de nouveaux tests d'incorporation de NTC comme matériaux accepteurs dans la couche active pourront être réalisés. Pour cela, il faudra commencer par enrober les NTC avec le QTF8 ou le P3HT dans un grand volume de chlorobenzène avant d'évaporer le chlorobenzène pour arriver aux concentrations voulues de NTC et de matériaux donneurs. Cette astuce doit permettre de disperser au mieux les NTC dans la couche active.

c) NTC comme dopants dans des cellules solaires à hétérojonction en volume

Les premiers essais d'incorporation de NTC comme matériaux accepteurs n'ayant pas été concluants, un autre type d'incorporation a été préféré. En effet, les NTC peuvent aussi servir de dopants dans la couche active. C'est pour cette raison que trois types de cellules ont été fabriqués. Le premier type de cellule incorpore la couche active classique P3HT-PCBM de la manière suivante ITO/PEDOT:PSS/P3HT-PCBM-NTC/Al. Le but est de voir de quelle manière la présence des NTC influence la cellule. Ensuite, un deuxième type de cellule a été choisi avec le QTF8 comme matériau donneur à la place du P3HT afin de voir si le changement de matériau permet de mieux étudier la présence des NTC dans la cellule. Enfin, un dernier type de cellule a été réalisé, il s'agit de cellule avec la couche active classique P3HT-PCBM mais en incorporant des NTC préalablement enrobés dans le QTF8. En effet, dans le chapitre III, l'affinité entre le QTF8 et les NTC a été montrée et laisse espérer une possible augmentation de la dispersion des NTC afin d'incorporer des quantités plus importantes de NTC dans la couche active.

- ***Cellules ITO/PEDOT:PSS/P3HT-PCBM-NTC/Al***

Les cellules ITO/PEDOT:PSS/P3HT-PCBM-NTC/Al ont été fabriquées à Limoges de la même manière que les cellules ITO/PEDOT:PSS/P3HT-NTC/Al (Annexe IV). Pour cette série de cellules, le suivi par spectroscopie a permis de calculer le pourcentage de fonctionnalisation avec le groupement COOMe dans le CTAB à 2 % des NTC métalliques à 100 % et des NTC semi-conducteurs à 3 %.

Trois couches actives ont été fabriquées en déposant les trois solutions suivantes avec une tournette pour contrôler l'épaisseur:

- une de 45 mg/mL composée de P3HT/PCBM en proportion 1/0,8 en masse dans le chlorobenzène
- une de 45 mg/mL composée de P3HT/PCBM/NTC contrôle en proportion 1/0,8/0,05 en masse dans le chlorobenzène
- une de 45 mg/mL composée de P3HT/PCBM/NTC fonctionnalisés en proportion 1/0,8/0,05 en masse dans le chlorobenzène

Après la fabrication des cellules, elles ont été caractérisées en boite à gants après un recuit de 30 min à 150 °C avec une lumière incidente standardisée à 100 mW.cm^{-2} sous AM 1,5. Les cellules caractérisées (Tableau V-1) ont des paramètres du même ordre de grandeur en tenant compte des écarts-types. De plus, le rendement des cellules est d'environ 2,5 % ce qui est bien mais pas optimal par rapport aux meilleures cellules P3HT-PCBM qui ont des rendements d'environ 5 % [93]. Le faible rendement est attribué au dépôt de l'aluminium qui se fait sous contrôle manuel rendant le dépôt moins contrôlable. L'incorporation d'une faible quantité de NTC qu'ils soient fonctionnalisés ou non n'influence donc pas le fonctionnement de la cellule. Il faut donc pour la suite essayer d'incorporer plus de NTC en concentration. La fabrication et la caractérisation des cellules se faisant en partenariat avec l'équipe de B.Ratier, il ne m'a pas été possible dans le temps imparti de ma thèse de faire d'autres campagnes de fabrication de cellules solaires et d'incorporer plus de NTC en concentration. C'est pour cette raison que j'ai essayé d'augmenter la concentration de NTC mais dans un deuxième type de cellule à savoir ITO/PEDOT:PSS/QTF8-PCBM-NTC/Al.

	P3HT-PCBM 1/0,8 [5]	P3HT-PCBM-NTC contrôles 1/0,9/0,05 [8]	P3HT-PCBM-NTC fonctionnalisés 1/0,9/0,05 [8]
Voc (V)	0,59 ± 0,00	0,56 ± 0,01	0,58 ± 0,01
Jsc (mA,cm^{-2})	8,63 ± 0,70	7,91 ± 0,87	7,48 ± 0,66
FF	0,52 ± 0,02	0,57 ± 0,03	0,58 ± 0,02
n (%)	2,66 ± 0,27	2,54 ± 0,43	2,52 ± 0,27

Tableau V-1 : V_{OC}, J_{SC}, FF et η des cellules solaires à hétérojonction en volume ITO/PEDOT:PSS/P3HT-PCBM-NTC/Al incorporant ou non des NTC contrôle ou fonctionnalisés à 0,05 %. La moyenne a été réalisée sur 4 à 8 cellules selon le type de couche active.

- ***Cellules ITO/PEDOT:PSS/QTF8-PCBM-NTC/Al***

Les cellules ITO/PEDOT:PSS/QTF8-PCBM-NTC/Al (Figure V-5) ont été fabriquées à Grenoble (Annexe IV). L'étape de préparation du substrat et l'étape du dépôt de l'aluminium ont été réalisées par J.Faure-Vincent (CEA Grenoble, INAC) en salle blanche et les autres étapes ont été réalisées par A.Bonelli et moi-même. Dans cette série de cellules, le QTF8 a été synthétisé par Zaireen Yahya (sous la direction de R.Demadrille, CEA Grenoble, INAC), le PCBM et le PEDOT:PSS sont commerciaux et les NTC ont été préparés par A.Bonelli (stagiaire sous ma direction) et moi. Différents lots de NTC ont été utilisés pour cette étude, des NTC contrôle (non fonctionnalisés) et des NTC fonctionnalisés à différents pourcentages. La préparation des NTC a été identique à celles pour les cellules sans PCBM. Pour cette série de cellules, le suivi par spectroscopie a permis de mesurer le pourcentage de fonctionnalisation avec le groupement COOMe dans le CTAB à 0,2 %. Deux lots de NTC différents ont été utilisés, un lot composé de NTC métalliques à 86 % et de NTC semi-conducteurs à 13 % et un lot composé de NTC métalliques à 100 % et de NTC semi-conducteurs 26 %. La fonctionnalisation des NTC semi-conducteurs est plus importante que pour la série précédente avec le P3HT probablement à cause de l'augmentation de la

concentration de NTC. En effet, la concentration souhaitée pour l'incorporation dans les cellules passe de 0,023 mg/mL à 0,36 mg/mL.

Quatre couches actives ont été fabriquées en déposant les quatre solutions suivantes à la tournette pour contrôler l'épaisseur:

- une de 36 mg/mL composée de QTF8/PCBM en proportion 1/1 en masse dans le chlorobenzène
- une de 36 mg/mL composée de QTF8/PCBM/NTC contrôle en proportion 1/1/0,02 en masse dans le chlorobenzène
- deux de 36 mg/mL composées de QTF8/PCBM/NTC fonctionnalisés en proportion 1/1/0,02 en masse dans le chlorobenzène.

Après la fabrication des cellules, elles ont été caractérisées en boite à gants après un recuit de 5 min à 80 °C avec une lumière incidente standardisée à 100 $mW.cm^{-2}$ sous AM 1,5. Les rendements des cellules obtenus sont en dessous de 1 % même pour la cellule de référence QTF8-PCBM (Figure V-8). La raison est que l'optimisation de la fabrication des cellules n'a pas été réalisée. En effet, des cellules de QTF8-PCBM ont normalement un rendement d'environ 1,2 % [150]. La différence est qu'ici il n'y a pas de couche de LiF entre la couche active et la couche d'aluminium. Cependant malgré ces faibles rendements, une tendance forte semble se détacher. En effet, les cellules sans NTC et avec des NTC fonctionnalisés ont un rendement d'environ 0,2 % alors que les cellules avec des NTC contrôle ont un rendement d'environ 0,032 %. La présence des NTC métalliques impliquent donc une diminution par environ 7 du rendement. Cette diminution est principalement due à la diminution de la V_{OC} d'environ 0,5 V à 0,1 V (Tableau V-2) et correspond bien à ce qui a été décrit dans la littérature à savoir la formation de courts-circuits due aux NTC métalliques.

En conclusion, malgré un rendement faible, cette série de cellules n'a pas permis de mettre en évidence l'intérêt de la fonctionnalisation des NTC pour leur incorporation dans la couche active de cellule solaire. Cependant, il faudrait optimiser le procédé de fabrication avec par exemple l'ajout d'une couche comme le LiF afin de voir si l'incorporation de concentrations plus élevées de NTC fonctionnalisés permet d'avoir un rendement identique ou différent d'une cellule sans NTC.

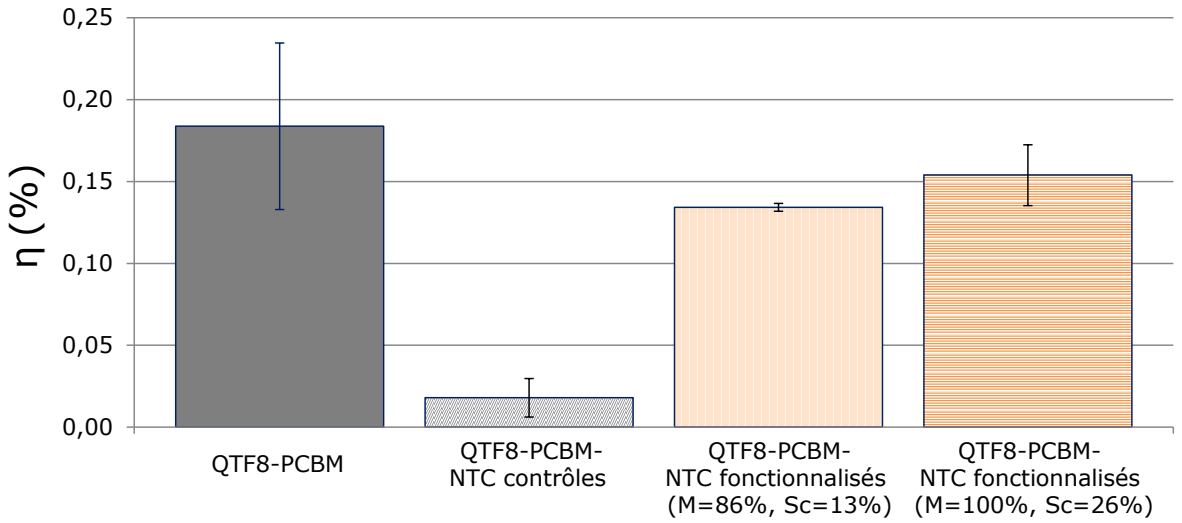


Figure V-8 : Moyenne des rendements pour des cellules solaires ITO/PEDOT:PSS/QTF8-PCBM-NTC/Al incorporant des NTC à 1 % contrôle et fonctionnalisés à différent pourcentage. La moyenne a été réalisée sur 2 cellules.

	QTF8-PCBM 1/1 [2]	QTF8-PCBM-NTC contrôles 1/1/0,02 [2]	QTF8-PCBM-NTC fonctionnalisés (M=86%, Sc=13%) 1/1/0,02 [2]	QTF8-PCBM-NTC fonctionnalisés (M=100%, Sc=26%) 1/1/0,02 [2]
Voc (V)	0,49 ± 0,26	0,09 ± 0,11	0,57 ± 0,01	0,58 ± 0,01
Jsc (mA,cm^{-2})	1,39 ± 0,06	0,75 ± 0,1	0,87 ± 0,1	7,48 ± 0,66
FF	0,27 ± 0,02	0,20 ± 0,08	0,27 ± 0	0,27 ± 0

Tableau V-2 : V_{OC}, J_{SC} et FF des cellules solaires à hétérojonction en volume ITO/PEDOT:PSS/QTF8-PCBM-NTC/Al incorporant ou non des NTC contrôle ou fonctionnalisés à 1 %. La moyenne a été réalisée sur deux cellules pour chaque type de NTC.

➢ *Cellules ITO/PEDOT:PSS/P3HT-PCBM-NTC enrobés QTF8/Al*

La dernière série de cellules fabriquée et caractérisée est celle des cellules ITO/PEDOT:PSS/P3HT-PCBM-NTC enrobés QTF8/Al. Dans cette série de cellules le but est de montrer l'intérêt d'enrober les NTC au préalable par le QTF8. En effet, le QTF8 permet aux NTC d'être mieux dissous dans le chlorobenzène ce qui doit améliorer ensuite la morphologie de la couche active. Pour cela la comparaison a été faite entre des cellules avec les NTC et des cellules avec les NTC mais enrobés précédemment par du QTF8. Les résultats précédents (Chapitre III) ont montré une affinité entre le QTF8 et les NTC avec un enrobage des NTC total à partir d'une concentration des NTC environ 4 fois supérieure à celle du QTF8. Dans cette expérience pour être certain d'enrober totalement les NTC, une concentration des NTC environ 3,5 fois supérieure à celle du QTF8 a été choisie. De plus, les NTC enrobés de QTF8 ont été mélangés d'abord dans le P3HT puis dans le PCBM. L'inverse c'est à dire mélanger les NTC enrobés dans le QTF8 d'abord dans le PCBM puis dans le P3HT donne des cellules avec des FF<0,5 avec une perte de V_{OC} de 0,5 V.

Cinq couches actives ont été fabriquées en déposant les cinq solutions suivantes avec une tournette pour contrôler l'épaisseur:

- une de 45 mg/mL composée de P3HT/PCBM en proportion 1/1 en masse dans le chlorobenzène
- une de 45 mg/mL composée de P3HT/PCBM/NTC contrôle en proportion 1/0,8/0,001 en masse dans le chlorobenzène
- une de 45 mg/mL composée de P3HT/PCBM/NTC contrôle enrobés dans le QTF8 en proportion 1/0,8/0,001/0,0003 en masse dans le chlorobenzène
- les deux dernières couches actives sont les mêmes que les deux précédentes mais en remplaçant les NTC contrôle par des NTC fonctionnalisés

Après la fabrication des cellules (Annexe IV), elles ont été caractérisées en boite à gants après un recuit de 30 min à 150 °C avec une lumière incidente standardisée à 100 $mW.cm^{-2}$ sous AM 1,5. Comme expliqué précédemment, il n'y a pas de différence de rendement pour les cellules sans NTC ou avec NTC contrôle ou fonctionnalisés (Tableau V-3).

Les cellules incorporant des NTC enrobés ou non dans le QTF8 et mélangés dans le P3HT sont comparées (Figure V-9 et Tableau V-3). Pour les NTC fonctionnalisés mélangés dans le P3HT, les paramètres sont identiques que les NTC soient enrobés ou non avec du QTF8 et semblable à ceux des cellules sans NTC. Pour les NTC contrôle, l'enrobage des NTC diminue légèrement la V_{OC} et le J_{SC}. Les NTC contrôle enrobés QTF8 ont donc un rendement plus faible que les autres cellules sans NTC ou avec NTC fonctionnalisés ou contrôle sans enrobage des NTC avec le QTF8. L'enrobage avec le QTF8 des NTC favorise peut être les courts-circuits dus à la présence des NTC métalliques car les NTC mieux dispersés ont un seuil de percolation plus bas (Chapitre IV). Pour confirmer cela il faudrait réaliser une nouvelle série de cellules avec une plus grande concentration de NTC pour voir si les courts-circuits augmentent.

En conclusion, l'enrobage des NTC semblent avoir un intérêt dans l'objectif d'incorporer une plus grande concentration de NTC. Suite aux problèmes de fabrication des cellules avec le dépôt non contrôlable de l'aluminium et à la non possibilité de fabriquer de nouvelles cellules à Limoges dans le temps imparti de ma thèse, il ne m'a pas été possible de développer l'incorporation de concentration plus importante de NTC.

De manière plus générale, il apparait que l'effet des NTC sur les performances des premières séries de cellules effectuées est faible. Cela est cohérent avec les résultats de l'incorporation de faibles quantités de NTC pour les transistors (Chapitre IV). En effet, pour des concentrations inférieures à 10 % en poids de NTC triés en taille dans les transistors à base de P3HT, les NTC n'ont pas atteint le seuil de percolation. Il parait donc improbable d'avoir une percolation des NTC à 1 % dans les cellules surtout car les NTC préparés pour les cellules sont plus petits en taille que pour les transistors. La perspective de ces premières expériences est donc d'essayer d'incorporer au moins 10 % de NTC pour commencer à voir leurs effets sur les performances des cellules.

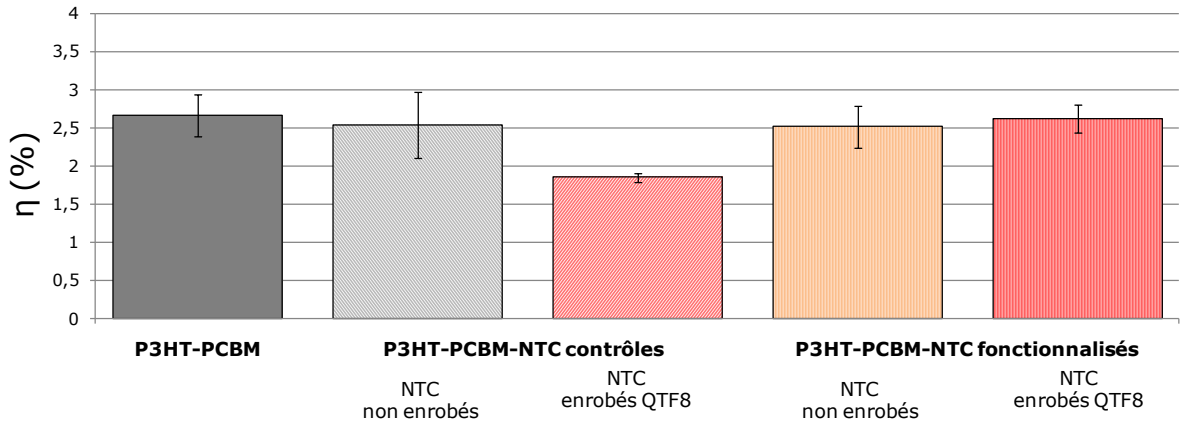


Figure V-9 : Moyenne des rendements pour des cellules solaires ITO/PEDOT:PSS/P3HT-PCBM-NTC enrobés QTF8/Al incorporant ou non des NTC à 0,05 % contrôle et fonctionnalisés à différents pourcentages enrobés ou non avec du QTF8 3,5 fois moins concentré que les NTC. La moyenne a été réalisée sur 3 à 8 cellules selon les cas.

	sans NTC	**NTC contrôles**		
	P3HT-PCBM 1/0,8 [5]	**P3HT-PCBM-NTC 1/0,8/0,001 [8]**	**P3HT-PCBM-NTC enrobé QTF8 1/0,8/0,001/0,0003 [4]**	**P3HT-PCBM-NTC enrobés QTF8 mélangés dans PCBM 1/0,8/0,001/0,0003 [4]**
Voc (V)	0,59 ± 0,00	0,56 ± 0,01	0,54 ± 0,00	0,46 ± 0,01
Jsc (mA,cm^{-2})	8,63 ± 0,70	7,91 ± 0,87	6,50 ± 0,05	7,81 ± 0,27
FF	0,52 ± 0,02	0,57 ± 0,03	0,53 ± 0,02	0,48 ± 0,02
n (%)	2,66 ± 0,27	2,54 ± 0,43	1,85 ± 0,06	1,73 ± 0,15

	sans NTC	**NTC fonctionnalisés**		
	P3HT-PCBM 1/0,8 [5]	**P3HT-PCBM-NTC 1/0,8/0,001 [8]**	**P3HT-PCBM-NTC enrobé QTF8 1/0,8/0,001/0,0003 [4]**	**P3HT-PCBM-NTC enrobés QTF8 mélangés dans PCBM 1/0,8/0,001/0,0003 [4]**
Voc (V)	0,59 ± 0,00	0,58 ± 0,01	0,59 ± 0,01	0,51 ± 0,02
Jsc (mA,cm^{-2})	8,63 ± 0,70	7,48 ± 0,66	8,27 ± 0,35	8,93 ± 0,94
FF	0,52 ± 0,02	0,58 ± 0,02	0,54 ± 0,02	0,49 ± 0,02
n (%)	2,66 ± 0,27	2,52 ± 0,27	2,62 ± 0,19	2,22 ± 0,09

Tableau V-3 : V_{OC}, J_{SC}, FF et η des cellules solaires à hétérojonction en volume ITO/PEDOT:PSS/P3HT-PCBM-NTC/Al incorporant ou non des NTC à 0,05 % contrôle et fonctionnalisés à différents pourcentages enrobés ou non avec du QTF8 3,5 fois moins concentré que les NTC. La moyenne a été réalisée sur 3 à 8 cellules selon le type de couche active.

2) Orientation des NTC dans la couche active de la cellule

Les résultats en transistors précédemment obtenus (Chapitre IV) ont montré que l'orientation électrique des NTC permet d'augmenter les performances des transistors. Une configuration qui permet de bien contrôler l'orientation des NTC a donc été cherchée pour voir si l'orientation a un effet bénéfique sur les performances des cellules. Pour cela, les travaux déjà réalisés sur l'orientation des NTC dans la couche active sont tout d'abord discutés. Ensuite, les premières cellules fabriquées puis caractérisées sont présentées. La conclusion sur les résultats de ces cellules a ensuite permis de réfléchir à la création et à la

caractérisation d'un nouveau design de cellule solaire mieux adapté à l'orientation. Pour finir, les résultats préliminaires de ces nouvelles cellules incorporant des NTC orientés sont donc présentés.

a) Orientation des NTC dans une architecture classique : les cellules solaires à hétérojonction en volume

Il existe différentes méthodes pour orienter les NTC (Chapitre I). Comme expliqué dans le chapitre précédent, pour cette thèse le choix a été d'orienter électriquement les NTC. Peu de personnes ont orienté électriquement les NTC dans la couche active de cellules solaires. Le but est de se servir des NTC comme dopant pour augmenter l'extraction des charges (ce qui revient à raccourcir la distance à parcourir pour les électrons et les trous dans la couche active). De plus, l'orientation électrique perpendiculaire aux électrodes des NTC doit aussi faciliter l'acheminement des charges aux électrodes (Figure V-10). Cependant, il faut faire attention aux courts-circuits que les NTC métalliques peuvent créer en reliant les deux électrodes entre elles. C'est pour cette raison qu'il faut à la fois avoir une couche active pas trop fine et des NTC inférieurs à 500 nm. L'équipe de B.Ratier avec qui j'ai collaboré a déjà réalisé l'orientation électrique de NTC dans une couche active P3HT-PCBM-NTC en 2010 [201]. Ils ont montré que l'orientation électrique des NTC pendant le recuit de la couche active après la fabrication permet d'augmenter le rendement de 4,12 à 4,53 (Figure V-10). Dans la continuité de ces travaux, la décision a été prise de fabriquer des cellules en orientant les NTC de la même manière.

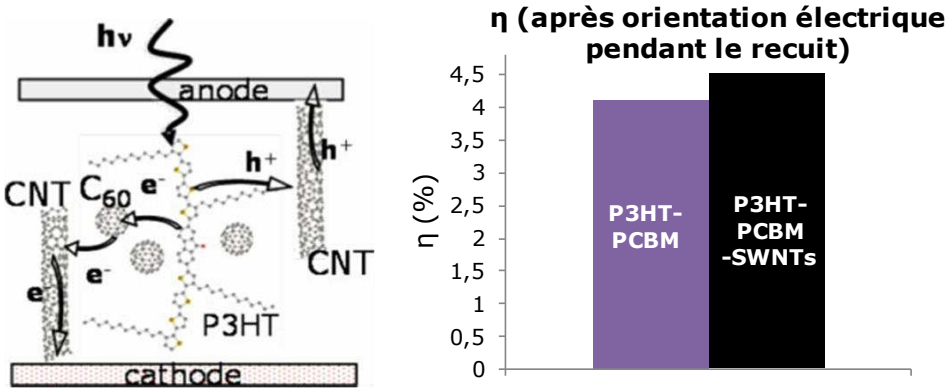


Figure V-10 : A gauche, représentation schématique d'une cellule idéale avec comme couche active P3HT-PCBM-NTC avec la représentation du chemin parcouru par les charges. A droite, rendement de cellules P3HT-PCBM avec et sans NTC après le recuit de la cellule à 100 °C pendant 10 min avec orientation électrique sinusoïdale à 10 MHz et 2 V crête à crête [201].

Deux couches actives ont été fabriquées en déposant les deux solutions suivantes avec une tournette pour contrôler l'épaisseur:

- une de 45 mg/mL composée de P3HT/PCBM/NTC contrôle (mélangés dans le P3HT) en proportion 1/0,8/0,001 en masse dans le chlorobenzène
- une de 45 mg/mL composée de P3HT/PCBM/NTC fonctionnalisés (mélangés dans le P3HT) en proportion 1/0,8/0,001 en masse dans le chlorobenzène

Les NTC utilisés sont les mêmes que précédemment (Figure V-6). Les NTC fonctionnalisés sont donc fonctionnalisés à 100 % pour les NTC métalliques et à 23 % pour les NTC semi-conducteurs. Les cellules ont été fabriquées à Limoges selon l'Annexe IV. Après la fabrication, une orientation électrique a été appliquée aux cellules pendant le recuit de 30 min à 150 °C. Sur chaque échantillon constitué de deux cellules (Figure V-5), une des cellules est orientée et l'autre non. Cela permet d'avoir une référence non orientée pour le même dépôt à la tournette de la couche active. Différentes orientations électriques ont été testées à 20 MHz, 2 V crête à crête avec et sans offset de plus ou moins 1 V. Les cellules ont été caractérisées avec une lumière incidente standardisée à 100 $mW.cm^{-2}$ sous AM 1,5. Les résultats sont que les paramètres sont identiques que la cellule soit ou non orientée (Tableau V-4 et Figure V-11). Contrairement à ce qui a été trouvé auparavant [201], il n'y a pas d'augmentation du rendement avec l'orientation des NTC. Le problème est qu'il n'existe pas de méthode de caractérisation simple à mettre en place qui permettent d'observer l'orientation des NTC dans la couche active. En effet, l'électrode est au-dessus de la couche active et du coup les méthodes de caractérisation comme l'AFM ne peuvent pas être utilisées car la couche active n'est pas accessible.

En conclusion, il n'y a pas d'effet visible sur les paramètres des cellules lié à l'orientation et l'orientation des NTC ne peut pas être vérifiée par une autre technique de caractérisation. C'est pour cette raison qu'un autre moyen d'orientation des NTC a été cherché. Il parait important d'orienter les NTC pendant le séchage du dépôt comme cela a été fait avec succès pour les transistors. Un essai de transposition du travail effectué sur l'orientation des NTC en configuration transistor a donc été testé pour une nouvelle architecture de cellule solaire.

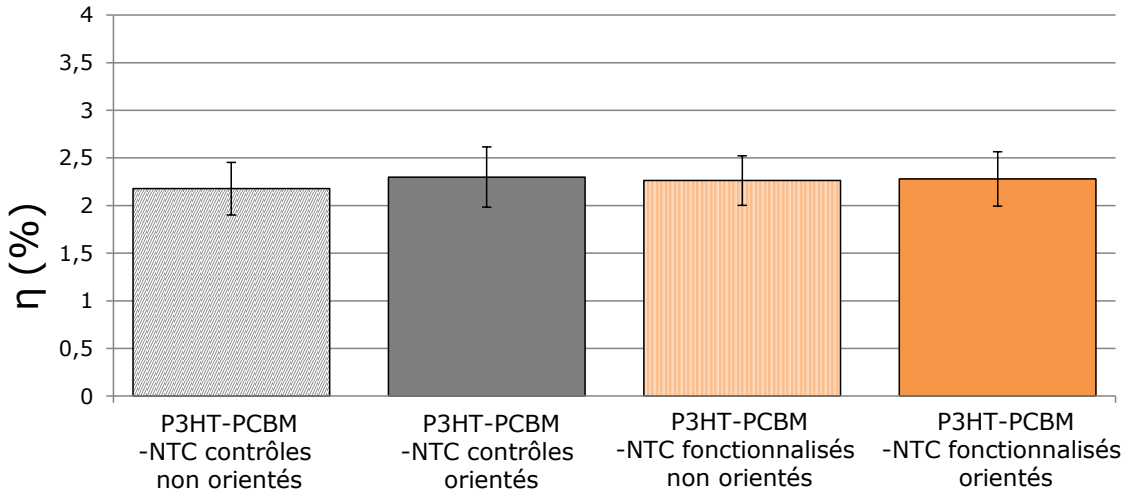


Figure V-11 : Moyenne des rendements pour des cellules solaires ITO/PEDOT:PSS/P3HT-PCBM-NTC/Al incorporant ou non des NTC orientés à 0,05 % contrôle et fonctionnalisés à différent pourcentage. La moyenne a été réalisée sur 6 à 7 cellules selon le cas.

	P3HT-PCBM-NTC contrôles non orientés 1/0,8/0,001 [6]	P3HT-PCBM-NTC contrôles orientés 1/0,8/0,001 [6]	P3HT-PCBM-NTC fonctionnalisés non orientés 1/0,8/0,001 [6]	P3HT-PCBM-NTC fonctionnalisés orientés 1/0,8/0,001 [7]
Voc (V)	0,57 ± 0,01	0,58 ± 0,02	0,59 ± 0,02	0,59 ± 0,02
Jsc (mA,cm^{-2})	7,10 ± 0,54	7,45 ± 0,64	7,32 ± 0,40	7,38 ± 0,49
FF	0,53 ± 0,02	0,53 ± 0,02	0,53 ± 0,03	0,52 ± 0,03
n (%)	2,18 ± 0,28	2,30 ± 0,32	2,26 ± 0,26	2,28 ± 0,29

Tableau V-4 : V_{OC}, J_{SC}, FF et η des cellules solaires à hétérojonction en volume ITO/PEDOT:PSS/P3HT-PCBM-NTC/Al incorporant ou non des NTC orientés à 0,05 % contrôle et fonctionnalisés à différent pourcentage. La moyenne a été réalisée sur 6 à 7 cellules selon le cas.

b) Orientation des NTC dans une architecture originale : les cellules solaires organiques à électrodes interdigitées

Pour arriver à transposer le travail précédemment réalisé sur transistor en configuration cellule solaire, une architecture originale différente de la structure classique à hétérojonction en volume a été choisie. Pour cela, le design et la fabrication de ce nouveau type de cellule ont tout d'abord été réalisés. Au final l'architecture peut être qualifiée de cellules solaires à électrodes interdigitées (Figure V-12). Contrairement à la cellule à hétérojonction en volume, la cellule à électrodes interdigitées à non pas deux électrodes planes mais 18 fois deux électrodes linéaires séparées par 1,5 µm. La cellule ressemble donc à un transistor interdigité mais avec deux métaux différents pour l'anode et la cathode. La surface totale de la cellule est de 4,5.10^5 cm^2. Les premiers tests ont été réalisés avec l'or et le titane comme métaux. L'aluminium n'a volontairement pas été choisi car l'oxyde d'aluminium n'est pas conducteur contrairement à l'oxyde de titane. Les cellules ont été fabriquées par lithographie électronique selon le protocole de l'Annexe IV.

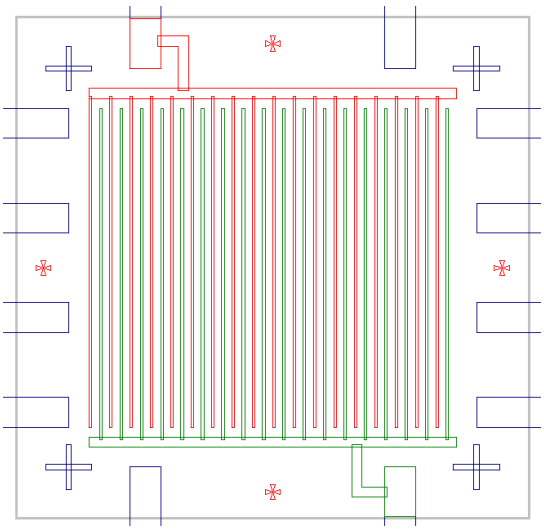


Figure V-12 : Représentation schématique de l'architecture de la cellule solaire à électrodes interdigitées avec en rouge les électrodes en or et en vert les électrodes en titane.

Dans cette série de cellules, l'incorporation de NTC a été testée en concentration plus élevée que ce qui a été fait précédemment. Un essai préliminaire avec

uniquement du P3HT et du PCBM a été réalisé pour voir si notre architecture permet ou non la réalisation d'un effet photovoltaïque. Une cellule avec 25 mg/mL de P3HT et 20 mg/mL de PCBM a donc été fabriquée puis recuite 30 min à 110 °C sous vide avant d'être caractérisée. La lumière utilisée n'est pas une lumière incidente standardisée à 100 $mW.cm^{-2}$ sous AM 1,5 mais une lampe 7 fois moins puissante (seule lampe disponible au laboratoire délivrant environ 14 mW/cm^2). La V_{OC} obtenue pour la cellule est de 0,04 V ce qui est faible par rapport à ce qui était espéré. L'épaisseur mesurée par profilomètre est supérieure au µm. La supposition a été qu'une partie de la lumière incidente est perdue. Sachant qu'elle est déjà faible par rapport à la normale des films moins épais d'environ 100 nm ont été testés en changeant la concentration du P3HT et du PCBM. La V_{OC} passe de 0,04 V à 0,23 V ce qui fait un gain très fort et prouve l'importance de la hauteur du dépôt dans notre architecture.

Les conditions choisies pour la fabrication des cellules sont donc les mêmes que pour la fabrication des transistors à savoir un dépôt de 0,1 µL de solution dans le chlorobenzène. Le but est de voir l'effet de l'augmentation de la proportion de NTC non orientés et orientés sur le rendement des cellules. La fabrication des cellules solaires à électrodes interdigitées est longue et permet d'avoir qu'une série de six cellules à la fois. Le choix est donc fait de comparer uniquement des cellules sans NTC qui serviront de contrôle à des cellules avec des NTC fonctionnalisés. Les solutions sans NTC de 1,8 mg/mL sont composées de P3HT/PCBM en proportion 1/0,8 en masse. Les solutions avec NTC de 1,82 à 1,98 mg/mL sont composées de P3HT/PCBM/NTC fonctionnalisés en proportion 1/0,8/0,001 à 0,1. Les NTC fonctionnalisés utilisés sont les même que ceux qui ont servi pour trouver le seuil de percolation des transistors P3HT-NTC (Chapitre IV). Les NTC sont donc fonctionnalisés à 94 % pour les métalliques et 18 % pour les semi-conducteurs.

Après la préparation des solutions de P3HT-PCBM avec et sans NTC, 0,1 µL de la solution est déposé avec une micropipette sur les électrodes interdigitées à une température d'environ 25 °C. Après l'évaporation du chlorobenzène, la cellule est caractérisée sous vide puis après un recuit de 30 min à 110 °C sous vide avec une lampe délivrant 14 mW/cm^2. Tout d'abord comme attendu le recuit permet d'augmenter par environ deux les performances des cellules quelle que soit la couche active (Tableau V-5 et Tableau V-6). En effet, le recuit permet comme pour les cellules solaires à hétérojonction en volume d'aligner les chaines de polymères et de séparer de façon optimale les composés donneurs et accepteurs.

Les performances des cellules avec différentes concentrations de NTC sont répertoriées dans le Tableau V-5. La V_{OC} est représentative de l'effet observé pour l'incorporation des NTC fonctionnalisés (Figure V-13). En effet, pour une même solution l'écart sur la V_{OC} est importante : environ 0,06 V pour une solution sans NTC et 0,15 V pour une solution avec 1 % de NTC fonctionnalisés. Cela implique que la reproduction des cellules est compliquée car le processus de dépôt est manuel et le séchage de la goutte déposée est mal contrôlé.

Cependant, il apparait clairement que la V_{OC} maximale est pour une concentration de NTC comprise entre 0 et 1 % car pour 10 % la V_{OC} est presque nulle. Le fait d'incorporer une concentration au maximum de 1 % semble cohérent car la taille des NTC est grande (en moyenne 1,5 µm) en comparaison à la distance entre les électrodes qui est aussi de 1,5 µm. De plus, dépasser 1 % de NTC implique une plus grande possibilité de connecter les électrodes entre elle malgré la fonctionnalisation des NTC à cause de la possibilité plus grande d'avoir des fagots avec des NTC non triés en longueur.

Pour résumer pour une cellule solaire à électrodes interdigitées ayant une distance de 1,5 µm entre les électrodes l'incorporation de NTC est bénéfique pour une incorporation maximale de 1 % de NTC fonctionnalisés. Cependant pour savoir si l'incorporation de NTC est bénéfique par rapport aux cellules sans NTC, il faudrait reproduire et contrôler l'épaisseur de la couche active. Pour cela, d'autres techniques de dépôt peuvent être envisagées comme par exemple une adaptation du spray.

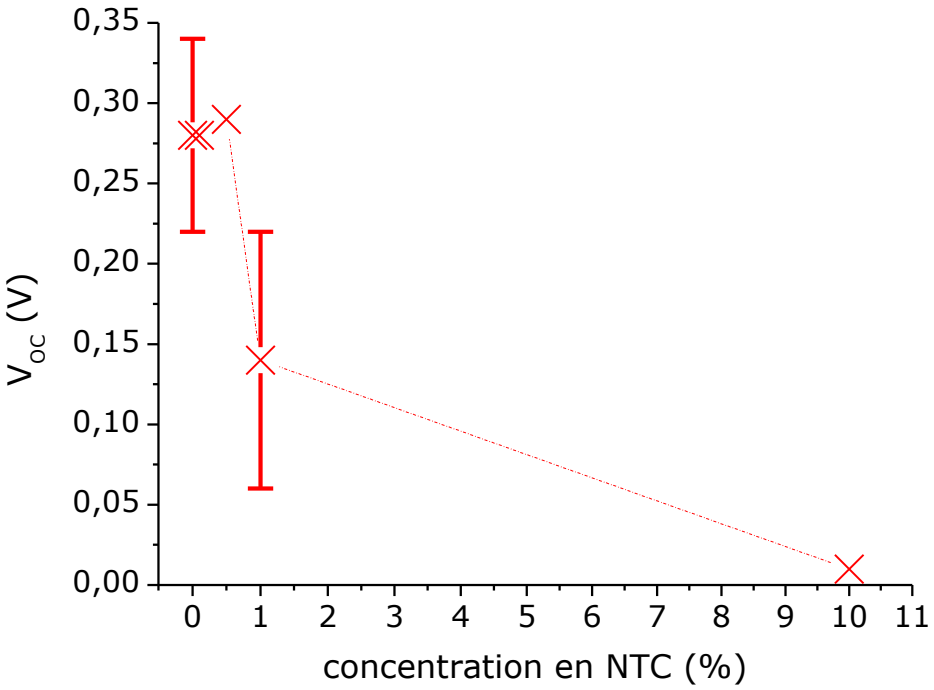


Figure V-13 : Evolution de la V_{OC} (en V) en fonction de la concentration de NTC (en %) incorporés dans une cellule P3HT-PCBM-NTC après un recuit de 30 min à 110 °C.

concentration en NTC (%)	V_{OC} (V)		$-I_{SC}$ (A)		FF		rendement (%)	
	non recuit	recuit	non recuit	recuit	non recuit	recuit	non recuit	recuit
0 (moyenne)	0,14 ± 0,11	0,28 ± 0,06	$(2,28 \pm 2,04)10^{-9}$	$(4,89 \pm 0,53)10^{-9}$	0,24 ± 0,04	0,27 ± 0,05	0,021 ± 0,027	0,062 ± 0,019
0,1	0,14	0,28	-9,75E-10	-8,69E-10	0,26	0,28	0,006	0,011
0,5	0,14	0,29	-7,10E-10	-6,66E-10	0,27	0,29	0,005	0,01
1 (moyenne)	0,08 ± 0,08	0,13 ± 0,15	$(2,45 \pm 0,06)10^{-9}$	$(4,14 \pm 1,32)10^{-9}$	0,31 ± 0,04	0,31 ± 0,02	0,010 ± 0,009	0,023 ± 0,025
10	0,01	0,01	-2,76E-09	-3,40E-09	0,22	0,27	0,001	0,001

Tableau V-5 : Paramètres des cellules P3HT-PCBM-NTC pour différentes concentrations de NTC avant et après recuit de 30 min à 110 °C. Les moyennes sont faites sur deux cellules.

Malgré les difficultés liées à la reproduction des mesures avec cette configuration, le dernier test effectué a été de voir si l'orientation électrique des

NTC se confirme avec cette configuration. Pour cela, la même méthode d'orientation qu'avec les transistors a été testée c'est-à-dire une fréquence de 500 kHz et une tension de 5 V pendant 10 s au moment du séchage du chlorobenzène. La comparaison a été réalisée entre deux cellules sans NTC et une cellule avec 0,1 % de NTC fonctionnalisés et orientés. Comme précédemment après la fabrication des cellules, elles sont caractérisées sous vide puis après un recuit de 30 min à 110 °C sous vide. Le recuit a les mêmes effets que pour les cellules non orientées à savoir une augmentation des performances due aux mêmes raisons que précédemment. Le point important est que la V_{OC} de la cellule avec 0,1 % de NTC orientés est environ 6 fois moins grande que la V_{OC} de la cellule sans NTC et de la cellule avec 0,1 % de NTC mais non orientés. Cette forte diminution de la V_{OC} est caractéristique de la présence de courts-circuits et de recombinaison de charge due à la présence des NTC métalliques qui n'ont pas été fonctionnalisés. Sachant que cette diminution n'est pas présente pour une même concentration de 0,1 % de NTC non orientés, il parait évident que l'orientation des NTC a un effet très fort. Il reste maintenant à maitriser cette orientation.

En conclusion, pour que l'orientation des NTC soit efficace pour cette configuration de cellules, il y a trois points qui peuvent être améliorés. Le premier est d'optimiser les paramètres d'orientation car ils agglomèrent peut être trop de NTC entre les électrodes. Le deuxième point et sans doute le plus important est d'augmenter l'écart entre les électrodes qui est trop faible actuellement par rapport à la taille de NTC introduits. Enfin le dernier point serait de trier en taille les NTC ce qui est plus simple que pour les cellules à hétérojonction en volume car la quantité de couche active nécessaire est environ 25 fois plus faible.

concentration en NTC (%)	V_{OC} (V)		$-I_{SC}$ (A)		FF		rendement (%)	
	non recuit	recuit	non recuit	recuit	non recuit	recuit	non recuit	recuit
0 (moyenne)	0,16 ± 0,04	0,25 ± 0,00	$(1,23 \pm 0,16)10^{-9}$	$(1,86 \pm 0,16)10^{-9}$	0,27 ± 0,01	0,30 ± 0,01	0,006 ± 0,006	0,024 ± 0,001
0,1 (orienté)	0	0,04	-1,80E-13	-1,19E-09	-	0,23	-	0,002
0,1 (non orienté)	0,14	0,28	-9,75E-10	-8,69E-10	0,26	0,28	0,006	0,011

Tableau V-6 : Paramètres des cellules P3HT-PCBM-NTC orientés électriquement pour différentes concentrations de NTC avant et après recuit de 30 min à 110 °C. Les moyennes sont faites sur deux cellules.

3) Conclusion

La fabrication de cellules solaires à hétérojonction en volume a été réalisée avec les NTC soient comme matériau accepteur soit comme dopant. L'effet de l'incorporation des NTC a été difficilement observable en grande partie à cause de la trop faible incorporation des NTC en comparaison aux autres matériaux de la couche active. La perspective pour l'utilisation des NTC dans les cellules à hétérojonction en volume est de commencer par étudier la dispersion des NTC en grande concentration dans le polymère. Ensuite, pour arriver à l'orientation des NTC, le passage à une autre configuration que la cellule à hétérojonction en

volume est primordial. Cela doit permettre de s'affranchir de difficultés liées à l'orientation elle-même et à la caractérisation après orientation.

Les premiers tests effectués sur une nouvelle architecture de cellule plus favorable à l'orientation a permis de montrer qu'il est bien possible d'orienter les NTC. Par contre un travail d'optimisation doit encore être réalisé afin d'obtenir des rendements plus compétitifs.

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale et perspectives

Cette étude met en évidence sept résultats principaux. D'abord, la purification de NTC efficace et en grande quantité a été réalisée grâce à l'étude des différents paramètres influençant la méthode de purification choisie (mise en solution des NTC dans un surfactant suivie par la sonication et par la centrifugation de la solution surfactant-NTC). De plus, il a été montré de manière contre-intuitive que l'incorporation de plus faible quantité de surfactant permet d'augmenter la concentration de NTC après purification. Les perspectives envisagées pour la purification des NTC sont d'augmenter la vitesse de centrifugation ou le temps de centrifugation afin d'obtenir des solutions de NTC purifiés avec des fagots encore plus petits.

Le deuxième résultat est l'étude de la fonctionnalisation avec un diazoéther qui a permis d'obtenir un matériau semi-conducteur en grande quantité et incorporable dans les cellules solaires. En effet, les études de différents paramètres influençant la réaction et du mécanisme de la réaction ont augmenté la sélectivité de la réaction en comparaison avec d'autres composés tels que le diazonium ou le diazoester. De plus, le travail sur la taille ou le type de composé choisi pour la fonctionnalisation fait de ces NTC de bons candidats pour l'incorporation dans les cellules solaires. Les perspectives envisagées sont d'arriver à produire des NTC avec une sélectivité plus importante ce qui est possible en améliorant la purification des NTC. La fonctionnalisation avec d'autres groupements peut aussi permettre de réfléchir à la séparation des NTC après la fonctionnalisation.

Le troisième résultat de cette étude est l'affinité entre les NTC et les polymères qui a été montrée. En effet, que ce soit en solution ou en film différentes caractérisations ont mis en évidence l'affinité particulière des NTC qui implique par exemple une plus grande cristallinité du P3HT. Les perspectives sont d'arriver à comprendre comment le P3HT se positionne autour des NTC afin d'arriver à utiliser cette affinité pour l'amélioration de la dispersion des NTC dans les dispositifs. L'utilisation des NTC sera aussi faite pour cristalliser le P3HT et contrôler son orientation.

Le quatrième résultat a été de prouver l'amélioration des performances d'un transistor à base de P3HT en incorporant des NTC. En effet, l'incorporation de NTC fonctionnalisés a augmenté la mobilité sans diminuer de manière flagrante le rapport I_{on}/I_{off} en comparaison au transistor à base de P3HT. Cela a aussi montré l'importance de la connaissance du seuil de percolation des NTC qui est un enjeu important pour l'incorporation de NTC dans les dispositifs. En effet, le seuil de percolation des NTC fonctionnalisés est déplacé par rapport à celui des NTC contrôle. Cela veut dire qu'il est possible d'incorporer plus de NTC en concentration avant d'atteindre le seuil. La perspective est donc de mieux maitriser la connaissance du seuil de percolation des NTC afin d'incorporer de manière bénéfique des NTC dans des transistors.

Le cinquième résultat a été l'amélioration des performances de transistors à base de P3HT en orientant électriquement les NTC fonctionnalisés. En effet, l'orientation des NTC a permis d'améliorer la mobilité tout en préservant le rapport I_{on}/I_{off}. En comparaison, les NTC contrôle augmentent la mobilité mais font chuter le rapport I_{on}/I_{off}. L'une des perspectives est de mieux contrôler l'orientation électrique par rapport au seuil de percolation pour augmenter au maximum la mobilité en incorporant le plus possible de NTC fonctionnalisés.

Le sixième résultat a été de montrer que l'incorporation de NTC fonctionnalisés dans des cellules solaires à hétérojonction en volume doit être faite en grande concentration. En effet à faible concentration, l'effet des NTC fonctionnalisés n'est pas visible sur les performances des cellules. La perspective est donc d'augmenter cette concentration en faisant attention à la dispersion des NTC dans le composites.

Le dernier résultat a été la fabrication d'une nouvelle architecture de cellules favorable à l'orientation des NTC. Cela a permis de montrer qu'il est possible d'orienter les NTC dans la couche active et que cette orientation a une grande influence sur les paramètres de la cellule. Les perspectives sont d'augmenter la distance entre les électrodes pour avoir un écart supérieur à 3 µm pour être certain de ne pas contacter les deux électrodes à cause de la longueur des NTC. Il est aussi envisageable d'incorporer des NTC de plus petite taille si un moyen facile pour obtenir ces NTC courts est trouvé. Pour cette architecture, des études sur la hauteur du film déposé et sur les paramètres d'orientation sont aussi à prévoir pour obtenir de meilleures performances avec l'ajout de NTC fonctionnalisés dans la couche active.

En conclusion, d'un point de vue plus général, l'étude de l'incorporation de NTC dans des cellules solaires est prometteuse et de nouvelles recherches doivent se poursuivre au laboratoire dès que des fonds seront trouvés. Par contre pour l'utilisation des NTC semi-conducteurs en électronique imprimée, la recherche se poursuit dès à présent au laboratoire.

Annexes

Annexe I : Protocole de préparation de NTC semi-conducteurs 5
1) Purification des NTC 5
2) Tri en taille 5
3) Fonctionnalisation des NTC avec un diazoéther 6
Annexe II : Protocole de synthèse de diazonium 7
1) Synthèse du diazonium à partir de l'aniline 7
2) Synthèse du diazonium à partir du nitrobenzène 7
Annexe III : Protocole de fabrication de transistors P3HT-NTC à huit doigts interdigités 9
1) Nanofabrication 9
2) Dépôt du composite 9
Annexe IV : Protocole de fabrication de cellules solaires organiques 11
1) Cellule à hétérojonction en volume avec P3HT 11
a) Gravure ITO 11
b) Nettoyage des échantillons 11
c) Dépôt du PEDOT:PSS 12
d) Préparation des composites P3HT-PCBM-NTC 12
e) Dépôt des composites sur le PEDOT:PSS 12
f) Evaporation de l'aluminium 12
2) Cellule à hétérojonction en volume avec QTF8 13
b) Dépôt du PEDOT:PSS 13
c) Préparation et dépôt du composite 14
d) Evaporation de l'aluminium 14
3) Cellules à électrodes interdigitées 14
a) Fabrication des électrodes en or et en titane 14
b) Dépôt du composite 15
Annexe V : Méthodes pour le calcul de la concentration des solutions de NTC et de la chute du pic d'absorption des NTC après la fonctionnalisation avec les spectres UV-vis-proche IR 17
1) Calcul de la concentration des solutions de NTC 17
2) Calcul de la chute du pic d'absorption des NTC après la fonctionnalisation 17
Annexe VI : Calcul de la mobilité des transistors 19
1) Mobilité en régime linéaire 19

2) Mobilité en régime de saturation 20
Annexe VII : Texte de l'article soumis (4 fois), A highly selective non-radical diazo coupling provides low cost semi-conducting carbon nanotubes 21
Abstract..... 21
Introduction 21
Results and discussion 23
Acknowledgements 37
Methods 37
Chemicals 37
CNT sample preparation 37
Transistor fabrication 37
Absorbance spectroscopy 38
Raman..... 38
Resistance of CNT films 38
Luminescence 38
Chemical dynamics by absorption spectroscopy 38
Kinetic model..... 39
NMR 40
DFT calculations 40
Supplementary Material 40
Kinetic model: calculations 40
Diazoether formation 41
Diazother Z/E isomerization 42
Competition between diazother Z/E isomerization and coupling to CNTs..... 43
Bibliography 44
Bibliographie 49
Résumé..... 67
Abstract 67

Annexe I : Protocole de préparation de NTC semi-conducteurs

L'obtention de NTC semi-conducteurs pour l'incorporation dans les dispositifs transistors et cellules solaires se fait en trois grandes étapes qui sont la purification des NTC, le tri en taille et la fonctionnalisation chimique et sélective des NTC métalliques.

1) Purification des NTC

La première étape du protocole de préparation des NTC semi-conducteurs est la purification des NTC. L'optimisation de la purification des NTC (Chapitre II) a abouti au protocole suivant. Tout d'abord, les NTC sont mis en solution dans du CTAB en proportion 3,5 mg/mL de NTC bruts pour 2 mg/mL de CTAB. Ensuite la solution NTC-CTAB est soniquée avec une pointe à 1,78 W/mL pendant 1 h pour disperser le mieux possible les NTC. La solution de CTAB-NTC dispersés est ensuite centrifugée à 60000 g et 25 °C pendant 75 min afin de faire tomber les gros fagots et les impuretés au fond des tubes. Après la centrifugation, les NTC purifiés sont donc obtenus en prélevant le surnageant des solutions CTAB-NTC centrifugées.

2) Tri en taille

Après la purification des NTC, la deuxième étape du protocole de préparation des NTC semi-conducteurs est leur tri en taille. Pour cela, la technique de la chromatographie d'exclusion stérique est utilisée. Pour réaliser la chromatographie, il faut tout d'abord filtrer la solution de CTAB-NTC obtenue après la purification afin de remettre en solution les NTC dans du F-127 à 2 % qui est le solvant utilisé pour la chromatographie. De l'éthanol est ajouté à la solution CTAB-NTC pour mettre en fagots les NTC avant de les filtrer à l'aide d'un filtre en polytétrafluoroéthylène (PTFE) avec des pores de 0,2 µm. Après la filtration, les NTC sont lavés avec de l'éthanol et de l'eau avant d'être remis en solution dans du F-127 à 2 % puis soniquer dans un bain à ultrason au moins 1 h pour disperser au mieux les NTC. La colonne de chromatographie d'exclusion stérique est maintenue à une température de 80 °C grâce à une double enveloppe dans laquelle de l'eau sortant d'un bain chauffant circule en continu. De plus, elle est constituée de Séphacryl S-500 (Ge Healthcare) sur lequel sont déposés 3 à 4 filtres en papier (20-25 µm, Whatman) (Figure II-17). La chromatographie est réalisée en ajoutant environ 6 mL de la solution NTC-F-127 à 80 °C. Les fractions contenant les NTC de tailles différentes sont récupérées à la sortie de la colonne de chromatographie dans des tubes à essais. Une caractérisation par images AFM permet ensuite de réunir les fractions de tailles souhaitées.

3) Fonctionnalisation des NTC avec un diazoéther

La fonctionnalisation des NTC est réalisée soit après la purification soit après le tri en taille si les NTC doivent avoir une taille spécifique. Pour la fonctionnalisation, la première étape consiste à se placer à pH acide en ajoutant de l'H_3PO_4 pour être à 0,1 M dans la solution de CTAB-NTC. Ensuite le diazonium et l'acide ascorbique sont pesés séparément pour atteindre des concentrations finales de 2 mM et 2,5 mM. L'acide ascorbique est ensuite dissout dans l'H_3PO_4 à 0,1 M à environ 4 °C avant d'être incorporé au diazonim. Lorsque le diazonim est totalement dissout le mélange diazonim-acide ascorbique est ajouté au NTC. La réaction dure ensuite environ 1 h selon le diazonim choisi. La température de la solution de NTC et la durée de la réaction peuvent être ajustées selon le taux de fonctionnalisation souhaité pour les NTC métalliques et semi-conducteurs. De plus, selon l'utilisation souhaitée des NTC fonctionnalisés, ils peuvent être filtrés puis de nouveau dispersés dans un autre solvant ou surfactant. L'étape de filtration est la même que celle précédent le tri en taille (Ci-dessus).

Annexe II : Protocole de synthèse de diazonium

1) Synthèse du diazonium à partir de l'aniline

La synthèse des diazoniums-COOMe, C_8F_{17} et pyridine (Figure II-27) a été réalisée à partir des anilines commerciales selon la réaction suivante (Figure AII-1) :

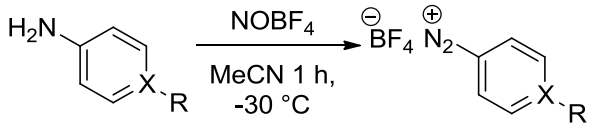


Figure AII-1 : réaction de formation du diazonium

Le protocole de synthèse de ces diazoniums a été mis au point à partir des travaux de G.Collins et *al.* [202].

Un ballon tricol placé sous atmosphère d'azote est rempli avec l'aniline (1,5 g) et l'acétonitrile (25 mL). Le ballon est refroidi à -30 °C à l'aide d'un bain d'acétonitrile. Un équivalent de $NOBF_4$ est ajouté lentement. Le mélange réactionnel est agité pendant une heure à -30 °C puis remonté progressivement à 0 °C. Le mélange réactionnel est précipité avec 250 mL de diéthylether distillé, filtré sur Büchner puis rincé deux fois avec du diéthyléther (10 mL). Laisser ensuite sécher à l'air puis mettre au congélateur pour le conserver en plusieurs fractions.

RMN ^{1}H (200 MHz): aniline-COOMe ($CDCl_3$): 3,9 (s, 3H), 8,6 (d, 2H), 8,8 (d, 2H)
diazonium-COOMe (D_2O): 4,1 (s, 3H), 6,6 (d, 2H), 7,9 (d, 2H)
aniline-C_8F_{17} ($CDCl_3$): 6,7 (d, 2H), 7,3 (d, 2H)
diazonium-C_8F_{17} (CD_3CN): 8,2 (d, 2H), 8,7 (d, 2H)

2) Synthèse du diazonium à partir du nitrobenzène

La synthèse du diazonium-2COOMe se fait en deux étapes (Figure AII-2) et a été réalisée à partir du nitrobenzène commercial.

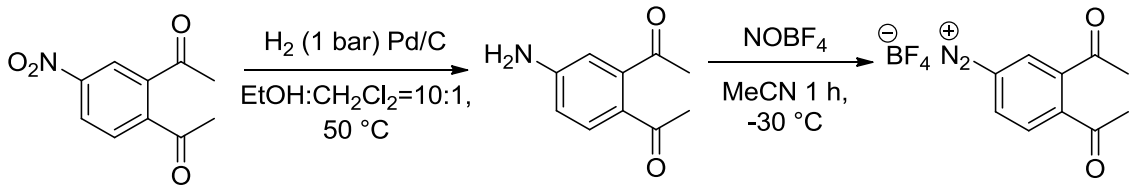


Figure AII-2: représentation schématique de la réaction de synthèse du diazonium-2COOMe

Le protocole pour la réalisation de cette synthèse est le suivant :

Un ballon tricol est rempli avec le nitrobenzène (200 mg) et un mélange de dichlorométhane (3 mL) et d'éthanol (30 mL). Le palladium (22 mg) est ensuite ajouté au mélange à température ambiante puis agité. Le mélange réactionnel

est alors mis sous azote et à 50 °C. Un bullage de dihydrogène est ensuite réalisé pendant 5 min avec un ballon de baudruche. Après 2 h, un test de chromatographie sur couche mince dans le dichlorométhane est fait pour confirmer la conversion totale du nitrobenzène. Si ce n'est pas le cas, des bullages sont répétés toutes les 2 h. Après la conversion totale, le mélange réactionnel est filtré sur célite puis rincé à l'éthanol. Le solvant est ensuite évaporé à l'évaporateur rotatif.

Le diazonium est ensuite obtenu en suivant le protocole de synthèse du diazonium (Ci-dessus) avec l'aniline obtenue.

RMN ^{1}H (200 MHz): nitrobenzène-2COOMe ($CDCl_3$): 3,96 (d, 3H), 3,98 (d, 3H), 7,8 (d, 1H), 8,4 (d, 1H) 8,6 (s, 1H)
diazonium-2COOMe (CD_3CN): 3,95 (d, 3H), 3,96 (d, 3H), 8,1 (d, 1H), 8,7 (d, 1H) 8,9 (s, 1H)

Annexe III : Protocole de fabrication de transistors P3HT-NTC à huit doigts interdigités

1) Nanofabrication

Pour la réalisation des transistors, des wafers deux pouces avec 150 nm d'épaisseur d'oxyde de la marque ITME (Institute of Electronic Materials Technology) ont été utilisés. Un dépôt d'environ 2,7 µm d'épaisseur de résine S1813 a été réalisé à la tournette (5 s à 500 rpm avec une vitesse d'accélération de 200 rpm/s et 45 s à 3000 rpm avec une vitesse d'accélération de 500 rpm/s). La résine est ensuite recuite pendant une minute à 115 °C. L'aligneur MJB3 de la marque Karl Suss (Figure AIII.1) est ensuite utilisé pour photolithographier le wafer avec une insolation de 30 s suivie par une révélation dans le MF319 d'une minute. Le wafer est alors rincé à l'eau puis séché avant d'évaporer sous vide (avec un canon à électrons) 1nm de Ti (0,1 nm/s), 10 nm de Pd (0,2 nm/s) et 50 nm d'Au (1 nm/s). Avant l'utilisation du wafer, un lift dans l'acétone à 50 °C est réalisé pour enlever la résine et l'or excédant.

Figure AIII-1 : Photographie de l'aligneur permettant de faire des photolithographies

2) Dépôt du composite

Après la nanofabrication des électrodes en or, le composite est déposé sur les électrodes en or (Figure AIII.2). Pour ce faire, il faut suivre les étapes suivantes:

- réchauffer le composite à 80 °C pendant 30 min puis le mettre dans un bain à ultrasons au minimum 10 min pour avoir une meilleure nanostructuration
- chauffer à 40 °C un support puis poser dessus le wafer qui contient les électrodes en or pour contrôler la température pendant le séchage du composite
- placer deux pointes à l'aide de micromanipulateur sur les électrodes du transistor pour l'orientation électrique

- déposer avec une micropipette 0,1 µL de la solution de composite lorsque la température du wafer est à 25 °C (le contrôle de la température n'a pas été réalisé lors de toutes les études)
- appliquer une fréquence de 500 kHz et une tension de 5 V pendant 10 s juste après le dépôt
- le transistor est alors prêt quand l'évaporation du chlorobenzène est finie

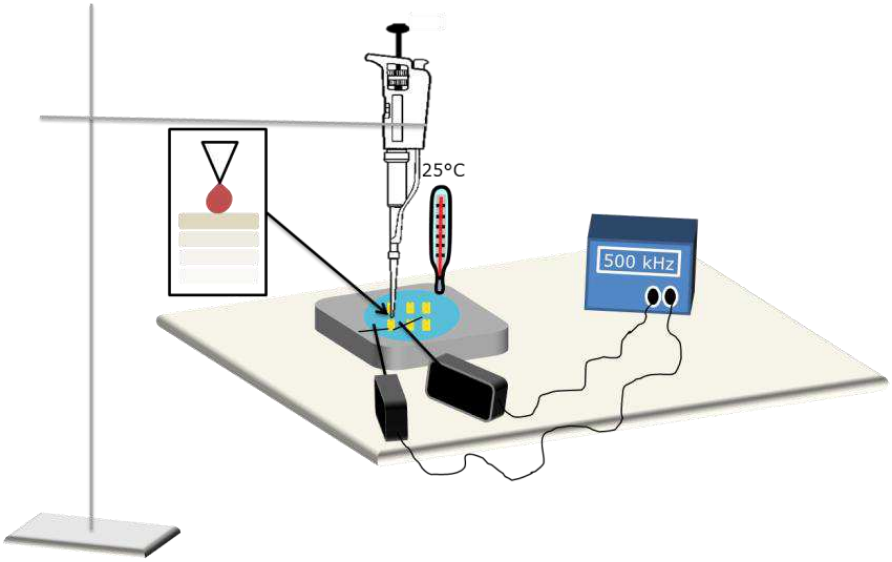


Figure AIII-2 : Représentation schématique du dépôt du composite avec orientation électrique.

Annexe IV : Protocole de fabrication de cellules solaires organiques

1) Cellule à hétérojonction en volume avec P3HT

a) Gravure ITO

L'ITO utilisé est fabriqué par la société Visiontek Systems et a comme caractéristique R≈7 Ω. Il est ensuite découpé par la société Chevallier glass and lux en carré de 1,2 cm. (astuce : noter avec une pointe diamant sur la face verre des indications pour reconnaître les échantillons et leurs faces)
La première étape pour préparer des cellules est de faire une gravure ITO. Cela va permettre d'éviter les courts-circuits entre l'anode et la cathode (Figure AIV-1). Les différentes étapes de la gravure consistent à protéger avec du scotch les zones d'ITO à enlever puis déposer du vernis (vernis à ongle trouvé dans le commerce) et utiliser un bain d'acide chlorhydrique chaud pour obtenir une résistance infinie (gravure complète suivie avec un ohmmètre). Le vernis est ensuite enlevé avec un bain d'acétone.

Gravure ITO

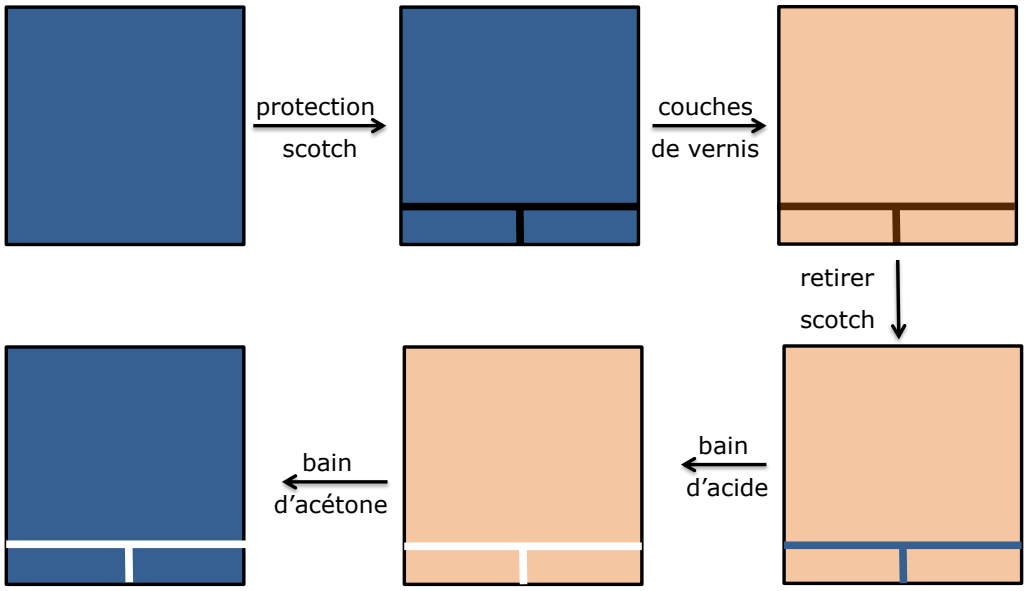


Figure AIV-1 : schéma des différentes étapes de la gravure ITO

b) Nettoyage des échantillons

Il est important d'avoir des surfaces d'ITO qui soient propres car il joue un rôle primordial dans le vieillissement des cellules. Trois bains successifs sont donc faits dans l'acétone, l'éthanol et l'isopropanol avec un temps de sonication de 10 min par solvant. Une ozonolyse de 5 min est ensuite faite pour terminer le nettoyage.

c) Dépôt du PEDOT:PSS

La solution est sortie du frigo et mise à soniquer 30 min avant son utilisation. 40 µL de PEDOT:PSS sont déposés à la tournette à 6000 tr et 5000 tr/s pendant 50 s. Ensuite, on gratte avec un scalpel les électrodes et la partie en haut de l'échantillon pour éviter les courts-circuits. Un recuit est ensuite fait en boite à gants pendant 30 min à 150 °C.

d) Préparation des composites P3HT-PCBM-NTC

Les composites préparés font tous 1 mL et les différentes étapes pour les obtenir sont :

- Pesée en boite à gants du P3HT et du PCBM dans des flacons opaques (pour éviter la dégradation des solutions à la lumière)
- Ajout du chlorobenzène dans les solutions de P3HT et PCBM. La quantité varie selon que les NTC sont ajoutés dans le P3HT ou le PCBM. A la fin, il y a toujours 500 µL de chlorobenzène dans la solution de P3HT et 500 µL de chlorobenzène dans la solution de PCBM.
- La solution de P3HT est mise à agiter pendant 30 min à 80 °C et la solution de PCBM est mise dans le bain à ultrasons pendant 30 min.
- Après 30 min, les NTC et le QTF8 selon les composites préparés sont ajoutés soit dans la solution de P3HT soit dans la solution de PCBM puis les deux solutions (P3HT et PCBM) sont mélangées ensemble et mises à agiter à 50 °C toute la nuit.

e) Dépôt des composites sur le PEDOT:PSS

On dépose sur chaque échantillon 40 µL de solution à la tournette avec les paramètres suivants : 50 s, 1400 tr et 1000 tr/s. Ensuite, on gratte avec un scalpel les électrodes et la partie en haut de l'échantillon pour éviter les courts-circuits.

f) Evaporation de l'aluminium

On met les échantillons dans l'évaporateur puis on attend que le vide soit suffisamment bas pour faire l'évaporation. Cette étape est un point critique de la fabrication car la moitié des échantillons ont eu des problèmes d'évaporation de l'aluminium ce qui a créé des contres diodes. Après l'évaporation de l'aluminium les cellules solaires sont fabriquées et prêtes pour la caractérisation (Figure AIV-2).

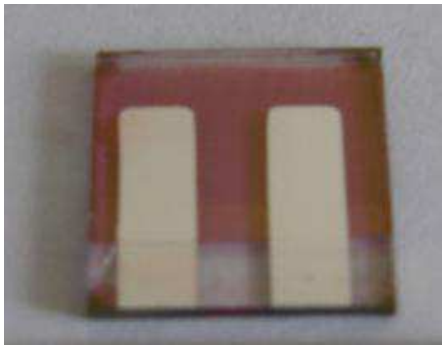


Figure AIV-2 : Photo d'une cellule solaire ITO/PEDOT:PSS/P3HT-PCBM-NTC

2) Cellule à hétérojonction en volume avec QTF8

a) Préparation du substrat d'ITO

Avant le dépôt de la couche de PEDOT:PSS, le substrat d'ITO est préparé. En effet, pour éviter les courts-circuits entre les électrodes et pour favoriser le transport des charges vers les électrodes, une couche d'or est évaporée sur l'ITO et sur le verre après avoir gravé l'ITO (Figure AIV-3). Cette étape a été réalisée par J.Faure-Vincent (CEA Grenoble). Après le dépôt de l'or, une ozonolyse de 20 minutes est faite sur les échantillons pour que l'ITO soit le plus propre possible.

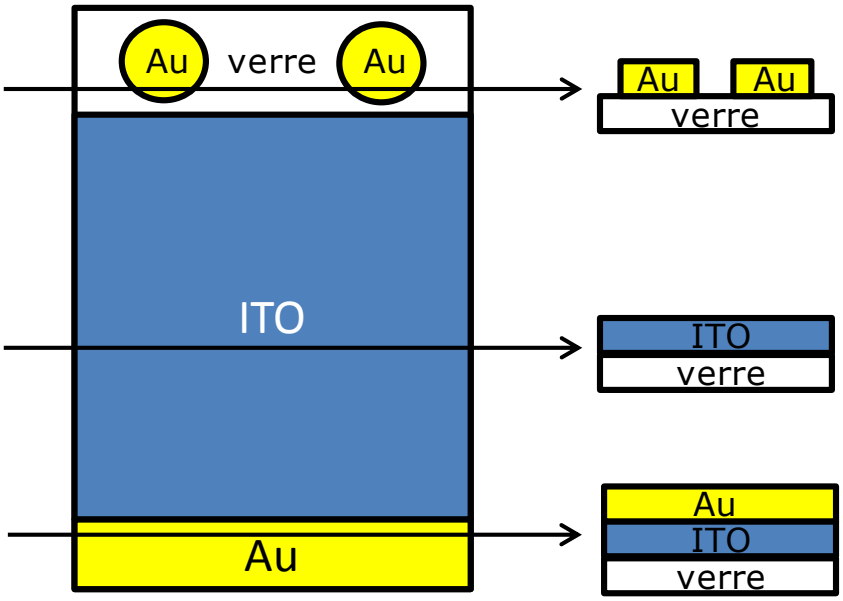


Figure AIV-3 : Représentation schématique du substrat d'ITO préparé pour la fabrication de cellules solaires organiques

b) Dépôt du PEDOT:PSS

Le PEDOT:PSS est mélangé a du méthanol en proportion un pour un puis il est filtré avec un filtre seringue pour enlever les grosses particules. Ensuite, le dépôt du PEDOT:PSS est réalisé avec 300 µL de solution à la tournette à 1500 rpm pendant 40 s puis à 2000 rpm pendant 40 s. Ensuite, les échantillons sont recuits sous vide pendant 1 h à 120 °C pour enlever toutes traces d'eau. Après les électrodes sont nettoyées avec un coton tige et de l'eau pour éviter les courts-circuits. La hauteur de la couche de PEDOT:PSS est d'environ 40 nm.

c) Préparation et dépôt du composite

Les composites de QTF8-PCBM-NTC sont préparés à l'air. Les NTC conservés sur un filtre sont dissouts dans du chlorobenzène dans un volume choisi pour avoir la concentration souhaitée. Le QTF8 et le PCBM sont pesés puis dissouts dans le chlorobenzène. Les solutions sont ensuite mélangées pour obtenir les composites de concentrations souhaitées. Les composites sont déposés à la tournette avec 250 µL de solution à 1500 rpm pendant 40 s puis à 2000 rpm pendant 40 s. Ensuite, les électrodes sont nettoyées avec un coton tige et du chlorobenzène avant que les échantillons soient mis sous vide pendant 1 h afin d'enlever toute trace de solvant. La hauteur de la couche active est d'environ 200 nm.

d) Evaporation de l'aluminium

La dernière étape de la fabrication est le dépôt des électrodes d'aluminium. Le dépôt est réalisé en salle blanche. Le dépôt de 80 nm d'aluminium est fait lentement pendant 20 min pour favoriser les interfaces entre les différentes couches. Après l'évaporation de l'aluminium les cellules sont prêtes à être caractérisées (Figure AIV-4).

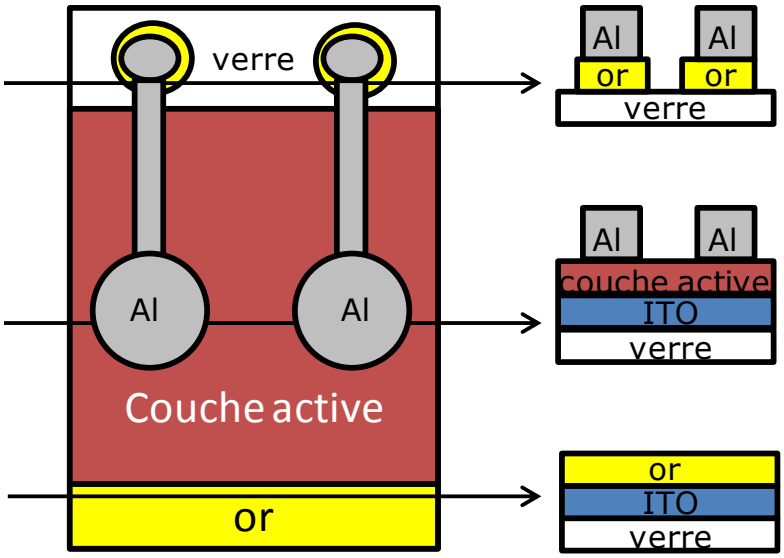


Figure AIV-4 : Schéma de la cellule ITO/PEDOT:PSS/QTF8-PCBM-NTC/Al.

3) Cellules à électrodes interdigitées

a) Fabrication des électrodes en or et en titane

La fabrication des électrodes (Figure AIV-5) se fait en deux étapes, d'abord la fabrication des électrodes en or puis celle en titane. Les électrodes en or sont fabriquées par une lithographie électronique suivie d'une évaporation.

Pour réaliser la lithographie électronique, deux résines sont tout d'abord déposées. La première résine est un copolymère de métacrylate de méthyle et d'acide méthacrylique (8,5) dans le lactate d'éthyle à 12 % (MMA-MAA-EL10) qui est déposé à la tournette à 4000 rpm pendant 60 s puis recuit à 150 °C pendant

une minute. La deuxième résine est du polyméthacrylate de méthyle (PMMA) qui est déposé à la tournette à 4000 rpm pendant 60 s puis recuit à 150 °C pendant trois minutes. Ensuite, la lithographie électronique est réalisée avec un microscope électronique à balayage (Jeol JSM-840A) muni d'un cache permettant l'insolation de la résine par un faisceau d'électrons. Après la lithographie, la résine est développée dans un mélange de methylisobutylketone et d'isopropanol (1:3) pendant 45 s puis dans de l'isopropanol pendant 45 s. Enfin, une couche de 1 nm de Ti (couche d'accroche) et de 40 nm d'Au sont déposées par évaporation puis les échantillons sont mis dans de l'acétone à 50 °C pour enlever le surplus de métal.

Les électrodes en titane sont fabriquées selon le même procédé que pour la fabrication des électrodes en or. Après la fabrication des deux types d'électrodes, les échantillons ont donc 18 doigts interdigités d'or et 18 doigts interdigités de titane séparés par 1,5 µm avec une surface totale d'environ $4{,}5.10^5$ cm^2.

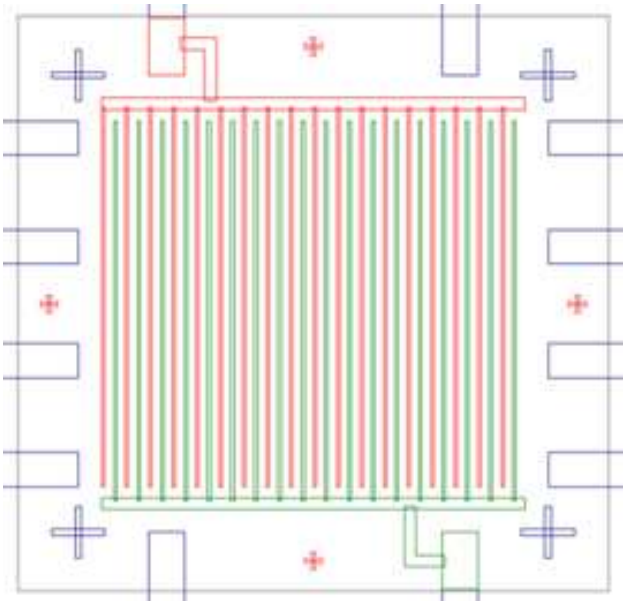


Figure AIV-5 : Représentation schématique de l'architecture de la cellule solaire à électrodes interdigitées avec en rouge les électrodes en or et en vert les électrodes en titane.

b) <u>Dépôt du composite</u>

Le dépôt du composite est réalisé de la même manière que pour les transistors interdigités (Annexe III-2).

Annexe V : Méthodes pour le calcul de la concentration des solutions de NTC et de la chute du pic d'absorption des NTC après la fonctionnalisation avec les spectres UV-vis-proche IR

1) Calcul de la concentration des solutions de NTC

La concentration des solutions de NTC est calculée grâce aux spectres d'absorption UV-vis-proche IR et de la loi de Beer-Lambert qui est :

$A = \varepsilon \times \mathrm{l} \times \mathrm{C}$ Equation III-1

où A est l'absorbance, ε est le coefficient d'extinction molaire, l est l'épaisseur de la cuvette et C la concentration.

Pour les NTC Carbon Solution, le coefficient d'extinction molaire a été calculé en corrélant l'absorption avec une concentration connue en NTC. La concentration a été calculée pour un volume connu de NTC pesés après filtration. Cette expérience a été réalisée trois fois et a aboutie à un coefficient d'extinction molaire pour les NTC Carbon Solution d'environ 20 L/cm/g.

2) Calcul de la chute du pic d'absorption des NTC après la fonctionnalisation

Pour le calcul de la chute du pic d'absorption des NTC après la fonctionnalisation, les spectres UV-vis-proche IR sont annalysés avec un programme Matlab. Ce programme comprend trois grandes étapes expliquées ci-dessous.

Tout d'abord les spectres d'absorption du CTAB à 0,2%, des NTC contrôle et fonctionnalisés sont tracés en fonction de la longueur d'onde en nm (Figure AV-1, haut-gauche). Ensuite, la première étape consiste à soustraire le spectre d'absorption du CTAB à 0,2% pour avoir uniquement les spectres des NTC (Figure AV-1, haut-droite). Avant de calculer la sélectivité, il faut soustraire le fond qui est identique pour les NTC contrôle et fonctionnalisés. Pour cela, le facteur de dilution est appliqué pour les NTC fonctionnalisés, puis les spectres d'absorption sont à nouveau tracés en fonction de la longueur d'onde mais en eV et non en nm (avec $eV = \frac{1240}{nm}$) (Figure AV-1, bas-gauche). La tangente des spectres est alors cherchée (droite noire sur la Figure AV-1, bas-gauche) puis soustraite aux spectres des NTC contrôle et fonctionnalisés. Les spectres des NTC avec la soustraction du fond sont alors obtenus (Figure AV-1, bas-droite) et la hauteur des pics d'absorption des NTC métalliques (environ 700 nm) et semi-conducteurs (environ 1000 nm) est alors comparée entre les NTC contrôle et fonctionnalisés. La chute du pic d'absorption des NTC après la fonctionnalisation correspond donc à la différence de hauteur des pics entre les NTC contrôle et fonctionnalisés en pourcentage.

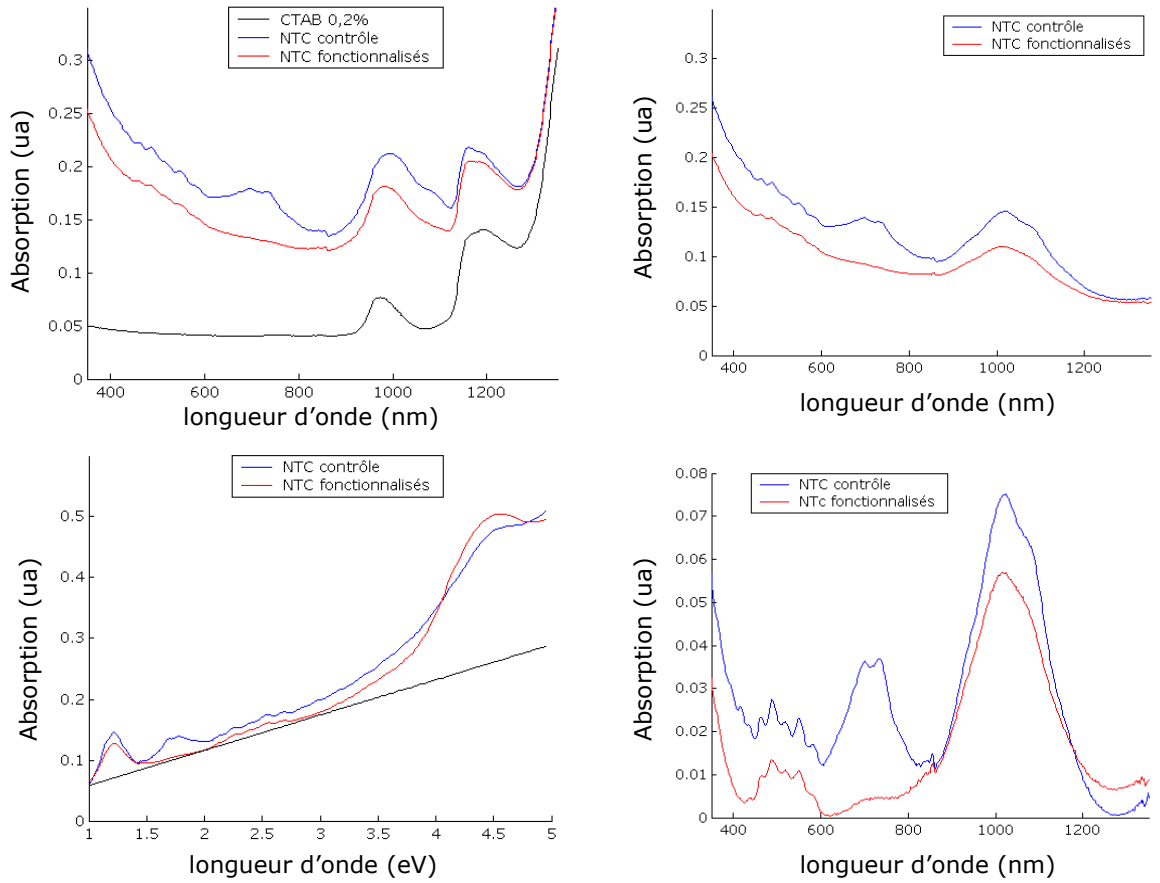


Figure AV-1 : Etapes pour le calcul de la sélectivité de la fonctionnalisation des NTC avec un diazoéther. En haut à gauche, spectres d'absorption bruts ; en haut à droite, spectres d'absorption après la soustraction du CTAB à 0,2%. En bas, à gauche spectres d'absorption en fonction de la longueur d'onde en eV ; en bas à droite spectres d'absorption après la soustraction du fond.

Annexe VI : Calcul de la mobilité des transistors

La description du principe de fonctionnement d'un transistor organique est faite en considérant les hypothèses suivantes :

- l'approximation du champ résiduel implique que la distance entre les électrodes est grande par rapport à l'épaisseur de l'isolant.
- la source et le drain forment des contacts idéaux avec le semi-conducteur
- le semi-conducteur n'est pas dopé et n'a pas de sites de piégeage
- la mobilité est constante (pas de dépendance de V_G et V_D)

La méthode de calcul de la mobilité dépend du régime de fonctionnement qui est linéaire ou de saturation.

1) Mobilité en régime linéaire

Le régime linéaire correspond à une tension de seuil V_D petite devant V_G. Pour calculer la mobilité en régime linéaire, il faut tracer la courbe $I_D(V_G)$ et passer par la transconductance. En effet, dans le cas du régime linéaire, le courant de drain est défini par l'équation :

$I_D = \frac{W \times C \times \mu \times V_D}{L}(V_G - V_T)$ Equation AVI-1 [203]

où W est la largeur du canal conducteur, C la capacité ($C = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r}{t_{ox}}$ avec ε_0 qui est la permittivité du vide, ε_r qui est la permittivité relative du silicium et t_{ox} qui est la taille de l'oxyde de silicium), μ est la mobilité, V_D est la tension de drain, L est la longueur du canal, V_G est la tension de grille et V_T est la tension de seuil.

La transconductance (g_m) est définie par :

$g_m = \frac{\partial I_D}{\partial V_G}$ Equation AVI-2

La mobilité peut être calculée grâce à la transconductance en utilisant l'équation AVI-1 et l'équation AVI-2 :

$g_m = \frac{\partial I_D}{\partial V_G} = \frac{W \times C \times \mu \times V_D}{L}$

d'où $\mu = \frac{\partial I_D}{\partial V_G} \times \frac{L}{W \times C \times V_D}$ Equation AVI-3

La mobilité peut donc facilement être calculée avec l'équation AVI-3 et en prenant le maximum de la dérivée de la courbe $I_D=f(V_G)$ comme valeur de la transconductance.

2) Mobilité en régime de saturation

Le régime de saturation est atteint lorsque la densité de charge d'inversion est nulle à l'électrode de drain. La tension de drain est donc égale à V_G-V_T et le courant de saturation est alors défini par :

$I_{D,sat} = \frac{W \times C \times \mu}{2 \times L}(V_G - V_T)^2$ Equation AVI-4 [203]

d'où $\mu = \left(\frac{\partial I_D^{1/2}}{\partial V_G}\right)^2 \times \frac{2 \times L}{W \times C}$ Equation AVI-5

La mobilité est donc calculée en utilisant l'équation AVI-5 et la dérivée de la courbe de $|I_D|=f(V_G)$.

Annexe VII : Texte de l'article A highly selective non-radical diazo coupling provides low cost semi-conducting carbon nanotubes publié dans le journal Carbon

Léa Darchy[1], Nassim Hanifi[1], Fabien Vialla[2], Christophe Voisin[2], Pierre-Alain Bayle[3], Luigi Genovese[4], Caroline Celle[5], Jean-Pierre Simonato[5], Arianna Filoramo[1], Vincent Derycke[1], Pascale Chenevier[1,6*]

1 CEA Saclay, IRAMIS, Service de Physique de l'Etat Condensé (URA 2464), Laboratoire d'Electronique Moléculaire, F-91191 Gif sur Yvette, France
2 Ecole Normale Supérieure, Laboratoire Pierre Aigrain (UMR 8551), F-75005 Paris, France
3 CEA Grenoble, INAC, SCIB (UMR-E 3 CEA, UJF-Grenoble 1), 17 rue des Martyrs, F-38054 Grenoble, France
4 CEA Grenoble, INAC, SP2M (UMR-E 9001 CEA, UJF-Grenoble 1), 17 rue des Martyrs, F-38054 Grenoble, France
5 CEA Grenoble, LITEN, DTNM, 17 rue des Martyrs, F-38054 Grenoble, France
6 CEA Grenoble, INAC, SPRAM (UMR 5819 CEA, CNRS, UJF-Grenoble 1), 17 rue des Martyrs, F-38054 Grenoble, France

Abstract

Despite their recognized potential for low cost, flexible and high frequency electronics and photovoltaic, semi-conducting carbon nanotubes (sc-CNTs) did not lead to industrial development yet because they are synthesized as a mixture with metallic carbon nanotubes (m-CNTs). Sorting has been widely studied but cost remains high. Here, the proposed CNT chemical treatment uses diazoether with unprecedented selectivity, avoiding m-CNT and sc-CNT separation. Indeed like conventional diazonium coupling, partly selective for m-CNTs, diazoether coupling induces extinction of nanotube conductivity. The diazoether proved 50 times more selective than diazonium as shown by luminescence, Raman spectroscopy and electrical conductivity. Treated CNT solutions containing inactive m-CNTs and highly preserved sc-CNTs were used in transistors with highly increased ON/OFF ratio. Furthermore, the diazoether/CNT reaction was found to follow an unexpected coupling mechanism: a stoichiometric, radical-free reaction instead of a radical chain reaction for diazonium. This drastic change in mechanism, together with a complete description of the reaction kinetics and thermodynamics, brought easy tuning and fine control on the reaction. As a cheap and versatile treatment diazoether opens the way to the large scale use of sc-CNT in printed electronics.

Introduction

A method allowing cost effective and large scale quantities of semiconducting single wall carbon nanotubes (CNTs) is highly desirable if any major application based on sc-CNTs is to flourish. Indeed, this type of single wall carbon nanotubes can provide a powerful new semi-conducting material with performances bridging

those of inorganic and organic semi-conductors. On one hand, CNTs exhibit an interesting narrow-band luminescence in the infra-red[1], and high charge mobility[2] in the 10000cm^2/Vs range that compares favorably with that of Si and III-V semi-conductors. On the other hand, CNTs are highly resilient to bending[3], their semi-conducting gap can be tuned by varying the CNT diameter, and they can be easily handled by low cost solution processing and printing like organic semi-conductors, as reviewed recently[4]. After spray or printing, CNT transistor channels consist of networks of CNTs in which charges hop from one CNT to the next, but the mobility[5] can be kept as high as 100cm^2/Vs, far above the performance of commercial organic semi-conductors.

It is well known that CNTs are generally grown as a mixture of metallic (m-CNT) and semi-conducting (sc-CNT) species. Fundamental research on single CNT electronics can ignore the problem by selecting the samples[6] containing a sc-CNT but practical applications use either series of parallel CNTs to lower the global resistance[7,8] or CNT networks[9]. In these cases, the presence of even few m-CNTs can induce short-cuts. To bypass this short-cut issue for CNT networks a thorough control of the network percolation could be envisioned, in particular by slicing the network in long, separate channels[10]. For the same purpose selective sc-CNT growth has been developed[11], but both the small produced quantities and the harsh growth conditions can severely limit its use. Alternatively, efforts have focused on m-CNT/sc-CNT separation[12,13] with impressive success from the chemistry point of view, as >99% sc-CNT purification was achieved[14] and even single chirality isolation[15]. The commercial availability of separated sc-CNTs has blown in the sails of sc-CNT applications, with demonstrations such as sc-CNT composite solar cells[16,17] and integrated flexible[10] and printed electronics[18]. However, in highly demanding devices such as high frequency transistors, shorts could not be avoided satisfactorily even with these 99% pure sc-CNTs[19,20]. More generally, the cost of separation methods, often run iteratively, is still too high for a commercially relevant approach to providing semi-conducting material for large scale applications such as printed electronics.

In previous work we focused on CNT/diazonium chemistry to develop a low cost as well as efficient method of m-CNT conductivity extinction without separation. Indeed, covalent coupling onto CNTs disturbs their electronic structure[21] so that the conductivity is rapidly disrupted. Using a reaction selective for m-CNTs, the conductivity of m-CNTs in a mixture could be destroyed by diazonium treatment either on chip[22] or in solution[23], by reaction with oxidizers[24,25] or radical initiators[26]. However, the latter reagents are often more selective according to CNT diameter than to its metallic character, so that the method was restricted to small diameter CNT samples. Beside the selectivity is usually low, resulting in sc-CNT damage beyond an acceptable level[27].

Here, we present our new and effective results obtained by a different diazo reagent: the ascorbate diazoether. This reagent represents a real breakthrough on two main aspects. Firstly, from the material point of view, diazoether

treatment affords an unprecedented selectivity of up to 250. Furthermore the same excellent results are obtained independently of the growth process and CNT diameter. As a demonstration we report here about experiments involving small and large diameter CNTs. We show that the product of the reaction consist in a mixture where the m-CNTs are highly modified and not any more conducting while in contrast the sc-CNTs have highly preserved structure that retains their luminescence. The product could then be used to make drop casted transistor channels with high passing current and modulation without any further need of percolation control[28]. Secondly, from the chemistry point of view, the chemical reactivity of ascorbate diazoether was found surprisingly different from the reactivity of diazonium[29] and carboxylic diazoesters[30]. In deep contrast with our previous findings[29,30] on these apparently similar reactions the diazoether/CNT coupling proceeds through a non-radical mechanism. The dynamics of this fully stoichiometric reaction was characterized in detail, allowing for a fine control and high predictability. Hence this mechanistic study offers insights for its use on other substrates of interest.

Results and discussion

We performed diazoether treatment on CNTs from different sources dispersed in acidic aqueous solution of a cationic surfactant (CTAB 0.2%, pH 1). When CNTs were treated with a diazonium/ascorbic acid 1/1 mixture, the m-CNTs absorption peaks dropped quickly while sc-CNTs peaks remained nearly untouched (Fig. 1 C). Reaction stopped after a few minutes, while in the absence of ascorbic acid, diazonium-CNT coupling lasted for several hours with selectivity below 4 (Fig.1 A and B). The same high selectivity could be obtained on a series of CNTs from different sources with different ranges of diameters (Fig. 2).
It is well-known that the current and modulation (I_{ON}/I_{OFF}) of CNT transistors can be tuned by changing the geometry and density of pristine CNTs to limit percolation of m-CNT paths[10,31]. To avoid this pitfall, we compared the I_{ON}/I_{OFF} ratios of diazoether treated CNT transistors with the very same transistors after defunctionalization by annealing[22,32], used as control. As shown on Fig. 3, diazoether treated CNT transistors had a much higher modulation than the control (I_{ON}/I_{OFF} 27 ± 12 times higher over 11 devices). As expected, cutting m-CNT conductivity resulted in a large current drop in the CNT network (87 ± 5% loss in the ON state). But the current reduction in the OFF state was a lot higher than in the ON state showing that sc-CNTs were much better preserved than m-CNTs, in contrast with reports on diazonium treated CNT networks[22,33]. Mobility in the 0.3-1cm^2/V/s range compared favorably with transistors printed from CoMocat CNTs treated with either AIBN[34] or anthraquinone[25] to destroy m-CNTs, although here large diameter arc discharge CNTs (1.2-1.4nm) were used.

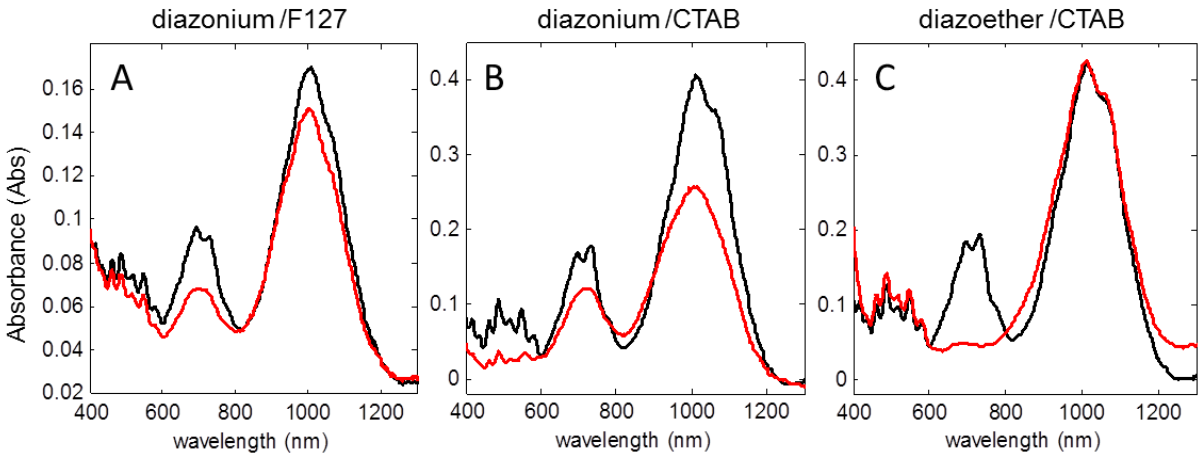


Figure 1: Spectra of pristine (black) and functionalized (red) CNTs (arc discharge source) after treatment with nitrobenzenediazonium in F127 2% (A) or CTAB 0.2% (B) aqueous solution compared with the treatment with ascorbate nitrobenzenediazoether in CTAB 0.2% (C). Selectivity was respectively of 4.0, 1.7 and 57.

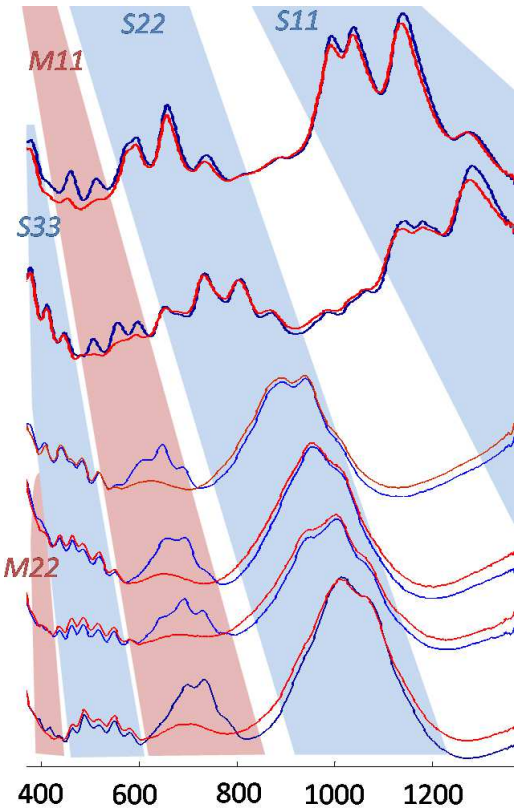


Figure 2: Spectra of pristine (blue) and functionalized (red) CNT in the reaction of different sources of CNT (from top to bottom: CoMoCAT, HiPco, Laser, arc discharge CNT from NanoLedge Co., NanoCarb Co. and Carbon Solutions Inc.) with 3-diazophthalic acid in a 0.2% CTAB/0.1M H_3PO_4 aqueous solution. Spectra are corrected for background (same background for both pristine and functionalized spectra), they are not renormalized. Sc-CNT transition peaks (Sii, shaded in blue) are well preserved while m-CNT peaks are extinct (Mii, shaded in red).

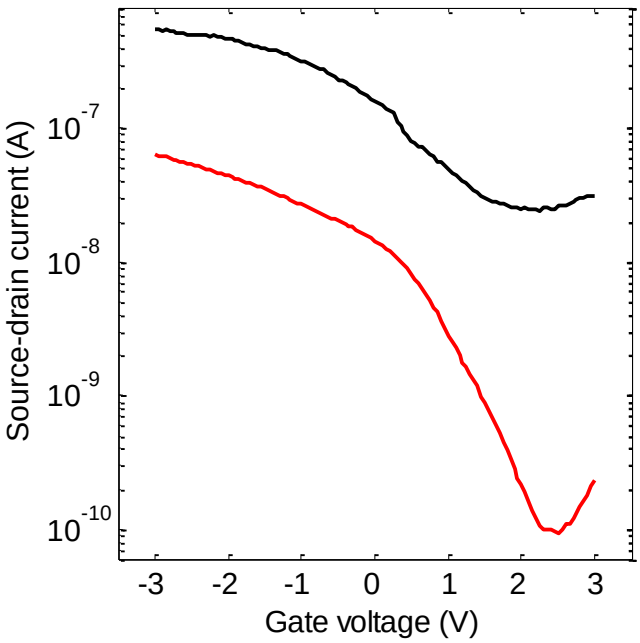


Figure 3: Typical source-drain current vs gate voltage characteristics of a diazoether treated CNT transistor before (red) and after (black) annealing at 350°C for 2 hours under vacuum (source-drain voltage VDS=-0.3V, doped Si back-gate, 10nm thick SiO2 dielectric, channel length 20µm and width 17µm). CNT source: arc discharge CNTs from Carbon Solutions Inc.

The simultaneous high functionalization of m-CNT and low functionalization of sc-CNT in diazoether treated CNTs could be checked by resonant Raman spectroscopy. The extent of the D peak as compared to the G band is related to the number of CNT structural defects. On the Raman spectra of arc-discharged CNTs the m-NTs and sc-NTs could be probed independently by resonant excitation at 457 and 676nm respectively (Fig. 4A). The spectrum of m-CNTs showed a high D/G of 1.4, while D/G for sc-CNTs remained below 0.1. Accordingly, resistance measurements of CNT films at constant density showed a strong increase in resistance after functionalization (Fig. 4B). Raman spectra were recorded on diazoether treated HiPco CNTs as well (Fig. 5C). Excitation at 457nm was mainly resonant with sc-CNTs, while excitations at 514, 568 and 647nm were resonant with a mixture of metallic and semi-conducting chiralities. It was therefore difficult to estimate quantitatively the D/G ratio for both electronic types. However, diazoether treatment resulted in a strong drop of m-CNT RBM peaks and the simultaneous rise of the D peak with global D/G of 0.37, 0.22 and 0.20 at 514, 568 and 657nm excitation respectively, while the sc-CNT selective Raman spectrum at 457nm excitation gave a very low D/G ratio of 0.09 (D/G = 0.04 for pristine CNTs at all wavelengths).

The good quality of the sc-CNTs after diazoether treatment was further attested by luminescence spectroscopy. Diazoether treated arc discharge CNT samples showed a well preserved luminescence level (Fig. 4C), at least 70% as high as from the pristine sample at the same concentration. Similar results were recorded on HiPco CNTs (Fig. 5). The luminescence of diazoether treated HiPco CNTs was at least 20% as high as the luminescence of pristine CNTs at the same

concentration. The luminescence of HiPco CNTs seemed slightly better preserved for larger diameter CNTs, but the difference remained low. The reaction with diazoether showed a low selectivity towards CNT diameter as shown by both luminescence (Fig. 4C and 5B) and absorption data (Fig. 2). As CNT luminescence is damped even at low yield of structural defects[35], such a strong luminescence indicated that sc-CNTs were highly preserved during the diazoether treatment.

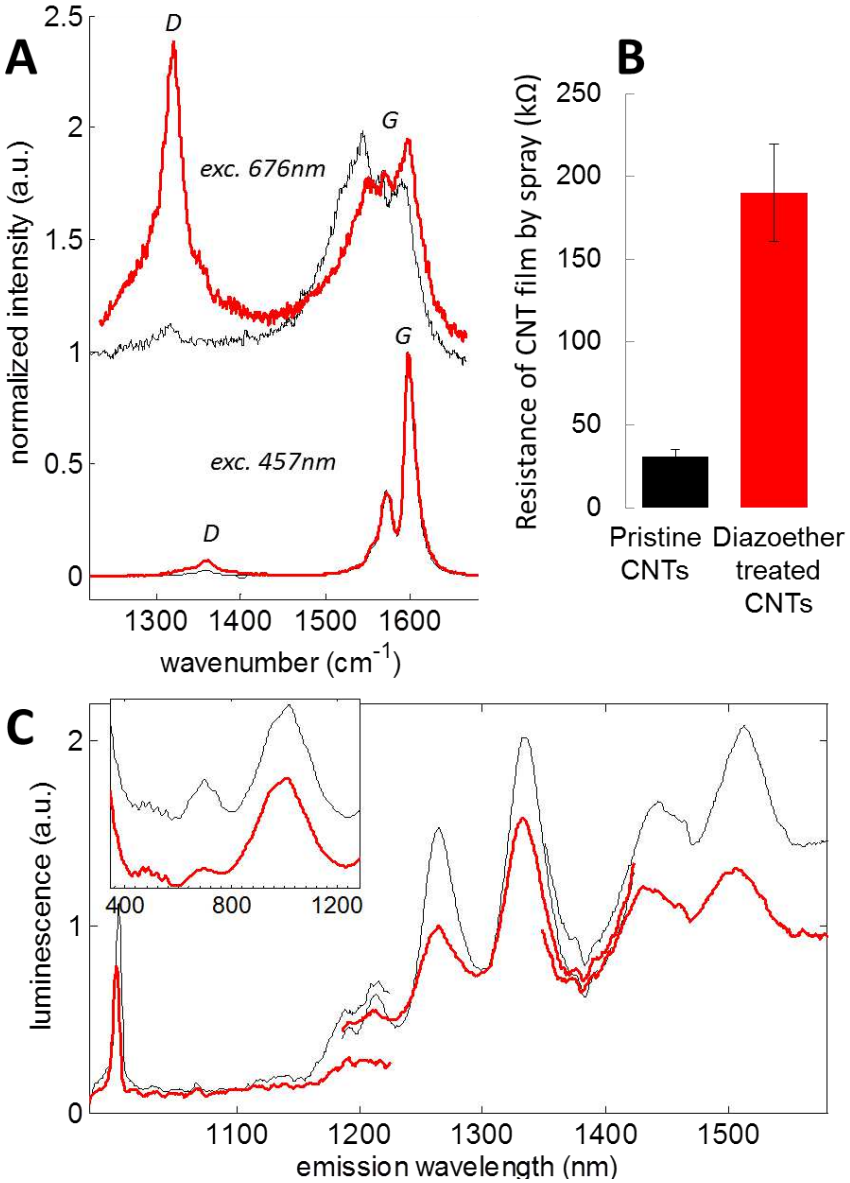


Figure 4: Raman spectra (A), resistance of sprayed CNT films (B) and luminescence spectra (C) of arc discharge CNTs (NanoCarb Co.) before (black) and after (red) treatment with phthalic ascorbate diazoether (360µM, CNTs 15g/L, 25°C). A: Raman excitation wavelengths 676 nm and 457 nm are resonant with m-CNTs and sc-CNTs respectively, spectra were normalized and scaled for clarity. B: resistance measured on resistors made of CNT films (Fig. S9) sprayed on PEN plastic substrate at a density of 7-10 CNT/µm^2 on interdigitated gold electrodes (width 1mm, gap 100µm). C: Luminescence excitation wave length was 532nm for the 1000-1225nm emission spectrum, 633nm for the 1200-1420nm range, and 800nm for the 1350-1575nm range. Spectra were not renormalized. Inset shows the initial absorbance spectra (background corrected, non-renormalized, scaled spectra) in H_2O. CNTs were then filtered and dissolved in CTAB/D_2O for luminescence spectroscopy.

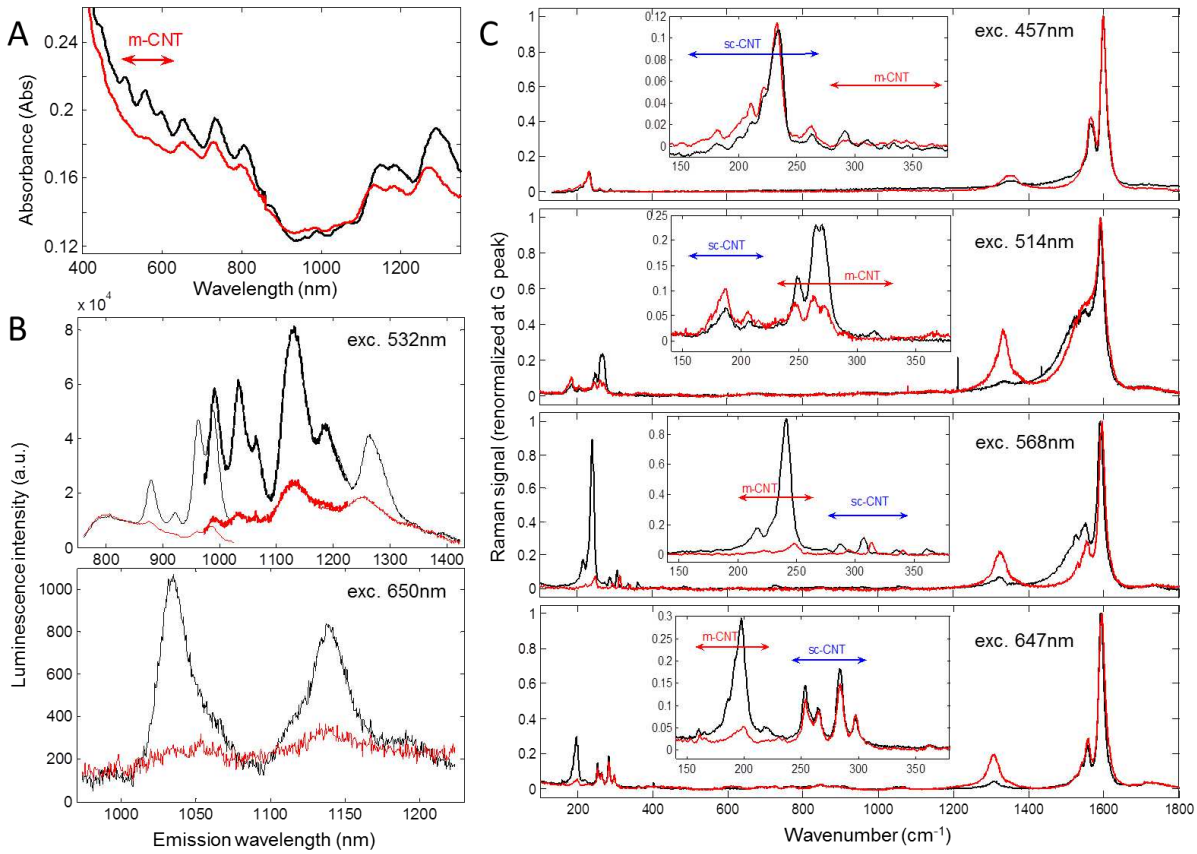
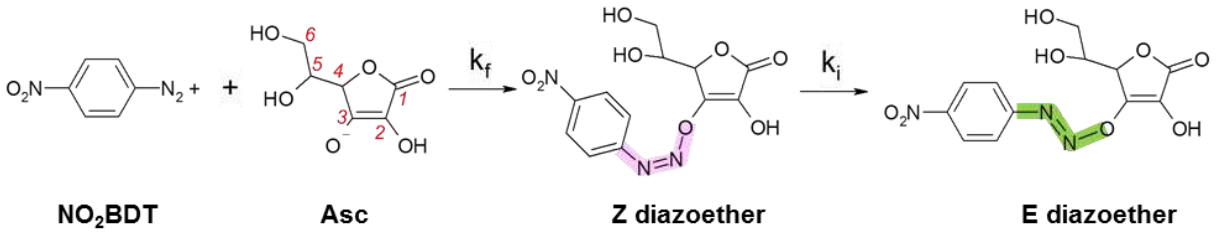


Figure 5: Absorbance (A), luminescence (B) and Raman (C) spectra of pristine (black) and diazoether treated (red) HiPco CNTs. HiPco CNTs (75mM) in CTAB 0.2% aqueous solution at pH=1 (0.1M H_3PO_4) were treated with the ascorbate diazoether of 2-diazophthalic acid (40µM) at room temperature.(A) absorption spectra (no background subtraction, no normalization). (B) Luminescence spectra under laser excitation at 532 (top) and 650nm (bottom). CNT solutions in H2O were filtered and CNTs were solubilized in D2O with CTAB 0.2% for infrared transparency. Spectra are not normalized. (C) Raman intensity spectra of dried CNT samples on glass under laser excitation at 457, 514, 568 and 648nm from top to bottom. Spectra were normalized at the G peak (1598cm^{-1}). Insets show an enhanced view of the RBM zone.

This interesting result led us to investigate in more detail the diazoether reagent. Diazoniums show a rich panel of reactivity, either via radical or cationic intermediates. Reactions involving aryldiazonium usually process through a cationic path involving an aryl carbocation[36], a quality widely used in organometallic chemistry[37]. However, in the presence of reducers, radical initiators or reduction via an electrode, radical chemistry is easily launched with aryl radical intermediates[3], a process widely used in chemical modification of solid surfaces[38,39] and carbon nanotubes[40]. We have recently shown that diazonium to CNT coupling in aqueous micellar solution proceeds through a complex radical mechanism[29]. Efforts have been gathered to enhance the selectivity by our team[30] and by other groups[41] either by tuning the surfactant medium, or by introducing a second labile diazoagent, the diazoester of carboxylic acids. In this case, the selectivity (understood as the ratio of m-CNT to sc-CNT coupling rates[29]) could thus be enhanced from the conventional 3-4 range up to 12.

Ascorbate diazoethers can be prepared quantitatively from diazonium and ascorbic acid, as a contrary to other diazoadducts[30,42-44], most of which are highly reactive, labile compounds. They have been described as remarkably stable diazocompounds[45]. The rare accounts of reactivity of ascorbate diazoethers described them as labile intermediates inducing radical reactivity, when diazoniums were reacted with a large excess of ascorbic acid in water[46-48]. In the present study, only fresh mixtures of diazonium and ascorbate in a 1/1.2 ratio produced the above mentioned coupling onto CNTs. This apparent contrast is shown here to arise from Z/E conformation isomers of the diazoether (Scheme 1).



Scheme 1: Reaction scheme for the formation of ascorbate 4-nitrobenzenediazoether. Red numbers correspond to ascorbic acid atom numbering. Pink and green lines highlight the Z and E configuration of the –N=N- bond.

Diazoether formation has been widely studied in the 1950-1970s and thoroughly reviewed[49,50], because diazoniums were model substrates for nucleophilic reactivity. Nucleophiles such as hydroxide and alkoxides were shown to couple to diazonium in a fast equilibrium yielding the Z diastereoisomer of the diazoether. In a second step, the Z isomer turned to the thermodynamically stable E isomer[42]. Both Z and E diazoethers usually degraded quite fast[42] after and even during reaction yielding dediazoniation products. Here diazoether Z/E isomerization was studied on the coupling of 4-nitrobenzenediazonium tetrafluoroborate (NO_2BDT) and ascorbate (Asc) by absorption spectroscopy (Fig.6A). The reaction proceeded in 2 steps: i) first the reagents' absorption peaks quickly disappeared; ii) the arising product then turned to a second product in a few minutes.

Step i) followed classical second order kinetics with respect to diazonium and ascorbate (Fig.S1-S3). The fast coupling rate depended linearly on pH because of the protonation of ascorbate into ascorbic acid, a much weaker nucleophile. At pH 1 only 0.06% of the ascorbic acid was in the ascorbate form (pKa= 4.1) so that the dynamics could be recorded with reasonable accuracy to $2400 M^{-1}s^{-1}$, which corresponds to a real rate constant of $4\ 10^6 M^{-1}s^{-1}$ towards ascorbate. The latter is comparable to reported diazoether formation rates: $k=4\text{-}9\ 10^5 M^{-1}s^{-1}$ for hydroxide/aryldiazoniums[42], $k=3.0\ 10^8 M^{-1}s^{-1}$ for methoxide/nitrobenzenediazonium[51]. The activation energy E_a=50kJ/mol (Fig. 7A) was found in good agreement with data for other anion/cation additions[52]: E_a=54-64kJ/mol for cyanide and hydroxide/cristal violet or malachite green coupling. Step i) was thus identified as the ascorbate/diazonium addition step.

Step ii) showed a first order kinetics (Fig.S2) involving 3 isosbestic points in the absorption spectra, indicating an intramolecular reaction. The rate constant k_i=2.8 10^{-3} s^{-1} (at 23°C) was comparable to other reported diazoether isomerization rates: k_i =0.1-10s^{-1} for NO_2-C_6H_4-N=N-O-CH_3 [42], k_i =6.5 $10^{-2}s^{-1}$ for NO_2-C_6H_4-N=N-O^- [42]. The activation energy E_a=72kJ/mol (Fig. 7B, squares) was in good agreement with activation energies of diazo bond isomerization reported recently: E_a=37.2 to 74.0kJ/mol for azobenzenes depending on substituents[53]. Step ii) was thus identified as the Z/E isomerization step.

Kinetic data are reported in Table 1. It must be emphasized that the ascorbate/diazonium reaction was clean and stoichiometric, with neither degradation nor side products, in contrast with previous reports on diazoethers and diazoesters[30,42,47,49,54]. The interesting question to be addressed in looking at the diazoether/CNT coupling mechanism was thus to find out whether the reaction involved radicals as demonstrated for diazonium[29], diazoesters[30] and ascorbate diazoethers in the presence of excess reducer[47,48], or followed a radical free pathway, in better accordance with the later observations.

	water	**CTAB 0.2% /water**
***k_f* ($M^{-1}s^{-1}$) at 23°C and pH=1**	2400 ± 200	3500 ± 1000
***$E_a(k_f)$* (kJ/mol)**	49 ± 15	
***k_i* (s^{-1}) at 23°C**	(2.8 ± 0.22) 10^{-3}	(11.2 ± 1.1) 10^{-3}
***$E_a(k_i)$* (kJ/mol)**	72 ± 3	65 ± 6
***k_N* ($M^{-1}s^{-1}$) at 23°C**		0.15±0.1
***$E_a(k_N)$* (kJ/mol)**		100 ± 10

Table 1: Kinetic parameters of the reaction of NO_2BDT with ascorbic acid at pH=1 (H_3PO_4 0.1M).

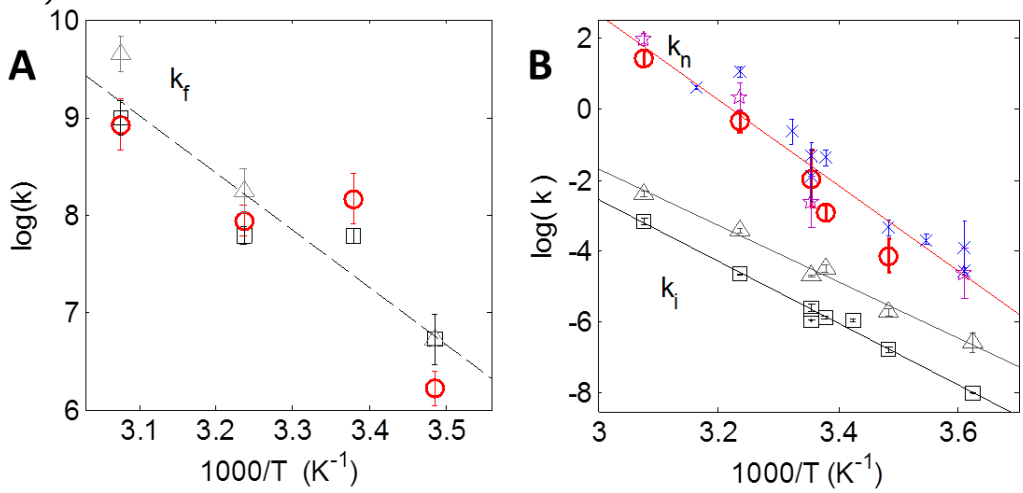


Figure 7 A: Arrhenius plot of reaction rate constant k_f in water (squares), in CTAB 0.2% aqueous solution (triangles) and in CNT + CTAB 0.2% solution (circles). The line is the best linear fit for all data giving E_a=49kJ/mol.
B: Arrhenius plot of reaction rate constants k_i and k_n: k_i in water (squares), k_i in CTAB 0.2% aqueous solution (triangles), k_n in CTAB 0.2% from methods i (circles), ii (crosses) and iii (stars) (see text). Lines are best linear fits.

The reaction of ascorbate diazoethers with CNTs was investigated by XPS (Fig. 8) for global functionalization yields, and by absorption spectroscopy, giving access simultaneously to the concentrations in Z and E diazoethers, m-CNTs and sc-CNTs (Fig. 6B). The functionalization yields obtained by XPS were found related by a proportionality factor R (percentage of functionalized carbons in the CNTs at 100% absorption peak drop), evaluated at R=2.0±0.8%. Independently, the amount of diazoether consumed in CNT coupling could be determined directly from absorption spectra, giving a coherent value of R=1.6±0.4%. This corresponds to a coverage of 1/55 C at full absorption peak extinction. This value is 3 times lower than the maximal coverage yield of 1/18 C measured for diazonium-CNT coupling[29], showing that complete optical extinction happens largely before steric saturation of the CNT surface (estimated[29] to 1/15 C). It is however higher than the extent of a CNT exciton, estimated by spectroscopy[55] and numerical simulation[56] to cover a CNT section of a few nm (containing 120-150 C/nm). This implies that a single grafted aryl is not enough to preclude photon absorption and exciton formation.

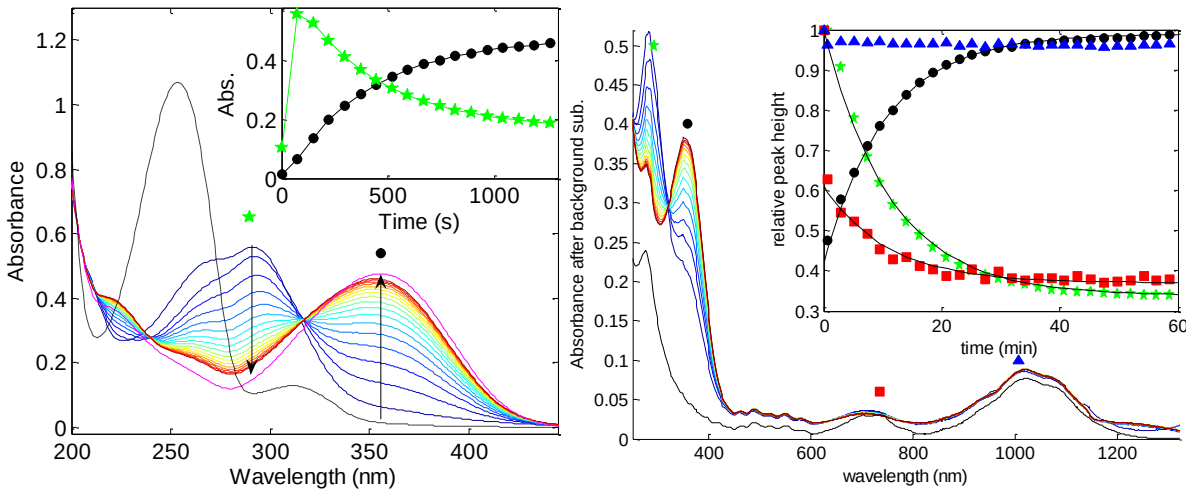


Figure 6 A: Reaction of 50µM ascorbic acid with 50µM NO_2BDT in H_3PO_4 0.1M aqueous solution: absorbance spectra are plotted from blue to red, final spectrum at 17h in magenta. The sum of the initial spectra of the pure reagents (Asc and NO_2BDT) is plotted in black for comparison. Inset: corresponding dynamics at 290 (stars) and 356nm (dots). B: Absorption spectroscopy follow up of the reaction of ascorbate 4-nitrobenzenediazoether (100µM) with CNTs (600mg/L, 50mM of C) in a CTAB 0.2% aqueous solution at pH 1 (H_3PO_4 100mM) at 9°C. The initial CNT spectrum (black) and the stacked spectra recorded at 2.23min interval (from blue to red) after diazoether addition were corrected by background subtraction. The dynamics of the absorption peaks of Z, E, m-CNTs and sc-CNTs at 292 (stars), 358 (circles), 734 (squares) and 1006nm (triangles) respectively are reported in the inset. Black lines in the inset are best fits to a single exponential exp(-t/τ) with τ of 11.3 (stars), 10.6 (circles) and 10.8min (squares).

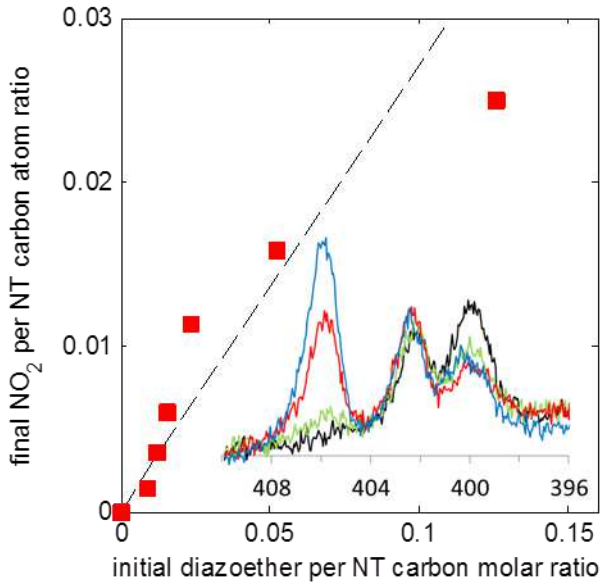


Figure 8: Functionalization yield by XPS atomic ratio as a function of the initial reagents molar ratio, for the reaction of the ascorbate diazoether of NO_2BDT with CNTs (Carbon Solution Inc., 9.5mM) at 28°C. The dotted line follows eq. 5 at infinite time for k_i=0.014 s^{-1} and k_N=0.52 $M^{-1}.s^{-1}$ (measured rate constants at 28°C). Inset shows typical XPS spectra at the N1s edge of nitroaryl functionalized CNTs (colored lines) compared to pristine CNTs (black line).

Note that no N=N moiety was observed in the XPS analysis of functionalized CNTs (Fig. 8), only the aryl carbons and the nitro nitrogen and oxygen atoms appeared on the XPS spectra. The covalent diazoether/CNT coupling thus resulted in the addition of the aryl moiety onto the carbon backbone, as for diazonium coupling[29].

Our data were found in good agreement with a stoichiometric kinetic model, in deep contrast with our previous demonstration of a radical chain mechanism for diazonium/CNT and diazoester/CNT couplings[29,30]. Here the hypothesis of a radical mechanism could be ruled out by the fact that the dynamics followed plain second order kinetics (Fig. 9, see the Kinetic model section in Methods). Additionally, the reaction was not sensitive to radical catchers (TEMPO) and no radical species could be detected by ESR. Instead our data were found consistent with a cationic pathway. In this hypothesis, a heterolytic cleavage would yield gaseous N_2 and an aryl cation in the reaction transition state, as for dediazoniation due to solvent attack[36,57]. Indeed the present activation energy for diazoether/CNT coupling $E_a(k_N)$=100±10kJ/mol (Fig. 7B) was in close accordance with reported activation energies[58] for aryldiazonium dediazoniation $\Delta H^{\ddagger}$≈100kJ/mol. We then suggest diazoether/CNT coupling to proceed via a heterolytic cleavage. As the reaction was a second order process, the cleavage should be induced by the CNT. We suggest that the CNT aromatic structure could stabilize the aryl by π-stacking, resulting in the C-N bond cleavage and the subsequent arylcation coupling.

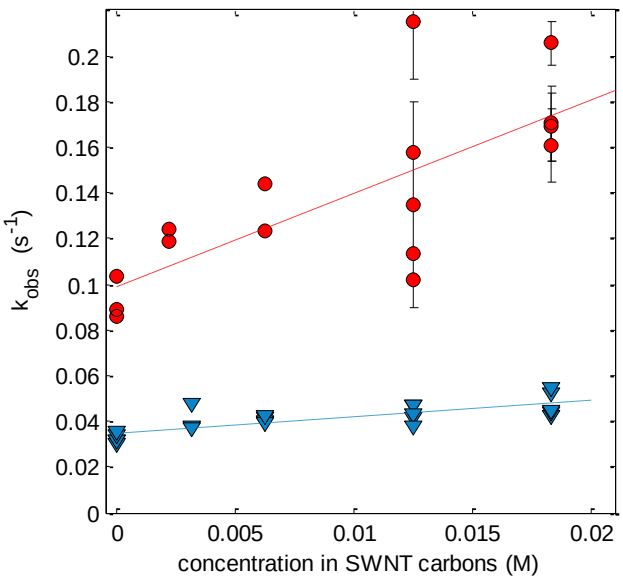


Figure 9: Linear correlation between the observed rate constant k_{obs} for diazoether Z/E isomerization and the concentration in CNTs (Carbon solutions Inc.), at 36°C (triangles) and 52°C (dots).

The very high selectivity of the diazoether could not be measured accurately by absorption spectroscopy because of the too low sc-CNT peak losses (<1%, Fig. S5). Luminescence of arc discharge and HiPco CNTs (Fig. 4C and 5C) gave an alternative access to sc-CNT functionalization yield as luminescence loss is proportional to the functionalization yield[35]. The functionalization yield of at most 0.005% (8µm^{-1}) on sc-CNTs was much smaller than on m-CNTs (1.3% for arc discharge, 1.6% for HiPco CNTs according to absorption spectroscopy and XPS), resulting in selectivity above 250. Such a high selectivity towards m-CNTs is unprecedented to our knowledge, the best results[30,41] reaching no more than 10 to 15.

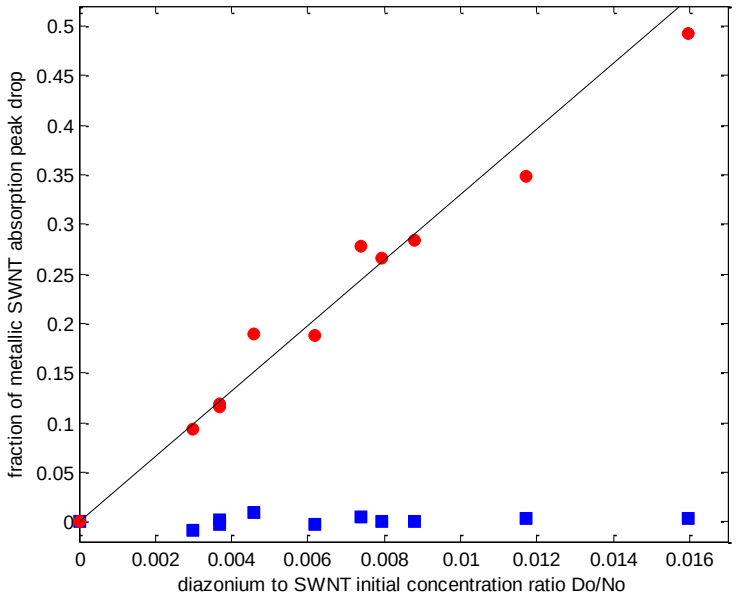
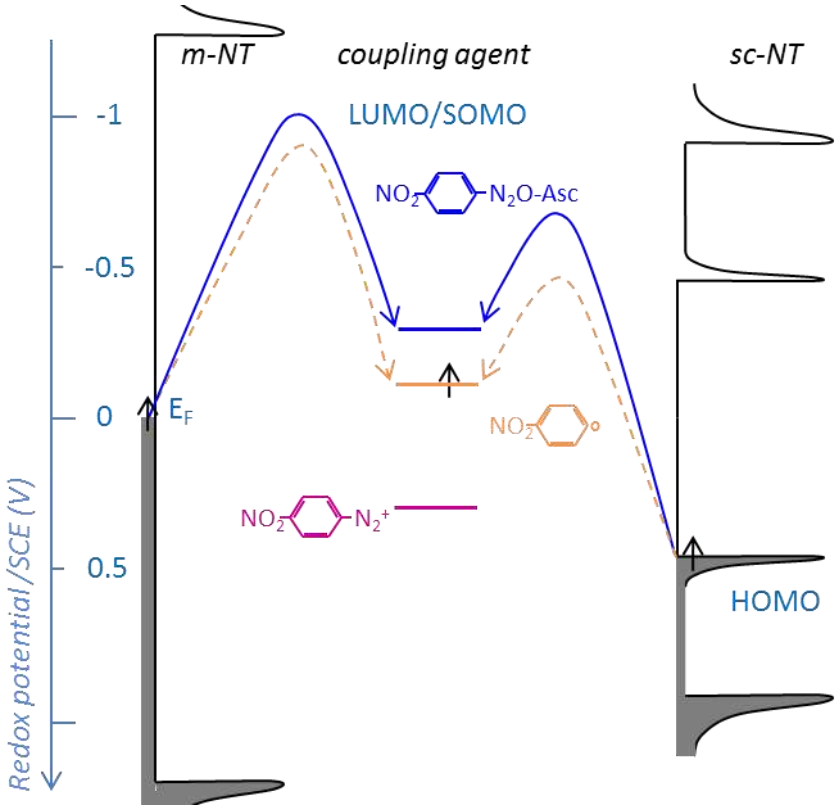


Figure S5: checking the linearity of functionalization yield at the end of the reaction with the initial diazonium concentration (Do) at constant initial CNT concentration No, following equation 5. The functionalization yield is measured as the fraction of absorption peak loss for m-CNTs (red) and sc-CNTs (blue).

To illustrate why ascorbate diazoether shows such a high selectivity compared to diazonium, the energy levels measured in this work have been gathered in an energy diagram in Scheme 2. The diazonium/CNT coupling arises from an electrophilic addition of the aryl radical[29,30] onto the CNT. Here the high, positive slope in the Hammett correlation (Fig. S6) indicated also an electrophilic addition, meaning that electrons are drained from the CNT towards the aryl in the main step. The selectivity is due to a difference of coupling kinetics between sc- and m-CNTs so that activation energies should be compared. When the LUMO level of the diazoagent is raised, the activation energy for coupling with sc-CNTs is expected to rise as much. It should rise slightly less in the case of m-CNTs because the m-CNT Fermi level and the coupling agent LUMO level are close to each other. This slight difference causes the selectivity increase.



Scheme 2: Why a higher selectivity? Putative energy diagram of the electrophilic CNT-diazoether coupling. Dotted lines show supposed transition state energy levels, continuous line show measured energy levels: CNT redox potential from Ref[68] and [69], oxidation potential of aryl radical from Ref[70], oxidation potential of diazonium ion and diazoether from this work (Fig. S8), m-CNT/diazoether activation energy from this work, sc-CNT/diazoether activation energy deduced from selectivity, CNT/aryl radical activation energy difference deduced from selectivity[29].

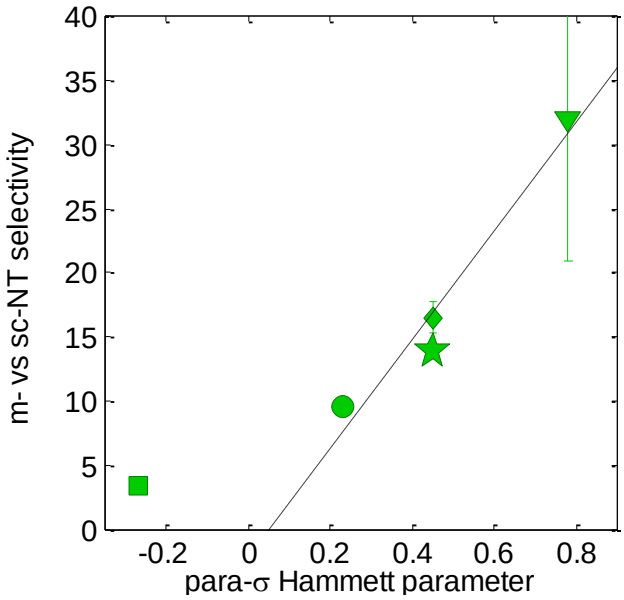


Figure S6: Hammett correlation for the selectivity of the reaction of CNTs (Carbon solution Inc. source) with ascorbic diazoethers of 4-substituted aryldiazonium in CTAB 0.2% aqueous solution at pH 1 and 25°C. Selectivities were determined by absorption spectroscopy only, so that the accuracy in the case of the nitro substituent is quite low. Substituents were nitro- (triangle), methyloxycarbonyl- (diamond), carboxyl- (star), bromo- (dot), methoxy- (square).

The ^{1}H NMR follow up of the reaction allowed one step further in the structural description of diazoether isomers. Sequential spectra after NO_2BDT/Asc contact showed the exchange between one initial spectrum (different from the reagents' spectra) and two final spectra in a single exponential decay. The latter were identified as two conformers of the E diazoether with different conformations of the side chain (Table S1), one of them had an NMR spectrum identical to that of the stable diazoether described in Ref[45], isolated by crystallization (Fig. S7). By contrast, the first product's spectrum, attributed to the Z diazoether, showed a large deshielding of the aromatic protons (8.16 and 7.72ppm instead of 7.91 and 6.69ppm in the E diazoether spectra). We thus suggest for Z a sandwich structure stabilized by π-π stacking interactions between the aryl and the partly aromatic ascorbate rings. Such a folded structure is made possible by the Z conformation of the N=N bond.

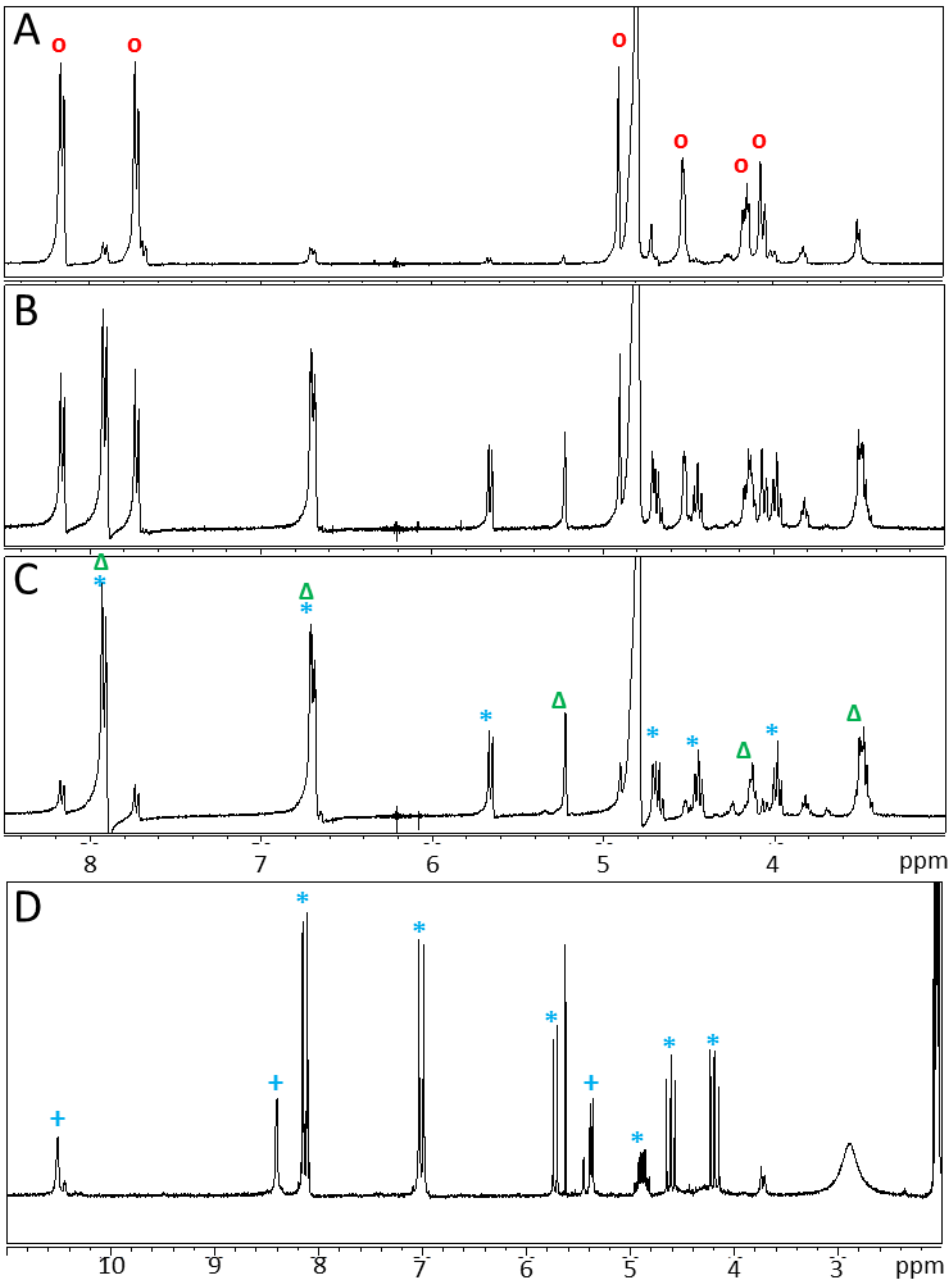


Fig S7: ^{1}H NMR spectra of diazoethers. The reaction of NO2BDT (13.9µmol) with ascorbic acid (13.6µmol) was followed by ^{1}H NMR (400MHz) at 4°C. Shown spectra were recorded at 2 (A), 90 (B) and 210 minutes (C). The solvent was D_2O containing 17mM CF_3COOH to set the pH. Circles point out the signal attributed to Z, stars to E1 and triangles to E2.
D: After reacting NO2BDT (250mM) with an equal amount of ascorbic acid in water at 25°C, a yellow solid precipitated and was recrystallized in acetone/CH_2Cl_2. The yellow powder gave spectrum D in deuterated acetone (^{1}H 200MHz), in coherence with the work by Doyle et al. The spectrum shows the signal of E2 only (*). Peaks (+) from alcohol protons C2-OH, C5-OH and C6-OH could be observed in acetone.

δ ^{1}H (ppm)	Ar-H	Ar-H	C4-H	C5-H	C6-Ha	C6-Hb
Z	8.16 (d)	7.72 (d)	4.90 (s)	4.52 (m)	4.15 (q)	4.06 (d)
E 1	7.91 (d)	6.69 (d)	5.65 (d)	4.68 (q)	4.44 (t)	3.98 (t)
E 2			5.2 (d)	4.14 (m)	3.50 (m)	

J_{HH} (Hz)	Ar-H/Ar-H	C4-H/C5-H	C5-H/C6-Ha	C5-H/C6-Hb
Z	7.4	0	4.5	10.4
E 1	9.0 – 9.1	8.1	8.0	9.0
E 2		1.9	2 - 5	

Table S1: ^{1}H NMR shifts and coupling constants of compounds Z and E in the pseudo-chair and –boat conformations (see spectra in Fig.S7).

Fig. 10 shows DFT minimized structures for E and for two conformations of Z: a sandwich and an extended shape. The extended Z structure was found 0.15eV lower in energy than the Z sandwich in the gas phase, but folding should stabilize the Z sandwich in water by its lower exposed hydrophobic area than the extended structure. A rough estimate of the hidden hydrophobic area (200 Å^2) gave a hydrophobic stabilization energy[59] of 0.2eV, making the sandwich structure more stable, as expected from the NMR data. Interestingly the N-O bond length was found normal (1.35 Å) in E and strongly extended in all Z structures (2.1-2.3 Å), showing that the Z diazoether had a poorly covalent diazo bond. The sandwich Z diazoether has a face available for π stacking onto CNT, together with a low binding diazo bond, prone to cleavage. This can explain why only the Z diazoether showed reactivity towards CNTs, and why Z cleavage was observed only in the presence of CNTs.

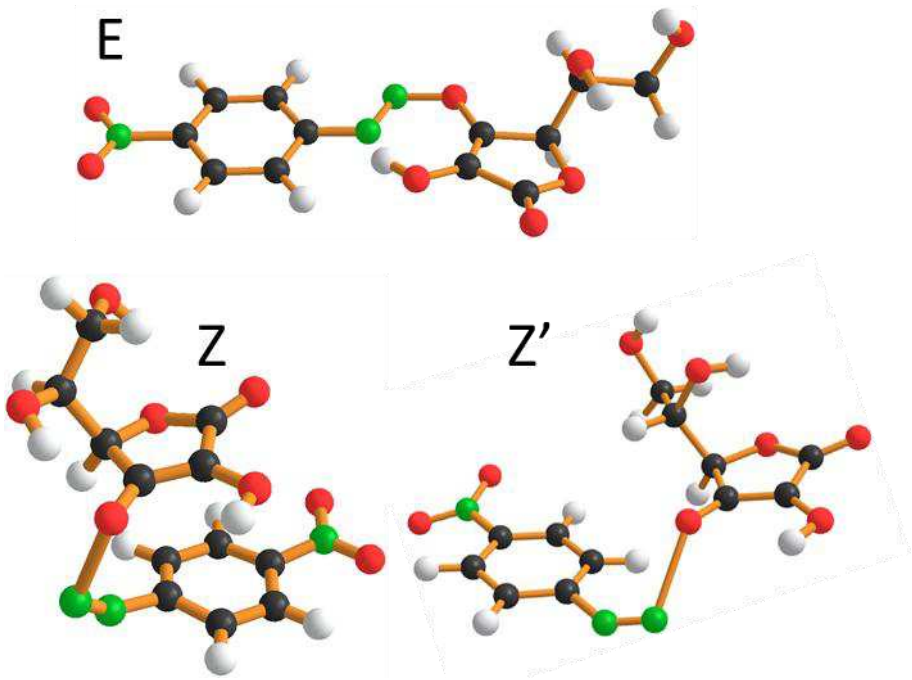


Figure 10: DFT minimized structures of the E diazoether (E), and of the Z diazoether in the sandwich (Z) and elongated (Z') conformations. Binding energy was 4.273eV, 4.006eV and 4.153eV respectively in the vacuum.

Conclusion

As a conclusion, diazoether treatment of CNTs provides a convenient mean to selectively remove m-CNT conductivity while preserving sc-CNT quality. Thanks to the particular reactivity of diazoether, the selectivity towards metallic CNTs reached levels never attained so far, above 250. The treatment is also very versatile: the coupled aryl moiety can be tuned for further applications and conditions as well as global functionalization yield can be easily adapted for a specific design. More targeted demonstrations are under development in the domain of CNT transistors and organic solar cells.

Not only is the reaction convenient, it is also highly novel in the scheme of diazonium coupling to surfaces. Indeed, radical reaction from diazonium has been widely investigated either in electrochemical coupling[38], radical initiation or electroless spontaneous coupling to surfaces[39,60]. Diazoniums are independently used as a source of carbocations, but this reactivity has been mostly restricted to organic synthesis. The present work introduces ascorbate diazoether as a new reagent for electrophile coupling in a carbocationic pathway. Its ability to release an aryl group upon activation is worth more inquiry both from the point of view of shear reactivity and for its possible transposition to other substrates.

Acknowledgements

The authors want to thank H. Casademont for participation to device fabrication and measurements, and Dr J.C. Gabriel for useful advice. L.D. and N.H. acknowledge financial support from CEA (ChimTronique 2015 funding program). This work was made possible by French ANR funding (11-ASTR-013-01 grant).

Methods

Chemicals

4-nitrobenzenediazonium tetrafluoroborate (NO_2BDT), ascorbic acid, cetyltrimethylammonium bromide (CTAB), phosphoric acid (H_3PO_4), TEMPO were purchased from Sigma-Aldrich and used as received. 3-diazophthalic acid was synthesized from 3-aminophthalic acid by standard procedures[29].

CNT sample preparation

CNTs (CoMoCAT, HiPco, Laser ablation, arc discharge CNT from NanoLedge Co., NanoCarb Co. and Carbon Solutions Inc.) were solubilized in a surfactant aqueous solution (CTAB 0.2%, CNT concentration 1-2g/L) by ultrasound tip sonifier (15W/60mL, or 400W/500mL, 30min). The solution was centrifuged (60000g, 25°C, 75min), the supernatants were used as CNT solutions and buffered at pH 1 by addition of 0.1M H_3PO_4. A solution of ascorbic acid (1.2 eq.) was added to dry aryldiazonium at 4°C and rapidly dissolved before addition to the CNT sample.

Transistor fabrication

A solution (50mL) of arc discharge CNTs (Carbon Solutions Inc.) at 0.36g/L=30mM in water at CTAB 0.2% was buffered by addition of phosphoric

acid (1M 5.5mL) and reacted with a fresh mixture of ascorbic acid and methyl 4-diazobenzoate (10mM each in water, 2mL). At the end of the reaction, ethanol (57mL) was added and the solution was centrifuged (60000g, 75min, 25°C). The pellet was solubilized in CTAB 0.2% (57mL). The reaction product with was deposited by drop casting on a heavily doped Si wafer, used as back-gate. CTAB was removed by washing in water and ethanol after heating the substrate at 100°C for 5 minutes. Ti-Au (3nm-50nm) electrodes were patterned by e-beam lithography on top of the CNT network for the fabrication of transistors.

Absorbance spectroscopy

Spectra were recorded in 2mm path quartz cells in a Perkin Elmer Lambda900 spectrophotometer equipped with a thermostat. Absorption coefficients of CNTs were measured by weighing the CNT residue on a PTFE filter after filtration of the CNT solution in CTAB/water diluted in ethanol (1:1 volume). Absorption coefficients were measured as ε(1000nm)=20L/g/cm for arc discharge CNTs (Carbon Solution Inc.) and ε(734nm)=10L/g/cm for HiPco CNTs.

Raman

Raman spectra were recorded on dry and washed CNT samples on glass, on a T64000 Jobin Yvon spectrometer equipped with a Ti-sapphire Laser (0.3-0.5mW on sample).

Resistance of CNT films

CNT films were spray coated (Sonotek sprayer) on PolyEthylenNaphtalate plastic substrates patterned with gold interdigitated electrodes (width between electrodes 10µm, total length 100µm). Density was kept constant at 7-10CNT/µm^2 (checked by SEM) by controlling the CNT concentration (80mg/L).

Luminescence

Diazoether/CNT coupling was performed in H_2O. After adding one volume of ethanol, the CNTs were filtered and the filtrate was dispersed in D_2O (ultrasound bath). Accuracy in the luminescence intensity was estimated to ±30% due to differences in dispersion quality after sonication. Excitation light was provided by HeNe (532 and 633nm) and Ti-Sapphire (800nm) lasers. Emission was recorded on CCD (400-1000nm) and InGaAs (1000-1620nm) detectors. The photoluminescence intensity *PLI* is related[35] to the linear density of defects *n* according to $\frac{|\Delta PLI|}{PLI} = n * L_d$,where L_d is the diffusion length of the exciton (90-200nm[38,56]) and *ΔPLI*, the loss in *PLI*.

Chemical dynamics by absorption spectroscopy

Spectrophotometry was performed on a Perkin-Elmer Lambda 900 with temperature control. Z diazoether was followed at 290nm (ε=13200cm.L/mol), E diazoether at 356nm (ε=12200cm.L/mol). Most data were recorded with Carbon Solutions CNTs (m-CNTs at 734nm, sc-CNTs at 1006nm). To determine CNT peak drop, spectra were corrected for background. Absorption spectra of pristine CNT mixtures show transition peaks above a large background, due to m-CNT intrinsic wide absorption and overlap of peaks from different CNTs[61]. The

background also grows during CNT functionalization[29]. We chose a simple, empirical procedure[30]: a background of the form A/λ (where λ is the wave length and A the fitted parameter) was fitted to the initial spectrum and subtracted to all subsequent spectra of the same sample (Fig.1). Peak heights were measured from the surrounding minima in each spectrum as described previously[29], to take the background drift into account.

Kinetic model

Based on Scheme 1, a simple kinetic model with two competitive reactions was proposed as follows:

$$Z \xrightarrow{k_i} E \qquad \text{equation 1}$$

$$Z + N \xrightarrow{k_N} P \qquad \text{equation 2}$$

where Z and E stand for Z and E diazoethers, N and P stand for pristine and aryl derivatized CNT carbons, k_N is the rate constant for diazoether/CNT coupling, and k_i is the rate constant for Z/E isomerization. The E diazoether was found completely inactive towards CNTs: indeed the yield of CNT coupling decreased if the diazonium-ascorbate mixture was incubated before addition to CNTs, in an exponential decay following the Z/E isomerization kinetics (Fig.S4).

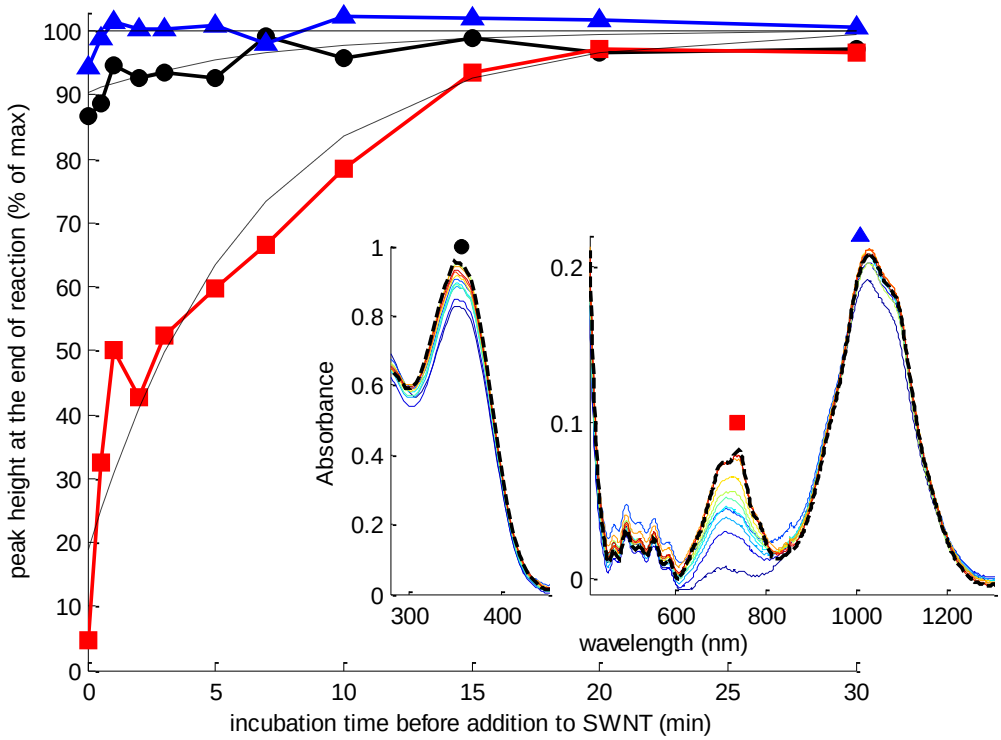


Figure S4: Reaction of CNTs (8.7mM in CTAB 0.2%/H3PO4 0.1M) aqueous solution with diazoethers 1 and 2 prepared as a mixture of NO2BDT (312µM final) and Asc (375µM final) incubated before CNT contact for increasing time. Background corrected spectra (inset, 0 to 30min incubation scaled from blue to red) were recorded >2h after CNT contact and compared to reference spectrum (dotted line, 2h incubation). The peak heights of diazoether 2 (dots), metallic (squares) and semi-conducting CNT (triangles) at 356, 734 and 1006nm respectively are plotted against incubation time. Dashed lines are best fit to single exponential decay of the form (1-exp(-t/T)) with T=6.25min (squares) and T=6.84min (dots).

In the limit of excess of CNT carbons, eq. 1&2 give (details in supplementary material):

$$Z = Z_o\, e^{-(k_i + k_N\, N_o)t} \qquad \text{equation 3}$$

$$E = \frac{Z_o}{1 + k_N\, N_o/k_i}\,(1 - e^{-(k_i + k_N\, N_o)t}) \qquad \text{equation 4}$$

$$P = \frac{Z_o}{1 + k_i/(k_N\, N_o)}\,(1 - e^{-(k_i + k_N\, N_o)t}) \qquad \text{equation 5}$$

where Z_o and N_o are the initial concentrations in Z and N respectively. We performed 3 independent measurements:

i) All reagents and products had the same exponential kinetics, as illustrated in Fig.5B. The common reaction rate k_{obs} yielded a linear relationship $k_{obs} = k_i + k_N N_o$ from which k_i and k_N can be extracted (Fig. 9).

ii) The final concentration E_{fin} in E (eq. 4 at t ∞) gave $k_N = \frac{k_i}{N_o}\left(\frac{Z_0}{E_{fin}} - 1\right)$ (Fig. S5).

iii) k_N could be derived similarly from the final concentration P_{fin} in P (eq. 5 at t ∞) as $k_N = \frac{k_i}{N_o\left({Z_o}/{P_{fin}} - 1\right)}$.

NMR

NO_2BDT and ascorbic acid were reacted in D_2O in the presence of excess trifluoroacetic acid (pH=1.7) at 4°C in a 5mm NMR tube. ^{1}H NMR spectra were recorded (16 scans, t1=4s) at 10 minute intervals on a VARIAN Unity 400MHz apparatus (BBI gradient Z probe). Nor NOESY or ^{13}C spectra could be recorded for Z because of its too short half-life.

DFT calculations

We used the Kohn-Sham approach to density-functional theory (DFT) as implemented in the BigDFT code, with GPU acceleration[62,63]. We considered the basis as converged when the total energy and forces accuracy reached 0.5 meV/atom and 1 meV/Å. This corresponds to a uniform wavelet grid with 0.4 bohrs spacing. Our calculations were done in the GGA-PBE[64] exchange-correlation functional, with the Krack variant[65] of HGH pseudopotentials[66] in isolated boundary conditions. Hence, no supercell approximation was needed and charged systems can be treated explicitly[67].

Supplementary Material

Kinetic model: calculations

The reaction of diazonium D with ascorbate A produces the diazoethers of configurations Z and E. The following kinetic model has been confronted to experiment:

$$D + A \xrightarrow{k_f} Z \qquad \text{equation 0}$$

$Z \xrightarrow{k_i} E$ equation 1

As diazoether formation is much faster than Z/E isomerization (as can be seen on the spectroscopy tracks on Fig. S1), the two phenomena happen sequentially so that the dynamics of equation 0 and equation 1 can be solved separately.

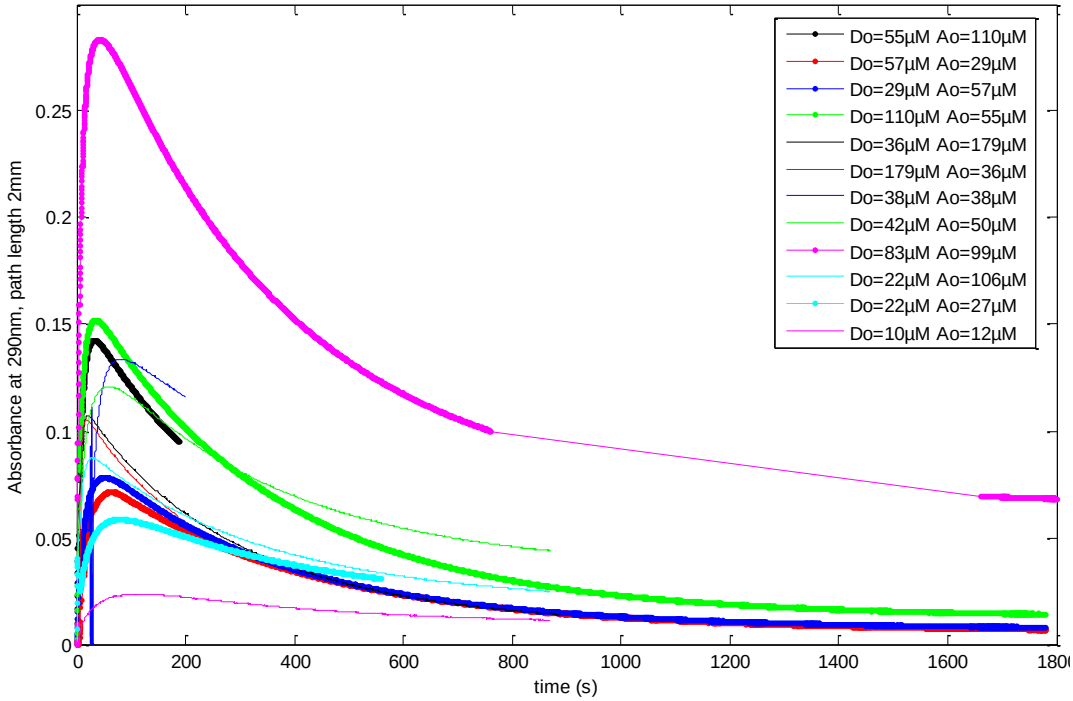


Figure S1: Kinetic recording by UV absorption for the reaction of 4-nitrobenzenediazonium tetrafluoroborate with ascorbic acid in water at pH=1 (phosphoric acid 100mM) and at 23°C. The legend gives the initial concentrations in diazonium (D_0) and ascorbic acid (A_0).

<u>Diazoether formation</u>

Equation 0 translates into:

$$\frac{d[Z]}{dt} = k_f\,[D][A] = k_f(D_0 - [Z])(A_0 - [Z])$$

where D_0 and A_0 are the initial concentrations in D and A respectively. This equation can be solved as follows if $D_0 \neq A_0$,

$$\frac{d[Z]}{(D_0 - [Z])(A_0 - [Z])} = k_f\,dt$$

$$\Rightarrow \frac{d[Z]}{(A_0 - [Z])} - \frac{d[Z]}{(D_0 - [Z])} = (D_0 - A_0)k_f\,dt$$

which integrates as

$$\ln\left(\frac{D_0 - [Z]}{D_0}\right) - \ln\left(\frac{A_0 - [Z]}{A_0}\right) = (D_0 - A_0)k_f t$$

$$\Rightarrow \ln\left(\frac{(D_0 - [Z])\,A_0}{(A_0 - [Z])D_0}\right) = (D_0 - A_0)k_f t. \qquad \text{equation 9}$$

The last equation is used in Fig.S3 to determine k_f.

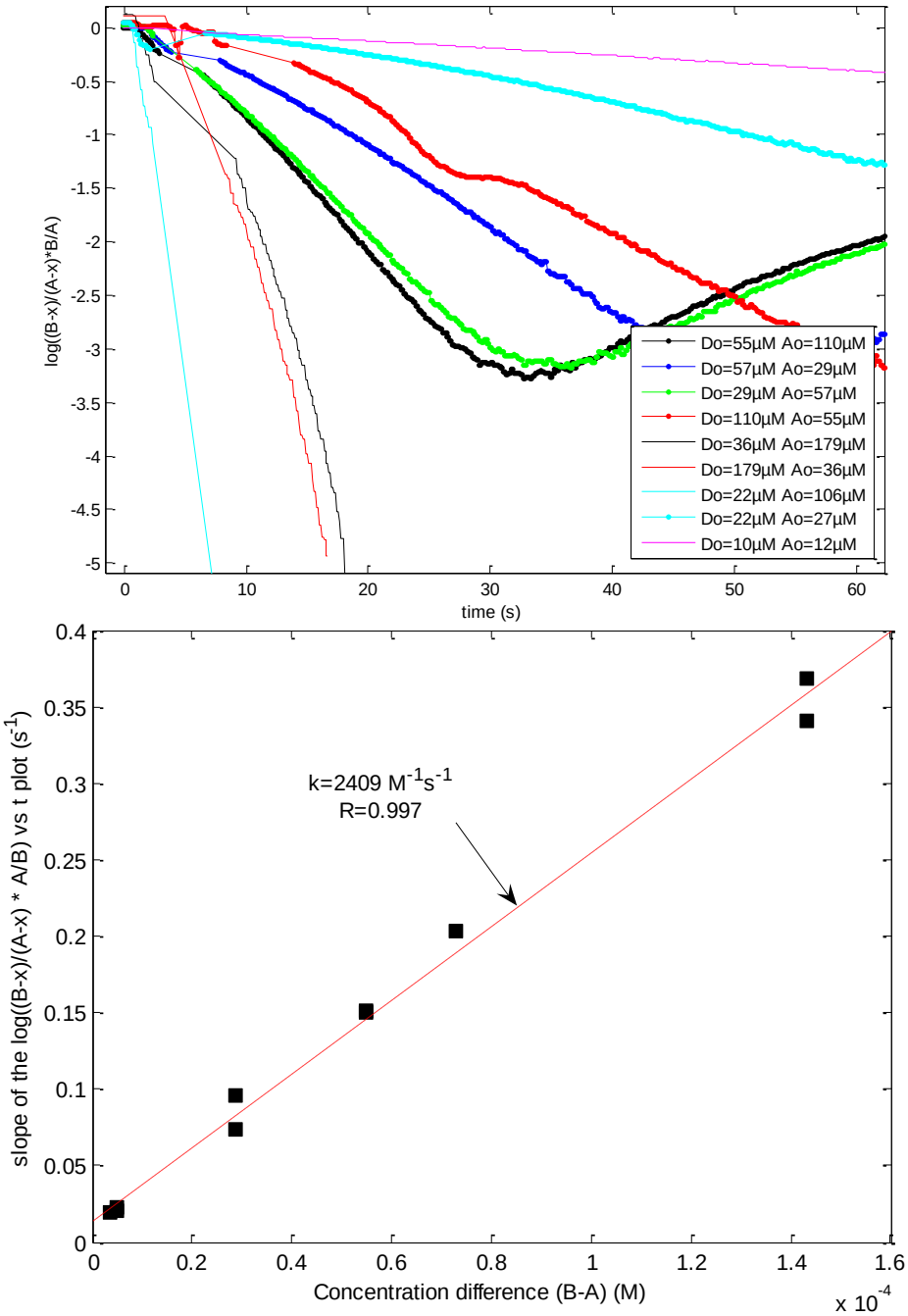


Figure S3: Top: Same data as Fig. S1 plotted following equation 9. For simplicity, the data with D0>A0 are plotted multiplied by -1 so that all slopes are negative. The slope is equal to $k_f(D_0\text{-}A_0)$.
Bottom: Slopes measured on top plot as a function of the absolute value of $(D_0\text{-}A_0)$ to determine k_f.

<u>Diazother Z/E isomerization</u>

Equation 1 translates into:

$$\frac{d[Z]}{dt} = -k_i\,[Z]$$

which integrates as $[Z] = Z_0\,(1 - e^{-k_i t})$

or $\ln(Z_0 - [Z]) = \ln(Z_0) - k_i t$ equation 10

where Z_0, the initial concentration in Z, is equal to the lowest of the two initial concentrations D_0 and A_0. The latter equation is used in Fig.S2 for the determination of k_i.

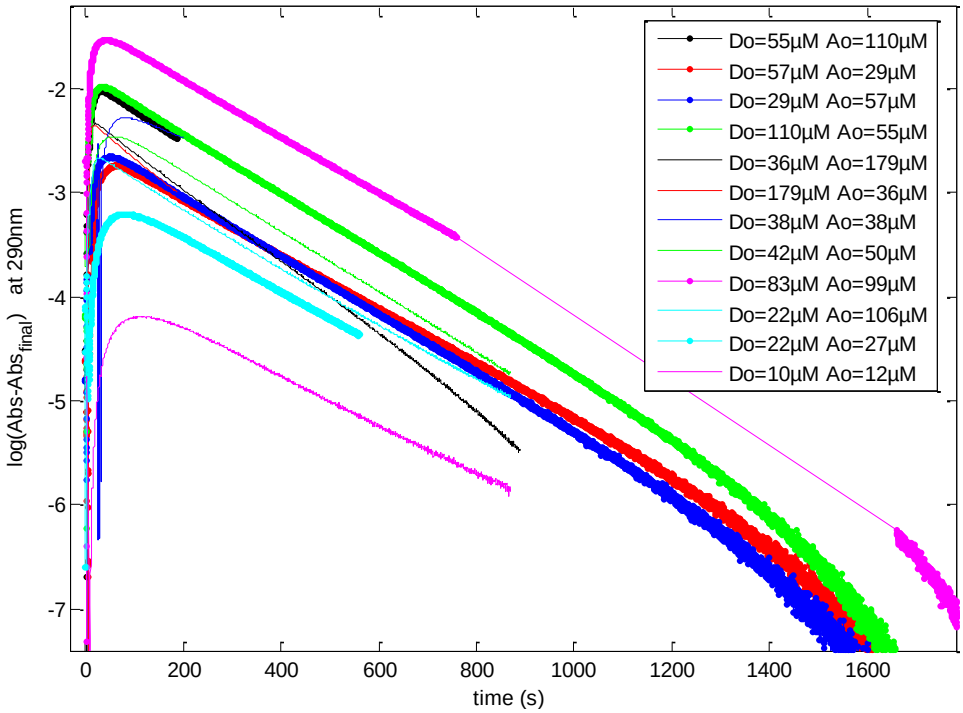


Figure S2: Data as in Fig. S1 plotted following equation 10. The slope is equal to ki.

Competition between diazother Z/E isomerization and coupling to CNTs

The kinetic model includes the two following chemical reactions:

$Z \xrightarrow{k_i} E$ equation 1

$Z + N \xrightarrow{k_N} P$ equation 2

This translates in the following equations:

$$\frac{d[Z]}{dt} = -k_i\,[Z] - k_N[Z][N]$$

$$\frac{d[P]}{dt} = k_N[Z][N],$$

and the mass conservation laws $N_0 = [N] + [P]$ and $Z_0 = [Z] + [E] + [P]$.

In the present case, the coupling is maintained at a low level by keeping the nanotube carbons in large excess towards diazoether, so that at all time $[N] \approx N_0$. Therefore, the equations turn into

$$\frac{d[Z]}{dt} = -(k_i + k_N N_0)[Z]$$

$$\frac{d[P]}{dt} = k_N N_0 [Z].$$

The former integrates into equation 3, while the later integrates into equation 5. Equation 4 is obtained from equations 3 and 5 by the mass conservation law.

$$Z = Z_o\, e^{-(k_i + k_N\, N_o)t} \qquad \text{equation 3}$$

$$E = \frac{Z_o}{1 + k_N\, N_o / k_i}\,(1 - e^{-(k_i + k_N\, N_o)t}) \qquad \text{equation 4}$$

$$P = \frac{Z_o}{1 + k_i / (k_N\, N_o)}\,(1 - e^{-(k_i + k_N\, N_o)t}) \qquad \text{equation 5}$$

The final concentrations are:

$$Z_{fin} = 0, \qquad E_{fin} = \frac{k_i}{(k_i + k_N N_o)} Z_0\,, \text{ and } P_{fin} = \frac{k_N\, N_o}{(k_i + k_N N_o)}\, Z_0.$$

The later equations can be solved for k_N as equations 7 and 8:

$$k_N = \frac{k_i}{N_o}\,(\frac{Z_0}{E_{fin}} - 1) \qquad \text{equation 7}$$

$$k_N = \frac{k_i}{N_o\left({}^{Z_o}/_{P_{fin}} - 1\right)}$$

Bibliography

(1) *Duque, J. G.; Cognet, L.; Parra-Vasquez, A. N. G.; Nicholas, N.; Schmidt, H. K.; Pasquali, M. Journal of the American Chemical Society* ***2008****, 130, 2626.*

(2) *Zhou, X.; Park, J. Y.; Huang, S.; Liu, J.; McEuen, P. L. Physical Review Letters* ***2005****, 95.*

(3) *Kang, S. J.; Kocabas, C.; Ozel, T.; Shim, M.; Pimparkar, N.; Alam, M. A.; Rotkin, S. V.; Rogers, J. A. Nature Nanotechnology* ***2007****, 2, 230.*

(4) *Rouhi, N.; Jain, D.; Burke, P. J. Acs Nano* ***2011****, 5, 8471.*

(5) *Rouhi, N.; Jain, D.; Zand, K.; Burke, P. J. Adv Mater* ***2011****, 23, 94.*

(6) *Heinze, S.; Tersoff, J.; Martel, R.; Derycke, V.; Appenzeller, J.; Avouris, P. Physical Review Letters* ***2002****, 89, 1068011.*

(7) *Le Louarn, A.; Kapche, F.; Bethoux, J. M.; Happy, H.; Dambrine, G.; Derycke, V.; Chenevier, P.; Izard, N.; Goffman, M. F.; Bourgoin, J. P. Applied Physics Letters* ***2007****, 90.*

(8) *Engel, M.; Small, J. P.; Steiner, M.; Freitag, M.; Green, A. A.; Hersam, M. C.; Avouris, P. Acs Nano* ***2008****, 2, 2445.*

(9) *Sun, D. M.; Timmermans, M. Y.; Tian, Y.; Nasibulin, A. G.; Kauppinen, E. I.; Kishimoto, S.; Mizutani, T.; Ohno, Y. Nature Nanotechnology* ***2011****, 6, 156.*

(10) *Kim, S.; Park, J.; Ju, S.; Mohammadi, S. Acs Nano* ***2010****, 4, 2994.*

(11) *Ding, L.; Tselev, A.; Wang, J. Y.; Yuan, D. N.; Chu, H. B.; McNicholas, T. P.; Li, Y.; Liu, J. Nano Letters* ***2009****, 9, 800.*

(12) *Tanaka, T.; Jin, H.; Miyata, Y.; Fujii, S.; Suga, H.; Naitoh, Y.; Minari, T.; Miyadera, T.; Tsukagoshi, K.; Kataura, H. Nano Letters* ***2009****, 9, 1497.*

(13) *Nish, A.; Hwang, J. Y.; Doig, J.; Nicholas, R. J. Nature Nanotechnology* ***2007****, 2, 640.*

(14) *Arnold, M. S.; Green, A. A.; Hulvat, J. F.; Stupp, S. I.; Hersam, M. C. Nature Nanotechnology* ***2006****, 1, 60.*

(15) *Tu, X. M.; Manohar, S.; Jagota, A.; Zheng, M. Nature* ***2009****, 460, 250.*

*(16) Lee, J. M.; Park, J. S.; Lee, S. H.; Kim, H.; Yoo, S.; Kim, S. O. Adv Mater **2011**, 23, 629.*

*(17) Dang, X. N.; Yi, H. J.; Ham, M. H.; Qi, J. F.; Yun, D. S.; Ladewski, R.; Strano, M. S.; Hammond, P. T.; Belcher, A. M. Nature Nanotechnology **2011**, 6, 377.*

*(18) Chen, P.; Fu, Y.; Aminirad, R.; Wang, C.; Zhang, J.; Wang, K.; Galatsis, K.; Zhou, C. Nano Letters **2011**, 11, 5301.*

*(19) Nougaret, L.; Happy, H.; Dambrine, G.; Derycke, V.; Bourgoin, J. P.; Green, A. A.; Hersam, M. C. Applied Physics Letters **2009**, 94, 243505.*

*(20) Steiner, M.; Engel, M.; Lin, Y.-M.; Wu, Y.; Jenkins, K.; Farmer, D. B.; Humes, J. J.; Yoder, N. L.; Seo, J.-W. T.; Green, A. A.; Hersam, M. C.; Krupke, R.; Avouris, P. Applied Physics Letters **2012**, 101, 053123.*

*(21) Lopez-Bezanilla, A.; Triozon, F.; Latil, S.; Blase, X.; Roche, S. Nano Letters **2009**, 9, 940.*

*(22) Cabana, J.; Martel, R. Journal of the American Chemical Society **2007**, 129, 2244.*

*(23) Dyke, C. A.; Stewart, M. P.; Tour, J. M. Journal of the American Chemical Society **2005**, 127, 4497.*

*(24) Yoon, S. M.; Kim, S. J.; Shin, H. J.; Benayad, A.; Choi, S. J.; Kim, K. K.; Kim, S. M.; Park, Y. J.; Kim, G.; Choi, J. Y.; Lee, Y. H. Journal of the American Chemical Society **2008**, 130, 2610.*

*(25) Dai, Z.; Yan, L.; Alam, S. M.; Feng, J.; Mariathomas, P. R. D.; Chen, Y.; Li, C. M.; Zhang, Q.; Li, L. J.; Lim, K. H.; Chan-Park, M. B. Journal of Physical Chemistry C **2010**, 114, 21035.*

*(26) Zhao, J. W.; Lee, C. W.; Han, X. D.; Chen, F. M.; Xu, Y. P.; Huang, Y. Z.; Chan-Park, M. B.; Chen, P.; Li, L. J. Chemical Communications **2009**, 7182.*

*(27) Zhang, L.; Zaric, S.; Tu, X. M.; Wang, X. R.; Zhao, W.; Dai, H. J. Journal of the American Chemical Society **2008**, 130, 2686.*

*(28) Cao, Q.; Rogers, J. A. Advanced Materials **2009**, 21, 29.*

*(29) Schmidt, G.; Gallon, S.; Esnouf, S.; Bourgoin, J. P.; Chenevier, P. Chemistry-a European Journal **2009**, 15, 2101.*

*(30) Schmidt, G.; Filoramo, A.; Derycke, V.; Bourgoin, J. P.; Chenevier, P. Chemistry-a European Journal **2011**, 17, 1415.*

*(31) Kocabas, C.; Pimparkar, N.; Yesilyurt, O.; Kang, S. J.; Alam, M. A.; Rogers, J. A. Nano Letters **2007**, 7, 1195.*

*(32) Bahr, J. L., Yang, J., Kosynkin, D.V., Bronikowski, M.J., Smalley, R.E., Tour, J.M. J. Am. Chem. Soc. **2001**, 123, 6536.*

*(33) Bouilly, D.; Cabana, J.; Meunier, F.; Desjardins-Carrière, M.; Lapointe, F.; Gagnon, P.; Larouche, F. L.; Adam, E.; Paillet, M.; Martel, R. Acs Nano **2011**, 5, 4927.*

*(34) Zhao, J.; Gao, Y.; Lin, J.; Chen, Z.; Cui, Z. Journal of Materials Chemistry **2012**, 22, 2051.*

*(35) Cognet, L.; Tsyboulski, D. A.; Rocha, J. D. R.; Doyle, C. D.; Tour, J. M.; Weisman, R. B. Science **2007**, 316, 1465.*

*(36) Swain, C. G.; Sheats, J. E.; Harbison, K. G. Journal of the American Chemical Society **1975**, 97, 783.*

*(37) Ferre-Filmon, K.; Delaude, L.; Demonceau, A.; Noels, A. F. Coordination Chemistry Reviews **2004**, 248, 2323.*

*(38) Pinson, J.; Podvorica, F. Chemical Society Reviews **2005**, 34, 429.*

*(39) Mahouche-Chergui, S.; Gam-Derouich, S.; Mangeney, C.; Chehimi, M. M. Chemical Society Reviews **2011**, 40, 4143.*

*(40) Dyke, C. A.; Tour, J. M. Nano Letters **2003**, 3, 1215.*

*(41) Blanch, A. J.; Lenehan, C. E.; Quinton, J. S. The Journal of Physical Chemistry C **2012**, 116, 1709.*

(42) Zollinger, H. Diazo chemistry I Aromatic and heteroaromatic compounds; VCH, 1994.

*(43) Galli, C. Chemical Reviews **1988**, 88, 765.*

*(44) Losada-Barreiro, S.; Sanchez-Paz, V.; Bravo-Diaz, C. Helvetica Chimica Acta **2007**, 90, 1559.*

*(45) Doyle, M. P.; Nesloney, C. L.; Shanklin, M. S.; Marsh, C. A.; Brown, K. C. Journal of Organic Chemistry **1989**, 54, 3785.*

*(46) Costas-Costas, U.; Bravo-Diaz, C.; Gonzalez-Romero, E. Langmuir **2004**, 20, 1631.*

*(47) Costas-Costas, U.; Gonzalez-Romero, E.; Bravo-Diaz, C. Helvetica Chimica Acta **2001**, 84, 632.*

*(48) Mesnage, A.; Esnouf, S. p.; Jégou, P.; Deniau, G.; Palacin, S. Chemistry of Materials **2010**, 22, 6229.*

*(49) Ritchie, C. D. Accounts of Chemical Research **1972**, 5, 348.*

*(50) Zollinger, H. Accounts of Chemical Research **1973**, 6, 335.*

*(51) Ritchie, C. D.; Virtanen, P. O. Journal of the American Chemical Society **1972**, 94, 1589.*

*(52) Ritchie, C. D.; Wright, D. J.; Huang, D. S.; Kamego, A. A. Journal of the American Chemical Society **1975**, 97, 1163.*

*(53) Wazzan, N. A.; Richardson, P. R.; Jones, A. C. Photochemical & photobiological sciences : Official journal of the European Photochemistry Association and the European Society for Photobiology **2010**, 9, 968.*

*(54) Ritchie, C. D.; Virtanen, P. O. Journal of the American Chemical Society **1972**, 94, 1589.*

*(55) Lüer, L.; Hoseinkhani, S.; Polli, D.; Crochet, J.; Hertel, T.; Lanzani, G. Nature Physics **2009**, 5, 54.*

*(56) Chang, E.; Bussi, G.; Ruini, A.; Molinari, E. Physical Review Letters **2004**, 92, 196401.*

*(57) Swain, C. G.; Sheats, J. E.; Gorenstein, D. G.; Harbison, K. G. Journal of the American Chemical Society **1975**, 97, 791.*

*(58) Canning, P. S. J.; McCrudden, K.; Maskill, H.; Sexton, B. Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions 2 **1999**, 2735.*

(59) Baldwin, R. L. In Protein Folding Handbook; Wiley VCH: 2005; Vol. 1, p 127.

*(60) Mevellec, V.; Roussel, S.; Tessier, L.; Chancolon, J.; Mayne-L'Hermite, M.; Deniau, G.; Viel, P.; Palacin, S. Chemistry of Materials **2007**, 19, 6323.*

*(61) Naumov, A.; Ghosh, S.; Tsyboulski, D. A.; Bachilo, S. M.; Weisman, R. B. Acs Nano **2011**, 5, 1639.*

*(62) Genovese, L.; Neelov, A.; Goedecker, S.; Deutsch, T.; Ghasemi, S. A.; Willand, A.; Caliste, D.; Zilberberg, O.; Rayson, M.; Bergman, A.; Schneider, R. Journal of Chemical Physics **2008**, 129.*

*(63) Genovese, L.; Videau, B.; Ospici, M.; Deutsch, T.; Goedecker, S.; Méhaut, J. F. Comptes Rendus Mécanique **2011**, 339, 149.*

*(64) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Physical Review Letters **1996**, 77, 3865.*

*(65) Theoretica Chimica Acta **2005**, 114, 145.*

*(66) Hartwigsen, C.; Goedecker, S.; Hutter, J. Physical Review B **1998**, 58, 3641.*

*(67) Genovese, L.; Deutsch, T.; Neelov, A.; Goedecker, S.; Beylkin, G. Journal of Chemical Physics **2006**, 125.*

*(68) Paolucci, D.; Franco, M. M.; Iurlo, M.; Marcaccio, M.; Prato, M.; Zerbetto, F.; Penicaud, A.; Paolucci, F. Journal of the American Chemical Society **2008**, 130, 7393.*

*(69) Tanaka, Y.; Hirana, Y.; Niidome, Y.; Kato, K.; Saito, S.; Nakashima, N. Angewandte Chemie-International Edition **2009**, 48, 7655.*

*(70) Andrieux, C. P.; Pinson, J. Journal of the American Chemical Society **2003**, 125, 14801.*

Bibliographie

Bibliographie

[1] IIJIMA, S. and ICHIHASHI, T. SINGLE-SHELL CARBON NANOTUBES OF 1-NM DIAMETER. *Nature* **1993**, 363, 603–605.

[2] BETHUNE, D., KIANG, C., DEVRIES, M., GORMAN, G., SAVOY, R., VAZQUEZ, J., and BEYERS, R. COBALT-CATALYZED GROWTH OF CARBON NANOTUBES WITH SINGLE-ATOMIC-LAYERWALLS. *Nature* **1993**, 363, 605–607.

[3] Thess, A., Lee, R., Nikolaev, P., Dai, H. J., Petit, P., Robert, J., Xu, C. H., Lee, Y. H., Kim, S. G., Rinzler, A. G., Colbert, D. T., Scuseria, G. E., Tomanek, D., Fischer, J. E., and Smalley, R. E. Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes. *Science* **1996**, 273, 483–487.

[4] Derycke, V., Auvray, S., Borghetti, J., Chung, C.-L., Lefevre, R., Lopez-Bezanilla, A., Nguyen, K., Robert, G., Schmidt, G., Anghel, C., Chimot, N., Lyonnais, S., Streiff, S., Campidelli, S., Chenevier, P., Filoramo, A., Goffman, M. F., Goux-Capes, L., Latil, S., Blase, X., Triozon, F., Roche, S., and Bourgoin, J.-P. Carbon nanotube chemistry and assembly for electronic devices. *Comptes Rendus Physique* **2009**, 10, 330–347.

[5] Krupke, R., Hennrich, F., Löhneysen, H. v, and Kappes, M. M. Separation of Metallic from Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes. *Science* **2003**, 301, 344–347.

[6] Liu, H., Nishide, D., Tanaka, T., and Kataura, H. Large-scale single-chirality separation of single-wall carbon nanotubes by simple gel chromatography. *Nature Communications* **2011**, 2.

[7] Arnold, M. S., Green, A. A., Hulvat, J. F., Stupp, S. I., and Hersam, M. C. Sorting carbon nanotubes by electronic structure using density differentiation. *Nature Nanotechnology* **2006**, 1, 60–65.

[8] Bahr, J. L. and Tour, J. M. Covalent chemistry of single-wall carbon nanotubes. *Journal of Materials Chemistry* **2002**, 12, 1952–1958.

[9] Strano, M. S., Dyke, C. A., Usrey, M. L., Barone, P. W., Allen, M. J., Shan, H. W., Kittrell, C., Hauge, R. H., Tour, J. M., and Smalley, R. E. Electronic structure control of single-walled carbon nanotube functionalization. *Science* **2003**, 301, 1519–1522.

[10] Cabana, J. and Martel, R. Probing the Reversibility of Sidewall Functionalization Using Carbon Nanotube Transistors. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, 129, 2244–2245.

[11] Schmidt, G., Filoramo, A., Derycke, V., Bourgoin, J.-P., and Chenevier, P. Labile Diazo Chemistry for Efficient Silencing of Metallic Carbon Nanotubes. *Chemistry – A European Journal* **2011**, 17, 1415–1418.

[12] Borghetti, J., Derycke, V., Lenfant, S., Chenevier, P., Filoramo, A., Goffman, M., Vuillaume, D., and Bourgoin, J.-P. Optoelectronic Switch and Memory Devices Based on Polymer-Functionalized Carbon Nanotube Transistors. *Advanced Materials* **2006**, 18, 2535–2540.

[13] Nougaret, L., Happy, H., Dambrine, G., Derycke, V., Bourgoin, J.-P., Green, A. A., and Hersam, M. C. 80 GHz field-effect transistors produced using high purity semiconducting single-walled carbon nanotubes. *Applied Physics Letters* **2009**, 94.

[14] Ren, S., Bernardi, M., Lunt, R. R., Bulovic, V., Grossman, J. C., and Gradecak, S. Toward Efficient Carbon Nanotube/P3HT Solar Cells: Active Layer Morphology, Electrical, and Optical Properties. *Nano Letters* **2011**, 11, 5316–5321.

[15] Green, M. A., Emery, K., Hishikawa, Y., Warta, W., and Dunlop, E. D. Solar cell efficiency tables (version 41). *Progress in Photovoltaics* **2013**, 21, 1–11.

[16] Liang, Y., Xu, Z., Xia, J., Tsai, S.-T., Wu, Y., Li, G., Ray, C., and Yu, L. For the Bright Future-Bulk Heterojunction Polymer Solar Cells with Power Conversion Efficiency of 7.4%. *Advanced Materials* **2010**, 22.

[17] Kymakis, E. and Amaratunga, G. A. J. Single-wall carbon nanotube/conjugated polymer photovoltaic devices. *Applied Physics Letters* **2002**, 80, 112–114.

[18] Volder, M. F. L. De, Tawfick, S. H., Baughman, R. H., and Hart, A. J. Carbon Nanotubes: Present and Future Commercial Applications. *Science* **2013**, 339, 535–539.

[19] Overney, G., Zhong, W., and Tománek, D. Structural rigidity and low frequency vibrational modes of long carbon tubules. *Zeitschrift für Physik D Atoms, Molecules and Clusters* **1993**, 27, 93–96.

[20] Yu, M. F., Files, B. S., Arepalli, S., and Ruoff, R. S. Tensile loading of ropes of single wall carbon nanotubes and their mechanical properties. *Physical Review Letters* **2000**, 84, 5552–5555.

[21] Berber, S., Kwon, Y. K., and Tomanek, D. Unusually high thermal conductivity of carbon nanotubes. *Physical Review Letters* **2000**, 84, 4613–4616.

[22] Saito, R., Dresselhaus, G., and Dresselhaus, M. S. Trigonal warping effect of carbon nanotubes. *Physical Review B* **2000**, 61, 2981–2990.

[23] Hugues Cazin d'Hominchthun Des Propiétés de Transport Des Nanotubes de Carbone Au Transistor : Étude Par Simulation Monte Carlo. Ph.D. Thesis, 2008.

[24] Charlier, J.-C., Blase, X., and Roche, S. Electronic and transport properties of nanotubes. *Reviews of Modern Physics* **2007**, 79, 677–732.

[25] Kataura H., Kumazawa Y., Maniwa Y., Umezu I., Suzuki S., Ohtsuka Y., and Achiba Y. Optical properties of single-wall carbon nanotubes. *Synthetic Metals* **1999**, 103, 2555–2558.

[26] Kim, K. S., Cota-Sanchez, G., Kingston, C. T., Imris, M., Simard, B., and Soucy, G. Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by induction thermal plasma. *Journal of Physics D-Applied Physics* **2007**, 40, 2375–2387.

[27] Kim, K. S., Moradian, A., Mostaghimi, J., Alinejad, Y., Shahverdi, A., Simard, B., and Soucy, G. Synthesis of Single-walled Carbon Nanotubes by Induction Thermal Plasma. *Nano Research* **2009**, 2, 800–817.

[28] Park, T. J., Banerjee, S., Hemraj-Benny, T., and Wong, S. S. Purification strategies and purity visualization techniques for single-walled carbon nanotubes. *Journal of Materials Chemistry* **2006**, 16, 141–154.

[29] Saifuddin, N., Raziah, A. Z., and Junizah, A. R. Carbon Nanotubes: A Review on Structure and Their Interaction with Proteins. *Journal of Chemistry* **2013**.

[30] Hou, P.-X., Liu, C., and Cheng, H.-M. Purification of carbon nanotubes. *Carbon* **2008**, 46, 2003–2025.

[31] Wang, H. Dispersing carbon nanotubes using surfactants. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **2009**, 14, 364–371.

[32] Zheng, M., Jagota, A., Semke, E. D., Diner, B. A., Mclean, R. S., Lustig, S. R., Richardson, R. E., and Tassi, N. G. DNA-assisted dispersion and separation of carbon nanotubes. *Nature Materials* **2003**, 2, 338–342.

[33] Nish, A., Hwang, J.-Y., Doig, J., and Nicholas, R. J. Highly selective dispersion of single-walled carbon nanotubes using aromatic polymers. *Nat Nano* **2007**, 2, 640–646.

[34] Lu, J., Nagase, S., Zhang, X. W., Wang, D., Ni, M., Maeda, Y., Wakahara, T., Nakahodo, T., Tsuchiya, T., Akasaka, T., Gao, Z. X., Yu, D. P., Ye, H. Q., Mei, W. N., and Zhou, Y. S. Selective interaction of large or charge-transfer aromatic molecules with metallic single-wall carbon nanotubes: Critical role of the molecular size and orientation. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, 128, 5114–5118.

[35] Collins, P. C., Arnold, M. S., and Avouris, P. Engineering carbon nanotubes and nanotube circuits using electrical breakdown. *Science* **2001**, 292, 706–709.

[36] Kang, S. J., Kocabas, C., Ozel, T., Shim, M., Pimparkar, N., Alam, M. A., Rotkin, S. V., and Rogers, J. A. High-performance electronics using dense, perfectly aligned arrays of single-walled carbon nanotubes. *Nature Nanotechnology* **2007**, 2, 230–236.

[37] Ryu, K., Badmaev, A., Wang, C., Lin, A., Patil, N., Gomez, L., Kumar, A., Mitra, S., Wong, H.-S. P., and Zhou, C. CMOS-Analogous Wafer-Scale Nanotube-on-Insulator Approach for Submicrometer Devices and Integrated Circuits Using Aligned Nanotubes. *Nano Letters* **2009**, 9, 189–197.

[38] Hassanien, A., Tokumoto, M., Umek, P., Vrbanic, D., Mozetic, M., Mihailovic, D., Venturini, P., and Pejovnik, S. Selective etching of metallic single-wall carbon nanotubes with hydrogen plasma. *Nanotechnology* **2005**, 16, 278–281.

[39] Zhang, G., Qi, P., Wang, X., Lu, Y., Li, X., Tu, R., Bangsaruntip, S., Mann, D., Zhang, L., and Dai, H. Selective etching of metallic carbon nanotubes by gas-phase reaction. *Science* **2006**, 314, 974–977.

[40] Song, J. W., Seo, H. W., Park, J. K., Kim, J. E., Cho, D. G., and Han, C. S. Selective removal of metallic SWNTs using microwave radiation. *Current Applied Physics* **2008**, 8, 725–728.

[41] Zhang, Y., Zhang, Y., Xian, X., Zhang, J., and Liu, Z. Sorting out semiconducting single-walled carbon nanotube Arrays by preferential destruction of metallic tubes using xenon-lamp irradiation. *Journal of Physical Chemistry C* **2008**, 112, 3849–3856.

[42] Yudasaka, M., Zhang, M., and Iijima, S. Diameter-selective removal of single-wall carbon nanotubes through light-assisted oxidation. *Chemical Physics Letters* **2003**, 374, 132–136.

[43] Shin, D. H., Kim, J.-E., Shim, H. C., Song, J.-W., Yoon, J.-H., Kim, J., Jeong, S., Kang, J., Baik, S., and Han, C.-S. Continuous Extraction of Highly Pure Metallic Single-Walled Carbon Nanotubes in a Microfluidic Channel. *Nano Letters* **2008**, 8, 4380–4385.

[44] Ghosh, S., Bachilo, S. M., and Weisman, R. B. Advanced sorting of single-walled carbon nanotubes by nonlinear density-gradient ultracentrifugation. *Nat Nano* **2010**, 5, 443–450.

[45] Arnold, M. S., Green, A. A., Hulvat, J. F., Stupp, S. I., and Hersam, M. C. Sorting carbon nanotubes by electronic structure using density differentiation. *Nat Nano* **2006**, 1, 60–65.

[46] Zheng, M., Jagota, A., Strano, M. S., Santos, A. P., Barone, P., Chou, S. G., Diner, B. A., Dresselhaus, M. S., Mclean, R. S., Onoa, G. B., Samsonidze, G. G., Semke, E. D., Usrey, M., and Walls, D. J. Structure-Based Carbon Nanotube Sorting by Sequence-Dependent DNA Assembly. *Science* **2003**, 302, 1545–1548.

[47] Tu, X. and Zheng, M. A DNA-based approach to the carbon nanotube sorting problem. *Nano Research* **2008**, 1, 185–194.

[48] Tu, X., Manohar, S., Jagota, A., and Zheng, M. DNA sequence motifs for structure-specific recognition and separation of carbon nanotubes. *Nature* **2009**, 460, 250–253.

[49] Li, H., Zhou, B., Lin, Y., Gu, L., Wang, W., Fernando, K. A. S., Kumar, S., Allard, L. F., and Sun, Y.-P. Selective Interactions of Porphyrins with Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, 126, 1014–1015.

[50] Chen, Z., Du, X., Du, M.-H., Rancken, C. D., Cheng, H.-P., and Rinzler, A. G. Bulk Separative Enrichment in Metallic or Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes. *Nano Letters* **2003**, 3, 1245–1249.

[51] Chattopadhyay, D., Galeska, I., and Papadimitrakopoulos, F. A Route for Bulk Separation of Semiconducting from Metallic Single-Wall Carbon Nanotubes. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, 125, 3370–3375.

[52] LeMieux, M. C., Roberts, M., Barman, S., Jin, Y. W., Kim, J. M., and Bao, Z. Self-Sorted, Aligned Nanotube Networks for Thin-Film Transistors. *Science* **2008**, 321, 101–104.

[53] Chen, F., Wang, B., Chen, Y., and Li, L.-J. Toward the Extraction of Single Species of Single-Walled Carbon Nanotubes Using Fluorene-Based Polymers. *Nano Letters* **2007**, 7, 3013–3017.

[54] Yang, M., Koutsos, V., and Zaiser, M. Interactions between Polymers and Carbon Nanotubes: A Molecular Dynamics Study. *The Journal of Physical Chemistry B* **2005**, 109, 10009–10014.

[55] McCarthy, B., Coleman, J. N., Czerw, R., Dalton, A. B., Panhuis, M. in het, Maiti, A., Drury, A., Bernier, P., Nagy, J. B., Lahr, B., Byrne, H. J., Carroll, D. L., and Blau, W. J. A Microscopic and Spectroscopic Study of Interactions between Carbon Nanotubes and a Conjugated Polymer. *The Journal of Physical Chemistry B* **2002**, 106, 2210–2216.

[56] Takeshi Tanaka, Yasuko Urabe, Daisuke Nishide, and Hiromichi Kataura Continuous Separation of Metallic and Semiconducting Carbon Nanotubes Using Agarose Gel. *Appl. Phys. Express* **2009**, 2, 125002.

[57] Miyata, Y., Maniwa, Y., and Kataura, H. Selective Oxidation of Semiconducting Single-Wall Carbon Nanotubes by Hydrogen Peroxide. *The Journal of Physical Chemistry B* **2005**, 110, 25–29.

[58] Zhang, H., Liu, Y., Cao, L., Wei, D., Wang, Y., Kajiura, H., Li, Y., Noda, K., Luo, G., Wang, L., Zhou, J., Lu, J., and Gao, Z. A Facile, Low-Cost, and Scalable Method of Selective Etching of Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes by a Gas Reaction. *Advanced Materials* **2009**, 21, 813–816.

[59] Ménard-Moyon, C., Izard, N., Doris, E., and Mioskowski, C. Separation of Semiconducting from Metallic Carbon Nanotubes by Selective Functionalization with Azomethine Ylides. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, 128, 6552–6553.

[60] Wang, Y., Liu, Y., Li, X., Cao, L., Wei, D., Zhang, H., Shi, D., Yu, G., Kajiura, H., and Li, Y. Direct Enrichment of Metallic Single-Walled Carbon Nanotubes Induced by the Different Molecular Composition of Monohydroxy Alcohol Homologues. *Small* **2007**, 3, 1486–1490.

[61] Ding, L., Tselev, A., Wang, J., Yuan, D., Chu, H., McNicholas, T. P., Li, Y., and Liu, J. Selective Growth of Well-Aligned Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes. *Nano Letters* **2009**, 9, 800–805.

[62] An, K. H., Park, J. S., Yang, C.-M., Jeong, S. Y., Lim, S. C., Kang, C., Son, J.-H., Jeong, M. S., and Lee, Y. H. A Diameter-Selective Attack of Metallic Carbon Nanotubes by Nitronium Ions. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, 127, 5196–5203.

[63] Ghosh, S. and Rao, C. N. R. Separation of metallic and semiconducting single-walled carbon nanotubes through fluorous chemistry. *Nano Research* **2009**, 2, 183–191.

[64] Dyke, C. A., Stewart, M. P., and Tour, J. M. Separation of Single-Walled Carbon Nanotubes on Silica Gel. Materials Morphology and Raman Excitation Wavelength Affect Data Interpretation. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, 127, 4497–4509.

[65] Kim, W.-J., Usrey, M. L., and Strano, M. S. Selective Functionalization and Free Solution Electrophoresis of Single-Walled Carbon Nanotubes: Separate Enrichment of Metallic and Semiconducting SWNT. *Chemistry of Materials* **2007**, 19, 1571–1576.

[66] Nair, N., Kim, W.-J., Usrey, M. L., and Strano, M. S. A Structure−Reactivity Relationship for Single Walled Carbon Nanotubes Reacting with 4-Hydroxybenzene Diazonium Salt. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, 129, 3946–3954.

[67] Doyle, C. D., Rocha, J.-D. R., Weisman, R. B., and Tour, J. M. Structure-Dependent Reactivity of Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes with Benzenediazonium Salts. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, 130, 6795–6800.

[68] Schmidt, G., Gallon, S., Esnouf, S., Bourgoin, J.-P., and Chenevier, P. Mechanism of the Coupling of Diazonium to Single-Walled Carbon Nanotubes and Its Consequences. *Chemistry – A European Journal* **2009**, 15, 2101–2110.

[69] Blanch, A. J., Lenehan, C. E., and Quinton, J. S. Dispersant Effects in the Selective Reaction of Aryl Diazonium Salts with Single-Walled Carbon Nanotubes in Aqueous Solution. *The Journal of Physical Chemistry C* **2011**, 116, 1709–1723.

[70] Li, J., Lu, Y. J., Ye, Q., Cinke, M., Han, J., and Meyyappan, M. Carbon nanotube sensors for gas and organic vapor detection. *Nano Letters* **2003**, 3, 929–933.

[71] Balasubramanian, K. and Burghard, M. Biosensors based on carbon nanotubes. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2006**, 385, 452–468.

[72] Mondal, S. K., Barai, K., and Munichandraiah, N. High capacitance properties of polyaniline by electrochemical deposition on a porous carbon substrate. *Electrochimica Acta* **2007**, 52, 3258–3264.

[73] Hwang, S.-H.; Seo, J.-M.; Jeon, I.-Y.; Park*, Y.-B.; and Baek*, J.-B. Chapter 1 Conducting Polymer-based Carbon Nanotube Composites: Preparation and Applications. *In Carbon Nanotube-Polymer Composites*; The Royal Society of Chemistry **2013**, 1–21.

[74] Novák, P., Müller, K., Santhanam, K. S. V., and Haas, O. Electrochemically Active Polymers for Rechargeable Batteries. *Chemical Reviews* **1997**, 97, 207–282.

[75] Ryu, K. S., Hong, Y.-S., Park, Y. J., Wu, X., Kim, K. M., Lee, Y.-G., Chang, S. H., and Lee, S. J. Polyaniline doped with dimethylsulfate as a polymer electrode for all solid-state power source system. *Fourteenth International Conference on Solid State Ionics* **2004**, 175, 759–763.

[76] Baibarac, M., Lira-Cantú, M., Oró-Solé, J., Casañ-Pastor, N., and Gomez-Romero, P. Electrochemically Functionalized Carbon Nanotubes and their Application to Rechargeable Lithium Batteries. *Small* **2006**, 2, 1075–1082.

[77] Chen, J., Liu, Y., Minett, A. I., Lynam, C., Wang, J., and Wallace, G. G. Flexible, Aligned Carbon Nanotube/Conducting Polymer Electrodes for a Lithium-Ion Battery. *Chem Mater* **2007**, 19, 3595–3597.

[78] Landi, B. J., Ganter, M. J., Cress, C. D., DiLeo, R. A., and Raffaelle, R. P. Carbon nanotubes for lithium ion batteries. *Energy & Environmental Science* **2009**, 2, 638–654.

[79] EPIA 2012.

[80] Lawrence Kazmerski National Renewable Energy Laboratory (NREL), **2011**.

[81] Aswani Yella, Hsuan-Wei Lee, Hoi Nok Tsao, Chenyi Yi, Aravind Kumar Chandiran, Md.Khaja Nazeeruddin, Eric Wei-Guang Diau, Chen-Yu Yeh, Shaik M Zakeeruddin, and and Michael Grätzel Porphyrin-Sensitized Solar Cells with Cobalt (II/III)–Based Redox Electrolyte Exceed 12 Percent Efficiency. *Science* **2011**, 4, 629–634.

[82] Dennler, G., Scharber, M. C., and Brabec, C. J. Polymer-Fullerene Bulk-Heterojunction Solar Cells. *Advanced Materials* **2009**, 21, 1323–1338.

[83] Kumar, P. and Chand, S. Recent progress and future aspects of organic solar cells. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **2012**, 20, 377–415.

[84] Tang, C. W. Two-layer organic photovoltaic cell. *Applied Physics Letters* **1986**, 48, 183–185.

[85] Alam, M. M. and Jenekhe, S. A. Efficient Solar Cells from Layered Nanostructures of Donor and Acceptor Conjugated Polymers. *Chemistry of Materials* **2004**, 16, 4647–4656.

[86] Forrest, S. R., Leu, L. Y., So, F. F., and Yoon, W. Y. Optical and electrical properties of isotype crystalline molecular organic heterojunctions. *Journal of Applied Physics* **1989**, 66, 5908–5914.

[87] Mutolo, K., Mayo, E., Rand, B., Forrest, S., and Thompson, M. Enhanced open-circuit voltage in subphthalocyanine/C60 organic photovoltaic cells. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, 128, 8108–8109.

[88] Yoo, S., Domercq, B., and Kippelen, B. Efficient thin-film organic solar cells based on pentacene/C[sub 60] heterojunctions. *Applied Physics Letters* **2004**, 85, 5427–5429.

[89] Peumans, P. and Forrest, S. R. Very-high-efficiency double-heterostructure copper phthalocyanine/C-60 photovoltaic cells. *Applied Physics Letters* **2001**, 79, 126–128.

[90] Xue, J. G., Uchida, S., Rand, B. P., and Forrest, S. R. 4.2% efficient organic photovoltaic cells with low series resistances. *Applied Physics Letters* **2004**, 84, 3013–3015.

[91] YU, G., GAO, J., HUMMELEN, J., WUDL, F., and HEEGER, A. POLYMER PHOTOVOLTAIC CELLS - ENHANCED EFFICIENCIES VIA A NETWORK OF INTERNAL DONOR-ACCEPTOR HETEROJUNCTIONS. *Science* **1995**, 270, 1789–1791.

[92] Brabec, C. J., Shaheen, S. E., Winder, C., Sariciftci, N. S., and Denk, P. Effect of LiF/metal electrodes on the performance of plastic solar cells. *Applied Physics Letters* **2002**, 80, 1288–1290.

[93] Ma, W., Yang, C., Gong, X., Lee, K., and Heeger, A. J. Thermally Stable, Efficient Polymer Solar Cells with Nanoscale Control of the Interpenetrating Network Morphology. *Advanced Functional Materials* **2005**, 15, 1617–1622.

[94] Kim, J. Y., Kim, S. H., Lee, H. H., Lee, K., Ma, W. L., Gong, X., and Heeger, A. J. New architecture for high-efficiency polymer photovoltaic cells using solution-based titanium oxide as an optical spacer. *Advanced Materials* **2006**, 18, 572.

[95] Drechsel, J., Mannig, B., Kozlowski, F., Pfeiffer, M., Leo, K., and Hoppe, H. Efficient organic solar cells based on a double p-i-n architecture using doped wide-gap transport layers. *Applied Physics Letters* **2005**, 86.

[96] Xue, J. G., Uchida, S., Rand, B. P., and Forrest, S. R. Asymmetric tandem organic photovoltaic cells with hybrid planar-mixed molecular heterojunctions. *Applied Physics Letters* **2004**, 85, 5757–5759.

[97] Kim, J. Y., Lee, K., Coates, N. E., Moses, D., Nguyen, T.-Q., Dante, M., and Heeger, A. J. Efficient tandem polymer solar cells fabricated by all-solution processing. *Science* **2007**, 317, 222–225.

[98] Deibel, C. and Dyakonov, V. Polymer-fullerene bulk heterojunction solar cells. *Reports on Progress in Physics* **2010**, 73.

[99] Campoy-Quiles, M., Ferenczi, T., Agostinelli, T., Etchegoin, P. G., Kim, Y., Anthopoulos, T. D., Stavrinou, P. N., Bradley, D. D. C., and Nelson, J. Morphology evolution via self-organization and lateral and vertical diffusion in polymer: fullerene solar cell blends. *Nature Materials* **2008**, 7, 158–164.

[100] Hains, A. W., Liu, J., Martinson, A. B. F., Irwin, M. D., and Marks, T. J. Anode Interfacial Tuning via Electron-Blocking/Hole-Transport Layers and Indium Tin Oxide Surface Treatment in Bulk-Heterojunction Organic Photovoltaic Cells. *Advanced Functional Materials* **2010**, 20, 595–606.

[101] Subbiah, J., Kim, D. Y., Hartel, M., and So, F. MoO3/poly(9,9-dioctylfluorene-co-N-[4-(3-methylpropyl)]-diphenylamine) double-interlayer effect on polymer solar cells. *Applied Physics Letters* **2010**, 96.

[102] Rostalski, J. and Meissner, D. Monochromatic versus solar efficiencies of organic solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2000**, 61, 87–95.

[103] Brabec, C. J., Cravino, A., Meissner, D., Sariciftci, N. S., Fromherz, T., Rispens, M. T., Sanchez, L., and Hummelen, J. C. Origin of the open circuit voltage of plastic solar cells. *Advanced Functional Materials* **2001**, 11, 374–380.

[104] Scharber, M. C., Wuhlbacher, D., Koppe, M., Denk, P., Waldauf, C., Heeger, A. J., and Brabec, C. L. Design rules for donors in bulk-heterojunction solar cells - Towards 10 % energy-conversion efficiency. *Advanced Materials* **2006**, 18, 789.

[105] Cravino, A. Origin of the open circuit voltage of donor-acceptor solar cells: Do polaronic energy levels play a role? *Applied Physics Letters* **2007**, 91.

[106] Thompson, B. C. and Frechet, J. M. J. Organic photovoltaics - Polymer-fullerene composite solar cells. *Angewandte Chemie-International Edition* **2008**, 47, 58–77.

[107] Veldman, D., Ipek, O., Meskers, S. C. J., Sweelssen, J., Koetse, M. M., Veenstra, S. C., Kroon, J. M., Bavel, S. S. van, Loos, J., and Janssen, R. A. J. Compositional and electric field dependence of the dissociation of charge transfer excitons in alternating polyfluorene copolymer/fullerene blends. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, 130, 7721–7735.

[108] Loi, M. A., Toffanin, S., Muccini, M., Forster, M., Scherf, U., and Scharber, M. Charge transfer excitons in bulk heterojunctions of a polyfluorene copolymer and a fullerene derivative. *Advanced Functional Materials* **2007**, 17, 2111–2116.

[109] Bavel, S. van, Sourty, E., With, G. de, Frolic, K., and Loos, J. Relation between Photoactive Layer Thickness, 3D Morphology, and Device Performance in P3HT/PCBM Bulk-Heterojunction Solar Cells. *Macromolecules* **2009**, 42, 7396–7403.

[110] Yang, X., Duren, J. K. J. van, Janssen, R. A. J., Michels, M. A. J., and Loos, J. Morphology and Thermal Stability of the Active Layer in Poly(p-phenylenevinylene)/Methanofullerene Plastic Photovoltaic Devices. *Macromolecules* **2004**, 37, 2151–2158.

[111] Zen, A., Pflaum, J., Hirschmann, S., Zhuang, W., Jaiser, F., Asawapirom, U., Rabe, J. P., Scherf, U., and Neher, D. Effect of molecular weight and annealing of poly (3-hexylthiophene)s on the performance of organic field-effect transistors. *Advanced Functional Materials* **2004**, 14, 757–764.

[112] Shaheen, S. E., Brabec, C. J., Sariciftci, N. S., Padinger, F., Fromherz, T., and Hummelen, J. C. 2.5% efficient organic plastic solar cells. *Applied Physics Letters* **2001**, 78, 841–843.

[113] Reyes-Reyes, M., Kim, K., and Carroll, D. L. High-efficiency photovoltaic devices based on annealed poly(3-hexylthiophene) and 1-(3-methoxycarbonyl)-propyl-1- phenyl-(6,6)C[sub 61] blends. *Applied Physics Letters* **2005**, 87, 083506.

[114] Kumar, P., Jain, S. C., Kumar, V., Chand, S., and Tandon, R. P. A model for the current-voltage characteristics of organic bulk heterojunction solar cells. *Journal of Physics D-Applied Physics* **2009**, 42.

[115] Katz, E. A., Faiman, D., Tuladhar, S. M., Kroon, J. M., Wienk, M. M., Fromherz, T., Padinger, F., Brabec, C. J., and Sariciftci, N. S. Temperature dependence for the photovoltaic device parameters of polymer-fullerene solar cells under operating conditions. *Journal of Applied Physics* **2001**, 90, 5343–5350.

[116] Wenseleers, W., Vlasov, I. I., Goovaerts, E., Obraztsova, E. D., Lobach, A. S., and Bouwen, A. Efficient Isolation and Solubilization of Pristine Single-Walled Nanotubes in Bile Salt Micelles. *Advanced Functional Materials* **2004**, 14, 1105–1112.

[117] Islam, M. F., Rojas, E., Bergey, D. M., Johnson, A. T., and Yodh, A. G. High Weight Fraction Surfactant Solubilization of Single-Wall Carbon Nanotubes in Water. *Nano Letters* **2003**, 3, 269–273.

[118] Shin, J.-Y., Premkumar, T., and Geckeler, K. E. Dispersion of Single-Walled Carbon Nanotubes by Using Surfactants: Are the Type and Concentration Important? *Chemistry – A European Journal* **2008**, 14, 6044–6048.

[119] Vaisman, L., Wagner, H. D., and Marom, G. The role of surfactants in dispersion of carbon nanotubes. *In Honor of Professor Nissim Garti's 60th Birthday* **2006**, 128–130, 37–46.

[120] Adam J. Blanch Aqueous Dispersion of Carbon Nanotubes for Electronic Type-Selective Reactions with Aryl Diazonium Salts. Ph.D. Thesis, 2011.

[121] Richard, C., Balavoine, F., Schultz, P., Ebbesen, T. W., and Mioskowski, C. Supramolecular Self-Assembly of Lipid Derivatives on Carbon Nanotubes. *Science* **2003**, 300, 775–778.

[122] Mackiewicz, N., Surendran, G., Remita, H., Keita, B., Zhang, G., Nadjo, L., Hagège, A., Doris, E., and Mioskowski, C. Supramolecular Self-Assembly of Amphiphiles on Carbon Nanotubes: A Versatile Strategy for the Construction of CNT/Metal Nanohybrids, Application to Electrocatalysis. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, 130, 8110–8111.

[123] Strano MS, Moore VC, Miller MK, Allen MJ, Haroz EH, Kittrell C, Hauge RH, and Smalley RE The role of surfactant adsorption during ultrasonication in the dispersion of single-walled carbon nanotubes. *J Nanosci Nanotechnol* **2003**, 3, 81–86.

[124] Yu, H., Hermann, S., Schulz, S. E., Gessner, T., Dong, Z., and Li, W. J. Optimizing sonication parameters for dispersion of single-walled carbon nanotubes. *Chemical Physics* **2012**, 408, 11–16.

[125] Vigolo, B., Coulon, C., Maugey, M., Zakri, C., and Poulin, P. An Experimental Approach to the Percolation of Sticky Nanotubes. *Science* **2005**, 309, 920–923.

[126] Movchan, T. G., Soboleva, I. V., Plotnikova, E. V., Shchekin, A. K., and Rusanov, A. I. Dynamic light scattering study of cetyltrimethylammonium bromide aqueous solutions. *Colloid Journal* **2012**, 74, 239–247.

[127] Vichchulada, P., Cauble, M. A., Abdi, E. A., Obi, E. I., Zhang, Q., and Lay, M. D. Sonication Power for Length Control of Single-Walled Carbon Nanotubes in Aqueous Suspensions Used for 2-Dimensional Network Formation. *The Journal of Physical Chemistry C* **2010**, 114, 12490–12495.

[128] SCHMIDT Grégory De La Réalisation de Transistors à Effet de Champ à Nanotubes de Carbone Par Fonctionnalisation Chimique Spécifique à La Mesure Optoélectronique D'un Bio-hybride Nanotubes/protéines Photosynthétiques. Ph.D. Thesis, **2009**.

[129] Paolucci, D., Franco, M. M., Iurlo, M., Marcaccio, M., Prato, M., Zerbetto, F., Pénicaud, A., and Paolucci, F. Singling out the Electrochemistry of Individual Single-Walled Carbon Nanotubes in Solution. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, 130, 7393–7399.

[130] Tanaka, Y., Hirana, Y., Niidome, Y., Kato, K., Saito, S., and Nakashima, N. Experimentally Determined Redox Potentials of Individual (n,m) Single-Walled Carbon Nanotubes. *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, 48, 7655–7659.

[131] Andrieux, C. P. and Pinson, J. The Standard Redox Potential of the Phenyl Radical/Anion Couple. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, 125, 14801–14806.

[132] Zollinger H Diazo chemistry I Aromatic and heteroaromatic compounds. **1994**.

[133] Star, A., Stoddart, J. F., Steuerman, D., Diehl, M., Boukai, A., Wong, E. W., Yang, X., Chung, S.-W., Choi, H., and Heath, J. R. Preparation and Properties of Polymer-Wrapped Single-Walled Carbon Nanotubes. *Angewandte Chemie International Edition* **2001**, 40, 1721–1725.

[134] Dalton, A. B., Stephan, C., Coleman, J. N., McCarthy, B., Ajayan, P. M., Lefrant, S., Bernier, P., Blau, W. J., and Byrne, H. J. Selective Interaction of a Semiconjugated Organic Polymer with Single-Wall Nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry B* **2000**, 104, 10012–10016.

[135] Yi, W., Malkovskiy, A., Chu, Q., Sokolov, A. P., Colon, M. L., Meador, M., and Pang, Y. Wrapping of Single-Walled Carbon Nanotubes by a π-Conjugated Polymer: The Role of Polymer Conformation-Controlled Size Selectivity. *The Journal of Physical Chemistry B* **2008**, 112, 12263–12269.

[136] Goh, R. G. S., Motta, N., Bell, J. M., and Waclawik, E. R. Effects of substrate curvature on the adsorption of poly(3-hexylthiophene) on single-walled carbon nanotubes. *Applied Physics Letters* **2006**, 88, 053101.

[137] Caddeo, C., Melis, C., Colombo, L., and Mattoni, A. Understanding the Helical Wrapping of Poly(3-hexylthiophene) on Carbon Nanotubes. *Journal of Physical Chemistry C* **2010**, 114, 21109–21113.

[138] Giulianini, M., Waclawik, E. R., Bell, J. M., Scarselli, M., Castrucci, P., Crescenzi, M. De, and Motta, N. Microscopic and Spectroscopic Investigation of

Poly(3-hexylthiophene) Interaction with Carbon Nanotubes. *Polymers* **2011**, 3, 1433–1446.

[139] Chen, J., Liu, H., Weimer, W. A., Halls, M. D., Waldeck, D. H., and Walker, G. C. Noncovalent Engineering of Carbon Nanotube Surfaces by Rigid, Functional Conjugated Polymers. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, 124, 9034–9035.

[140] Rice, N. A., Soper, K., Zhou, N., Merschrod, E., and Zhao, Y. Dispersing as-prepared single-walled carbon nanotube powders with linear conjugated polymers. *Chemical Communications* **2006**, 0, 4937–4939.

[141] Shin, H., Min, B. G., Jeong, W., and Park, C. Amphiphilic Block Copolymer Micelles: New Dispersant for Single Wall Carbon Nanotubes. *Macromolecular Rapid Communications* **2005**, 26, 1451–1457.

[142] Nativ-Roth, E., Shvartzman-Cohen, R., Bounioux, C., Florent, M., Zhang, D., Szleifer, I., and Yerushalmi-Rozen, R. Physical Adsorption of Block Copolymers to SWNT and MWNT: A Nonwrapping Mechanism. *Macromolecules* **2007**, 40, 3676–3685.

[143] Szleifer, I. and Yerushalmi-Rozen, R. Polymers and carbon nanotubes—dimensionality, interactions and nanotechnology. *Controlled Macromolecular Synthesis and Controlled Architectures - Supramolecular Polymer Assemblies IUPAC MACRO 2004* **2005**, 46, 7803–7818.

[144] Berton, N., Lemasson, F., Tittmann, J., Stuerzl, N., Hennrich, F., Kappes, M. M., and Mayor, M. Copolymer-Controlled Diameter-Selective Dispersion of Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes. *Chemistry of Materials* **2011**, 23, 2237–2249.

[145] Sirringhaus, H., Tessler, N., and Friend, R. H. Integrated Optoelectronic Devices Based on Conjugated Polymers. *Science* **1998**, 280, 1741–1744.

[146] Xue, L., Yu, X., and Han, Y. Different structures and crystallinities of poly(3-hexylthiophene) films prepared from aged solutions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2011**, 380, 334–340.

[147] Hiorns, R. C., Bettignies, R. de, Leroy, J., Bailly, S., Firon, M., Sentein, C., Khoukh, A., Preud'homme, H., and Dagron-Lartigau, C. High Molecular Weights, Polydispersities, and Annealing Temperatures in the Optimization of Bulk-Heterojunction Photovoltaic Cells Based on Poly(3-hexylthiophene) or Poly(3-butylthiophene). *Advanced Functional Materials* **2006**, 16, 2263–2273.

[148] Cho, S., Lee, K., Yuen, J., Wang, G., Moses, D., Heeger, A. J., Surin, M., and Lazzaroni, R. Thermal annealing-induced enhancement of the field-effect mobility of regioregular poly(3-hexylthiophene) films. *Journal of Applied Physics* **2006**, 100, 114503.

[149] Soci, C., Hwang, I.-W., Moses, D., Zhu, Z., Waller, D., Gaudiana, R., Brabec, C. J., and Heeger, A. J. Photoconductivity of a Low-Bandgap Conjugated Polymer. *Advanced Functional Materials* **2007**, 17, 632–636.

[150] Lincker, F., Delbosc, N., Bailly, S., Bettignies, R. De, Billon, M., Pron, A., and Demadrille, R. Fluorenone-Based Molecules for Bulk-Heterojunction Solar Cells: Synthesis, Characterization, and Photovoltaic Properties. *Advanced Functional Materials* **2008**, 18, 3444–3453.

[151] Ratier, B., Nunzi, J.-M., Aldissi, M., Kraft, T. M., and Buncel, E. Organic solar cell materials and active layer designs-improvements with carbon nanotubes: a review. *Polymer International* **2012**, 61, 342–354.

[152] Peter J. Brown, D. Steve Thomas, Anna Köhler, Joanne S. Wilson, Ji-Seon Kim, Catherine M. Ramsdale, Henning Sirringhaus, and Richard H. Friend Effect of interchain interactions on the absorption and emission of poly(3-hexylthiophene). *Phys. Rev. B* **2003**, 67, 064203.

[153] Seo, H.-W., Han, C.-S., Choi, D.-G., Kim, K.-S., and Lee, Y.-H. Controlled assembly of single SWNTs bundle using dielectrophoresis. *Microelectronic Engineering* **2005**, 81, 83–89.

[154] Dimitrakopoulos, C. D. and Malenfant, P. R. L. Organic Thin Film Transistors for Large Area Electronics. *Advanced Materials* **2002**, 14, 99–117.

[155] Bao, Z., Dodabalapur, A., and Lovinger, A. J. Soluble and processable regioregular poly(3-hexylthiophene) for thin film field-effect transistor applications with high mobility. *Applied Physics Letters* **1996**, 69, 4108–4110.

[156] Katz, H. E. and Bao, Z. The physical chemistry of organic field-effect transistors. *Journal of Physical Chemistry B* **2000**, 104, 671–678.

[157] MASUBUCHI, S. and KAZAMA, S. INTRINSIC TRANSPORT-PROPERTIES IN ELECTROCHEMICALLY PREPARED POLYTHIOPHENE DOPED WITH PF6-. *Synthetic Metals* **1995**, 74, 151–158.

[158] Sirringhaus, H., Brown, P. J., Friend, R. H., Nielsen, M. M., Bechgaard, K., Langeveld-Voss, B. M. W., Spiering, A. J. H., Janssen, R. A. J., Meijer, E. W., Herwig, P., and Leeuw, D. M. de Two-dimensional charge transport in self-organized, high-mobility conjugated polymers. *Nature* **1999**, 401, 685–688.

[159] Kline, R. J., McGehee, M. D., Kadnikova, E. N., Liu, J., and Fréchet, J. M. J. Controlling the Field-Effect Mobility of Regioregular Polythiophene by Changing the Molecular Weight. *Advanced Materials* **2003**, 15, 1519–1522.

[160] Sirringhaus, H., Brown, P. ., Friend, R. ., Nielsen, M. ., Bechgaard, K., Langeveld-Voss, B. M. ., Spiering, A. J. ., Janssen, R. A. ., and Meijer, E. . Microstructure–mobility correlation in self-organised, conjugated polymer field-effect transistors. *Synthetic Metals* **2000**, 111–112, 129–132.

[161] DeLongchamp, D. M., Vogel, B. M., Jung, Y., Gurau, M. C., Richter, C. A., Kirillov, O. A., Obrzut, J., Fischer, D. A., Sambasivan, S., Richter, L. J., and Lin, E. K. Variations in Semiconducting Polymer Microstructure and Hole Mobility with Spin-Coating Speed. *Chemistry of Materials* **2005**, 17, 5610–5612.

[162] Kim, S. H., Yoon, W. M., Jang, M., Yang, H., Park, J.-J., and Park, C. E. Damage-free hybrid encapsulation of organic field-effect transistors to reduce environmental instability. *Journal of Materials Chemistry* **2012**, 22, 7731–7738.

[163] Mattis, B. A., Chang, P. C., and Subramanian, V. Performance recovery and optimization of poly(3-hexylthiophene) transistors by thermal cycling. *Synthetic Metals* **2006**, 156, 1241–1248.

[164] Jaouad MARZOUK Développement de Couches Planaires à Bases de Nanotubes de Carbone Pour Des Applications En Optoélectronique. Ph.D. Thesis, **02/2013**.

[165] Jun Tsukamoto, Junji Mata and Tatsuya Matsuno Organic Field Effect Transistors Using Composites of Semiconductive Polymers and Single-Walled Carbon Nanotubes. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2007**, 46, L396.

[166] Bo, X.-Z., Lee, C. Y., Strano, M. S., Goldfinger, M., Nuckolls, C., and Blanchet, G. B. Carbon nanotubes-semiconductor networks for organic electronics: The pickup stick transistor. *Applied Physics Letters* **2005**, 86, 182102.

[167] Marchant S. and Foot P.J.S. Annealing behaviour of conductive poly(3-hexylthiophene) films. *Polymer* **1997**, 38, 1749–1751.

[168] Choi, D., Jin, S., Lee, Y., Kim, S. H., Chung, D. S., Hong, K., Yang, C., Jung, J., Kim, J. K., Ree, M., and Park, C. E. Direct Observation of Interfacial Morphology in Poly(3-hexylthiophene) Transistors: Relationship between Grain Boundary and Field-Effect Mobility. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2009**, 2, 48–53.

[169] Cao, Q., Hur, S. H., Zhu, Z. T., Sun, Y. G., Wang, C. J., Meitl, M. A., Shim, M., and Rogers, J. A. Highly bendable, transparent thin-film transistors that use carbon-nanotube-based conductors and semiconductors with elastomeric dielectrics. *Advanced Materials* **2006**, 18, 304.

[170] Ishikawa, F. N., Chang, H., Ryu, K., Chen, P., Badmaev, A., Gomez De Arco, L., Shen, G., and Zhou, C. Transparent Electronics Based on Transfer Printed Aligned Carbon Nanotubes on Rigid and Flexible Substrates. *ACS Nano* **2008**, 3, 73–79.

[171] Lan, Y., Wang, Y., and Ren, Z. F. Physics and applications of aligned carbon nanotubes. *Advances in Physics* **2011**, 60, 553–678.

[172] Ma, Y., Wang, B., Wu, Y., Huang, Y., and Chen, Y. The production of horizontally aligned single-walled carbon nanotubes. *Carbon* **2011**, 49, 4098–4110.

[173] Chen, X. Q., Saito, T., Yamada, H., and Matsushige, K. Aligning single-wall carbon nanotubes with an alternating-current electric field. *Applied Physics Letters* **2001**, 78, 3714–3716.

[174] J. N. Coleman, S. Curran, A. B. Dalton, A. P. Davey, B. McCarthy, W. Blau, and R. C. Barklie Percolation-dominated conductivity in a conjugated-polymer-carbon-nanotube composite. *Phys. Rev. B* **1998**, 58, R7492–R7495.

[175] Bauhofer, W. and Kovacs, J. Z. A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites. *CNT-NET 07 Special Issue with regular papers* **2009**, 69, 1486–1498.

[176] Balberg, I.; Anderson, C. H.; Alexander, S.; Wagner, N. Excluded volume and its relation to the onset of percolation. *Physical Review B (Condensed Matter)* **1984**, 30, 3933–3943.

[177] Ma, P.-C., Siddiqui, N. A., Marom, G., and Kim, J.-K. Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **2010**, 41, 1345–1367.

[178] Li, J., Ma, P. C., Chow, W. S., To, C. K., Tang, B. Z., and Kim, J.-K. Correlations between Percolation Threshold, Dispersion State, and Aspect Ratio of Carbon Nanotubes. *Advanced Functional Materials* **2007**, 17, 3207–3215.

[179] Kymakis, E. and Amaratunga, G. A. J. Electrical properties of single-wall carbon nanotube-polymer composite films. *Journal of Applied Physics* **2006**, 99, 084302.

[180] Stuart H. Munson-McGee Estimation of the critical concentration in an anisotropic percolation network. *Phys. Rev. B* **1991**, 43, 3331–3336.

[181] Singh, I., Verma, A., Kaur, I., Bharadwaj, L. M., Bhatia, V., Jain, V. K., Bhatia, C. S., Bhatnagar, P. K., and Mathur, P. C. The effect of length of single-walled carbon nanotubes (SWNTs) on electrical properties of conducting polymer–SWNT composites. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2010**, 48, 89–95.

[182] Boon, F., Desbief, S., Cutaia, L., Douhéret, O., Minoia, A., Ruelle, B., Clément, S., Coulembier, O., Cornil, J., Dubois, P., and Lazzaroni, R. Synthesis and Characterization of Nanocomposites Based on Functional Regioregular Poly(3-hexylthiophene) and Multiwall Carbon Nanotubes. *Macromolecular Rapid Communications* **2010**, 31, 1427–1434.

[183] Liu, J., Zou, J., and Zhai, L. Bottom-up Assembly of Poly(3-hexylthiophene) on Carbon Nanotubes: 2D Building Blocks for Nanoscale Circuits. *Macromolecular Rapid Communications* **2009**, 30, 1387–1391.

[184] Kim, D. H., Park, Y. D., Jang, Y., Yang, H., Kim, Y. H., Han, J. I., Moon, D. G., Park, S., Chang, T., Chang, C., Joo, M., Ryu, C. Y., and Cho, K. Enhancement of Field-Effect Mobility Due to Surface-Mediated Molecular Ordering in Regioregular Polythiophene Thin Film Transistors. *Advanced Functional Materials* **2005**, 15, 77–82.

[185] Desbief, S., Hergue, N., Douheret, O., Surin, M., Dubois, P., Geerts, Y., Lazzaroni, R., and Leclere, P. Nanoscale investigation of the electrical properties

in semiconductor polymer-carbon nanotube hybrid materials. *Nanoscale* **2012**, 4, 2705–2712.

[186] E Kymakis, E Koudoumas, I Franghiadakis and G A J Amaratunga Post-fabrication annealing effects in polymer-nanotube photovoltaic cells. *Journal of Physics D: Applied Physics* **2006**, 39, 1058.

[187] Derbal-Habak, H., Bergeret, C., Cousseau, J., and Nunzi, J. M. Improving the current density Jsc of organic solar cells P3HT:PCBM by structuring the photoactive layer with functionalized SWCNTs. *Special Issue : Thin Film Photovoltaic Applications (TFPA)* **2011**, 95, Supplement 1, S53–S56.

[188] Kanai, Y. and Grossman, J. C. Role of Semiconducting and Metallic Tubes in P3HT/Carbon-Nanotube Photovoltaic Heterojunctions: Density Functional Theory Calculations. *Nano Letters* **2008**, 8, 908–912.

[189] Holt, J. M., Ferguson, A. J., Kopidakis, N., Larsen, B. A., Bult, J., Rumbles, G., and Blackburn, J. L. Prolonging Charge Separation in P3HT−SWNT Composites Using Highly Enriched Semiconducting Nanotubes. *Nano Letters* **2010**, 10, 4627–4633.

[190] Jost, O., Gorbunov, A. A., Pompe, W., Pichler, T., Friedlein, R., Knupfer, M., Reibold, M., Bauer, H.-D., Dunsch, L., Golden, M. S., and Fink, J. Diameter grouping in bulk samples of single-walled carbon nanotubes from optical absorption spectroscopy. *Applied Physics Letters* **1999**, 75, 2217–2219.

[191] Ferguson, A. J., Blackburn, J. L., and Kopidakis, N. Fullerenes and carbon nanotubes as acceptor materials in organic photovoltaics. *Materials Letters* **2013**, 90, 115–125.

[192] Schuettfort, T., Nish, A., and Nicholas, R. J. Observation of a Type II Heterojunction in a Highly Ordered Polymer−Carbon Nanotube Nanohybrid Structure. *Nano Letters* **2009**, 9, 3871–3876.

[193] Stranks, S. D., Weisspfennig, C., Parkinson, P., Johnston, M. B., Herz, L. M., and Nicholas, R. J. Ultrafast Charge Separation at a Polymer-Single-Walled Carbon Nanotube Molecular Junction. *Nano Letters* **2011**, 11, 66–72.

[194] Ham, M.-H., Paulus, G. L. C., Lee, C. Y., Song, C., Kalantar-zadeh, K., Choi, W., Han, J.-H., and Strano, M. S. Evidence for High-Efficiency Exciton Dissociation at Polymer/Single-Walled Carbon Nanotube Interfaces in Planar Nano-heterojunction Photovoltaics. *Acs Nano* **2010**, 4, 6251–6259.

[195] Umeyama, T., Tezuka, N., Seki, S., Matano, Y., Nishi, M., Hirao, K., Lehtivuori, H., Tkachenko, N. V., Lemmetyinen, H., Nakao, Y., Sakaki, S., and Imahori, H. Selective Formation and Efficient Photocurrent Generation of [70]Fullerene–Single-Walled Carbon Nanotube Composites. *Advanced Materials* **2010**, 22, 1767–1770.

[196] Pradhan, B., Batabyal, S. K., and Pal, A. J. Functionalized carbon nanotubes in donor/acceptor-type photovoltaic devices. *Applied Physics Letters* **2006**, 88, 093106.

[197] Liqiang Ren, Shiren Wang, Mark Holtz and Jingjing Qiu The synergistic effect of nanocrystal integration and process optimization on solar cell efficiency. *Nanotechnology* **2012**, 23, 075401.

[198] Berson, S., Bettignies, R. de, Bailly, S., Guillerez, S., and Jousselme, B. Elaboration of P3HT/CNT/PCBM composites for organic photovoltaic cells. *Advanced Functional Materials* **2007**, 17, 3363–3370.

[199] Alley, N. J., Liao, K.-S., Andreoli, E., Dias, S., Dillon, E. P., Orbaek, A. W., Barron, A. R., Byrne, H. J., and Curran, S. A. Effect of carbon nanotube-fullerene hybrid additive on P3HT:PCBM bulk-heterojunction organic photovoltaics. *Synthetic Metals* **2012**, 162, 95–101.

[200] Thompson, B. C. and Fréchet, J. M. J. Polymer–Fullerene Composite Solar Cells. *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, 47, 58–77.

[201] Radbeh, R., Parbaile, E., Chakaroun, M., Ratier, B., Aldissi, M., and Moliton, A. Enhanced efficiency of polymeric solar cells via alignment of carbon nanotubes. *Polymer International* **2010**, 59, 1514–1519.

[202] Collins, G., Fleming, P., O'Dwyer, C., Morris, M. A., and Holmes, J. D. Organic Functionalization of Germanium Nanowires using Arenediazonium Salts. *Chemistry of Materials* **2011**, 23, 1883–1891.

[203] Horowitz, G., Hajlaoui, R., Bourguiga, R., and Hajlaoui, M. Theory of the organic field-effect transistor. *International Conference on Science and Technology of Synthetic* **1999**, 101, 401–404.

Résumé

Les nanotubes de carbone (NTC) constituent un matériau prometteur pour l'électronique organique que ce soit comme conducteurs ou semi-conducteurs. Cependant, les applications des NTC semi-conducteurs sont plus longues à voir le jour car les NTC semi-conducteurs sont synthétisés en mélange avec des NTC métalliques. L'approche de notre laboratoire vise à supprimer la conductivité des NTC métalliques grâce à une fonctionnalisation chimique et sélective afin d'éviter la séparation des deux types de NTC.

Cette étude a consisté à adapter et utiliser les NTC semi-conducteurs obtenus par fonctionnalisation dans la matrice active de cellules solaires organiques. La démarche s'est organisée en quatre temps avec tout d'abord la purification des NTC en grande quantité pour produire un matériau abondant en solution et avec l'adaptation de la fonctionnalisation chimique sélective des NTC métalliques. La fonctionnalisation par le diazoéther a permis d'obtenir une sélectivité supérieure à 15 contre 4 à 10 avec les réactifs diazonium et diazoester. Dans un deuxième temps, l'étude physicochimique des composites NTC-matériau donneur (P3HT ou oligomère QTF8) a mis en évidence une forte affinité et une structuration particulière du matériau donneur autour des NTC. Enfin, l'effet de l'incorporation de NTC fonctionnalisés et de leur orientation dans le composite a été étudié en configuration transistors et cellules solaires organiques. L'intégration des NTC dans des cellules à hétérojonction en volume a notamment conduit à la conception d'une nouvelle configuration de cellule solaire plus appropriée pour l'orientation électrique.

Mots-clés : nanotubes de carbone, fonctionnalisation chimique, transistors organiques, cellules solaires organiques, orientation électrique.

Abstract

Carbon nanotubes (CNT) are a promising material for organic electronics whether as conductor or semiconductor. However, applications of semiconductor CNTs are longer to emerge because of the simultaneous synthesis of metallic and semiconductor CNTs. The approach of our laboratory is to remove the conductivity of metallic CNTs with a chemical and selective functionalization to avoid the separation of the two types of CNTs.

This work involved adapting and using the CNT semiconductor material obtained after functionalization in the active layer of organic solar cells. The approach is organized in four parts with first the purification of CNTs in large batch to have an abundant material in solution and the adaptation of the chemical and selective functionalization of metallic CNTs. The diazoether coupling allows obtaining selectivity greater than 15 versus 4 to 10 for the diazonium and diazoester reactants. In the second part, the physicochemical study of the CNT-donor material (P3HT or oligomer QTF8) composite brought out the strong affinity and structuration of the donor material around the CNTs. Finally the effect of the incorporation and orientation of functionalized CNTs in the composite is studied in transistors and organic solar cells. The integration of CNTs in bulk-heterojunction solar cell led in particular to the design of a novel configuration of solar cell more adapted to the orientation of CNTs.

Key words : carbon nanotube, chemical functionalization, organic transistor, organic solar cell, electrical orientation