



**HAL**  
open science

# Etude des propriétés électroniques de nouveaux composés organiques électroluminescents

Sophie Panozzo

► **To cite this version:**

Sophie Panozzo. Etude des propriétés électroniques de nouveaux composés organiques électroluminescents. Physique [physics]. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2003. Français. NNT: . tel-00005968

**HAL Id: tel-00005968**

**<https://theses.hal.science/tel-00005968>**

Submitted on 27 Apr 2004

**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

Présentée à

L'UNIVERSITÉ JOSEPH FOURIER - GRENOBLE 1

Pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

Spécialité : MICROÉLECTRONIQUE

Par

Sophie PANOZZO

ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS ÉLECTRONIQUES DE NOUVEAUX  
COMPOSÉS ORGANIQUES ÉLECTROLUMINESCENTS

Soutenue le 24 Octobre 2003

Membres du Jury :	M. NUNZI Jean-Michel	Rapporteur
	Mme. PEPIN-DONAT Brigitte	
	M. STEPHAN Olivier	Co-directeur de thèse
	M. TARDY Jacques	Rapporteur
	M. VERIOT Gilles	
	M. VIAL Jean-Claude	Directeur de thèse

## REMERCIEMENTS

Ce travail de thèse a été effectué au Laboratoire de Spectrométrie Physique. Je remercie donc tout naturellement Roland HÉRINO, son directeur, de m'y avoir accueillie.

Je remercie Jean-Michel NUNZI et Jacques TARDY, qui ont accepté de lire mon manuscrit avec attention, ainsi que tous les autres membres du jury : Brigitte PÉPIN-DONAT, Olivier STÉPHAN et Gilles VÉRIOT.

Un grand merci à Jean-Claude VIAL, qui a très bien encadré cette thèse, autant sur le plan scientifique qu'humain.

Merci également à Olivier STÉPHAN pour son dynamisme et sa disponibilité, ainsi qu'à Yann KERVELLA et Thierry OUISSE.

Merci à Frédéric LAFOLET et Stéphane GUILLEREZ, avec qui la collaboration a été très efficace et fort sympathique.

Un grand merci à Brigitte PÉPIN-DONAT, qui s'est beaucoup investie dans notre collaboration. Elle a donné beaucoup de son temps et de son énergie pour mener à bien l'étude sur les sols, et je l'admire pour sa persévérance et son optimisme. Ses grandes qualités humaines ont fait de cette collaboration un réel plaisir.

Merci également à tous ceux avec qui j'ai passé des moments fort sympathiques durant ces trois années : Alain, Armin, Călin, Irène, Lamia, Michael, Michel, Mohamed, Titus, ainsi que toutes les autres personnes dont j'ai pu croiser le chemin.

Enfin, je ne pourrais finir sans remercier mon mari Laurent, qui a toujours été présent, dans les bons comme les mauvais moments. Je l'embrasse bien fort.

# TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION.....	1
<b>CHAPITRE 1. GENERALITES .....</b>	<b>4</b>
1.1. LES POLYMERES CONDUCTEURS .....	4
1.1.1. Molécules conjuguées .....	4
1.1.2. Structure de bandes .....	6
1.1.3. Conduction .....	6
1.1.3.1. Le polaron .....	6
1.1.3.2. Conduction par saut.....	8
1.2. TEMPS DE VOL .....	9
1.2.1. Principe de la mesure de temps de vol.....	9
1.2.2. Les différents modes de transport .....	10
1.2.2.1. Transport non-dispersif .....	10
1.2.2.2. Transport dispersif.....	12
1.2.3. Résultats reportés dans la littérature sur des mesures de temps de vol pour des polymères de la famille du fluorène .....	15
1.3. TRANSISTOR A EFFET DE CHAMP.....	16
1.3.1. Principe du transistor à effet de champ .....	16
1.3.2. Du transistor à effet de champ inorganique au transistor à effet de champ organique .....	18
1.3.3. Détermination de la mobilité.....	22
1.3.4. Les transistors à effet de champ organiques dans la littérature .....	23
1.3.4.1. Fluorène et dérivés .....	24
1.3.4.2. Thiophène et dérivés .....	25
1.4. METHODES EXPERIMENTALES GENERALES .....	27
1.4.1. Purification des produits .....	27
1.4.2. Préparation des échantillons .....	28
1.4.2.1. Nature et préparation des substrats.....	28
1.4.2.2. Dépôt du polymère .....	30
1.4.2.3. Mesure de l'épaisseur des films organiques.....	31

1.4.2.4.	Dépôt d'électrodes métalliques.....	32
1.4.3.	<i>Caractérisations optiques</i> .....	34
1.4.3.1.	Spectre d'absorption UV-Visible-proche Infra Rouge.....	34
1.4.3.2.	Spectre de photoluminescence .....	35
<b><i>Bibliographie du Chapitre 1</i></b> .....		<b>39</b>
<b>CHAPITRE 2. STRUCTURE DANS LES COUCHES DE POLYMERES : POLY(9,9-DI- ALKYLFLUORENE) ET DERIVES.</b> .....		<b>42</b>
2.1.	POLY(9,9-DI-ALKYLFLUORÈNE) .....	42
2.1.1.	<i>Structure</i> .....	42
2.1.2.	<i>Synthèse</i> .....	43
2.1.3.	<i>Propriétés optiques</i> .....	45
2.1.3.1.	Absorption-Photoluminescence .....	45
2.1.3.2.	Origines de l'émission décalée dans le jaune.....	47
2.2.	POLY (9,9-DINONYLFLUORENE-2,7-DIYL-CO-9-FLUORENONE-2,7-DIYL) OU COPOLYMERE FLUORENE-FLUORENONE.....	52
2.2.1.	<i>Monomère et dimère de fluorénone</i> .....	52
2.2.1.1.	Absorption.....	52
2.2.1.2.	Photoluminescence et temps de déclin.....	53
2.2.2.	<i>Etude du copolymère fluorène-fluorénone</i> .....	56
2.2.2.1.	Synthèse .....	57
2.2.2.2.	Contrainte imposée par la solubilité de la fluorénone.....	57
2.2.2.3.	Caractérisation physico-chimique .....	59
2.2.2.3.1.	Mesures optiques.....	59
2.2.2.3.2.	Mesures Infra Rouge .....	62
2.2.2.4.	Efficacité du transfert d'énergie.....	64
2.2.2.5.	Copolymère fluorène-fluorénone en film mince .....	68
2.2.2.6.	Electroluminescence.....	72
2.2.2.6.1.	Efficacité de l'injection : caractéristiques I(V) et EL(V).....	74
2.2.2.6.2.	Efficacité du transport : rendements d'électroluminescence.....	77
2.2.2.6.3.	Stabilité du produit.....	79
<b><i>Bibliographie du Chapitre 2</i></b> .....		<b>83</b>

<b>CHAPITRE 3.</b>	<b>TRANSPORT DANS LES FILMS DE POLY (9,9-DIALKYLFLUORENE).....</b>	<b>85</b>
3.1.	DETERMINATION DE LA MOBILITE : TEMPS DE VOL.....	85
3.1.1.	<i>Quelques règles à respecter</i> .....	86
3.1.2.	<i>Les échantillons</i> .....	87
3.1.3.	<i>Montage expérimental</i> .....	89
3.1.4.	<i>Résultats expérimentaux</i> .....	91
3.1.4.1.	Détermination de la profondeur de pénétration du laser : .....	91
3.1.4.2.	Temps de vol PDHF et PDNF .....	92
3.2.	DETERMINATION DE LA MOBILITE : TRANSISTOR A EFFET DE CHAMP .....	97
3.3.	ANALOGIE POLY(3-ALKYLTHIOPHENE)-POLY(9,9-DIALKYLFLUORENE) .....	99
3.3.1.	<i>Analogie fluorène-thiophène : empilement</i> .....	100
3.3.1.1.	Spectres d'absorption .....	100
3.3.1.2.	Etude cristallographique de deux dimères de dialkylfluorène .....	103
3.3.1.3.	Déclin de la luminescence .....	105
3.3.2.	<i>Analogie fluorène-thiophène : transport</i> .....	107
3.3.2.1.	Localisation des porteurs.....	107
3.3.2.2.	Position des chaînes par rapport au substrat.....	111
	<b><i>Bibliographie du Chapitre 3</i>.....</b>	<b>113</b>
<b>CHAPITRE 4.</b>	<b>TRANSISTORS A EFFET DE CHAMP A BASE DE POLY(3-ALKYLTHIOPHENES)</b>	
<b>ET DERIVES</b>	<b>.....</b>	<b>115</b>
4.1.	ECHANTILLONS .....	115
4.2.	MONTAGE EXPERIMENTAL .....	121
4.3.	POLY(3-ALKYLHIOPHENES) STANDARDS .....	123
4.3.1.	<i>Influence de la longueur de la chaîne alkyle</i> .....	123
4.3.2.	<i>Dopage de la couche active</i> .....	125
4.3.2.1.	Mise en évidence .....	125
4.3.2.2.	Essai de dédopage .....	127
4.3.3.	<i>Influence de la nature de l'isolant</i> .....	128
4.4.	POLYMERE ALTERNE OLIGOTHIOPHENE-BIPYRIDINE .....	132
4.4.1.	<i>Les polymères étudiés</i> .....	132
4.4.2.	<i>Détermination de la mobilité : influence de la structure du polymère</i> .....	135
4.4.2.1.	Cas des poly(3-octylthiophènes) régiorégulier et régiorandom .....	135

4.4.2.2.	Cas des copolymères thiophène-bipyridine.....	138
4.5.	POLYMERES POLYBRANCHES A BASE D'OCTYLTHIOPHENE .....	142
4.5.1.	<i>Qu'est-ce qu'un gel ? Qu'est-ce qu'un sol ?</i> .....	143
4.5.1.1.	Gels et sols statistiques.....	144
4.5.1.2.	Gels et sols calibrés .....	145
4.5.2.	<i>Etude des sols statistiques</i> .....	145
4.5.3.	<i>Etude des sols calibrés</i> .....	150
4.5.3.1.	Présentation des sols JB177 et JB141 .....	150
4.5.3.2.	Informations sur l'empilement :spectres d'absorption.....	151
4.5.3.3.	Mobilité des porteurs.....	153
	<b><i>Bibliographie du Chapitre 4</i></b> .....	<b>157</b>
	<b>CONCLUSION</b> .....	<b>159</b>

## **INTRODUCTION**

La propriété de conduction électronique des polymères conjugués a été découverte dans les années 70. Elle a d'ailleurs donné lieu à un prix Nobel de chimie en 2000. Certains de ces systèmes possèdent en outre des propriétés de luminescence (photoluminescence et/ou électroluminescence), qui éveillent, à l'heure actuelle un intérêt très fort. Cet intérêt concerne non seulement la compréhension des mécanismes fondamentaux de la photo et de l'électroluminescence, mais aussi la mobilité des porteurs de charge. C'est dans ce contexte favorable que se situe le sujet de cette thèse : il s'agit d'une recherche fondamentale sur les propriétés électroniques de nouveaux polymères conducteurs, placés dans des conditions qui sont celles rencontrées dans des composants « réels » électroluminescents.

Avant de présenter l'organisation de la thèse, nous allons retracer brièvement les événements marquant de l'histoire de l'électronique organique :

- 1962 → Nick Holonyak, un scientifique de General Electric, invente la diode électroluminescente (LED).
- 1963 → Première découverte, par Pope, de l'électroluminescence dans des solides (cristaux d'anthracène).
- 1977 → Alan Heeger, Alan MacDiarmid et Hideki Shirakawa découvrent la propriété de conduction électronique dans les films de polyacétylène.
- 1987 → Première diode électroluminescente organique (OLED) multi-couches par Ching Tang et Steven van Slyke (Eastman Kodak).
- 1990 → On reporte pour la première fois l'électroluminescence du poly(p-phénylène vinylène) (PPV).
  - L'université de Cambridge mène des recherches sur les OLED. Plus tard, Cambridge Display Technology (CDT) obtient la licence de cette technologie et poursuit ces recherches.
- 1997 → Pioneer présente le premier produit commercialisable à base de semi-conducteurs organiques (façade d'auto-radio).
- 1998 → Bell Labs et Cavendish Laboratory publient chacun leurs travaux sur l'intégration d'un transistor à effet de champ organique, à base de poly (3-hexylthiophène), pour commander une diode électroluminescente organique.

- 2000 → Première production en masse pour la commercialisation de l'auto-radio de Pioneer.
- Prix Nobel de chimie attribué à A. Heeger, A. MacDiarmid et H. Shirakawa pour leurs travaux.
- 2002 → Eastman Kodak et Sanyo Electric Co. présentent un prototype d'écran plat de 15" à base d'OLED (octobre).
- 2003 → Commercialisation par Kodak d'un appareil photo numérique (LS633) avec écran organique électroluminescent (mars).

Le travail présenté ici est organisé de la manière suivante :

Le premier chapitre de ce travail est très général. Après avoir rappelé ce qu'est un polymère conducteur, nous nous attarderons sur deux techniques de mesure de la mobilité des porteurs dans les couches organiques, à savoir le temps de vol et la caractérisation de transistors à effet de champ. En dehors de la partie purement théorique, nous ferons, pour chacune de ces méthodes, un récapitulatif des résultats reportés dans la littérature concernant les produits auxquels nous nous sommes intéressés : les polymères de la famille du fluorène et/ou les polymères de la famille du thiophène. Ce chapitre se terminera par un inventaire des méthodes expérimentales utilisées de manière récurrente tout au long de ce travail.

Le deuxième chapitre est entièrement consacré aux polymères de la famille du fluorène, sur lesquels est concentrée l'activité de l'équipe au laboratoire. Nous présenterons d'abord quelques généralités sur les polyfluorènes, puis nous nous attarderons un peu plus longuement sur un point important : le décalage de l'émission lumineuse en phase condensée (du bleu vers le jaune). C'est un inconvénient majeur pour l'utilisation de ce matériau à des fins commerciales, d'autant plus que ce décalage s'accompagne d'une très forte diminution du rendement de luminescence. En étudiant un copolymère à base de fluorène, le poly(9,9-dinonylfluorène-co-fluorénone), nous donnerons une explication sur l'origine de ce phénomène, basée sur les interactions  $\pi$ - $\pi$  et la formation d'excimères et/ou agrégats. En synthétisant ce copolymère, notre objectif est l'amélioration de la structure de la couche organique via l'empilement ( $\pi$ -stacking), afin d'y favoriser le transport des porteurs. Nous avons donc mis en place des mesures de mobilité par temps de vol et transistors à effet de champ. Les résultats de ces mesures sur l'homopolymère de fluorène et/ou le copolymère fluorène-

fluorénone font l'objet du chapitre 3. Pour mieux comprendre et analyser les résultats obtenus concernant le transport des porteurs dans les films à base de fluorène, nous procéderons, toujours dans le troisième chapitre, par analogie avec le poly(3-alkylthiophène) ; ce dernier ayant été largement étudié et reconnu pour ses bonnes propriétés de transport des porteurs. Pour cela, nous nous servirons, entre autres, des observations faites sur les spectres d'absorption, ainsi que des mesures de déclin de la luminescence, qui nous donneront des renseignements à la fois sur l'empilement et le transport dans le film organique.

Enfin, le dernier chapitre de ce travail sera entièrement consacré aux transistors à effet de champ. Après avoir décrit la fabrication des échantillons ainsi que le montage expérimental, nous effectuerons quelques mesures sur des poly(3-alkylthiophènes), ce qui nous permettra essentiellement de valider notre montage expérimental. Nous nous intéresserons par la suite à deux familles de polymères à base de thiophène, et nous essaierons, dans chaque cas, de comprendre les relations entre la texture du polymère et la mobilité électronique. Pour l'instant, il semble en effet que seuls les polymères à base de thiophène présentent de bonnes propriétés de transport. Dans tous les cas, nous utiliserons les résultats des poly(3-alkylthiophènes) comme référence.

Ainsi, la première famille de polymères que nous avons étudiée est constituée de copolymères alternant oligooctylthiophène et bipyridine. Nous contrôlerons la mobilité des trous en jouant sur les proportions relatives de thiophène et de bipyridine, la régiorégularité des segments de thiophène, ou bien le greffage de groupements volumineux via la métallation de la bipyridine. La deuxième famille de polymères que nous avons étudiée est constituée de fractions solubles de gels de poly(octylthiophène). Les mesures de mobilité que nous avons effectuées à partir de transistors à effet de champ permettent une première approche de la relation structure-mobilité dans ces systèmes, en fonction de leur nature (statistique ou calibré), de leur distance au seuil de gélification, ou de leur configuration (branchement des thiophènes en positions 1,3,5 ou 1,2,4 sur le benzène ; branchement en  $\alpha$  ou  $\beta$  du thiophène sur le benzène).

## Chapitre 1. Généralités

### 1.1. Les polymères conducteurs

#### 1.1.1. Molécules conjuguées

Le caractère conducteur (ou semi-conducteur) d'un matériau organique est dû à la présence d'un système conjugué, c'est à dire à l'alternance de liaisons simples et doubles entre atomes de carbone le long de la chaîne. Des exemples de matériaux organiques conducteurs sont représentés sur la figure I-1, le plus simple et le plus connu d'entre eux étant le polyacétylène.

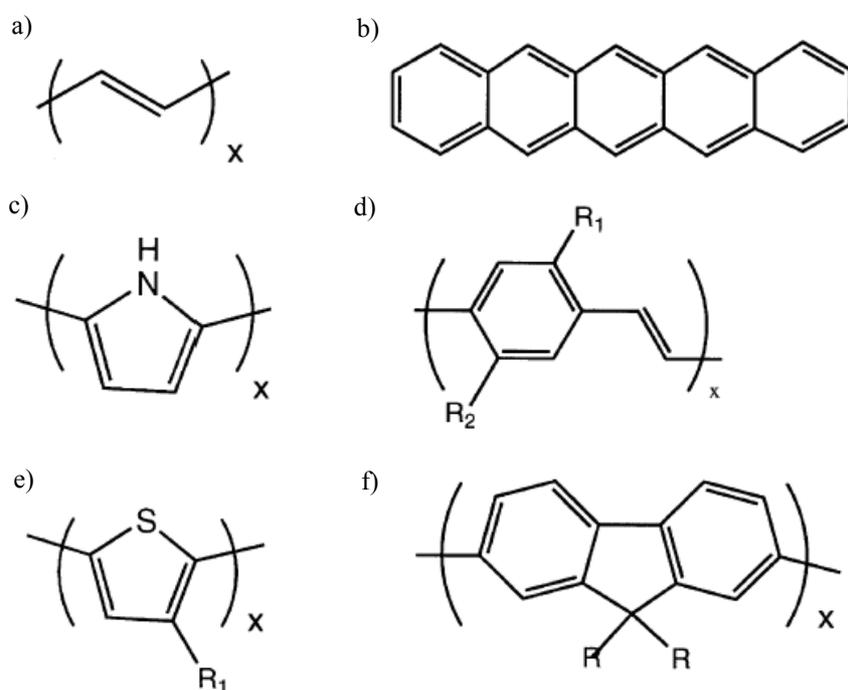


Figure I-1. Structure du polyacétylène (a), de l'anthracène (b), du polypyrrole (Ppy) (c), de dérivés de polyparaphénylène vinylène (PPV) (d), de dérivé de polythiophène (e) et de dérivés de polyfluorène (f).

L'atome de carbone possède quatre électrons de valence, qui se répartissent entre l'orbitale atomique 2s et les trois orbitales atomiques 2p. Une liaison simple entre deux atomes de carbone résulte du recouvrement d'une des orbitales hybrides  $sp^3$  de chaque atome de carbone. Ces liaisons (de type  $\sigma$ ) assurent la cohésion du squelette du polymère, car elles sont très stables. Par conséquent, les électrons ne peuvent guère se déplacer, et un matériau

possédant ce type de liaison est généralement isolant. Lorsque deux atomes de carbone sont reliés par une double liaison, l'atome de carbone est dit d'hybridation  $sp^2$  (carbone trigonal) : il possède 4 électrons de valence, mais n'a que 3 voisins. Ainsi, l'un des électrons de valence du carbone trigonal, appelé électron  $\pi$ , se situe sur une orbitale atomique  $p_z$  qui pointe perpendiculairement aux orbitales hybrides  $sp$ . Le recouvrement de deux orbitales  $p_z$  de deux carbones voisins, doublement liés, forme une orbitale moléculaire  $\pi$  (liaison  $\pi$ ) (Fig. I-2).

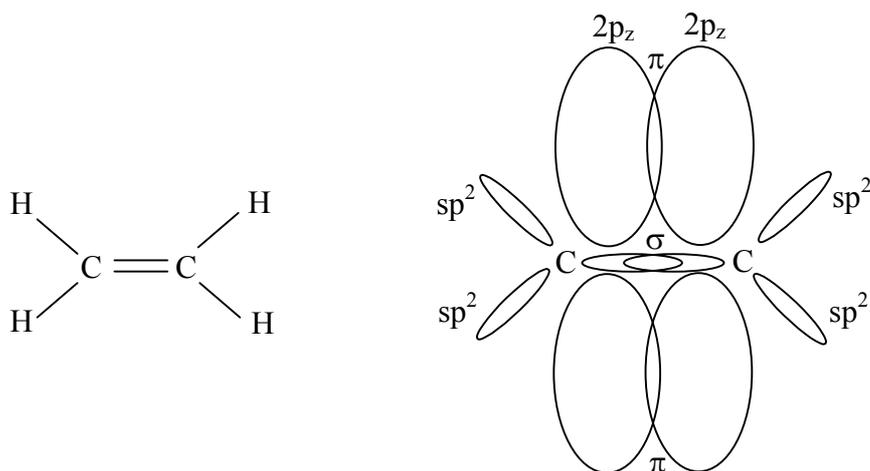


Figure I-2. Représentation des orbitales  $\pi$  et  $\sigma$  de la molécule d'éthylène.

Ainsi, l'électron peut passer librement d'un atome de carbone à un autre. Si les atomes voisins possèdent eux aussi une orbitale  $p_z$ , comme dans le cas du benzène, de l'anthracène ou, comme le montre la figure I-3, du thiophène, un système d'orbitales  $\pi$  délocalisées se crée le long de la chaîne. Ce système continu d'électrons  $\pi$  est à l'origine de la conduction dans les matériaux organiques.

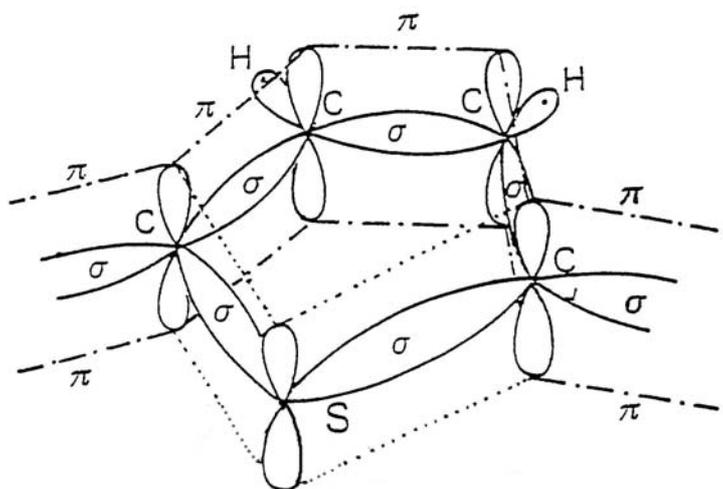


Figure I-3. Structure d'un motif de thiophène : représentation des orbitales  $\pi$  et  $\sigma$ .

### 1.1.2. Structure de bandes

Les polymères sont décrits par un modèle de bandes analogue à celui des semi-conducteurs classiques (inorganiques). En effet, les orbitales moléculaires, issues de l'association de deux orbitales atomiques, peuvent avoir deux niveaux d'énergie. La bande d'énergie remplie la plus élevée en énergie est appelée bande de valence. Dans le cas des polymères, on parle plutôt de HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital). La première bande permise au-delà de la bande interdite est appelée bande de conduction, ou LUMO (Lowest Occupied Molecular Orbital) (Fig. I-4). L'énergie nécessaire pour amener un électron du haut de la HOMO vers le bas de la LUMO est communément appelée gap du polymère. La valeur énergétique de ce gap permet de différencier un isolant d'un conducteur : Les polymères conducteurs ont un gap relativement large (de l'ordre de 3 eV pour le polyfluorène par exemple). Ils sont donc naturellement isolant. Mais, comme nous l'avons dit précédemment, les orbitales  $\pi$  permettent le déplacement des électrons et des trous entre molécules, ce qui permet au polymère de fonctionner comme semi-conducteur. Dans le paragraphe suivant, nous expliquons plus en détails le principe de la conduction dans les polymères en introduisant le terme de polaron.

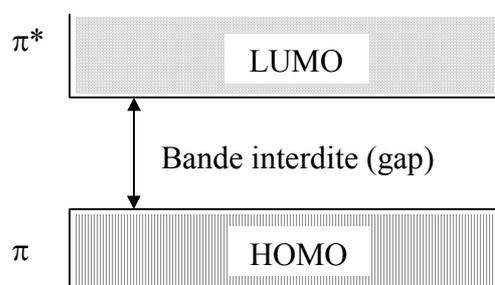


Figure I-4. Structure de bandes des polymères conducteurs

### 1.1.3. Conduction

#### 1.1.3.1. Le polaron

La grande majorité des polymères conducteurs sont des molécules à cycles. Parmi les deux structures de résonance que celles-ci possèdent (forme aromatique et forme quinonique), la

forme aromatique est la plus stable (Fig. I-5a). L'apparition d'une charge sur la chaîne conjuguée (par dopage ou par injection via un champ électrique entre deux électrodes) ne se traduit pas nécessairement par la présence d'un électron dans la bande de conduction (ou d'un trou dans la bande de valence). La charge déforme localement la chaîne (la déformation s'étend sur 3 à 4 unités monomériques seulement). Pour déformer la chaîne, le plus économique, d'un point de vue énergétique, est de créer un défaut par permutation des simples et doubles liaisons (on passe donc localement d'une forme aromatique à une forme quinonique). Le défaut issu de cette déformation est appelé polaron. Il est associé à deux niveaux énergétiques localisés dans la bande interdite (Fig. I-5b).

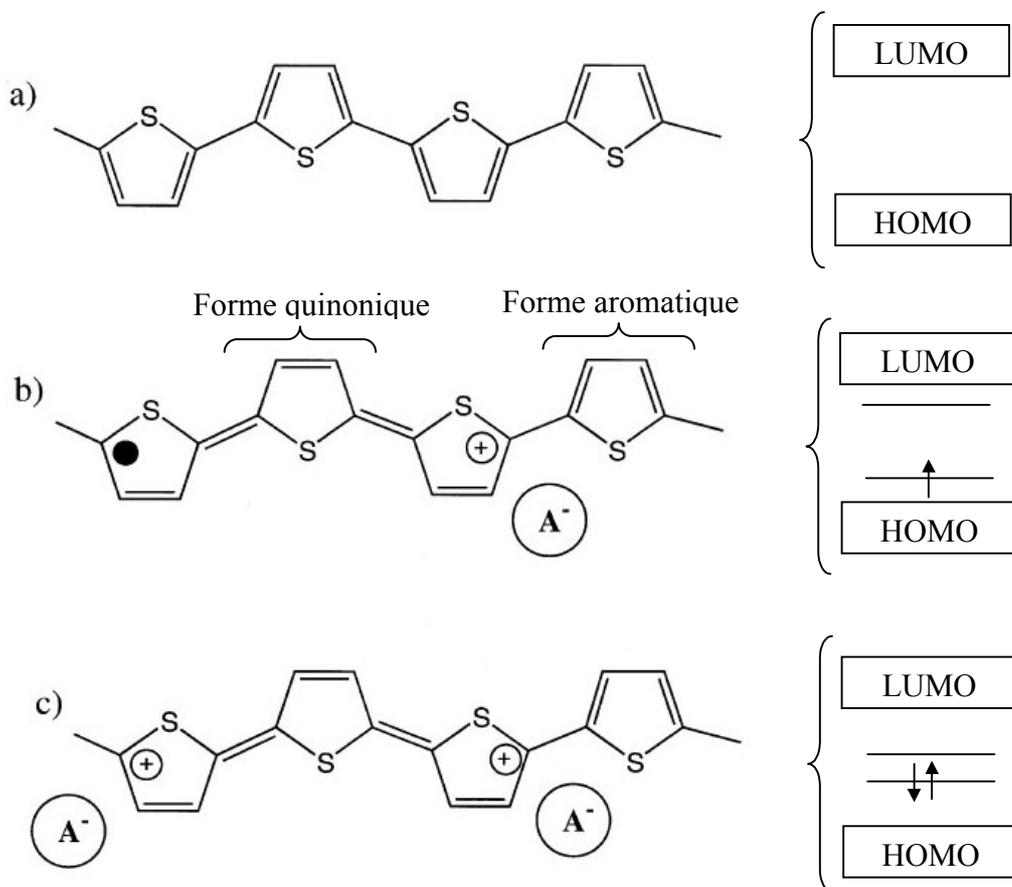


Figure I-5. Chaîne de polythiophène neutre (forme aromatique) et structure de bandes associée (a), représentations schématiques d'un polaron (b) et d'un bipolaron (c) ainsi que la structure de bandes qui leur est associée.

Si une seconde charge est introduite, un deuxième polaron peut naître sur un autre segment, ou bien la charge se place sur le défaut déjà existant, formant ainsi un bipolaron (Fig. I-5c).

### 1.1.3.2. Conduction par saut

Il est important de noter que la physique des semi-conducteurs n'est pas directement transposable aux semi-conducteurs organiques. Le modèle classique de bandes n'est donc qu'une approximation, mais il permet d'aborder de manière qualitative la plupart des phénomènes observés dans les matériaux organiques.

Dans un polymère, les porteurs sont des défauts chargés localisés (polarons). Ainsi, le transport des porteurs de charge se fait par sauts successifs d'un état localisé à un autre, ce qui est une différence notable avec les semi-conducteurs inorganiques, où les électrons de la bande de conduction bougent librement à travers des états délocalisés.

Dans le cas idéal, la conduction dans les polymères conjugués se fait le long de la chaîne principale. Il s'agit donc d'une conduction intrachaîne. Si la conjugaison des électrons  $\pi$  est suffisamment étendue, on s'attend à ce que la mobilité des porteurs soit importante. Cependant, l'existence quasi systématique de défauts structuraux entraîne une rupture de la conjugaison. La mobilité s'en trouve considérablement réduite. La longueur de conjugaison le long d'une chaîne de polymère n'est donc jamais suffisante pour assurer à elle seule le transport des charges dans un film organique. Par conséquent, la conductivité électrique nécessite la contribution d'un transport entre les chaînes de polymère. Le transport interchaîne est issu du chevauchement des orbitales  $p_z$  de deux chaînes voisines, offrant la possibilité aux charges de passer d'une chaîne à une autre. La conduction interchaîne n'est donc possible que si la structure du polymère permet un bon empilement. Or, les polymères ne sont jamais à l'état cristallin, et les valeurs de mobilités atteintes pour les polymères sont encore loin de celles des semi-conducteurs inorganiques.

Les paragraphes qui suivent décrivent les deux méthodes que nous avons utilisées, temps de vol et transistor à effet de champ, pour accéder à la valeur de la mobilité des porteurs.

## 1.2. Temps de vol

La technique de temps de vol a été largement utilisée pour déterminer la mobilité des porteurs dans certains films organiques [1]-[4]. Outre le fait que cette méthode est facile à mettre en œuvre, du moins en théorie, elle présente l'avantage de déterminer non seulement la mobilité des porteurs, mais aussi le caractère dispersif ou non dispersif du transport. Les autres techniques de mesure de la mobilité (transistor à effet de champ notamment) ne donnant pas accès à ce dernier paramètre. Nous ne décrivons que succinctement la technique de temps de vol, les résultats des mesures n'ayant pas été très concluants (cf. paragraphe 3.1 ), et préférerons nous attarder sur la technique des transistors à effet de champ.

### 1.2.1. Principe de la mesure de temps de vol

Une couche de polymère d'une épaisseur de l'ordre de quelques micromètres est prise en sandwich entre deux électrodes. Généralement, on utilise de l'ITO (oxyde d'indium et d'étain) et de l'aluminium semi-transparent. Lorsque l'échantillon est illuminé par des impulsions laser à travers la cathode métallique, des paires électron-trou sont photo-générées au voisinage de cette électrode. L'application d'un champ électrique externe sur l'échantillon permet de séparer les porteurs (Fig. I-6). Les polymères conjugués étant en grande majorité des conducteurs de trous, le champ appliqué est tel que les électrons restent localisés au niveau de l'aluminium, tandis que les trous, après avoir traversé la couche de polymère, sont collectés au niveau de l'électrode d'ITO. Le temps mis par les porteurs pour traverser la couche est appelé temps de transit et est noté  $t_T$ .

La mobilité des porteurs se détermine en combinant les relations définissant la vitesse de dérive  $v$  des porteurs :  $v = \mu E = \mu V/d$  et  $v = d/t_T$ , où  $\mu$  représente la mobilité des porteurs,  $E$  (V) le champ électrique (la tension) appliquée à l'échantillon, et  $d$  l'épaisseur de la couche de polymère.

On aboutit ainsi à la relation (1) entre le temps de transit et la mobilité:

$$\mu = d^2/t_T V \quad (1)$$

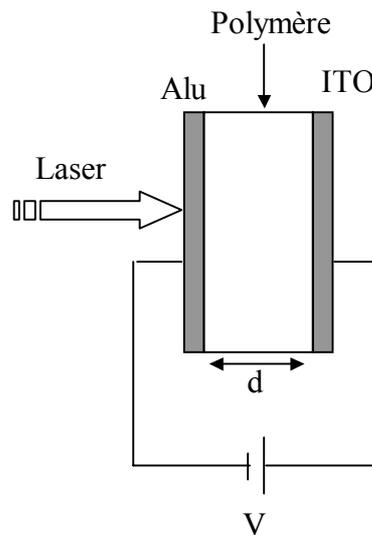


Figure I-6. Principe de la mesure de temps de vol

## 1.2.2. Les différents modes de transport

### 1.2.2.1. Transport non-dispersif

Les porteurs générés lors de l'illumination dérivent à une vitesse constante. Ils transitent donc ensemble dans la couche de polymère, et leur déplacement peut être assimilé à celui d'une gaussienne, dont la dispersion rend compte de l'étalement du paquet de porteurs. C'est la raison pour laquelle on parle aussi dans ce cas de transport Gaussien. Le courant induit par cette dérive s'écrit selon la relation (2).

$$I = Nq\mu E/d \quad (2)$$

où N représente le nombre de porteurs générés et q la charge élémentaire (les autres paramètres ont été définis précédemment). Ce courant est constant pendant toute la traversée de la couche (on considère négligeable, dans ce cas, le piégeage des porteurs). Observer un transport non-dispersif rend donc compte de la bonne qualité du matériau étudié.

Le temps de transit, qui permet de déterminer la mobilité, correspond au moment où l'axe principal de la gaussienne atteint l'électrode collectrice, entraînant la chute du courant. Les

figures I-7 et I-8a illustrent la propagation des porteurs dans la couche de polymère et l'allure du courant en fonction du temps.

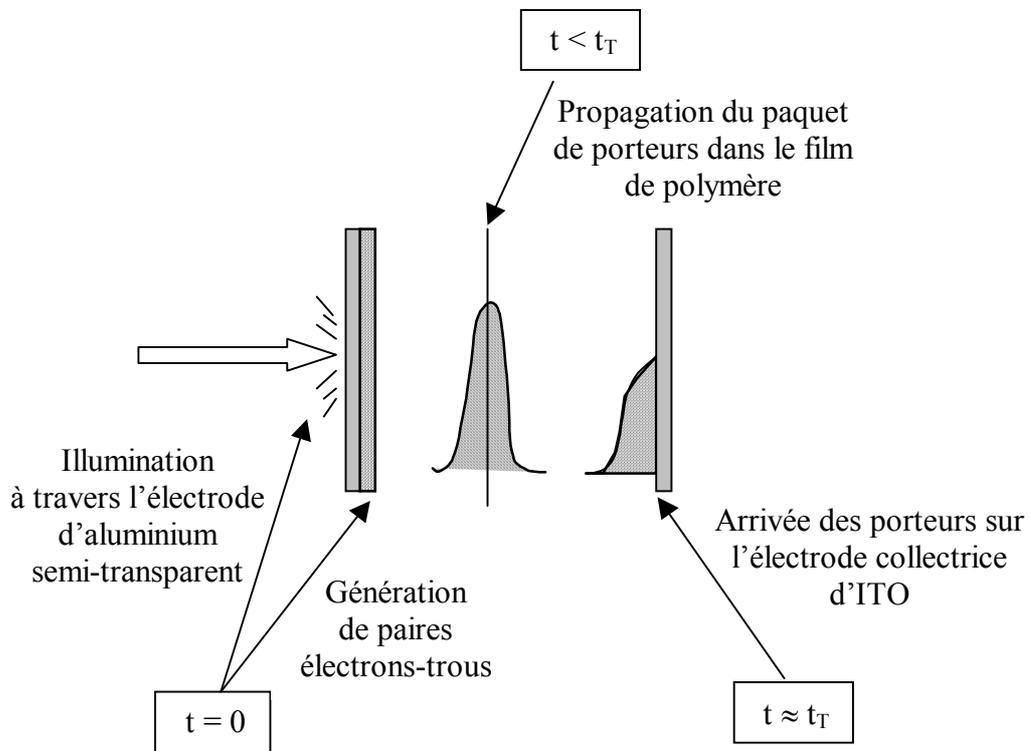


Figure I-7. Déplacement des porteurs dans le cas d'un transport non-dispersif.

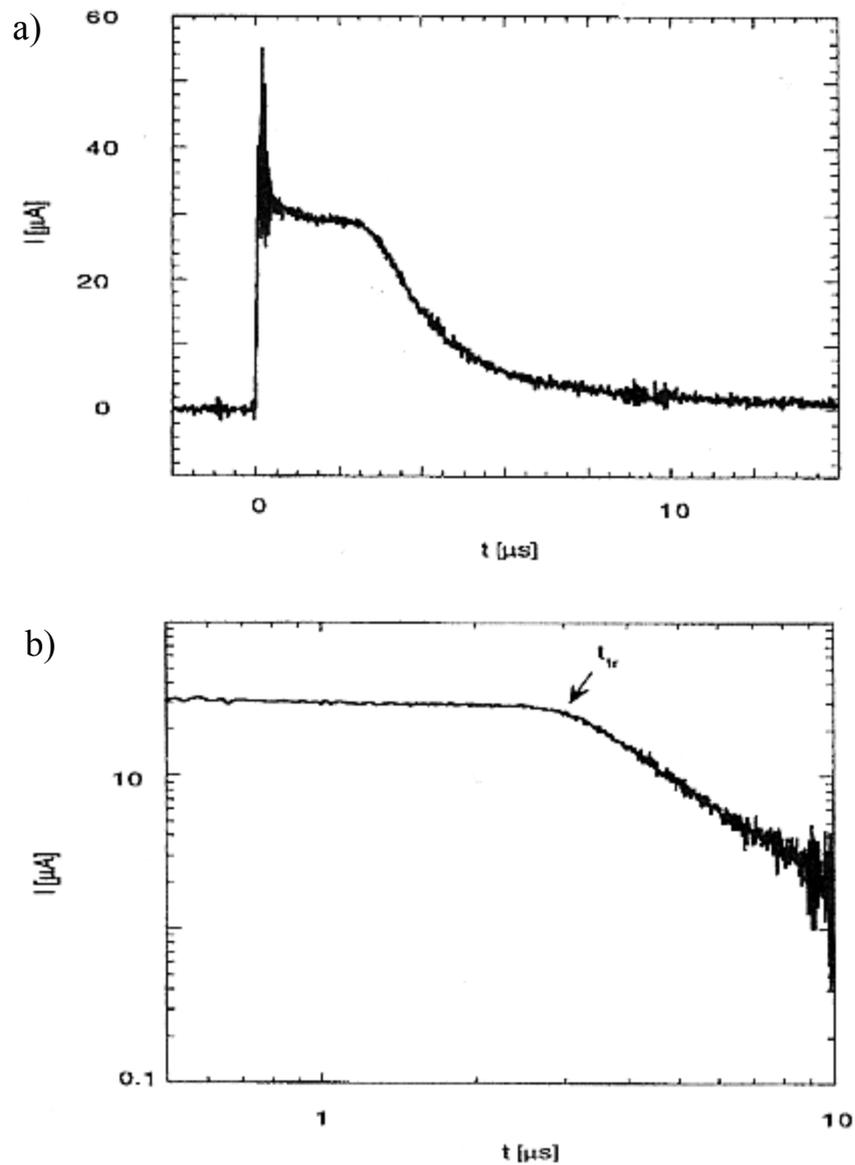


Figure I-8. Allure caractéristique d'un transport non-dispersif en échelle linéaire (a) et logarithmique (b). (figure tirée du travail de Redecker et *al.* [5])

#### 1.2.2.2. Transport dispersif

Contrairement au cas précédent, le paquet de porteurs générés ne se déplace pas de manière symétrique autour d'une position principale. C'est pourquoi ce transport est également qualifié de non-Gaussien. En effet, après illumination, la propagation des porteurs s'accompagne d'une succession de processus de piégeage-dépiégeage. Ainsi, la distribution de porteurs s'étend sur une grande partie du volume de la couche de polymère. Il en résulte

une diminution du courant au cours du temps. En effet, alors qu'une partie des porteurs a atteint l'électrode collectrice, un grand nombre reste temporairement piégé dans le film.

Les équations suivantes permettent de définir l'allure du courant :

$$\begin{cases} I(t) = t^{-(1-\alpha)} & \text{pour } t < t_T \\ I(t) = t^{-(1+\alpha)} & \text{pour } t > t_T \end{cases}$$

Où  $\alpha$ , compris entre 0 et 1, est un paramètre lié au désordre.

Dans cette situation, le temps de transit caractérise l'arrivée des premiers porteurs sur l'électrode collectrice.

Les figures I-9 et I-10a illustrent la propagation des porteurs dans la couche de polymère et l'allure du courant en fonction du temps.

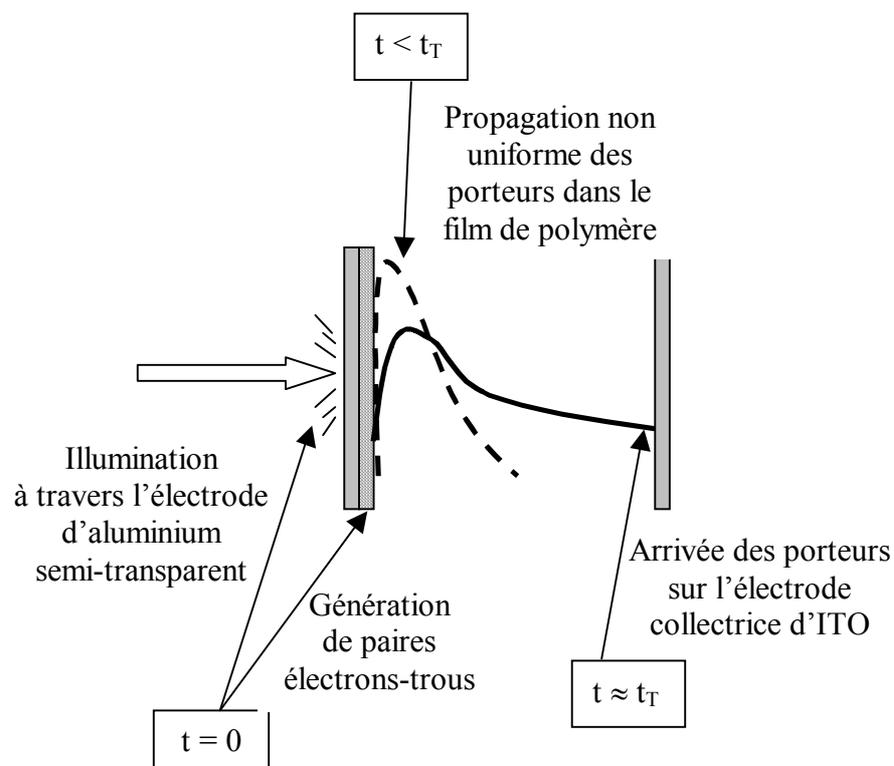


Figure I-9. Déplacement des porteurs dans le cas d'un transport dispersif.

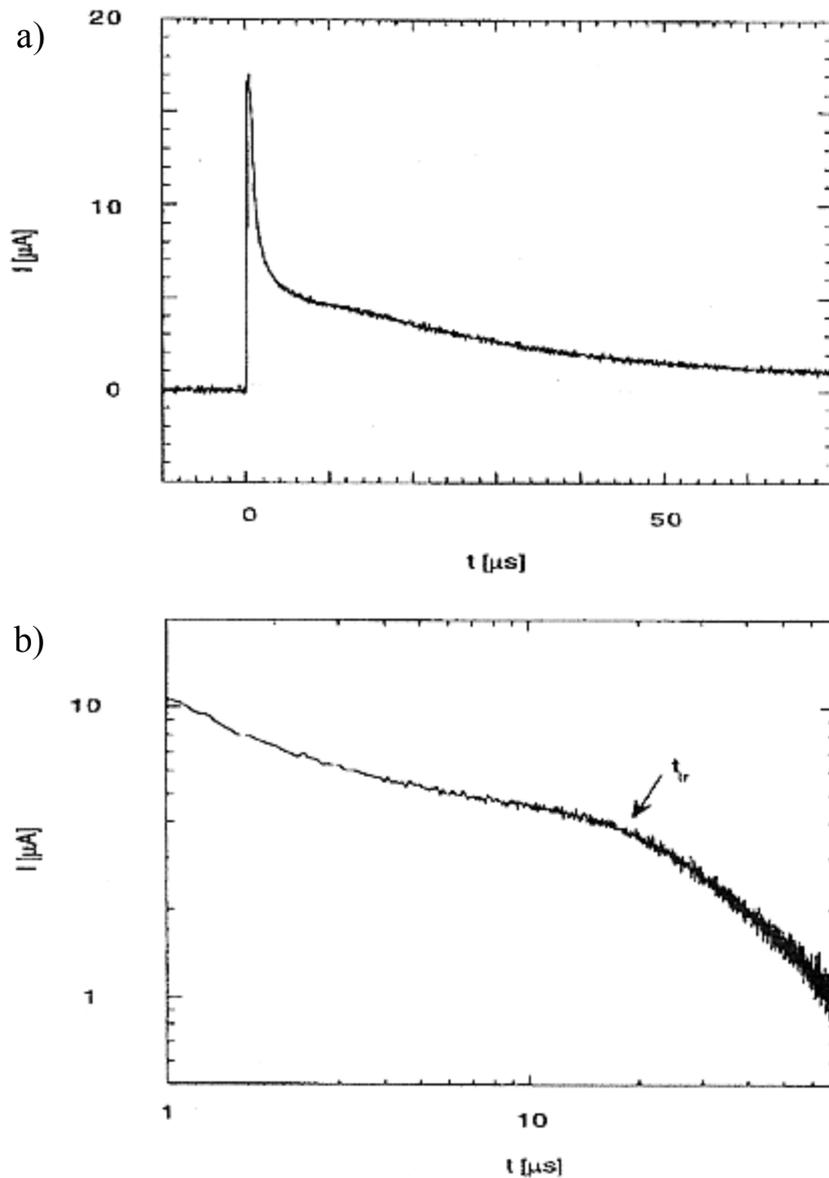


Figure I-10. Allure caractéristique d'un transport dispersif en échelle linéaire (a) et logarithmique (b). (figure tirée du travail de Redecker et *al.* [5])

Le point commun de ces deux types de transport est la détermination du temps de transit. En effet, que le transport soit dispersif ou non, l'allure du courant en échelle log-log présente un point d'inflexion. L'intersection des deux asymptotes donne en abscisse la valeur du temps de transit des porteurs (cf. Fig. I-8b et I-10b).

### 1.2.3. Résultats reportés dans la littérature sur des mesures de temps de vol pour des polymères de la famille du fluorène

Les premières mesures de temps de vol sur un film d'homopolymère de fluorène ont été faites en 1998 par Redecker et *al.* [2]. Ils ont montré le caractère non-dispersif du transport des trous dans le poly(9,9-dioctylfluorène), et obtenu une mobilité de  $4.10^{-4} \text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$ . Cette valeur faisait partie des meilleures mobilités reportées jusque là dans la littérature pour des polymères  $\pi$ -conjugués. Six mois plus tard, ils améliorent cette mobilité de plus d'un ordre de grandeur en alignant le film de poly(9,9-dioctylfluorène) dans sa phase cristal-liquide sur une couche de polyimide peignée [6]. Néanmoins, ce sont les deux seuls travaux importants sur l'homopolymère du fluorène. En effet, l'équipe de Redecker et *al.*, ainsi que celle de Campbell et *al.*, qui sont les pontes des mesures de temps de vol sur les dérivés du fluorène, se sont surtout consacrés à l'étude de copolymères à base de fluorène, essayant d'améliorer les propriétés des diodes organiques électroluminescentes [5],[7]-[9] ou bien cherchant à mesurer la mobilité des électrons [10]. Depuis 2001, d'autres équipes se sont intéressées ponctuellement aux propriétés de transport dans des composés dérivés de fluorène [11]-[13], mais l'étude de l'homopolymère semble apparemment totalement délaissée. Pourtant, de nombreuses questions ne sont pas résolues à ce jour, notamment en ce qui concerne l'origine du décalage spectral de la luminescence (l'émission, initialement bleue, se décale vers le jaune) [14]-[19]. Il aurait été intéressant d'étudier l'influence de ce changement sur les propriétés de transport dans le film de polymère : est-ce que la nature du transport et/ou la mobilité changent ? C'est pour tenter de répondre à ces questions que nous avons entrepris des mesures de temps de vol sur des homopolymères de fluorène, en jouant notamment sur la longueur des chaînes alkyles. Outre le fait que des chaînes alkyles plus longues améliorent la solubilité du produit, nous pensons qu'elles ont également un rôle vis-à-vis de l'empilement, et donc du transport inter-chaînes dans la couche organique. Les résultats de ces mesures seront présentés au paragraphe 3.1.

### 1.3. Transistor à effet de champ

L'élaboration de transistors à effet de champ permet, comme la technique de temps de vol, de remonter à la valeur de la mobilité des porteurs de charge dans une couche de semi-conducteur. En effet, la principale qualité requise pour un composant électronique est la rapidité de son temps de réponse. Or, celui-ci dépend de la vitesse à laquelle les charges électriques peuvent circuler dans le matériau, donc de leur mobilité.

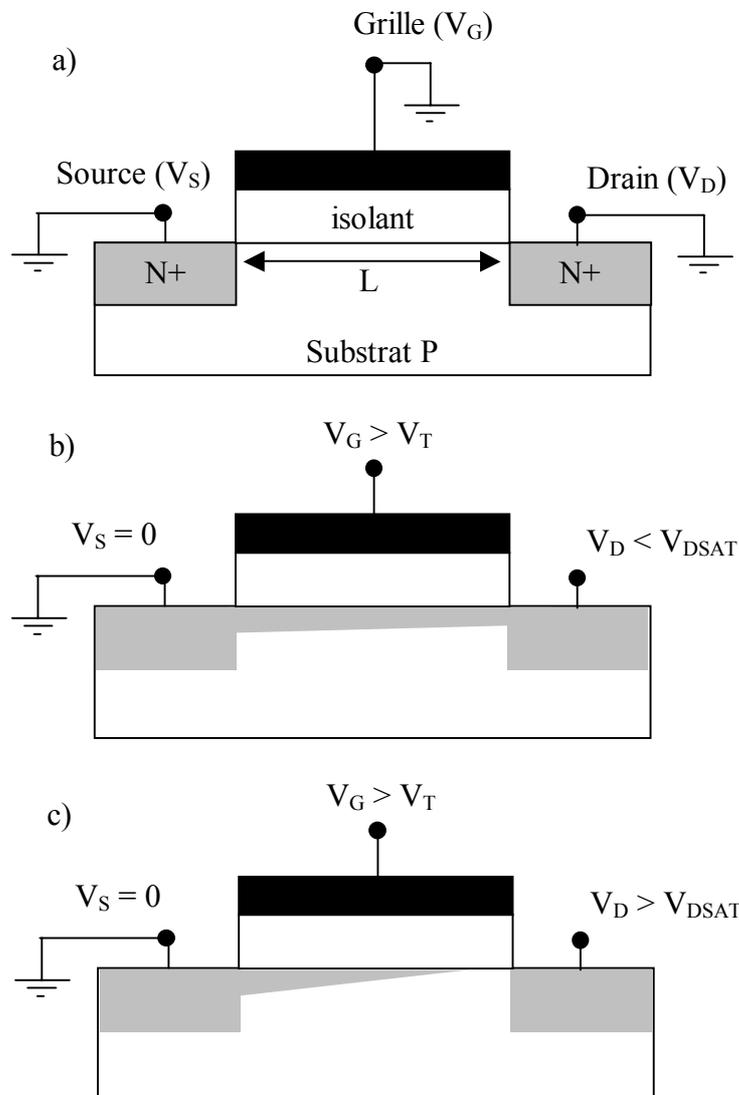
#### 1.3.1. Principe du transistor à effet de champ

Un transistor à effet de champ est un système à trois électrodes (Fig. I-11). Il consiste essentiellement en un barreau conducteur, appelé canal, aux extrémités duquel se trouvent deux électrodes, appelées source et drain. Lorsque ce barreau est polarisé longitudinalement par une tension drain-source  $V_D$ , un courant  $I_D$  circule dans le canal. L'intensité de ce courant va être proportionnelle à la conductance du canal. Une troisième électrode, appelée grille, isolée du reste du dispositif, module le courant  $I_D$  en modifiant la valeur de la conductance du canal via une variation de la densité de porteurs au sein du canal.

Malgré quelques différences au niveau de l'élaboration du dispositif et de son mode de fonctionnement, que nous décrirons plus loin, le principe du transistor à effet de champ organique est similaire à son homologue inorganique.

La structure classique d'un transistor à effet de champ est représentée sur la figure I-11. Dans un substrat semi-conducteur dopé, généralement de type P, deux zones fortement dopées  $N^+$  sont créées par implantation ou par diffusion, constituant la source et le drain. Le contact métallique de grille est déposé sur une couche d'isolant, entre la source et le drain. L'ensemble Grille-Isolant-Substrat forme ainsi une capacité Métal-Oxide-Semi-conducteur (MOS). Nous noterons pour la suite  $L$  la longueur du canal, c'est à dire la distance source-drain, et  $W$  la largeur du canal, c'est à dire la dimension transversale de la structure. Notons également que la source est prise comme référence de potentiel. Dans une telle structure, en l'absence de polarisation (Fig. I-11a), l'existence de deux jonctions P-N tête-bêche empêche le passage du courant entre la source et le drain. Le transistor est bloqué. Lorsque la grille est polarisée positivement, à une tension supérieure à la tension de seuil  $V_T$  du transistor, la capacité MOS fonctionne en inversion : un canal conducteur de type N relie la source et le

drain. Une polarisation positive appliquée sur le drain permet au courant de circuler dans le canal. Le transistor devient passant.



**Figure I-11.** Principe de fonctionnement d'un transistor à effet de champ. a) état bloqué, b) régime linéaire dans l'état passant, c) régime de saturation dans l'état passant.

A l'état passant, la caractéristique  $I_D(V_D)$  présente deux régimes de fonctionnement (Fig. I-12):

- Régime linéaire : pour de faibles valeurs de la tension de drain  $V_D$ , la variation de la conductance le long du canal est négligeable. Le courant de drain  $I_D$  est proportionnel à  $V_D$  (Fig. I-11b et I-12).

- Régime de saturation : en augmentant  $V_D$ , la variation de la conductance le long du canal n'est plus négligeable. En effet, la capacité MOS est moins polarisée côté drain que côté source, et la couche d'inversion devient moins importante côté source. Le courant  $I_D$  varie de façon sous-linéaire avec  $V_D$ , jusqu'à saturation. En effet, lorsque la tension de drain atteint une certaine valeur, notée  $V_{DSAT}$ , il se produit ce qu'on appelle le pincement du canal, la capacité MOS côté drain n'étant plus en inversion (Fig. I-11c et I-12). Pour des valeurs de  $V_D$  supérieures à  $V_{DSAT}$ , le courant  $I_D$  sature.

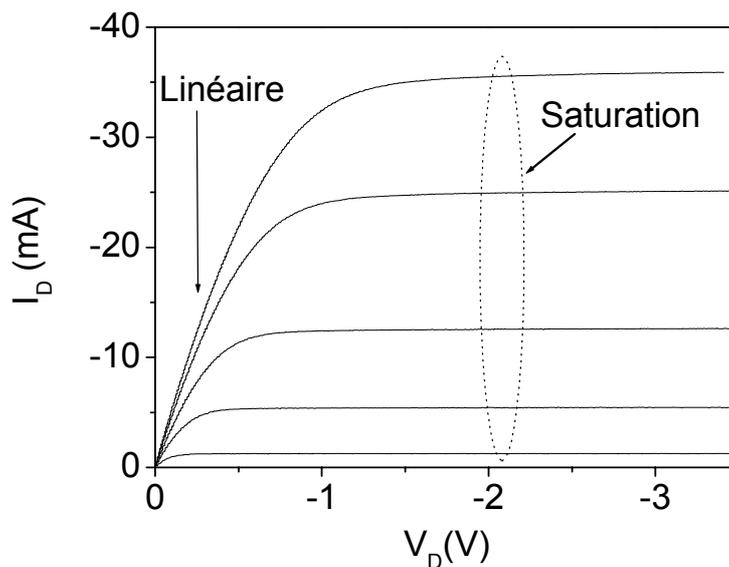


Figure I-12. Caractéristique idéale  $I_D(V_D)$ , pour différents  $V_G$  négatifs, d'un transistor à effet de champ. La mesure a été faite sur un transistor inorganique du commerce, le B250 à canal P, avec notre montage expérimental.

### 1.3.2. Du transistor à effet de champ inorganique au transistor à effet de champ organique

Le passage d'un dispositif inorganique à un dispositif organique nécessite un certain nombre de modifications. Le principal changement concerne la structure. Un transistor à effet de champ organique peut en effet se présenter sous trois formes, représentées sur la figure I-13.

Dans la configuration « top gate », le dépôt de l'électrode de grille sur l'isolant constitue la dernière étape dans l'élaboration du transistor (Fig. I-13a). Nous ne nous attarderons pas sur cette structure, car elle n'a été que très rarement utilisée.

Dans les configurations empilée inversée et coplanaire inversée, comme le montrent les figures I-13b et I-13c, les premières étapes de la fabrication du transistor sont identiques : substrat, puis grille, puis isolant. La différence entre les deux structures est l'ordre dans lequel se font les dépôts des électrodes de source et de drain et du semi-conducteur organique. C'est, d'ailleurs, ce qui leur a donné leur nom (en anglais).

- configuration empilée inversée (ou plus généralement « top contact ») (Fig. I-13b) : les électrodes de source et de drain sont déposées après le dépôt de la couche active et terminent le dispositif.
- configuration coplanaire inversée (ou plus généralement « bottom contact ») (Fig. I-13c) : le dépôt de la couche active se fait après celui des électrodes de source et de drain.

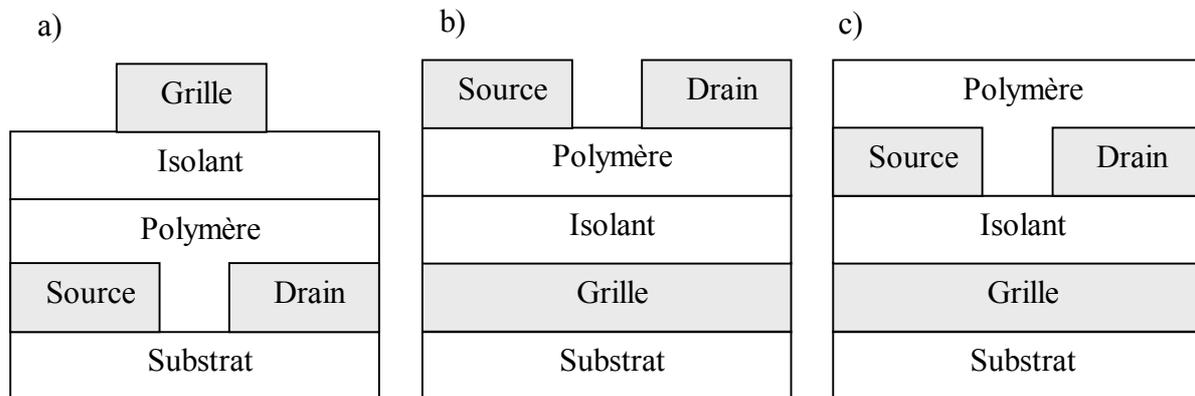


Figure I-13. Configurations possibles pour l'élaboration d'un transistor à effet de champ organique. a) dispositif « top gate », b) dispositif empilé inversé, c) dispositif coplanaire inversé.

Il a été démontré que la configuration « top contact » était la plus performante [20]-[21]. Pourtant, c'est la configuration « bottom contact » qui est la plus utilisée. L'une des raisons de ce choix concerne la longueur du canal. En effet, le dépôt de la couche active organique sur l'isolant ne permet pas de réaliser les contacts de source et de drain par photolithographie. Ceux-ci sont évaporés sous vide à travers un masque mécanique, ce qui limite la miniaturisation des dispositifs (avec cette technique, la longueur du canal descend rarement en dessous de 40 à 50  $\mu\text{m}$ ). La configuration « bottom contact » permet également de minimiser la couche active. D'autre part, dans une telle structure, le dépôt de la couche organique est réalisé en dernier. L'avantage est que la couche organique ne subit aucun traitement qui

pourrait la détériorer. L'inconvénient, par contre, est la possibilité d'obtenir de mauvais contacts entre le film organique et les électrodes de source et de drain.

Il existe d'autres points qui différencient les transistors organiques des transistors inorganiques. Dans un transistor à effet de champ organique, le canal conducteur ne se forme pas dans le substrat mais dans une fine couche semi-conductrice organique (Fig. I-14). Il n'est donc pas isolé du reste de la couche active.

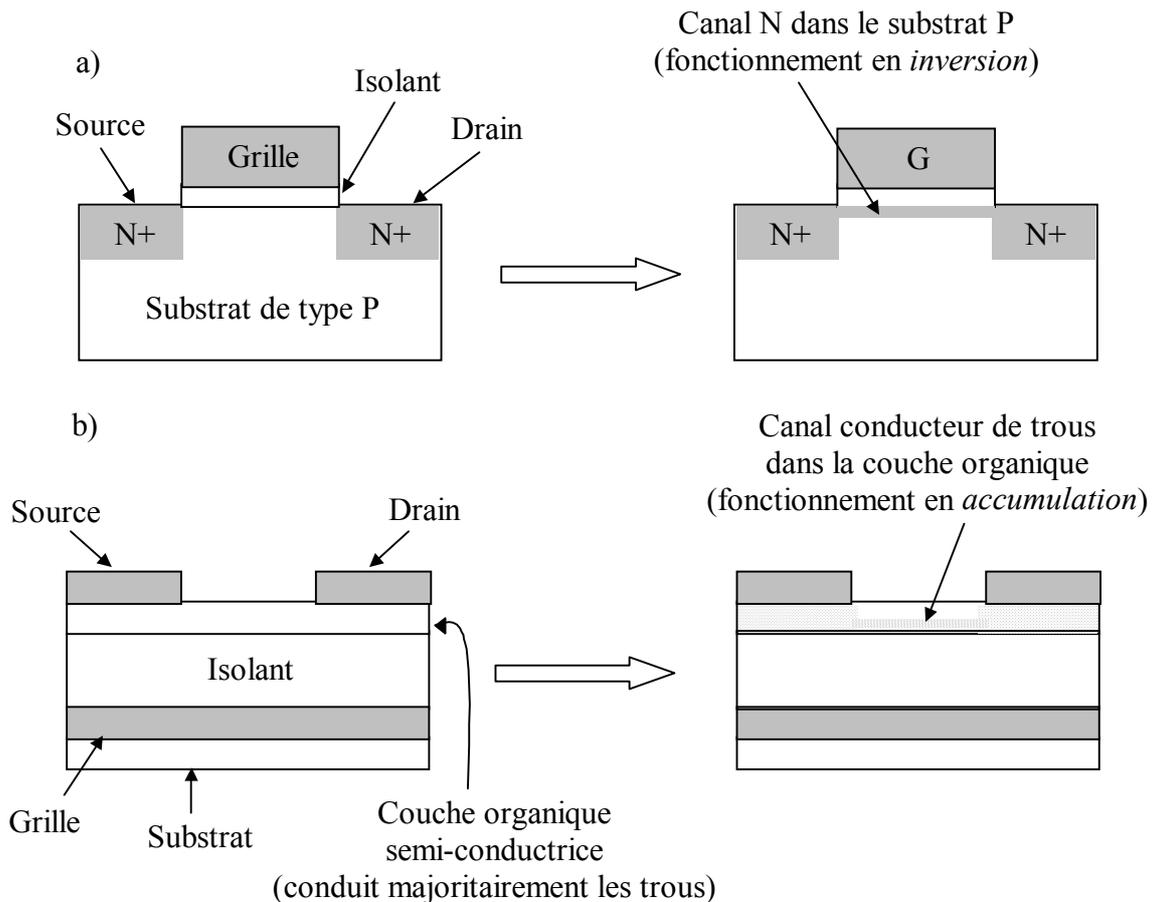


Figure I-14. Localisation du canal et mode de fonctionnement des transistors à effet de champ a) inorganique et b) organique.

Notons que les semi-conducteurs organiques sont, en grande majorité, des conducteurs de trous, et, comme indiqué sur la figure I-14b, le transistor organique fonctionne en accumulation, et non pas en inversion. Il s'agit là encore d'une différence majeure entre les transistors à effet de champ organique et inorganique. Le canal conducteur se forme par l'attraction des charges (les trous) à l'interface entre l'isolant et le semi-conducteur organique lors de l'application d'une tension de grille négative par rapport à la source (Fig. I-15).

## *p-type OTFT*

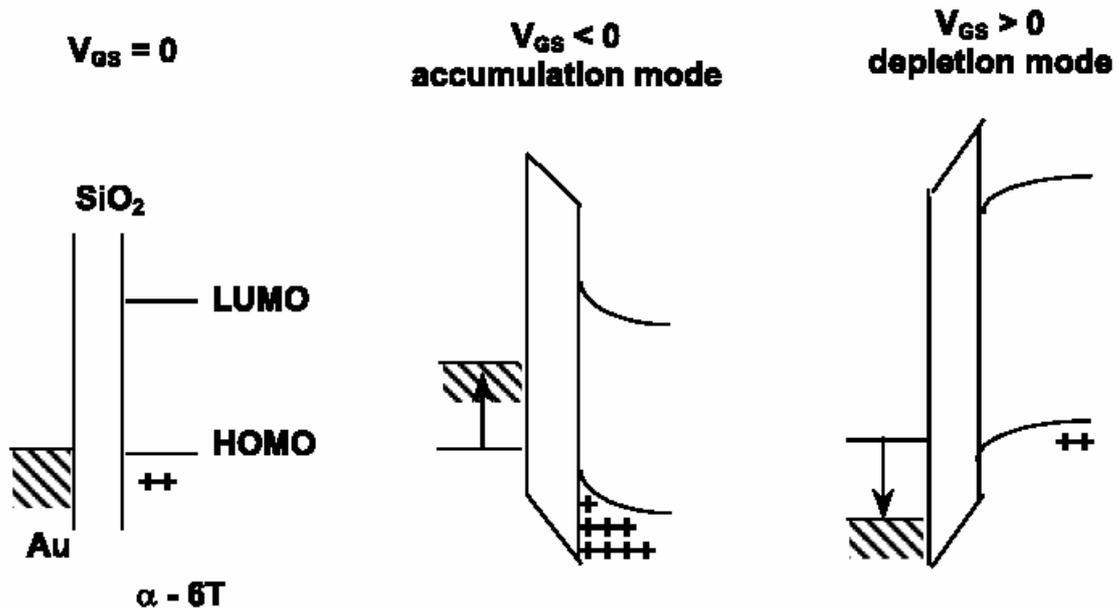


Figure I-15. Diagramme de bandes d'énergie d'un transistor à effet de champ organique de type P. Sans polarisation de grille (à gauche), en régime d'accumulation (au milieu) et en régime de déplétion (à droite). (Figure issue de [22])

La caractéristique  $I_D(V_D)$  pour différents  $V_G$  est la même que celle d'un transistor à effet de champ inorganique, comme représenté précédemment sur la figure I-12. Le courant de drain est relié aux tensions de drain et de grille par la relation (3) dans le régime linéaire, et par la relation (4) dans le régime de saturation.

$$I_D = \frac{W}{L} \mu C_i \left( V_G - V_T - \frac{V_D}{2} \right) V_D \quad (3)$$

$$I_D = \frac{W}{2L} \mu C_i (V_G - V_T)^2 \quad (4)$$

où  $\mu$  représente la mobilité des porteurs,  $C_i$  la capacité par unité de surface de l'isolant de grille, et  $V_T$  la tension de seuil du transistor. Nous rappelons que  $I_D$  représente le courant qui circule dans le canal, appelé aussi courant de drain,  $V_D$  la polarisation du drain par rapport à la source,  $V_G$  la polarisation de la grille par rapport à la source, et que  $L$  et  $W$  sont les paramètres géométriques du canal (longueur et largeur respectivement).

Le transistor à effet de champ organique peut également fonctionner en régime de déplétion. Dans ce cas, les charges (toujours des trous) sont repoussées de l'interface isolant-semi-conducteur organique sous l'effet d'une tension de grille positive. Ainsi, le canal disparaît et le transistor devient bloquant (Fig. I-15).

Il n'existe pas de zone de déplétion qui isole la source et le drain du semi-conducteur organique, étant donné la nature ohmique de ces contacts (le métal le plus utilisé est l'or). Un courant de fuite, ohmique, peut donc circuler entre la source et le drain, même en l'absence de polarisation sur la grille. Néanmoins, étant donné la faible conductivité des semi-conducteurs organiques, ce courant reste généralement faible.

### 1.3.3. Détermination de la mobilité

La mobilité des porteurs dans un transistor à effet de champ peut être évaluée de deux manières, selon le régime de fonctionnement pris en compte.

Si on se place en régime linéaire, la valeur de la mobilité se détermine par l'intermédiaire de la transconductance  $g_m$ , dont la définition est rappelée par la relation (5).

$$g_m = \left( \frac{\partial I_D}{\partial V_G} \right)_{V_D \text{ constant}} \quad (5)$$

Ainsi, en appliquant cette définition à la relation  $I_D(V_D)$  en régime linéaire (c'est à dire qu'on se place à un  $V_D$  constant et faible, de manière à ce que le transistor fonctionne en régime linéaire), la transconductance s'écrit selon la relation (6), ce qui permet de remonter à la mobilité des porteurs (relation (7)).

$$g_m = \frac{W}{L} \mu C_i V_D \quad (\text{avec } V_D \text{ constant et faible}) \quad (6)$$

$$\mu = g_m \frac{L}{W C_i V_D} \quad (7)$$

Pour déterminer la mobilité, il suffit simplement de tracer le graphe  $I_D(V_G)$  pour un  $V_D$  constant et faible, afin d'être sûr que le transistor fonctionne en régime linéaire, puis de calculer la pente de la partie linéaire de cette courbe ( $g_m$ ) (Fig. I-16).

Si on se place en régime de saturation, la relation (4) indique que la mobilité peut être déterminée par la pente de la courbe  $|I_D|^{1/2}$  en fonction de  $V_G$  (Fig. I-16), selon la relation (8).

$$\mu = \frac{2L}{W} \frac{1}{C_i} \left( \frac{\partial I_D^{1/2}}{\partial V_G} \right)_{V_D \text{ constant}}^2 \quad (8)$$

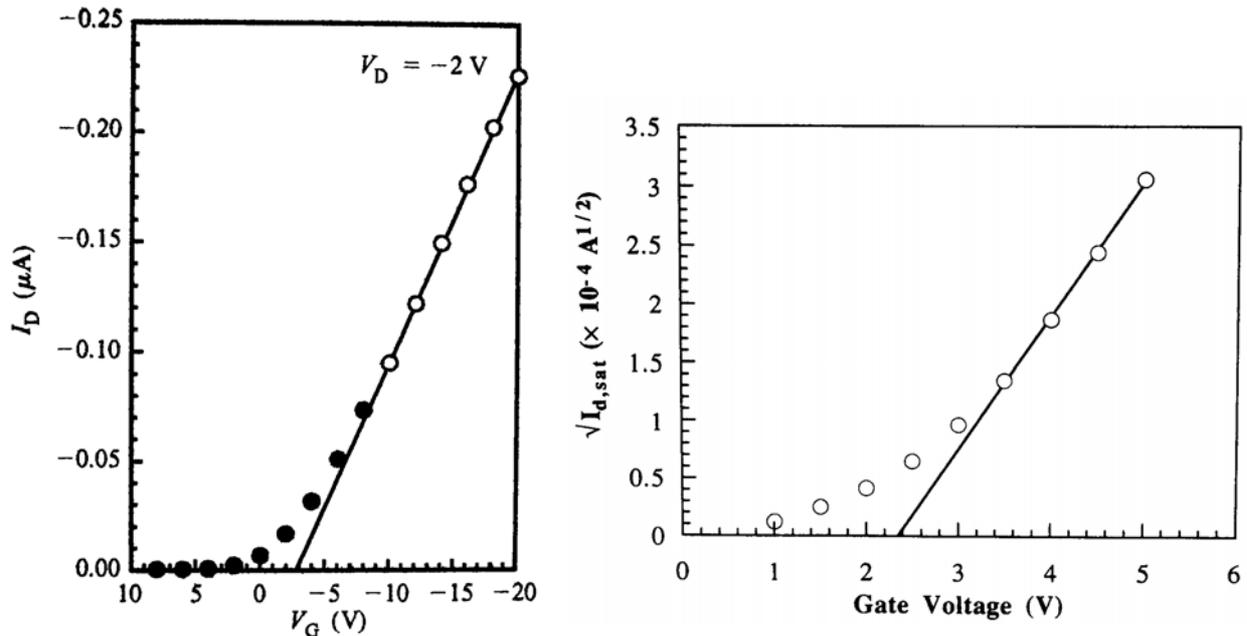


Figure I-16. Graphes  $I_D(V_G)$  et  $I_D^{1/2}(V_G)$  permettant de déterminer la mobilité dans les transistors à effet de champ (graphes issus de [23] pour  $I_D(V_G)$  et de [24] pour  $I_D^{1/2}(V_G)$ ).

### 1.3.4. Les transistors à effet de champ organiques dans la littérature

Depuis le développement du premier transistor à effet de champ organique en 1986 [25], de nombreux efforts ont été fournis pour améliorer les performances de ces dispositifs, entraînant une grande diversité dans les matériaux utilisés.

Dans ce paragraphe, nous évoquerons deux catégories de matériaux. D'abord, le fluorène et ses dérivés, car c'est le matériau sur lequel nous travaillons en priorité au laboratoire. Puis, nous ferons également un bilan bibliographique sur le thiophène et ses dérivés. C'est en effet le matériau organique le plus utilisé pour l'élaboration de transistors à effet de champ organiques. En outre, il atteint de bonnes performances en terme de valeur de mobilité pour les trous ( $0.1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) [26].

### 1.3.4.1. Fluorène et dérivés

Malgré les valeurs de mobilité encourageantes obtenues en temps de vol par Redecker et *al.* [6], qui atteignent  $8,5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$  pour le poly (9,9-dioctylfluorène), les travaux sur des transistors à effet de champ à base de fluorène sont très limités. En 2000, Sirringhaus et *al.* reportent deux travaux impliquant un copolymère à base de fluorène dans une structure de transistor à effet de champ, le poly (9,9'-dioctylfluorène-co-bithiophene) [27]-[28]. En déposant la couche active organique sur une couche de polyimide peignée, qui sert à aligner les chaînes de polymère, ils atteignent des mobilités de l'ordre de  $0,02 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ . L'année d'après, ils reportent une méthode pour réaliser les interconnexions dans les circuits utilisant des transistors à effet de champ organiques. Là encore, leur transistors sont à base de poly (9,9'-dioctylfluorène-co-bithiophene) [29]. Plus récemment, d'autres études ont été reportées sur ce même produit, par une équipe californienne du Palo Alto Research Center. Ils présentent les effets de résistance de contact en fonction de la configuration du transistor (top contact ou bottom contact) [30], l'influence d'un traitement chimique de l'interface entre l'isolant et le polymère sur la valeur de la mobilité [31], ou encore proposent une nouvelle méthode de dépôt de la couche active par mouillage sélectif [32]. Jusqu'à aujourd'hui, aucun autre **polymère** à base de fluorène a fait l'objet d'étude en tant que couche active dans un transistor à effet de champ.

Un travail isolé sur deux **oligomères** à base de fluorène et de bithiophène a été reporté par Meng et *al.* en 2001 [33]. Les oligomères étant déposés par évaporation sous vide, aucun substituant n'est greffé en position 9 du fluorène, favorisant ainsi l'empilement des cycles aromatiques et donc le transport interchaîne (habituellement, des chaînes alkyles sont greffées en cette position pour solubiliser le produit et faire des dépôts à la tournette). Les valeurs de mobilité obtenues pour ces produits atteignent des valeurs comprises entre  $0,02$  et  $0,11 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ , selon la température du substrat lors du dépôt.

Dans ce même travail, Meng et *al.* évoquent des résultats préliminaires indiquant une mobilité dans le terfluorène de l'ordre de  $10^{-2} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ . Cependant, rien ne permet de confirmer la validité de cette donnée, aucun travail n'ayant été publié là-dessus à ce jour (Schön et *al.* ont certes publié un travail dans lequel figure une caractéristique  $I_D(V_D)$  pour le terfluorène [34], mais cette publication a été retirée de *Applied Physics Letters* suite aux problèmes de fraude de J-A-Schön).

Il est surprenant de ne voir aucune étude de transistor à effet de champ à base d'homopolymère ou d'oligomère de fluorène. Dans le chapitre 3, nous essaierons d'en comprendre les raisons en faisant une étude comparative entre le fluorène et le thiophène.

#### 1.3.4.2. Thiophène et dérivés

Nous avons donné un aperçu, au paragraphe précédent, de l'ensemble des travaux, reportés dans la littérature, sur les transistors à effet de champ à base de fluorène ou de ses dérivés. Il y en a très peu. Pour le thiophène, au contraire, la quantité de travaux est importante, autant pour les oligomères, que pour les polymères ou leurs dérivés. Face à la multiplicité de ces travaux, et bien qu'étant conscients des très bonnes performances liées à l'utilisation d'oligomères de thiophène dans des transistors à effet de champ, nous n'aborderons dans ce paragraphe que les travaux impliquant les polymères à base de thiophène.

Le polythiophène, déposé électrochimiquement, a été le premier matériau organique à être utilisé dans un véritable transistor à effet de champ, en 1986 [25]. Depuis, les travaux sur ce matériau n'ont cessé de se multiplier. Une chaîne alkyle a été greffée en position 3 du thiophène (d'où le nom de poly (3-alkylthiophène)) pour le rendre soluble. Ainsi, le dépôt du polymère a pu se faire à la tournette, simplifiant l'élaboration du transistor. Les premières valeurs de mobilité obtenues en transistor à effet de champ avec ces matériaux sont relativement faibles ( $10^{-5}$  à  $10^{-4}$   $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) [35], mais les progrès vont être ensuite très rapides. En 1996, Bao et *al.* reportent une mobilité de  $0.045 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  pour un poly(3-hexylthiophène) régiorégulier [36]. Dans ce polymère, les bonnes mobilités obtenues sont attribuées à un meilleur ordre dans la couche de polymère. Outre les diverses méthodes de dépôt et de traitement (chimique ou thermique), cet ordre résulte essentiellement de l'organisation « tête à queue » des chaînes alkyles (ce qui est appelé plus communément régiorégularité). Cette conformation minimise l'encombrement stérique entre les chaînes de polymère, favorisant l'empilement des cycles aromatiques (avec une distance typique de 3.8 Angströms [37]-[40]), et donc le transport inter-chaînes. Les travaux sur les poly (alkylthiophène)s se sont rapidement multipliés : étude en fonction de la longueur de la chaîne alkyle [41]-[42], du pourcentage de régiorégularité [43], modification de la chaîne alkyle [44]-[45], etc....

L'année 1998 marque un tournant pour l'électronique organique. En effet, deux groupes, Bell Labs et Cavendish Laboratory, publient leurs travaux sur l'intégration d'un transistor à effet de champ organique, à base de poly (3-hexylthiophène), pour commander une diode

électroluminescente organique [26],[46]. Les performances atteintes sont très prometteuses pour l'avenir de l'électronique organique.

Dans le chapitre 4 de cette thèse, entièrement consacré aux transistors à effet de champ organiques, nous commencerons par l'étude de poly (3-alkylthiophène)s avec différentes longueurs de chaînes alkyles, ce qui nous permettra essentiellement de valider notre dispositif expérimental. Ensuite, nous étudierons des polymères originaux à base de thiophène pour tenter de mieux comprendre la relation qui existe entre l'organisation de la couche de polymère et le transport des porteurs dans celle-ci ( via des mesures de mobilité).

## 1.4. Méthodes expérimentales générales

Avant d'exposer les résultats expérimentaux obtenus au cours de cette thèse, nous donnons dans ce paragraphe quelques précisions sur la préparation des produits, l'élaboration des échantillons, ainsi que sur les méthodes de caractérisation quasi systématiquement utilisées.

### 1.4.1. Purification des produits

Tous les produits synthétisés au laboratoire par Olivier Stéphan et Yann Kervella, notamment les polymères de la famille du fluorène, passent par une phase de purification.

Au début de la thèse, la purification consistait en une série de précipitations successives du produit, afin d'éliminer essentiellement les restes du catalyseur utilisé lors de la synthèse. Cette méthode consiste à verser le mélange réactionnel dans un mélange d'acétone, de méthanol et d'acide chlorhydrique concentré, en volumes équivalents. L'acétone permet de solubiliser le système catalytique, le méthanol de précipiter le polymère, et l'acide chlorhydrique d'obtenir des terminaisons de chaînes protonnées (élimination des halogènes en bout de chaîne). Après filtration, le polymère est à nouveau dissout dans une petite quantité de toluène, puis précipité dans du méthanol. Le produit est finalement séché, jusqu'à l'obtention d'une masse constante. Cette méthode permet, certes, d'éliminer les chaînes les plus courtes, mais elle présente un inconvénient majeur : la réaction de précipitation d'un produit étant rapide, des résidus catalytiques peuvent tout de même rester piégés dans le précipité. Par conséquent, l'efficacité de la purification n'est pas parfaite. D'autre part, cette méthode ne donne pas une bonne reproductibilité des produits synthétisés. En effet, il est possible d'observer, d'un lot de produit à un autre, des différences au niveau des masses moléculaires en poids et en nombre du polymère considéré.

Pour palier à ces problèmes, Olivier et Yann ont choisi une méthode beaucoup plus rigoureuse de purification des polymères. Il s'agit d'une méthode de fractionnement par extraction solide-liquide. Ils utilisent pour cela un soxhlet. La première étape du processus est identique à celle décrite précédemment (précipitations successives). Une fois le produit séché et « pré-purifié », celui-ci est traité dans un soxhlet avec du méthanol pendant 1 jour. On récupère ainsi une première fraction F0. On réalise ensuite une extraction avec de l'acétone sur la partie insoluble restante (fraction F1). Ces deux premières extractions permettent d'éliminer complètement les résidus du système catalytique. De la même manière, les extractions se

succèdent avec des solvants choisis en fonction de leur polarité décroissante : 2-butanol (fraction F2), pentane (fraction F3), puis dichlorométhane ou chloroforme (fraction F4). La dernière fraction, F4, est celle où la masse moléculaire du polymère est la plus élevée.

Cette méthode permet non seulement d'éliminer totalement les résidus catalytiques, mais aussi d'obtenir une meilleure homogénéité de la distribution de la longueur des chaînes de polymère.

## 1.4.2. Préparation des échantillons

### 1.4.2.1. Nature et préparation des substrats

Nous avons utilisé essentiellement 2 types de substrat :

- Du verre (ou quartz), pour les caractérisations optiques telles que l'absorption ou la photoluminescence.

Avant utilisation, les plaques de verre (ou de quartz) sont nettoyées à l'acétone, plongées ensuite dans un bain d'alcool isopropylique à 50°C pendant 15 min, et enfin nettoyées à nouveau à l'acétone.

- De l'ITO (oxyde d'indium et d'étain) sur du verre, pour les dispositifs tels que les diodes organiques électroluminescentes ou les transistors à effet de champ organiques (l'ITO servant dans les deux cas d'électrode). Nous avons choisi d'acheter de l'ITO commercial chez Tofico (épaisseur : 110 nm). La caractérisation de la surface de l'ITO par AFM (Atomic Force Microscopy) (Fig. I-17), réalisée au laboratoire, a en effet mis en évidence la faible rugosité de surface de cet ITO par rapport à l'ITO acheté chez Merck (rugosités RMS = 2.6 nm et 9 nm respectivement). C'est un paramètre important pour éviter les effets de pointe, et donc les courts-circuits, dans les dispositifs.

Les plaques d'ITO sont découpées en plaquettes de 2.5 cm x 2.5 cm. Pour la réalisation des diodes organiques électroluminescentes, l'électrode d'ITO forme une bande conductrice de 1.5 cm. Ce motif est défini par gravure chimique au perchlorure de fer activé (de l'acide chlorhydrique a été rajouté au perchlorure pour accélérer l'attaque chimique) (Fig. I-18).

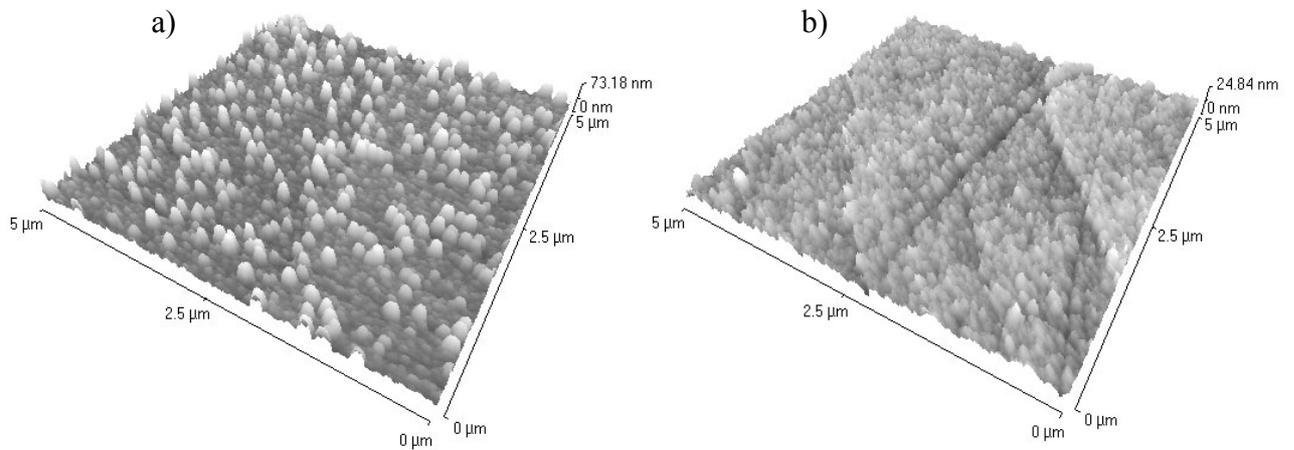


Figure I-17. Images AFM de surface d'ITO acheté chez Merck (a) et chez Tofico (b).

Protocole :

- protection de la bande d'ITO de 1.5 cm par du scotch.
- trempage de la plaquette d'ITO dans un bain de perchlorure de fer activé, préalablement chauffé à 52°C, pendant 2 min.
- rinçage de la plaquette à l'eau claire et retrait du scotch.

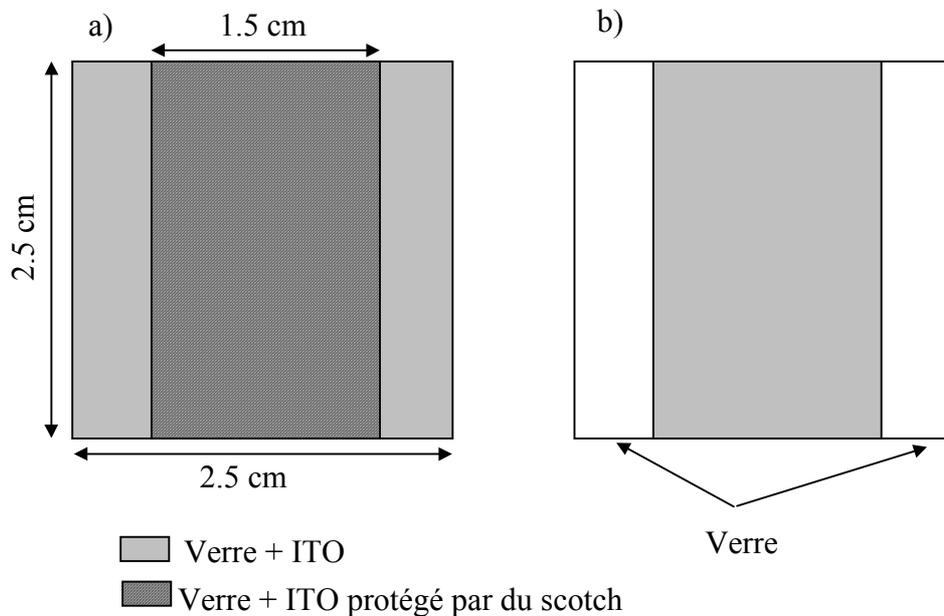


Figure I-18. Préparation des plaquettes d'ITO pour les diodes électroluminescentes. a) avant gravure de l'ITO et b) après gravure de l'ITO (vues de dessus).

Avant utilisation, le substrat verre + ITO subit le même traitement que celui décrit précédemment pour le verre (i.e. acétone, alcool isopropylique 15 min à 50°C, acétone).

#### 1.4.2.2. Dépôt du polymère

Qu'il s'agisse de poly (9,9'-dialkylfluorène), de poly (3-alkylthiophène), ou de leurs dérivés, les polymères que nous avons utilisés sont solubles dans la plupart des solvants organiques grâce à la présence de chaînes alkyles. Le dépôt de ces polymères est donc très facile à mettre en œuvre, puisqu'il se fait à la tournette (technique du spin-coating). Le principe du dépôt à la tournette est illustré sur la figure I-19. Il consiste à déposer une goutte de polymère en solution au centre d'un substrat (Fig. I-19 (2)), maintenu par aspiration (Fig. I-19 (1)). Notons que toutes les solutions que nous utilisons sont préalablement filtrées sur des membranes PTFE ayant des pores calibrés de 0.2  $\mu\text{m}$ .

La mise en rotation de l'échantillon (Fig. I-19 (3)) permet d'étaler le polymère de manière homogène sur toute la surface du substrat (Fig. I-19 (4)). Cette phase s'accompagne de l'évaporation du solvant et de l'éjection de l'excédent de solution dans l'enceinte de l'appareil (Fig. I-19 (4')).

Dans la majorité des cas (sauf précision ultérieure), les paramètres de dépôt utilisés sont les suivants :

- Volume de la goutte : 200  $\mu\text{l}$
- Accélération : 5000 tr/min/s
- Vitesse de rotation : 1000 tr/min
- Durée de la rotation : 2 min

L'épaisseur du film organique obtenu dépend, certes, de l'accélération et de la vitesse de rotation. Mais le paramètre le plus influant est surtout la concentration de la solution de départ, que nous préciserons par la suite, au cas par cas.

Finalement, l'aspiration est arrêtée, et l'échantillon peut être récupéré (Fig. I-19 (5)). Il est possible que la couche contienne encore des traces résiduelles de solvant. Pour les éliminer, les échantillons sont maintenus sous vide pendant une dizaine de minutes. Cette méthode est préférable à un traitement thermique en étuve, susceptible de détériorer les produits.

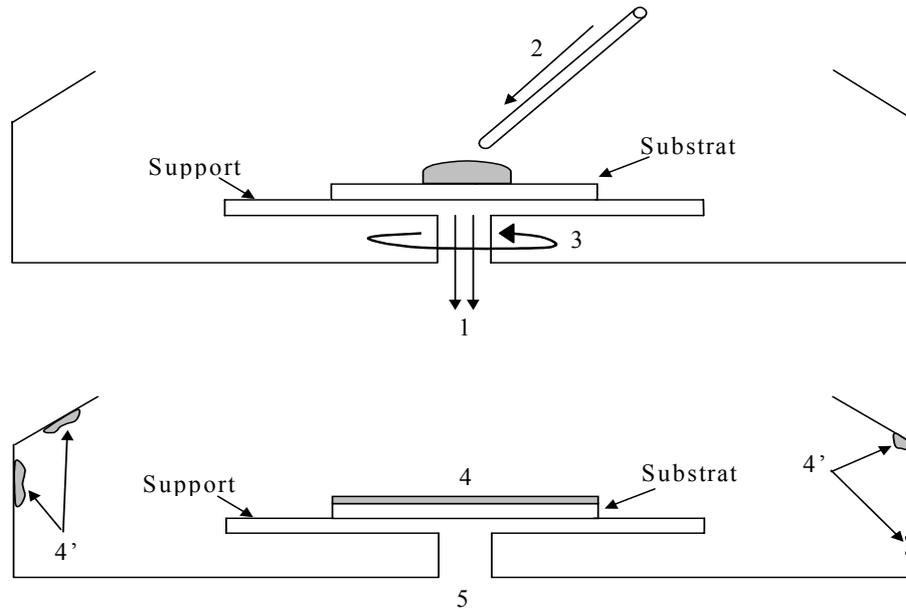


Figure I-19. Schéma de principe d'un dépôt de polymère à la tournette : 1) maintien du substrat par aspiration, 2) dépôt d'une goutte de polymère en solution à l'aide d'une pipette, 3) mise en rotation, 4) film mince déposé sur le substrat, 4') résidus de polymère, éjectés lors de la rotation, 5) arrêt de l'aspiration et récupération de l'échantillon.

#### 1.4.2.3. *Mesure de l'épaisseur des films organiques.*

L'épaisseur des dépôts est mesurée avec un profilomètre de type TENCOR. Il est constitué d'une pointe, sur laquelle est exercée une pression constante. Le film de polymère pouvant parfois être un peu « mou », cette force ne doit pas être trop importante. La pointe risque en effet de s'enfoncer dans le film de polymère. La mesure de l'épaisseur est alors faussée.

En pratique, une partie du film de polymère est enlevée en rayant mécaniquement l'échantillon à l'aide d'une aiguille. On crée ainsi un canal ayant l'épaisseur du dépôt organique. On choisit la vitesse et la distance de balayage, puis la pointe est placée au voisinage de la rayure. Le balayage de la surface de l'échantillon permet d'obtenir le profil de la surface observée, et donc l'épaisseur du film, comme illustré sur la figure I-20.

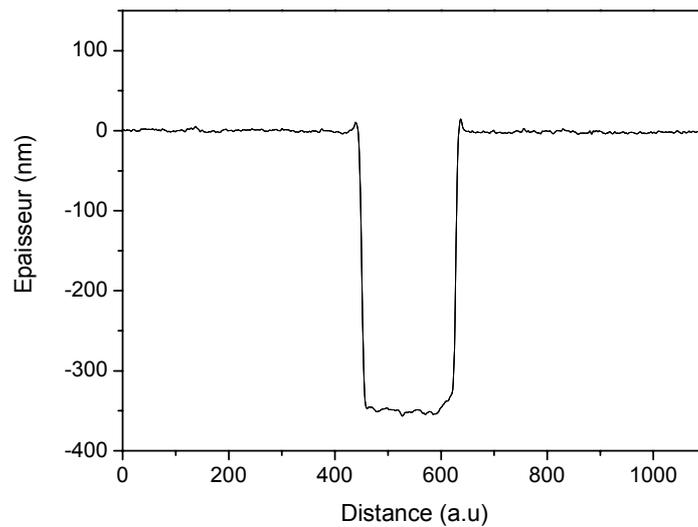


Figure I-20. Exemple de mesure de l'épaisseur d'un film de poly (9,9'-dihexylfluorène) (10 mg/ml) mélangé avec un sel (5 mg/ml). Paramètres du dépôt: 200  $\mu$ l de solution, accélération de 5000 tr/min/s, vitesse de rotation de 800 tr/min, durée de 2 min. L'épaisseur du film est de 350 nm.

#### 1.4.2.4. Dépôt d'électrodes métalliques.

Le dépôt d'électrodes métalliques est nécessaire pour la réalisation des diodes électroluminescentes et des transistors à effet de champ. Pour ces dispositifs, nous avons utilisé, dans la majorité des cas, de l'aluminium et de l'or, respectivement. Ces électrodes terminent généralement le dispositif, et leur dépôt se fait par conséquent sur le film de polymère.

Les échantillons à métalliser sont posés sur des masques mécaniques délimitant la forme des électrodes, puis déposés sur un support pouvant être mis en rotation, à l'intérieur d'un bâti d'évaporation sous vide. Le métal à évaporer est placé dans un creuset en tungstène, à une distance d'environ 15 cm au-dessous des échantillons. L'ensemble (Fig. I-21) est mis sous un vide de quelques  $10^{-6}$  mbar. Le creuset est ensuite chauffé jusqu'à la température de fusion du métal (660 °C pour l'aluminium, et 1062 °C pour l'or). Le métal fond puis se vaporise sur le film de polymère. La vitesse et l'épaisseur du dépôt sont contrôlées par une balance à quartz. La fréquence de vibration du quartz dépend de l'épaisseur et de la densité du métal.

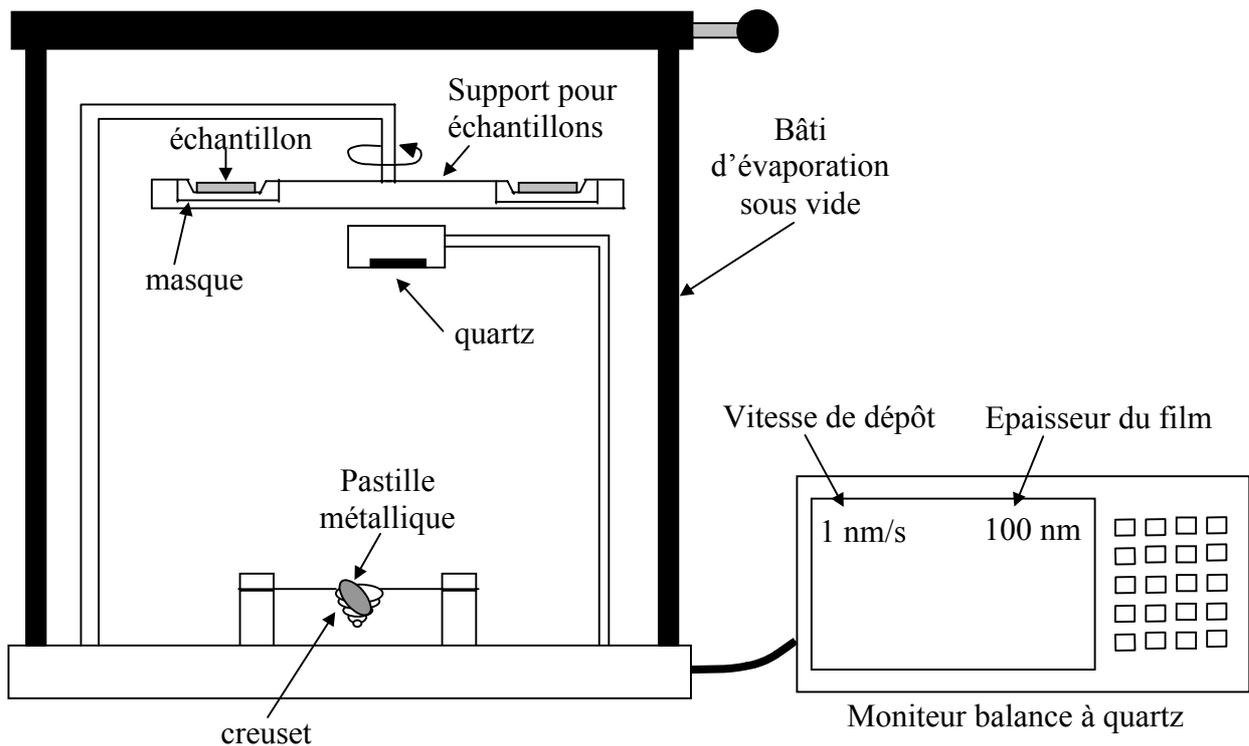


Figure I-21. Schéma de principe de l'évaporation sous vide

L'épaisseur des électrodes d'aluminium et d'or est de 150 nm et 50 nm respectivement. Il y a deux raisons principales à ces choix. La première, qui concerne l'aluminium, est liée au porte-échantillon utilisé pour les mesures sur les diodes électroluminescentes, où le contact sur la cathode d'aluminium se fait par pression mécanique. Si la couche métallique est trop fine, elle est transpercée, et il n'y a plus de contact. Une couche d'aluminium épaisse est donc nécessaire. La deuxième raison est la limitation de la durée d'échauffement de l'échantillon lors de l'évaporation. Pour cela il est possible soit d'augmenter la vitesse du dépôt, soit de diminuer son épaisseur. Nous avons choisi une vitesse de dépôt de 1 nm/s (quel que soit le métal). La température de fusion de l'or dépassant les 1000°C, nous avons réduit l'épaisseur du dépôt d'or. Cela ne nous a pas gêné pour les mesures de transistor à effet de champ, où le contact se fait grâce à des pointes en tungstène. De plus, l'extrémité de chaque pointe a été soigneusement recouverte d'un morceau d'indium pour adoucir le contact sur l'or.

### 1.4.3. Caractérisations optiques

#### 1.4.3.1. Spectre d'absorption UV-Visible-proche Infra Rouge

Les spectres d'absorption des solutions et des films de polymère sont réalisés à l'aide d'un spectromètre UV-Visible-proche Infra Rouge de type Perkin Elmer Lambda 9, à l'air ambiant. Les mesures donnent la valeur de la densité optique (notée d.o) en fonction de la longueur d'onde ( $\lambda$ ).

L'intensité de la lumière transmise à travers le film, notée I, est liée à l'intensité de la lumière incidente, notée  $I_0$ , par les relations (9) et (10).

$$I = I_0 \exp(-kx) \quad (9)$$

$$d.o = \log(I_0/I) \quad (10)$$

où k représente le coefficient d'absorption du polymère ( $k=k(\lambda)$ ), et x l'épaisseur du film ou de la cuve (dans le cas d'une solution).

On obtient finalement la relation (11).

$$d.o = \frac{k(\lambda) x}{\ln(10)} \quad (11)$$

Comme nous le verrons plus loin, la comparaison entre des spectres d'absorption en solution et en film peut renseigner sur l'empilement des chaînes de polymère.

Les solutions utilisées pour ces mesures sont toujours fortement diluées pour s'assurer que les chaînes de polymères sont isolées et ne forment pas d'agrégats. Nous utilisons des cuves en quartz de 2 mm d'épaisseur, et les spectres sont toujours réalisés par rapport à une référence. Pour les solutions, la référence est une cuve de mêmes dimensions, contenant uniquement du solvant (identique à celui de la solution à étudier). Typiquement, les poly (9,9-dialkylfluorènes) sont solubilisés dans du chloroforme.

Pour les films, nous procédons de la même manière. Un substrat identique à celui sur lequel est déposé le polymère est pris comme référence. Il peut s'agir d'une plaque de quartz, ou bien d'une plaque de verre recouverte d'ITO.

## 1.4.3.2. Spectre de photoluminescence

La bande d'absorption des polymères de la famille du fluorène étant située autour de 375 nm, une grande partie des spectres de photoluminescence a été réalisée en excitant l'échantillon à 365 nm, à l'aide d'une lampe à vapeur de mercure. L'émission lumineuse est ensuite focalisée sur un monochromateur. La figure I-22 montre bien la simplicité du montage.

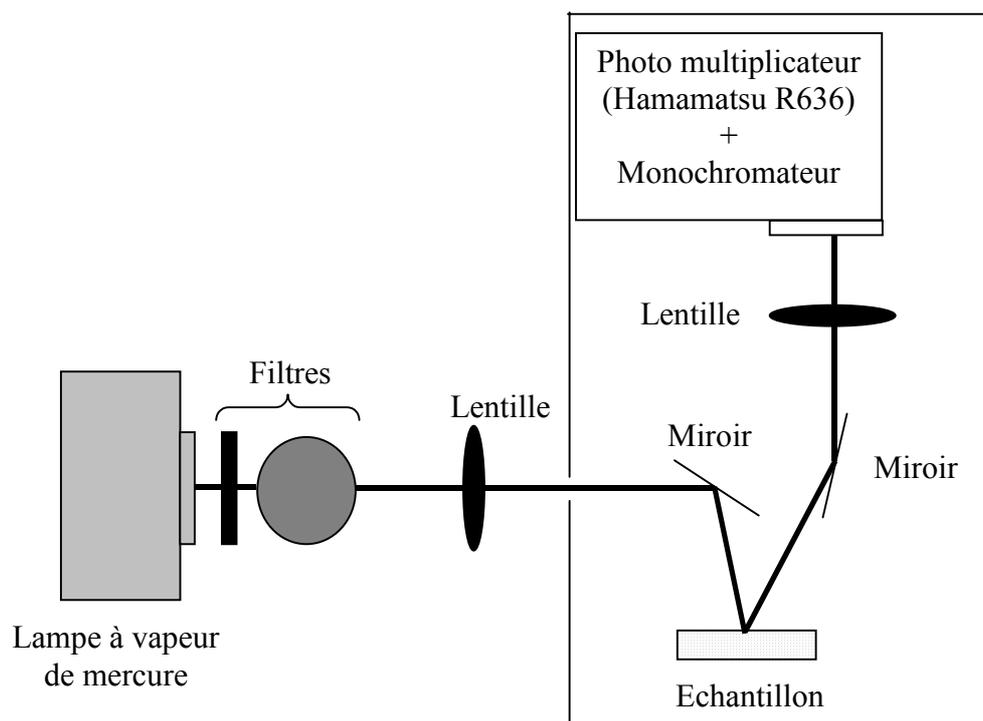


Figure I-22. Montage expérimental pour la mesure de la photoluminescence pour une excitation de l'échantillon à 365 nm.

L'excitation d'un échantillon à une longueur d'onde différente de 365 nm a nécessité l'utilisation d'un second montage (Fig. I-23). Cette fois-ci, l'échantillon est excité par le second harmonique d'un laser Tsunami saphir-titane, dont la puissance est atténuée jusqu'à 1 mW. La longueur d'onde d'excitation peut varier entre 370 et 425 nm. La photoluminescence est toujours collectée à partir du côté excité de l'échantillon, pour limiter la réabsorption. Les analyses spectrales sont faites par l'intermédiaire d'un petit monochromateur (distance focale de 20 cm) ayant une résolution d'environ 5 nm. Pour les mesures de rendement quantique de

photoluminescence, le produit étudié est comparé à une solution étalon ayant un rendement proche de l'unité. Il s'agit en général d'un colorant, comme la coumarine 540 qui, lorsqu'elle est dissoute dans du méthanol, a un rendement qui atteint 80%.

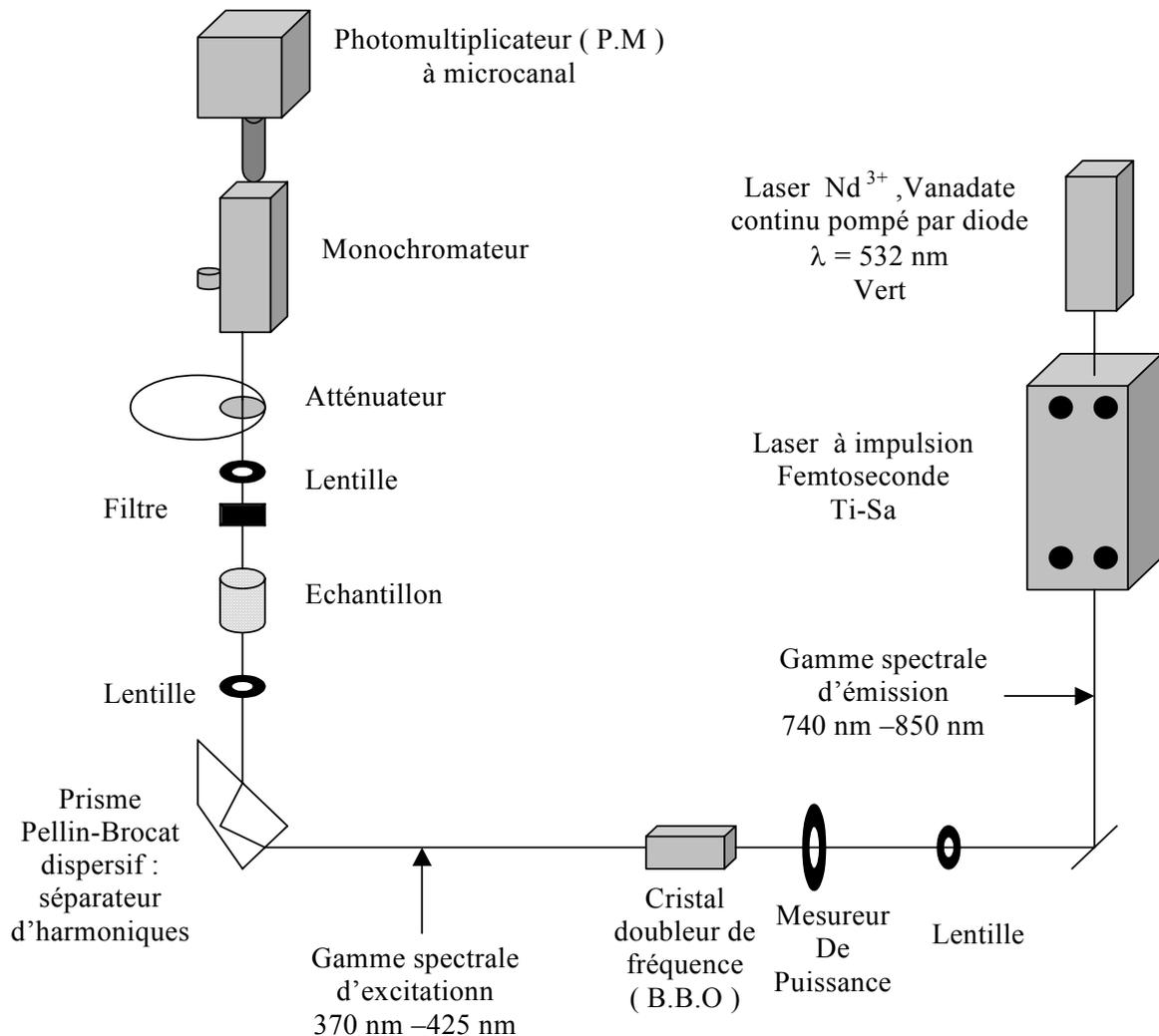


Figure I-23. Montage expérimental pour les mesures de photoluminescence et de temps de déclin.

Après excitation laser, le retour à l'état fondamental des molécules excitées peut se faire soit par voie radiative, soit par voie non radiative. Nous noterons  $W_r$  et  $W_{nr}$  les probabilités, par unité de temps, de recombinaison radiative et non radiative respectivement (Fig. I-24). Ainsi, l'évolution de la population excitée au cours du temps suit une loi en exponentielle décroissante (relation (12)).

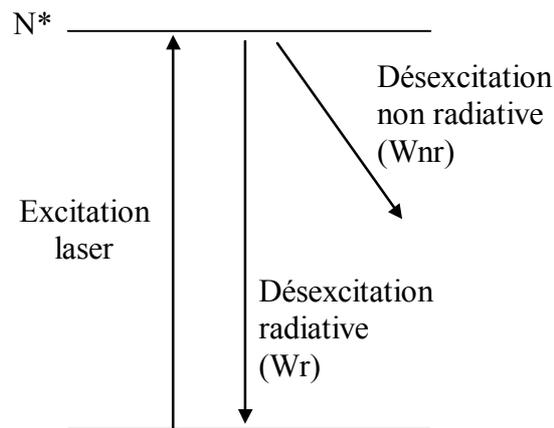


Figure I-24. Illustration des recombinaisons radiative et non radiative pour le retour à l'état fondamental de molécules excitées.

$$\frac{dN^*}{dt} = -(W_r + W_{nr}) \cdot N^* \Rightarrow N^*(t) = N^*(t=0) \cdot e^{-(W_r + W_{nr}) \cdot t} = N^*(t=0) \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (12)$$

où 
$$\tau = \frac{1}{W_r + W_{nr}} \quad (13)$$

Le paramètre  $\tau$  est appelé temps de déclin de la luminescence. Il est déterminé expérimentalement à partir du montage de la figure I-23.

Les valeurs de  $W_r$  et de  $W_{nr}$  peuvent être déterminées en combinant des mesures de temps de déclin de la luminescence ( $\tau$ ) avec des mesures de rendement de luminescence (QE). En effet, QE est lié à  $W_r$  et  $W_{nr}$  selon la relation (14).

$$QE = \frac{W_r}{W_r + W_{nr}} \quad (14)$$

La probabilité de recombinaison radiative  $W_r$  nécessite un recouvrement spatial des fonctions d'onde de l'électron et du trou. C'est le cas notamment en solution diluée, où l'électron et le trou générés lors de l'excitation sont situés sur la même chaîne de polymère. La

recombinaison électron-trou est intra-chaîne. La valeur de  $W_r$  est alors typiquement de l'ordre de la  $(\text{ns})^{-1}$ .

Lorsqu'on est à l'état solide, la proximité des chaînes permet à l'électron et au trou, initialement générés sur la même chaîne de polymère lors de l'excitation, de se séparer. La recombinaison peut alors devenir inter-chaîne. On s'attend donc à une forte diminution de la probabilité de recombinaison radiative  $W_r$  avec l'empilement  $\pi$ - $\pi$ .

Nous utiliserons ce type de mesure pour détecter l'existence d'un empilement dans les films de polymère que nous étudierons, notamment les polymères de la famille du fluorène et les poly(3-alkylthiophènes).

**Références bibliographiques du chapitre 1**

- [1] E. Lebedev, T. Dittrich, V. Petrova-Koch, S. Karg, W. Brütting, *Appl. Phys. Lett.* **71** (18) 2686 (1997).
- [2] M. Redecker, D. D. C. Bradley, M. Inbasekaran, E. P. Woo, *Appl. Phys. Lett.* **73** (11) 1565 (1998).
- [3] D. Hertel, H. Bässler, U. Scherf, H. H. Hörhold, *J. Chem. Phys.* **110** (18) 9214 (1999).
- [4] K. Kaneto, S. S. Pandey, W. Takashima, *Jpn. J. Appl. Phys.* **40** (8) Part. 1, 4933 (2001).
- [5] M. Redecker, D. D. C. Bradley, M. Inbasekaran, W. W. Wu, E. P. Woo, *Adv. Mater.* **11** (3) 241 (1999).
- [6] M. Redecker, D. D. C. Bradley, M. Inbasekaran, E. P. Woo, *Appl. Phys. Lett.* **74** (10) 1400 (1999).
- [7] A. J. Campbell, D. D. C. Bradley, H. Antoniadis, M. Inbasekaran, W. W. Wu, E. P. Woo, *Appl. Phys. Lett.* **76** (13) 1734 (2000).
- [8] A. J. Campbell, D. D. C. Bradley, H. Antoniadis, *J. Appl. Phys.* **89** (6) 3343 (2001).
- [9] A. J. Campbell, D. D. C. Bradley, T. Virgili, D. G. Lidzey, H. Antoniadis, *Appl. Phys. Lett.* **79** (23) 3872 (2001).
- [10] A. J. Campbell, D. D. C. Bradley, H. Antoniadis, *Appl. Phys. Lett.* **79** (14) 2133 (2001).
- [11] M. Era, N. Kakiyama, M. Noto, S. H. Lee, T. Tsutsui, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **371**, 191 (2001).
- [12] J. P. J. Markham, T. D. Anthopoulos, I. D. W. Samuel, G. J. Richards, P. L. Burn, C. Im, H. Bässler, *Appl. Phys. Lett.* **81** (17) 3266 (2002).
- [13] D. Poplavskyy, J. Nelson, *J. Appl. Phys.* **93** (1) 341 (2003).
- [14] M. Kreyenschmidt, G. Klaerner, T. Fuhrer, J. Ashenurst, S. Karg, W. D. Chen, V. Y. Lee, J. C. Scott, R. D. Miller, *Macromol.* **31**, 1099 (1998).
- [15] G. Klärner, M. H. Davey, W. D. Chen, J. C. Scott, R. D. Miller, *Adv. Mat.* **10**, 993 (1998).
- [16] J. I. Lee, G. Klaerner, R. D. Miller, *Chem. Mater.* **11**, 1083 (1999).
- [17] G. Klärner, J. I. Lee, V. Y. Lee, E. Chan, J. P. Chen, A. Nelson, D. Markiewicz, R. Siemens, J. C. Scott, R. D. Miller, *Chem. Mater.* **11**, 1800 (1999).
- [18] V. N. Bliznyuk, S. A. Carter, J. C. Scott, G. Klärner, R. D. Miller, D. C. Miller, *Macromol.* **32**, 361 (1999).
- [19] F. Uckert, Y. H. Tak, K. Müllen, H. Bässler, *Adv. Mater.* **12**, 905 (2000).

- [20] I. Kymissis, C. D. Dimitrakopoulos, S. Purushothaman, *IEEE Trans. Elec. Dev.* *48* (6) 1060 (2001).
- [21] F. Garnier, F. Kouli, R. Hajlaoui, G. Horowitz, *MRS Bull.* p.52 (1997).
- [22] L. Torsi, N. Cioffi, C. Di Franco, L. Sabbatini, P. G. Zambonin, T. Bleve-Zacheo, *Solid State Elec.* *45*, 1479 (2001).
- [23] C. D. Dimitrakopoulos, D. J. Masearo, *IBM J. Res. & Dev.* *45* (1) 16 (2001).
- [24] G. Horowitz, X. Z. Peng, D. Fichou, F. Garnier, *Synth. Met.* *51*, 419 (1992).
- [25] A. Tsumura, H. Koezuka, T. Ando, *Appl. Phys. Lett.* *49* (18) 1210 (1986).
- [26] H. Sirringhaus, N. Tessler, R. H. Friend, *Science* *280*, 1741 (1998).
- [27] H. Sirringhaus, T. Kawase, R. H. Friend, T. Shimoda, M. Inbasekaran, W. Wu, E. P. Woo, *Science* *290*, 2123 (2000).
- [28] H. Sirringhaus, R. J. Wilson, R. H. Friend, M. Inbasekaran, W. Wu, E. P. Woo, M. Grell, D. D. C. Bradley, *Appl. Phys. Lett.* *77* (3) 406 (2000).
- [29] T. Kawase, H. Sirringhaus, R. H. Friend, T. Shimoda, *Adv. Mater.* *13* (21) 1601 (2001).
- [30] R. A. Street, A. Salleo, *Appl. Phys. Lett.* *81* (15) 2887 (2002).
- [31] A. Salleo, M. L. Chabinyc, M. S. Yang, R. A. Street, *Appl. Phys. Lett.* *81* (23) 4383 (2002).
- [32] M. L. Chabinyc, W. S. Wong, A. Salleo, K. E. Paul, R. A. Street, *Appl. Phys. Lett.* *81* (22) 4260 (2002).
- [33] H. Meng, Z. Bao, A. J. Lovinger, B. C. Wang, A. M. Mujsce, *J. Am. Chem. Soc.* *123*, 9214 (2001).
- [34] J. H. Schön, Z. Bao, *Appl. Phys. Lett.* *80* (5) 847 (2002).
- [35] A. Assadi, C. Svensson, M. Willander, O. Inganäs, *Appl. Phys. Lett.* *53* (3) 195 (1988).
- [36] Z. Bao, A. Dodabalapur, A. J. Lovinger, *Appl. Phys. Lett.* *69* (26) 4108 (1996).
- [37] P. Puschnig, C. Ambrosch-Draxl, *Synth. Met.* *119*, 245 (2001)
- [38] R. D. McCullough, S. Tristram-Nagle, S. P. Williams, R. D. Lowe, M. Jayaraman, *J. Am. Chem. Soc.* *115*, 4910 (1993)
- [39] T. A. Chen, X. Wu, R. D. Rieke, *J. Am. Chem. Soc.* *117*, 233 (1995)
- [40] S. A. Chen, J. M. Ni, *Macromolecules* *25*, 6081 (1992)
- [41] Z. Bao, Y. Feng, A. Dodabalapur, V.R. Raju, A. J. Lovinger, *Chem. Mater.* *9*, 1299 (1997).
- [42] W. Y. Lim, S. Nagamatsu, W. Takashima, T. Endo, M. Rikukawa, K. Kaneto, *IEICE Trans. Electron.* *E83-C* (7) 1071 (2000).

- [43] H. Siringhaus, P. J. Brown, R. H. Friend, M. M. Nielsen, K. Bechgaard, B. M. W. Langeveld-Voss, A. J. H. Spiering, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer, P. Herwig, D. M. de Leeuw, *Nature*, *401*, 685 (**1999**).
- [44] Z. Bao, A. J. Lovinger, *Chem. Mater.* *11*, 2607 (**1999**).
- [45] E. R. Holland, D. Bloor, A. P. Monkman, A. Brown, D. De Leeuw, M. M. Bouman, E. W. Meijer, *J. Appl. Phys.* *75* (12) 7954 (**1994**).
- [46] A. Dodabalapur, Z. Bao, A. Makhija, J. G. Laquindanum, V. R. Raju, Y. Feng, H. E. Katz, J. Rogers, *Appl. Phys. Lett.*, *73* (2) 142 (**1998**).

## **Chapitre 2. Structure dans les couches de polymères : poly(9,9-di-alkylfluorène) et dérivés.**

A mon arrivée au laboratoire, l'activité de l'équipe se concentrait surtout sur la synthèse et l'étude de polymères de la famille des poly(fluorènes). Ce choix se justifiait par la grande stabilité chimique de ces matériaux. Ils présentent en outre de très bonnes propriétés de luminescence, ce qui a favorisé leur utilisation dans l'élaboration de diodes organiques électroluminescentes performantes [1]-[4].

Dans ce chapitre, nous donnerons d'abord quelques généralités sur les polyfluorènes, puis nous nous attarderons un peu plus longuement sur un point important : en phase condensée, l'émission lumineuse, initialement bleue, se décale progressivement vers le jaune. C'est un inconvénient majeur pour l'utilisation de ce matériau à des fins commerciales, d'autant plus que ce décalage s'accompagne d'une très forte diminution du rendement de luminescence. En étudiant un copolymère à base de fluorène, le poly(9,9-di-nonylfluorène-co-fluorénone), nous donnerons une explication sur l'origine de ce phénomène, qui est encore, à ce jour, sujet à controverse.

### **2.1. Poly(9,9-di-alkylfluorène)**

#### **2.1.1. Structure**

Un monomère de fluorène est constitué de deux unités biphenyl, planes et rigides, reliées par un atome de carbone en position 9 (Fig. II-1). Deux chaînes alkyles, de longueur variable ( $R=(CH_2)_n$ ), sont généralement greffées sur ce carbone (Fig. II-1). Elles permettent de solubiliser le polymère. D'autres substituants peuvent également être greffés, comme par exemple des segments de type poly(oxyde d'éthylène)  $-(CH_2)_6-(OCH_2-CH_2)_4-CH_3$ , qui servent à complexer des sels de lithium pour l'élaboration de cellules électrochimiques organiques (OLEC) [5],[6]. L'avantage du fluorène est que l'ajout de substituants n'a aucune conséquence sur la structure électronique de chacune des chaînes prises individuellement, puisque le carbone en position 9 n'intervient pas dans la double conjugaison. Aussi, il est possible de modifier les interactions entre chaînes voisines à l'état solide, en greffant par exemple des groupements de fort encombrement stérique. En effet, il est important de préciser

que la position de ces substituants se répartit de part et d'autre du plan de la chaîne conjuguée, comme le montre la figure II-1. Par conséquent, une simple chaîne alkyle, même courte, peut gêner la proximité des chaînes, et donc l'empilement des cycles aromatiques. Le transport interchaîne s'en trouve donc fortement affecté.

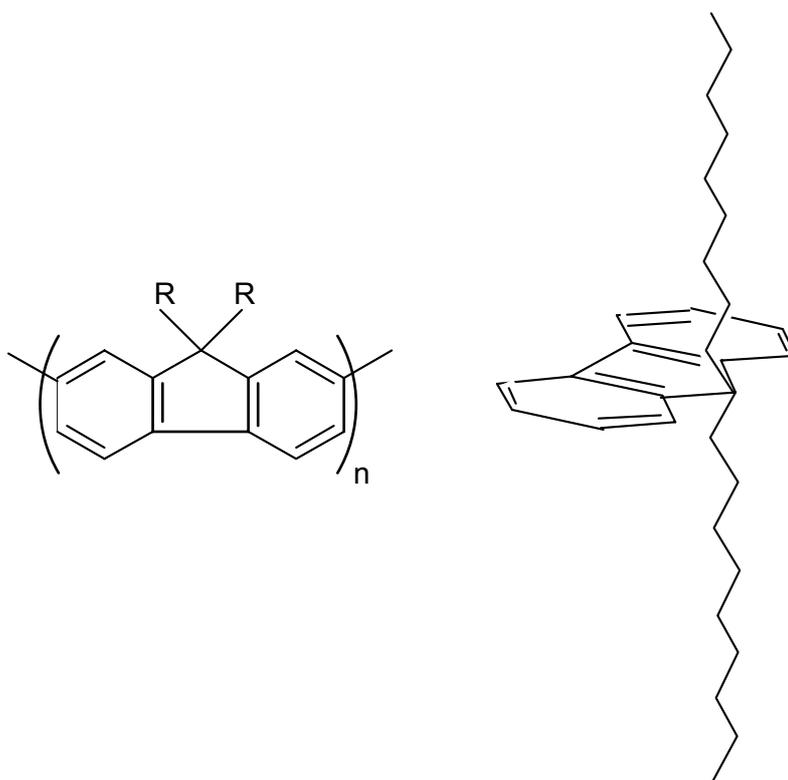
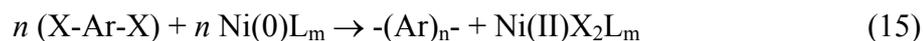


Figure II-1. Représentation schématique de la structure du polyfluorène (a) et vue en perspective (b). R représente le groupement greffé en position 9.

### 2.1.2. Synthèse

Tous les polymères à base de fluorène ont été synthétisés au laboratoire par Olivier Stéphan et Yann Kervella. La méthode qu'ils utilisent pour synthétiser les homopolymères de fluorène, est la polycondensation par couplage réducteur dihalogénatif [7]. Cette méthode utilise un catalyseur au Ni(0), le bis(1,5-cyclooctadiène)Ni(0), et permet aussi de coupler des dérivés aromatiques mono- ou di-halogénés aussi divers que les carbazoles, thiophènes, biphényles, pyridines ou bipyridines... Elle présente l'intérêt incontestable d'une localisation précise des couplages, réalisés au niveau du ou des halogènes présent(s) sur le monomère selon la réaction générale (15).



où –Ar– est une structure aromatique, X=Br ou I, et L un ligand bidentate neutre (bipyridine : bpy, ou triphénylphosphine : PPh<sub>3</sub>).

Ainsi, pour les dérivés du fluorène, en partant de 2,7-dibromo-9,9-dialkylfluorène, le couplage se fait uniquement en positions 2 et 7 pour donner des poly (9,9-dialkylfluorène-2,7-diyl). Il est important de noter que si le bilan global réactionnel paraît simple, les processus de propagation et de terminaison de la polymérisation sont plus complexes. Ils mettent en jeu plusieurs étapes : addition oxydante, dismutation et élimination réductrice, hydrolyse ou décomposition pour les réactions de terminaison.

Les masses moléculaires obtenues sont généralement voisines de 20 kDa (g/mol), ce qui correspond au couplage de plus de 60 unités monomériques.

*Méthode expérimentale de synthèse du poly (9,9-dinonylfluorène-2,7-diyl) :*

La synthèse des polymères est systématiquement réalisée en boîte à gants (atmosphère à faible teneur (<1ppm) en oxygène et en eau). La première étape consiste à préparer, dans un ballon, une solution de 8 ml de toluène contenant 2 mmol (1,15 g) de monomère dibromé. Le catalyseur est préparé dans un second ballon, qui servira plus tard à la polymérisation, en introduisant un équivalent de Ni(Cod)<sub>2</sub>, Cod, et bpy, soit respectivement 530 mg, 300 µl et 312 mg. On rajoute ensuite 8 ml de toluène et 6 ml de diméthylformamide (DMF). Une coloration violette caractéristique apparaît. Le mélange réactionnel est porté à 80°C, puis on ajoute, en une fois, la solution contenant le monomère, préalablement portée, elle aussi, à 80°C. Une coloration rouge, caractéristique du complexe Ni(0)L<sub>m</sub>, apparaît immédiatement. Le système réactionnel est ensuite laissé sous agitation pendant 3 jours, puis le polymère est précipité une première fois dans un mélange méthanol/acétone/HCl concentré, équivalents en volume. On obtient environ 600 mg de polymère, soit un rendement de 70 à 80%.

Dans le cas où le polymère est purifié par extraction solide liquide (soxhlet), le rendement global est voisin de 50%.

Les masses moléculaires en poids et en nombre du poly (9,9-di-nonylfluorène-2,7-diyl) que nous avons utilisé pour notre étude sont de 142,4 et 86,7 kDa respectivement.

### 2.1.3. Propriétés optiques

#### 2.1.3.1. Absorption-Photoluminescence

Le spectre d'absorption des poly (9,9-di-alkylfluorène-2,7-diyl) en solution diluée et en film fraîchement déposé consiste typiquement en une bande centrée autour de 375 à 385 nm. Cette bande est étroite et ne présente aucune structure vibronique. Lorsque le film est conservé plusieurs mois à l'air ambiant, ou bien s'il subit un traitement thermique, ni le maximum d'absorption, ni la largeur du spectre ne change de manière significative (Fig. II-2).

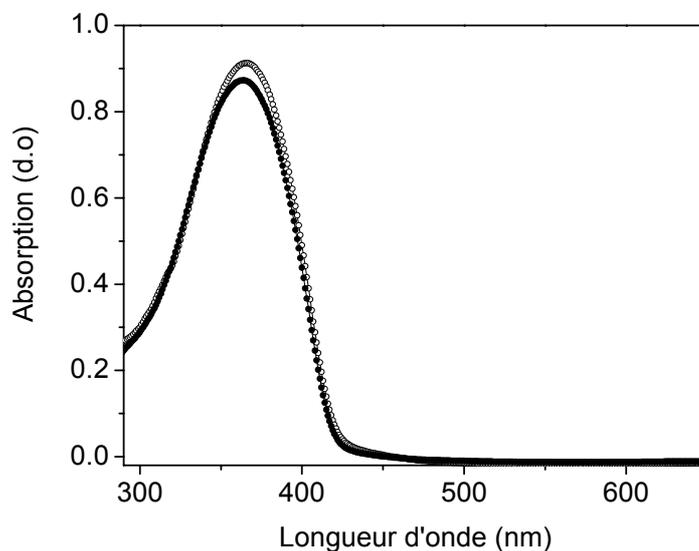


Figure II-2. Spectre d'absorption du poly (9,9-dihexylfluorène-2,7-diyl) (PDHF) en film frais (-○-) et après avoir été chauffé à 200°C pendant 20 heures (-●-).

Lorsqu'il est en solution ou en film frais, l'homopolymère de fluorène émet dans le bleu (bande centrée autour de 450 nm) (Fig. II-3), avec des rendements de luminescence bien supérieurs à 60% [2],[3]. Contrairement au spectre d'absorption, le spectre de photoluminescence présente une structure vibronique bien définie, comme le montre la figure II-4.

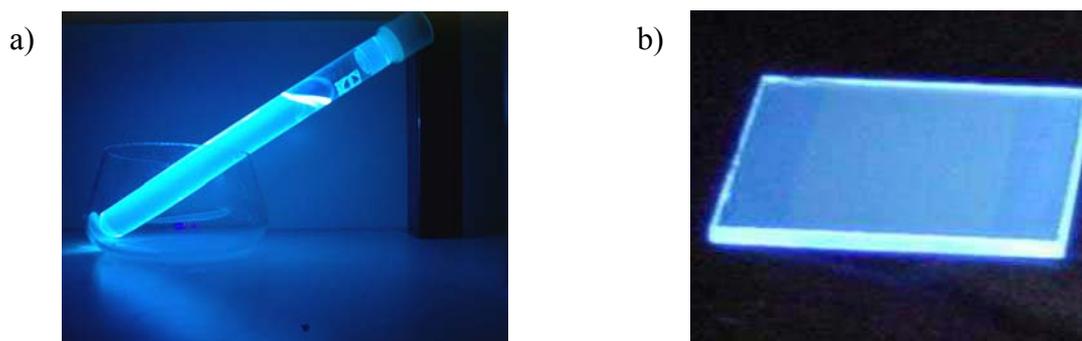


Figure II-3. Luminescence de l'homopolymère de fluorène en solution (a) et en film frais (b), sous excitation UV (lampe à vapeur de mercure, 365 nm).

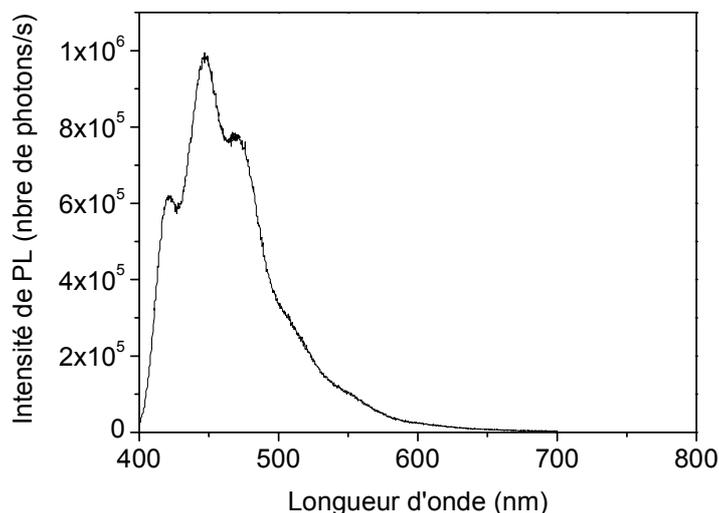


Figure II-4. Spectre de photoluminescence du poly (9,9-dinonylfluorène-2,7-diyl) (PDNF) en solution.

Bien que le polyfluorène soit un matériau très prometteur pour les dispositifs organiques électroluminescents émettant dans le bleu, de nombreuses études montrent une dégradation des films de polyfluorène, se traduisant par l'apparition d'une seconde bande d'émission, non structurée, et à plus grande longueur d'onde (autour de 500-550 nm) [2],[8]-[10]. Ainsi, la luminescence, initialement bleue, laisse place à une luminescence dans le jaune (Fig. II-5).

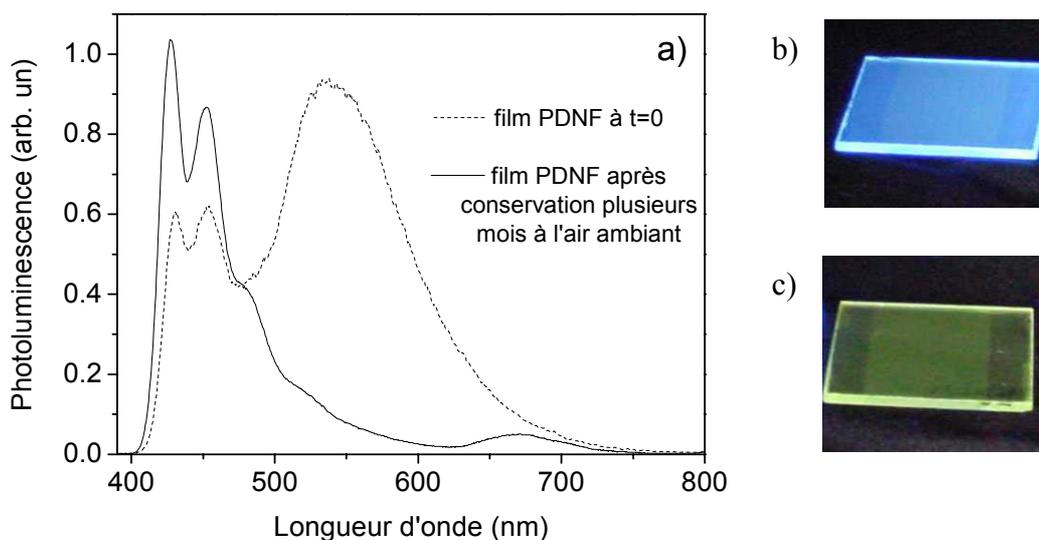


Figure II-5. Spectres de photoluminescence (a) et photos correspondantes du PDNF en film frais (b) et après conservation à l'air ambiant pendant plusieurs mois (c).

### 2.1.3.2. Origines de l'émission décalée dans le jaune

Ce phénomène de dégradation, non contrôlé, apparaît progressivement lorsque l'échantillon est conservé à l'air ambiant. Il peut toutefois être accéléré par traitement thermique, ou bien lors du fonctionnement du dispositif en diode électroluminescente (donc sous l'effet d'une excitation électrique). La bande d'émission initiale, que l'on retrouve à la fois en solution diluée et en film frais, et qui est centrée autour de 450 nm, correspond à l'émission des chaînes de polymères prises individuellement. Par contre, la bande d'émission décalée vers les plus grandes longueurs d'onde est généralement attribuée à l'émission d'excimères ou d'agrégats, résultant de l'empilement des cycles aromatiques des unités fluorènes [9],[10]; phénomène bien connu pour les molécules aromatiques [11]-[14].

Pour vérifier cette hypothèse d'empilement, nous avons fait les spectres de photoluminescence de plusieurs films de poly(9,9-dialkylfluorène-2,7-diyl), se différenciant par la longueur de leurs chaînes alkyles : chaînes de 3, 9, 14 et 16 carbones ( $-C_3H_7$ ,  $-C_9H_{19}$ ,  $-C_{14}H_{29}$  et  $-C_{16}H_{33}$  respectivement) (Fig. II-6). Les films organiques sont déposés à la tournette, sur un substrat de verre recouvert d'ITO, à partir d'une solution à 10 mg/ml dans du chloroforme (l'épaisseur des films est d'environ 0,1  $\mu\text{m}$ ). Les films sont ensuite placés dans

une étuve, puis chauffés à 200°C pendant 30 min. Les spectres de photoluminescence sont réalisés à l'air ambiant, sans aucune précaution particulière vis-à-vis de l'oxydation.

Les chaînes alkyles étant disposées de part et d'autre du plan de la chaîne conjuguée, on comprend aisément que plus les chaînes sont longues, plus la gêne stérique est importante. L'empilement est donc moins favorable pour le poly(9,9-dihexadecylfluorène-2,7-diyl) (16 carbones) que pour le poly(9,9-dipropylfluorène-2,7-diyl) (3 carbones). C'est ce que l'on observe sur la figure II-6, où le poly(9,9-propylfluorène-2,7-diyl) émet presque complètement dans le jaune, tandis que le spectre de photoluminescence du poly(9,9-dihexadecylfluorène-2,7-diyl) ne subit aucune évolution par rapport à la solution diluée ou au film frais, et émet dans le bleu. Les spectres du poly(9,9-dinonylfluorène-2,7-diyl) et du poly(9,9-dibutadecylfluorène-2,7-diyl) sont des cas intermédiaires. Ils permettent de mieux voir la disparition progressive de la bande d'émission dans le jaune, et donc le moins bon empilement dans la couche organique, avec l'augmentation du nombre de carbones de la chaîne alkyle.

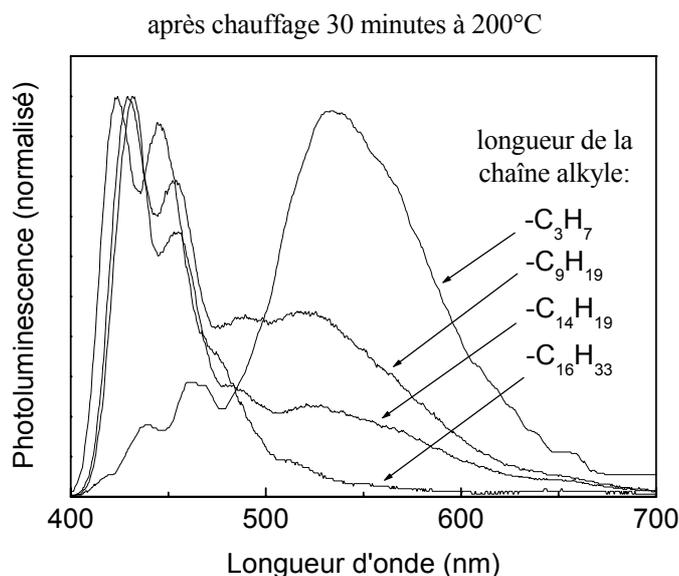


Figure II-6. Spectre de photoluminescence de films de poly (9,9-dialkylfluorène-2,7-diyl) en fonction de la longueur de la chaîne alkyle (3, 9, 14 et 16 carbones). Les films sont chauffés à 200°C pendant 30 min.

Il est important de souligner que ce décalage de l'émission lumineuse s'accompagne d'une forte diminution du rendement de luminescence, comme on peut le voir sur la figure II-5c. Pei *et al.* reportent un rendement de photoluminescence de 50% pour un film de dérivé de

fluorène ayant subi un traitement thermique de 1 heure à 110°C, alors que le rendement initial était de 73% [2]. Nous-mêmes avons mesuré le rendement de photoluminescence (QE) du PDNF en solution puis en film, préalablement chauffé à 200°C pendant 12 heures pour s'assurer de la disparition quasi complète de la luminescence bleue. Nous avons choisi, pour cette mesure, une solution étalon de coumarine 102 dissoute dans de l'éthanol, dont le rendement atteint 93% [15]. La chute de QE est très importante : de 90% pour la solution diluée dans du chloroforme et le film frais, à seulement 20% pour le film ayant subi le traitement thermique. Soit une diminution non négligeable de presque 80% ! Pour comprendre l'origine de cette forte diminution, nous avons réalisé des mesures complémentaires du temps de déclin de la luminescence ( $\tau$ ). En effet, comme nous l'avons expliqué au paragraphe 1.4.3.2, la détermination de QE et de  $\tau$  permet de remonter aux valeurs des probabilités de recombinaison radiative et non-radiative des porteurs ( $W_r$  et  $W_{nr}$  respectivement). Or, ces paramètres sont liés aux interactions plus ou moins importantes entre les chaînes de polymères. Ils nous renseignent donc, de manière qualitative, sur la structure de la couche organique.

	PDNF Solution diluée	PDNF Film chauffé 12h à 200°C
QE (%)	90	20
$\tau$ (ns)	0,6	4,2
$W_r$ (ns) <sup>-1</sup>	1,5	0,05
$W_{nr}$ (ns) <sup>-1</sup>	0,2	0,2

Tableau 1. Valeurs expérimentales de QE et  $\tau$  pour le PDNF en solution diluée (chloroforme) (excitation à 390 nm, détection à 450 nm) et en film (déposé à la tournette à partir d'une solution de 10 mg/ml dans du chloroforme, puis chauffé à 200°C pendant 12 heures) (excitation à 390 nm, détection à 550 nm). Les valeurs de  $W_r$  et  $W_{nr}$  sont déduites de celles de QE et  $\tau$ .

La figure II-7 représente le déclin de la photoluminescence en fonction du temps pour le PDNF, en solution diluée dans du chloroforme et en film ayant subi un traitement thermique de 12 heures à 200°C. Les spectres d'absorption étant identiques dans les deux cas, les échantillons sont tous les deux excités à la même longueur d'onde, 390 nm, proche de leur

maximum d'absorption. Par contre, les spectres de photoluminescence sont différents. La détection se fait donc à deux longueurs d'ondes bien distinctes : à 450 nm pour le film frais, qui émet dans le bleu, et à 550 nm pour le film recuit, qui émet plutôt dans le jaune. Le tableau 1 récapitule les valeurs de QE et  $\tau$ , ainsi que celles de  $W_r$  et  $W_{nr}$ , qui ont été calculées à partir de ces paramètres, via les relations (13) et (14).

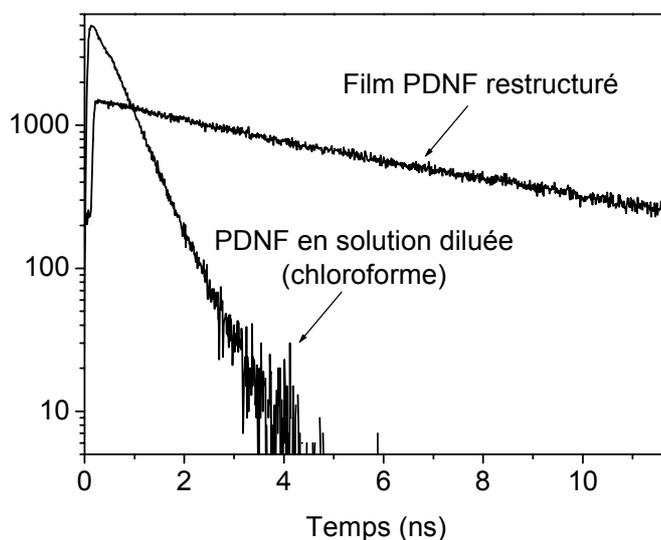


Figure II-7. Déclin de la photoluminescence du PDNF en fonction du temps, en solution diluée (chloroforme) (excitation à 390 nm, détection à 450 nm) et en film (déposé à la tournette à partir d'une solution de 10 mg/ml dans du chloroforme, puis chauffé à 200°C pendant 12 heures) (excitation à 390 nm, détection à 550 nm).

Il ressort de ces valeurs que la chute de QE est la conséquence d'une forte diminution de la probabilité de recombinaison radiative  $W_r$ , qui passe de  $1,5 \text{ (ns)}^{-1}$  en solution diluée à  $0,05 \text{ (ns)}^{-1}$  en film recuit, alors que la probabilité de recombinaison non-radiative  $W_{nr}$  reste constante. Comme nous l'avons expliqué au paragraphe 1.4.3.2, la diminution de  $W_r$  résulte de la recombinaison d'un électron et d'un trou situés sur des chaînes de polymères voisines. Ce résultat confirme que l'empilement joue un rôle vis-à-vis de la luminescence dans le jaune observée dans les couches de polyfluorène. Mais l'empilement n'est malheureusement pas le seul paramètre qui intervienne dans cette « restructuration ». En effet, il est maintenant clairement établi que la dégradation du fluorène fait apparaître des groupements carbonyles (C=O), correspondant à l'oxydation du fluorène en fluorénone (Fig. II-8) [9],[16]. La fluorénone joue alors le rôle de piège pour l'exciton, et entraîne une chute de la luminescence. Si tout le monde s'accorde sur ce point, les avis divergent sur le rôle de la fluorénone dans la

dégradation du fluorène. Certains, comme Bliznyuck et *al.* [9], ou Lee et *al.* [8], pensent que l'oxydation du fluorène en fluorénone se fait essentiellement sur les unités monomériques situées aux extrémités des chaînes de polymères. Selon eux, l'émission du fluorène dans le jaune résulte de deux phénomènes différents mais simultanés : l'émission des segments fluorénone (pour les chaînes où le fluorène a été oxydé), et l'émission des excimères de fluorène (pour les chaînes où le fluorène n'a pas été oxydé). D'autres groupes, comme celui de List et *al.* [16], remettent en question la formation d'excimères et/ou d'agrégats, et n'attribuent l'émission du fluorène dans le jaune qu'à la formation de fluorénone. Selon eux, l'énergie des excitons créés sur les chaînes de polyfluorène est transférée vers les sites de fluorénone, à partir desquels a lieu l'émission (jaune).

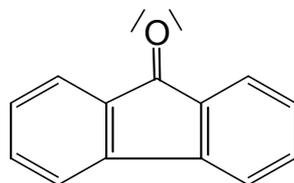


Figure II-8. Monomère de 9-fluorénone, identifié comme produit de dégradation du fluorène.

Quoi qu'il en soit, les études se sont multipliées pour tenter de mieux comprendre l'origine de ce phénomène; le but étant bien évidemment de s'en affranchir, afin d'utiliser le fluorène pour ces excellentes propriétés de luminescence dans le bleu. Ainsi, des groupements encombrants tels que l'anthracène [8],[9], ou des polymères ayant un poids moléculaire important [7],[17], ont été associés au fluorène pour empêcher l'empilement et garder une émission dans le bleu.

Gardant en tête l'objectif de ce travail, à savoir trouver une relation entre la structure d'une couche de polymère et le transport des porteurs dans celle-ci, nous n'avons pas suivi le chemin qui consiste à tout faire pour obtenir une émission stable du polyfluorène dans le bleu. Nous avons choisi, au contraire, de favoriser la formation d'excimères et/ou d'agrégats en incorporant des unités 9-fluorénone, en quantité plus ou moins importante, dans un copolymère fluorène-fluorénone. L'idée est d'utiliser le caractère plan de la fluorénone pour s'affranchir au maximum de la gêne stérique et favoriser l'empilement ( $\pi$ -stacking), puisqu'une couche bien organisée permet généralement un meilleur transport. Ainsi, le paragraphe suivant est consacré à l'étude complète du copolymère fluorène-fluorénone. Nous verrons notamment que le fait d'incorporer volontairement des unités monomériques de

fluorénone s'avère bénéfique pour la luminescence par rapport à une oxydation naturelle du fluorène.

## **2.2. Poly (9,9-dinonylfluorène-2,7-diyl-co-9-fluorénone-2,7-diyl) ou copolymère fluorène-fluorénone**

L'étude du copolymère fluorène-fluorénone est basée sur la formation d'agrégats et/ou d'excimères, liée à la présence des unités fluorénone. Une étude sur le monomère a déjà été reportée dans la littérature par Rani et *al.* [18]. En utilisant différents solvants organiques, ils observent une luminescence, même en solution, qu'ils attribuent à la formation d'excimères. Nous allons donc présenter, dans un premier temps, des résultats préliminaires sur le monomère et le dimère de la fluorénone, afin de confirmer et de compléter les résultats de Rani et *al.*. Cela nous permettra par la suite de mieux comprendre les phénomènes entrant en jeu avec le copolymère.

### **2.2.1. Monomère et dimère de fluorénone**

Le monomère de la fluorénone, le 9-fluorénone, est un produit que l'on trouve commercialement. En l'occurrence, il a été acheté chez Aldrich. Le dimère, par contre, a été synthétisé au laboratoire par Olivier Stéphan et Yann Kervella, à partir du 9-fluorénone monobromé.

#### **2.2.1.1. Absorption**

Les spectres d'absorption du monomère et du dimère de fluorénone, en solution dans du chloroforme, sont représentés sur la figure II-9. Ils sont tous les deux constitués d'une bande d'absorption principale autour de 300 nm, qui correspond à la transition  $\pi$ - $\pi^*$  de la chaîne principale (chaîne conjuguée). La structure de la fluorénone n'est différente de celle du fluorène que par la nature du groupement greffé sur le carbone en position 9 : un groupement carbonyle pour la fluorénone, deux chaînes alkyles pour le fluorène, alors que la chaîne conjuguée est constituée dans les deux cas de deux unités biphenyl reliées par un carbone. Il n'est donc pas surprenant d'observer une bande d'absorption commune à ces deux produits, comme l'illustre la figure II-9b pour les dimères. On observe cependant une différence nette entre le fluorène et la fluorénone : le spectre d'absorption de la fluorénone présente une

seconde bande d'absorption, de plus faible intensité, centrée autour de 375 et 425 nm pour le monomère et le dimère respectivement. Cette bande d'absorption est associée à une transition vers un état  $\pi\pi$ . Or, on dit généralement que la durée de vie dans les états  $\pi\pi$  est suffisamment longue pour favoriser la formation d'excimères par annihilation de triplets [18],[19].

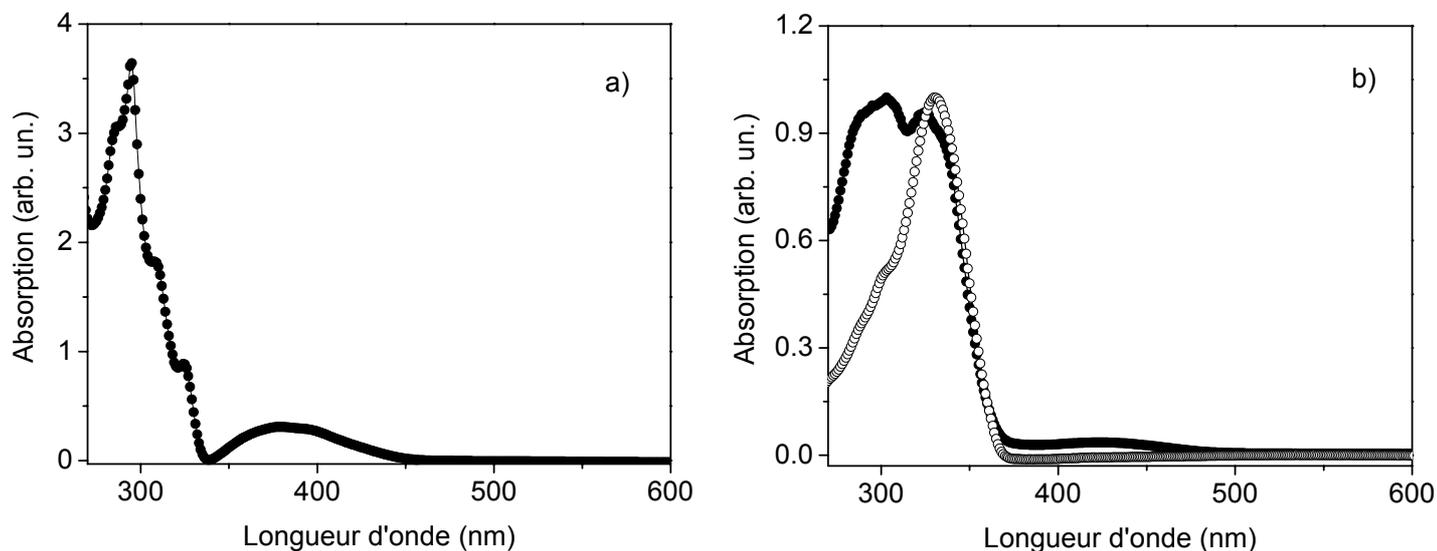


Figure II-9. Spectre d'absorption du monomère (a) et du dimère (b) de la fluorénone (-●-). Comparaison avec le spectre d'absorption en solution dans du chloroforme du dimère de fluorène (b, -○-).

#### 2.2.1.2. Photoluminescence et temps de déclin

Nous avons excité sélectivement le dimère de la fluorénone, en solution dans du chloroforme, au maximum de chacune de ses bandes d'absorption, c'est à dire à 320 et 425 nm (Fig. II-10). Nous n'illustrerons ce chapitre que par les spectres du dimère de la fluorénone, les résultats des mesures réalisées sur le monomère étant similaires (il y a juste un décalage spectral). L'excitation à 320 nm fait apparaître deux bandes d'émission bien distinctes. La première, centrée autour de 440 nm correspond à l'émission du dimère lorsque les chaînes sont isolées les unes par rapport aux autres dans la solution. La deuxième bande d'émission, centrée autour de 570 nm, est caractéristique de l'empilement des motifs fluorénone, facilité par la planéité de leur structure. En effet, le groupement carbonyle greffé sur le carbone 9 élimine tout encombrement stérique, ce qui permet un bon empilement, même en solution. L'excitation sélective à 425 nm confirme l'existence de ces excimères, comme l'avait déjà

montré Rani et al. [18], puisque seule la seconde bande d'émission à plus grandes longueurs d'onde émet.

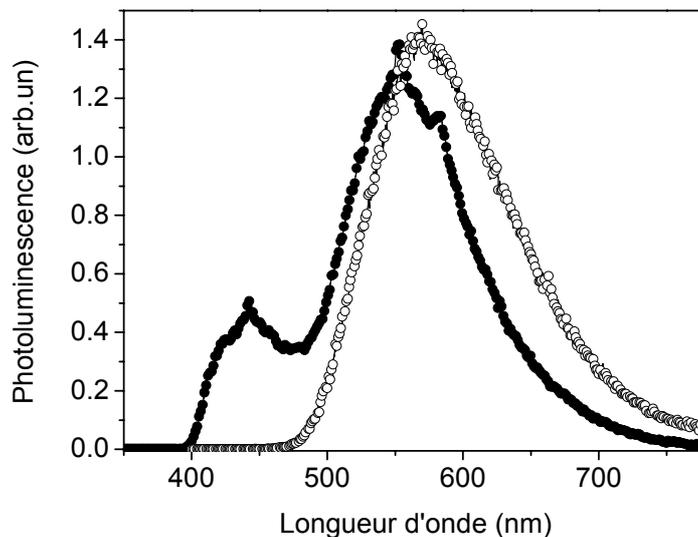


Figure II-10. Spectres de photoluminescence du dimère de la fluorénone en solution dans le chloroforme, pour une excitation à 320 nm (-●-) et à 425 nm (-○-).

Remarque : tout au long de ce travail, nous ne ferons pas vraiment de différence entre les termes « excimère » et « agrégat ». Nous utiliserons l'un comme l'autre pour désigner le phénomène d'empilement ( $\pi$ -stacking). Mais il faut savoir qu'il existe une différence entre ces deux termes. L'excimère se réfère à un état liant qui n'existe que dans l'état excité. L'état fondamental qui lui correspond est dissocié, et par conséquent, il ne peut être excité directement. La formation d'agrégats, au contraire, entraîne un changement du spectre d'absorption avec l'apparition d'une nouvelle bande.

L'empilement n'est pas un phénomène nouveau dans les matériaux organiques. Il a déjà été observé pour d'autres molécules aromatiques telles que les dérivés du phénylènevinylène [20] ou bien les gels de polythiophène [21]. Il est souvent associé à une recombinaison indirecte des porteurs. En effet, lorsqu'il y a empilement, un électron et un trou situés sur deux chaînes différentes peuvent se recombiner, ce qui entraîne une forte diminution de la probabilité de recombinaison radiative  $W_r$ , comme l'indiquent les mesures du rendement quantique et du temps de déclin de la luminescence (Fig. II-11 et tableau 2).

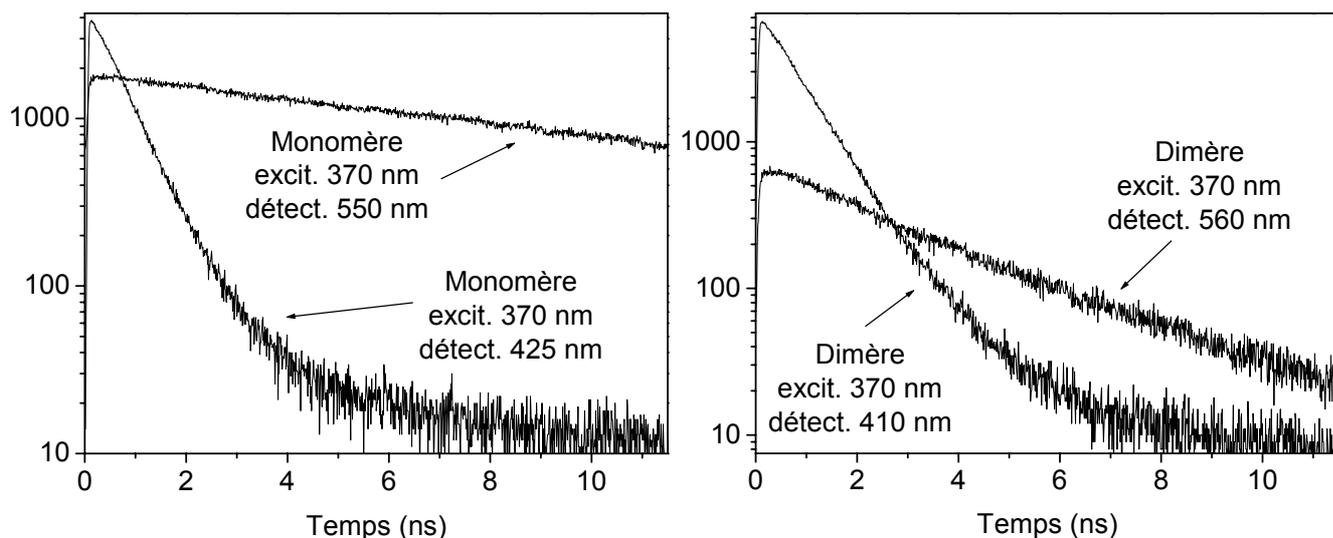


Figure II-11. Courbes de déclin de la luminescence en fonction du temps pour le monomère (excitation à 370 nm, détection à 425 et 550 nm) et le dimère (excitation 370 nm, détection 410 et 560 nm) de la fluorénone en solution dans le chloroforme.

	Monomère (excitation 370 nm)		Dimère (excitation 370 nm)	
	Détection 425 nm	Détection 550 nm	Détection 410 nm	Détection 560 nm
QE (%)	80	4.1	80	4.5
$\tau$ (ns)	0.7	5.6	0.8	3.0
$W_r$ ((ns) <sup>-1</sup> )	1.1	0.01	1.0	0.02
$W_{nr}$ ((ns) <sup>-1</sup> )	0.3	0.2	0.3	0.3

Tableau 2. Valeurs expérimentales de QE et  $\tau$  pour le monomère et le dimère de la fluorénone en solution (chloroforme), pour les molécules isolées (excitation à 370 nm, détection à 425 et 410 nm) et pour les molécules empilées (excimères/agrégats) (excitation à 370 nm, détection à 550 et 560 nm). Les valeurs de  $W_r$  et  $W_{nr}$  sont déduites de celles de QE et  $\tau$ .

Les valeurs de QE ont été mesurées par comparaison avec un colorant, la coumarine 540, dissoute dans du méthanol, et dont le rendement en solution est de 80%. Les valeurs reportées dans le tableau 2 montrent que, même en solution, la formation d'excimères entraîne une chute très importante du rendement quantique de luminescence. Pour le monomère comme pour le dimère de la fluorénone, QE passe de 80% pour les molécules isolées à environ 5% pour les excimères. Cependant, il ne faut pas oublier que l'environnement immédiat du

chromophore, notamment la nature du solvant, peut avoir une grande influence sur QE [18]. Ainsi, en passant à l'état solide, seuls les excimères émettent. On retrouve en effet, en film, le même spectre de photoluminescence qu'en solution excitée à 395 et 425 nm pour le monomère et le dimère respectivement (Fig. II-12). Bien que la valeur du rendement de luminescence des excimères du dimère de la fluorénone en film ne soit que de 3%, la valeur de QE pour le monomère de la fluorénone en film est encourageante. En effet, nous mesurons un QE de 10%. Cette valeur est meilleure que celle obtenue en solution ( $\approx 5\%$ ). Mais il faut surtout se rappeler que ce sont des excimères qui sont à l'origine de cette luminescence.

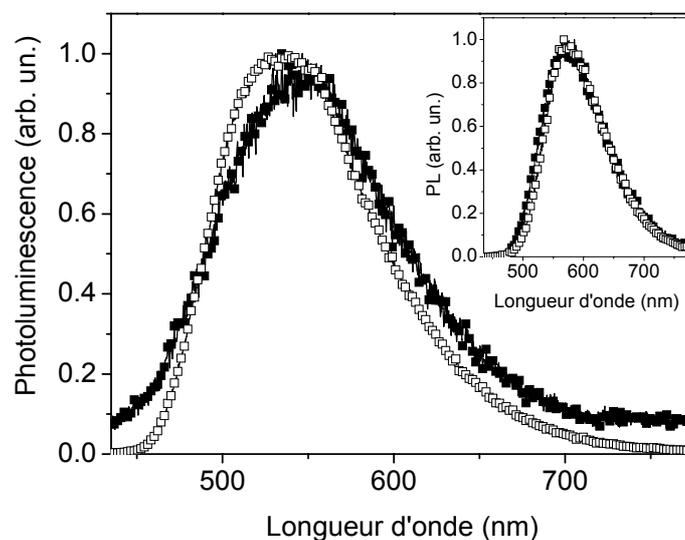


Figure II-12. Spectre de photoluminescence du monomère de la fluorénone en solution dans du chloroforme (-■-) et en film (-□-) (excitation dans les deux cas à 395 nm). En insert, spectre de photoluminescence du dimère de la fluorénone en solution dans du chloroforme (-■-) et en film (-□-) (excitation dans les deux cas à 425 nm).

### 2.2.2. Etude du copolymère fluorène-fluorénone

Les résultats sur le monomère et le dimère de la fluorénone, qui ont été présentés dans le paragraphe précédent, montrent bien que la structure de la fluorénone favorise l'empilement, et forme des excimères et/ou des agrégats. Dans le paragraphe qui suit, nous utilisons à bon escient les propriétés de la fluorénone et présentons l'étude complète d'un copolymère à base de fluorène et de fluorénone, le poly (9,9-dinonylfluorène-2,7-diyl-co-9-fluorénone-2,7-diyl). La synthèse d'un tel produit, réalisée au laboratoire, présente pour nous plusieurs intérêts. Cela nous permet, d'une part, d'améliorer notre compréhension du phénomène de dégradation

dans les produits à base de fluorène. Parallèlement à cela, la notion d'empilement est très importante. En effet, la présence d'une forte proportion de fluorénone favorise une bonne réorganisation de la couche organique, ce qui influe sur les propriétés de transport des porteurs. D'autre part, ce copolymère fluorène-fluorénone est très performant, en terme de rendement et de stabilité, lorsqu'il est utilisé dans des dispositifs électroluminescents.

### 2.2.2.1. Synthèse

La synthèse des copolymères fluorène-fluorénone a été réalisée au laboratoire par Olivier Stéphane et Yann Kervella. Elle est basée sur le même principe que la synthèse de l'homopolymère du fluorène décrite précédemment (paragraphe 2.1.2). Il s'agit en effet d'une polycondensation par couplage réducteur dihalogénatif de deux dérivés dibromés : le 2,7-dibromo-9,9-di-nonylfluorène (DNF) et le 2,7-dibromo-9-fluorénone (Fone). La structure du copolymère est représentée sur la figure II-13.

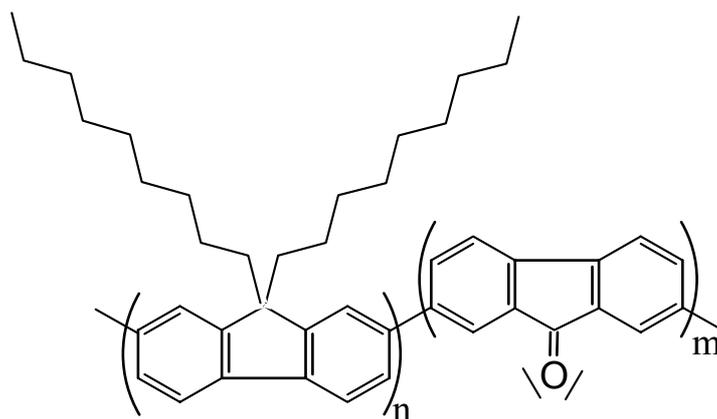


Figure II-13. Structure chimique du poly (9,9-dinonylfluorène-2,7-diyl-co-9-fluorénone-2,7-diyl).

### 2.2.2.2. Contrainte imposée par la solubilité de la fluorénone

Pour profiter au maximum des propriétés d'empilement de la fluorénone, l'idéal serait bien évidemment d'utiliser de la poly(9-fluorénone) (homopolymère de fluorénone). Malheureusement, la poly(9-fluorénone) est insoluble dans la plupart des solvants organiques qui sont utilisés pour la réalisation des dispositifs électroluminescents [22]. De plus, elle est aussi très peu soluble dans les solvants polaires, comme par exemple le méthanol. L'utilisation d'un copolymère fluorène-fluorénone nous paraît être une bonne solution pour

palier à ce problème. Il permet, en effet, de faire un bon compromis entre l'amélioration de l'organisation de la couche organique, grâce à la présence de la fluorénone, et la solubilisation de la fluorénone, grâce à la présence des chaînes alkyles des fluorènes. On obtient ainsi des copolymères solubles dans des solvants organiques classiques, tels que le chloroforme ou le toluène, et qui peuvent être utilisés dans l'élaboration de dispositifs organiques électroluminescents (OLED).

Ainsi, la solubilité du copolymère étant directement reliée à la quantité de fluorène dans le copolymère, sept produits ont été synthétisés avec des quantités décroissantes (respectivement croissantes) de co-monomère de fluorène (respectivement fluorénone) :

**100%** en masse de co-monomère de **fluorène** - **0%** en masse de co-monomère de **fluorénone**

**99%** en masse de co-monomère de **fluorène** - **1%** en masse de co-monomère de **fluorénone**

**95%** en masse de co-monomère de **fluorène** - **5%** en masse de co-monomère de **fluorénone**

**90%** en masse de co-monomère de **fluorène** - **10%** en masse de co-monomère de **fluorénone**

**80%** en masse de co-monomère de **fluorène** - **20%** en masse de co-monomère de **fluorénone**

**50%** en masse de co-monomère de **fluorène** - **50%** en masse de co-monomère de **fluorénone**

**20%** en masse de co-monomère de **fluorène** - **80%** en masse de co-monomère de **fluorénone**

Ces copolymères seront notés typiquement « copolymère 1% », « copolymère 5% », etc... Comme nous nous y attendions, les copolymères ayant une trop forte proportion de fluorénone se sont avérés insolubles, comme le copolymère 80%. La faible solubilité du copolymère 50% ne permet pas d'obtenir des couches suffisamment épaisses pour des études de luminescence (typiquement de 0,05  $\mu\text{m}$  à 1  $\mu\text{m}$ ). Par contre, tous les copolymères ayant une proportion de fluorénone inférieure ou égale à 20% en masse atteignent aisément des solubilités supérieures à 100  $\text{g.l}^{-1}$  dans le chloroforme ou le toluène.

Les caractéristiques macromoléculaires des copolymères ont été obtenues par Chromatographie à Perméation de Gel (GPC), en utilisant le polystyrène comme référence. Elles sont regroupées dans le tableau 3. On remarque que les masses moléculaires en poids et en nombre sont nettement plus faibles pour les copolymères par rapport à l'homopolymère du fluorène (0% de fluorénone). En outre, les masses moléculaires sont relativement homogènes pour les copolymères ayant une proportion de fluorénone inférieure ou égale à 20%, alors que les masses moléculaires du copolymère 50% sont plus faibles. Nous retrouvons bien, à travers ces valeurs, le caractère insolubilisant lié à la fluorénone. Il est également important de préciser que, vu la très bonne solubilité des produits, la réaction de copolymérisation n'a pas

abouti à un mélange entre homopolymères de fluorénone et homopolymères de fluorène, mais bien à des copolymères fluorène-fluorénone.

Pourcentage de fluorénone dans le copolymère	Mn (kDa)	Mw (kDa)	Mw/Mn
0	86,7	142,4	1,6
1	13,9	27,9	2
5	15,2	25,1	1,6
10	10,6	24,7	2,3
20	11,2	29,2	2,6
50 (fraction soluble)	4,6	10,9	2,4

Tableau 3. Caractéristiques macromoléculaires mesurées par GPC (référence : polystyrène) des copolymères fluorène-fluorénone. Ces caractéristiques sont comparées à celles de l'homopolymère poly(9,9-di-nonylfluorène) (0% de fluorénone). Mn, Mw et Mw/Mn représentent respectivement la masse moléculaire en nombre, la masse moléculaire en poids, et l'indice de polydispersité.

### 2.2.2.3. Caractérisation physico-chimique

#### 2.2.2.3.1. Mesures optiques

La figure II-14 regroupe les spectres d'absorption en solution diluée dans du chloroforme, de photoluminescence en solution diluée dans du chloroforme et en film, et d'électroluminescence, du copolymère 10%. Comme nous nous y attendions, le spectre d'absorption du copolymère correspond à celui du poly (fluorène). En effet, il est constitué d'une bande dans l'UV, centrée autour de 380 nm. Nous avons observé des spectres de même allure pour tous les autres copolymères (solubles). Les spectres d'absorption des différents copolymères sont rassemblés sur la figure II-15a. Nous remarquons deux caractéristiques importantes sur ces spectres. Tout d'abord, il est intéressant de voir que l'augmentation de la quantité de fluorénone dans le copolymère induit un décalage spectral croissant du maximum d'absorption vers les plus basses longueurs d'onde.

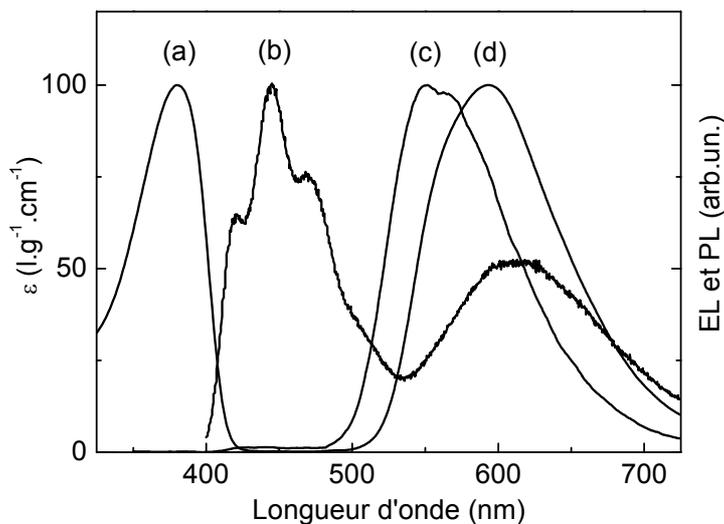


Figure II-14. Spectres d'absorption (a) et de photoluminescence (b) en solution diluée dans du chloroforme, de photoluminescence en film (c), et d'électroluminescence (d), correspondant au copolymère 10%.

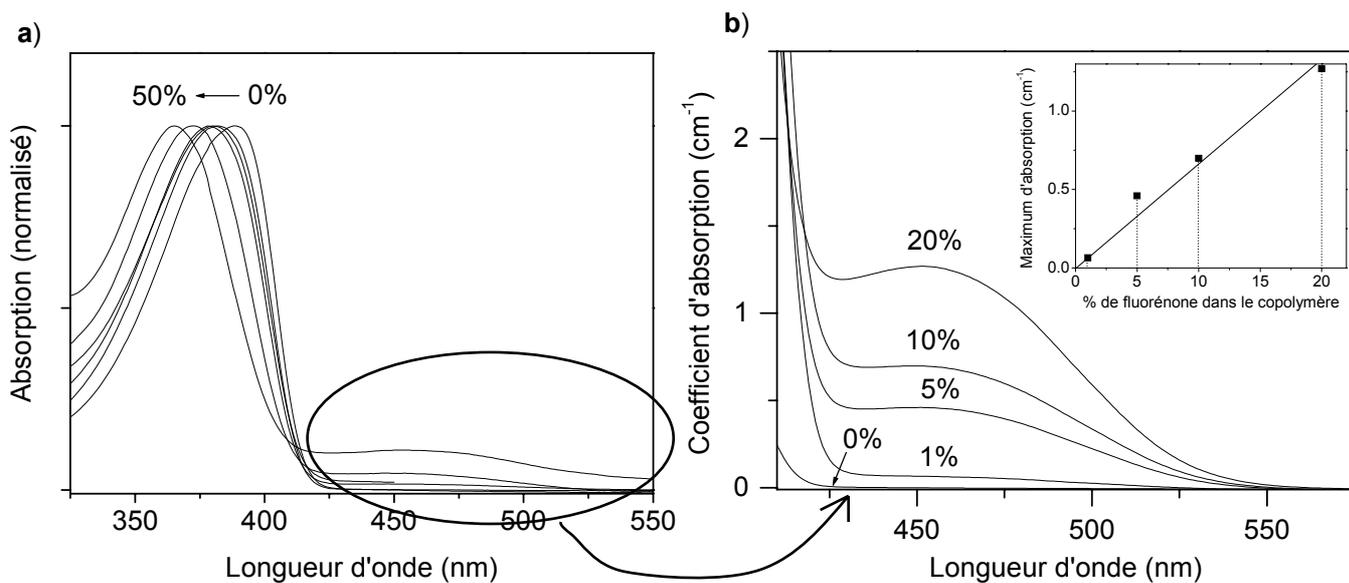


Figure II-15. Evolution du spectre d'absorption du copolymère, en solution diluée dans du chloroforme, en fonction de l'augmentation de la proportion de fluorénone (0, 1, 5, 10, 20, 50% en masse) (a). (b) représente la zone autour de 450 nm, mettant en évidence la seconde bande d'absorption (concentration des solutions :  $2 \text{ g.l}^{-1}$ ). L'insert dans (b) montre la proportionnalité entre l'intensité du maximum d'absorption de la seconde bande d'absorption et la proportion de fluorénone dans le copolymère.

Ce décalage, qui se produit sur la bande d'absorption associée au fluorène, est le reflet de la diminution de la solubilité du copolymère, qui est directement liée à la quantité de fluorénone incorporée dans les chaînes. En effet, en augmentant la quantité de fluorénone, on diminue parallèlement la longueur des segments fluorène au sein du copolymère. Ainsi, le décalage spectral observé peut tout simplement provenir d'une rupture de la conjugaison des chaînes de poly(dialkylfluorène). D'après l'étude de Klaerner et *al.* sur les oligomères de fluorène [23], nous avons déterminé les longueurs de conjugaison correspondant aux différents produits (tableau 4). Les valeurs obtenues indiquent une légère diminution de la longueur de conjugaison des copolymères 1, 5 et 10%, qui s'étend sur 8 unités fluorène, par rapport aux 12 unités pour l'homopolymère. Par contre, l'incorporation de 20% et 50% de fluorénone dans le copolymère provoque une chute d'un facteur 2 et 3 respectivement, ce qui n'est pas négligeable et peut avoir des conséquences sur les propriétés optiques et électroniques de ces copolymères.

Produit	$\lambda_{\max}$ d'absorption (nm)	Longueur de conjugaison (nbre d'unités fluorène)
Homopolymère de fluorène	389	12
Copolymère 1%	380	8
Copolymère 5%	380	8
Copolymère 10%	380	8
Copolymère 20%	372	6
Copolymère 50%	365	4

**Tableau 4.** Extension de la longueur de conjugaison des différents copolymères fluorène-fluorénone comparée à celle de l'homopolymère du fluorène.

La deuxième caractéristique des spectres d'absorption des copolymères est la présence d'une seconde bande d'absorption au pied de la bande d'absorption principale, légèrement décalée vers les plus grandes longueurs d'onde (Fig. II-15b). Une augmentation de la concentration de la solution à 2 g.l<sup>-1</sup> nous permet, d'une part, de mieux visualiser cette bande, et d'autre part, de constater que son intensité augmente proportionnellement avec la quantité de fluorénone dans le copolymère (insert de la fig. II-15b). Cette observation, ainsi que l'étude préliminaire

sur la fluorénone (paragraphe 2.2.1), nous permet d'attribuer cette bande d'absorption à une transition  $\pi \rightarrow n\pi$  liée aux segments fluorénone.

Nous rappelons que les quantités de fluorène et de fluorénone que nous donnons (1%, 5%,...) sont définies par la quantité de co-monomère utilisée au moment de la synthèse. Jusqu'à présent, rien ne nous permettait de vérifier que ces proportions étaient conservées dans le produit final. En effet, il se pourrait que, pour des raisons de réactivité entre les produits, la quantité de fluorénone dans le copolymère soit inférieure à la quantité de co-monomère de fluorénone initialement introduite. Or, les résultats de la figure II-15b indiquent une bonne concordance entre ces deux valeurs. Autrement dit, avec x % de co-monomère de fluorénone pour la synthèse, on obtient un copolymère avec x % de fluorénone.

### 2.2.2.3.2. Mesures Infra Rouge

Pour vérifier la quantité de fluorénone dans le copolymère de manière plus rigoureuse, nous avons réalisé des spectres Infra Rouge (IR). Ces mesures consistent à repérer les vibrations correspondant aux différentes liaisons du produit étudié. Un mélange de polymère en poudre avec du KBr est passé sous presse pour obtenir un échantillon sous forme de pastille (l'utilisation du KBr permet l'obtention d'une pastille autosupportée. De plus, le KBr est insensible aux infra rouge, et ne perturbe donc pas les spectres des produits étudiés).

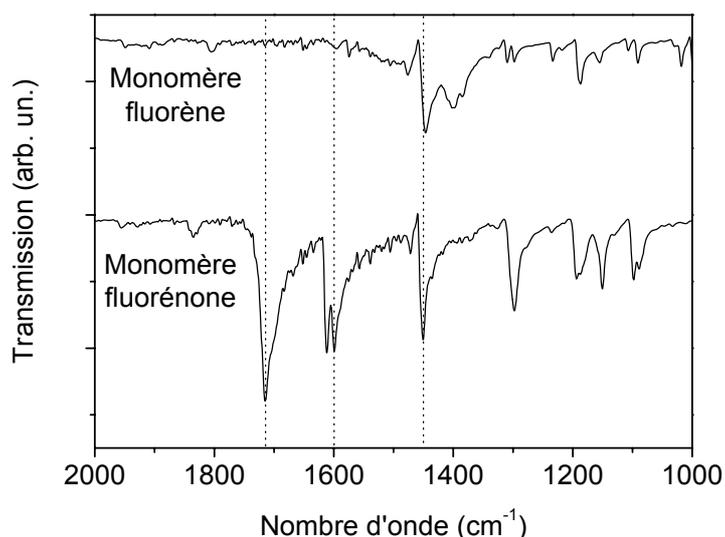


Figure II-16. Spectres Infra Rouge des monomères de fluorène et de fluorénone. Les trois pics principaux sont signalés par les lignes pointillées (1717, 1606 et 1457  $\text{cm}^{-1}$ )

Dans un premier temps, nous avons réalisé les spectres des monomères de fluorène et de fluorénone (Fig. II-16). Ces mesures nous permettent d'identifier les raies caractéristiques de chacun des co-monomères présents dans le copolymère. Pour le monomère de fluorène, on distingue principalement un pic, situé à  $1457\text{ cm}^{-1}$ . Ce pic est associé aux vibrations des liaisons C=C des cycles aromatiques [8],[9]. Il n'est donc pas surprenant de le retrouver sur le spectre du monomère de la fluorénone. Les vibrations du groupement carbonyle C=O, spécifique à la fluorénone, font apparaître un pic à  $1717\text{ cm}^{-1}$  [8],[9]. L'intensité de ce pic va nous permettre de déterminer la quantité de fluorénone dans le copolymère. Un second pic, situé à  $1606\text{ cm}^{-1}$  est également associé à la fluorénone. Il correspond à la déformation des cycles aromatiques par la présence de la liaison C=O [8],[9].

Ainsi, alors que la quantité de fluorénone est directement liée à l'intensité du pic à  $1717\text{ cm}^{-1}$ , la quantité de fluorène n'est pas directement mesurable, puisque le pic à  $1457\text{ cm}^{-1}$  est commun aux deux co-monomères. Dans le copolymère fluorène-fluorénone, il sera donc nécessaire de retrancher la contribution de la fluorénone dans l'intensité du pic à  $1457\text{ cm}^{-1}$ . Pour cela, nous avons introduit le paramètre R, défini par la relation (16).

$$R = \frac{\text{Intensité du pic à } 1457\text{ cm}^{-1} \text{ du monomère de fluorénone}}{\text{Intensité du pic à } 1717\text{ cm}^{-1} \text{ du monomère de fluorénone}} \quad (16)$$

Les spectres IR des différents copolymères sont reportés sur la figure II-17. Comme on s'y attendait, l'intensité du pic à  $1717\text{ cm}^{-1}$  augmente avec la proportion de fluorénone. Le rapport fluorène/fluorénone dans le copolymère peut être estimé en utilisant la relation (17).

$$(\text{fluorène/fluorénone}) = \frac{I_B - RI_A}{I_A} \quad (17)$$

où  $I_A$  et  $I_B$  sont les intensités des bandes situées respectivement à  $1717$  et  $1457\text{ cm}^{-1}$ .

Nous avons tracé le rapport fluorène/fluorénone, estimé à partir des spectres IR, en fonction du rapport des quantités initiales de chacun des co-monomères lors de la synthèse (Fig. II-18). La relation de linéarité entre ces deux paramètres confirme les observations faites sur les spectres d'absorption, à savoir la conservation dans le copolymère des proportions initiales de fluorène et de fluorénone.

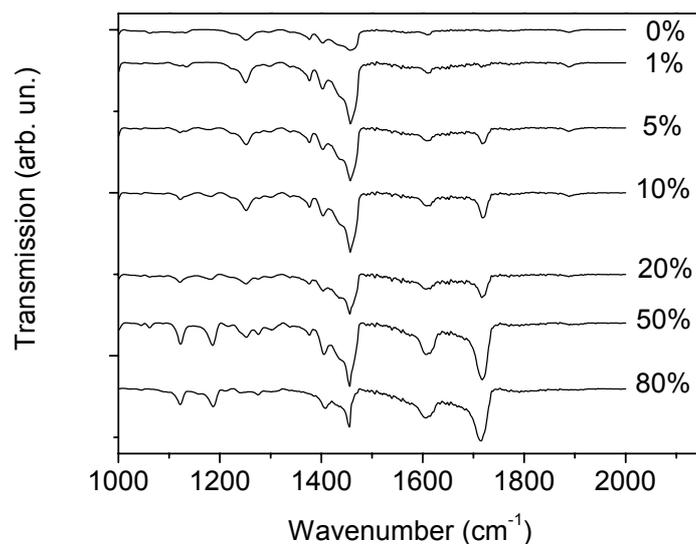


Figure II-17. Spectres Infra Rouge de l'homopolymère de fluorène et des copolymères fluorène-fluorénone.

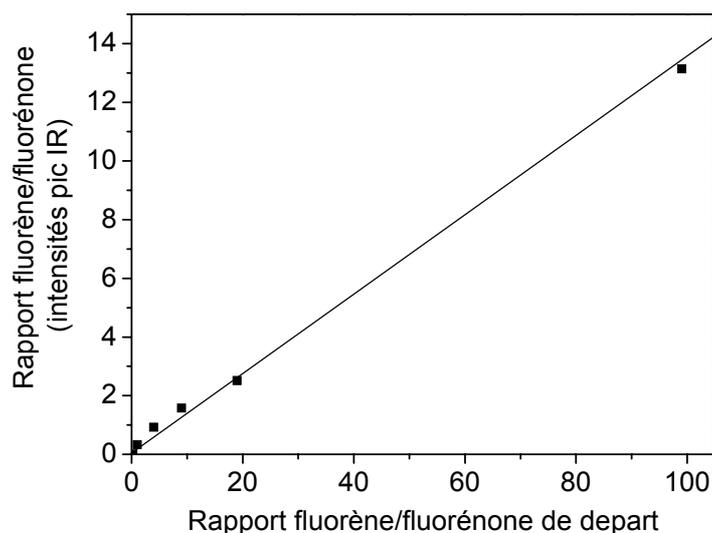


Figure II-18. Concordance entre les proportions de fluorène et de fluorénone dans le copolymère, déduit des spectres IR, avec les quantités initiales de chacun des co-monomères.

#### 2.2.2.4. Efficacité du transfert d'énergie

Dans les polymères conjugués en solution diluée, la recombinaison radiative des excitons est particulièrement efficace, ce qui laisse peu de chance au transfert de l'excitation vers les excimères. Pourtant, les copolymères fluorène-fluorénone réunissent des conditions favorables à un transfert d'énergie, liées à la similarité de la structure de la chaîne conjuguée

du fluorène et de la fluorénone. De plus, il est important de souligner que dans le copolymère, il n'y a pas d'interruption de la double conjugaison. Par conséquent, on s'attend à un recouvrement efficace entre les fonctions d'onde du fluorène et de la fluorénone.

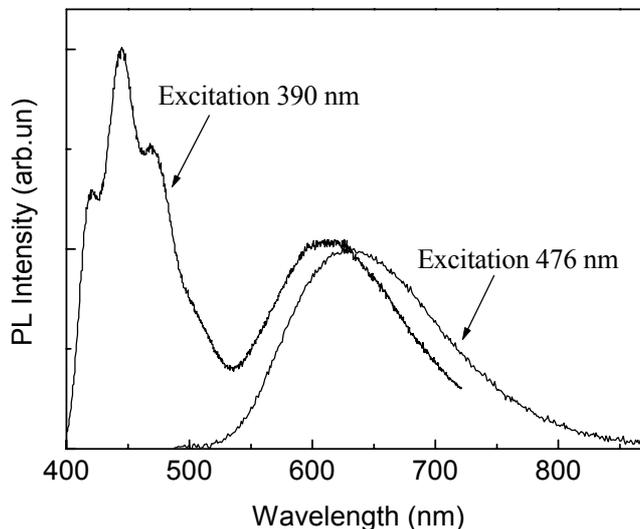


Figure II-19. Spectres de photoluminescence du copolymère 10% en solution diluée dans du chloroforme, pour des excitations à 390 nm et 476 nm.

En excitant le copolymère à son maximum d'absorption, en solution diluée dans du chloroforme, le spectre de photoluminescence présente deux raies d'émission. A titre d'exemple, nous présentons sur la figure II-19 le spectre de photoluminescence du copolymère 10% en solution diluée dans du chloroforme, excité à 390 nm. Toutes les autres proportions de fluorénone dans le copolymère donnent un spectre de même allure. La première bande d'émission est une raie structurée, centrée autour de 450 nm (émission bleue). Elle est bien connue, puisqu'elle correspond à l'émission du poly(fluorène). La présence d'une seconde bande d'émission dans le jaune, centrée autour de 600 nm, est plus inattendue. Nous l'avons attribuée à l'émission des excimères et/ou agrégats de fluorénone, pour des raisons que nous allons développer ci-après. Il est vrai qu'une émission lumineuse aussi efficace venant de la fluorénone est surprenante, puisque la proportion de fluorénone dans le copolymère est relativement faible. L'explication qui nous paraît la plus plausible est celle d'un transfert d'énergie efficace depuis les segments fluorène vers les états  $n\pi$  de la fluorénone, favorables à la formation d'excimères et/ou d'agrégats.

Pour confirmer cette hypothèse, nous avons réalisé des mesures de déclin de la luminescence. Une première mesure consiste à exciter le copolymère à 390 nm. Comme nous l'avons précisé

précédemment, le spectre de photoluminescence présente dans ce cas deux bandes d'émission. Nous avons donc détecté dans chacune de ces bandes, c'est à dire à 460 et 600 nm. Comme on s'y attendait, le déclin de la luminescence bleue du fluorène (excitation 390 nm, détection 460 nm) est rapide et exponentiel. Par contre, on observe clairement un temps de montée pour une détection dans la composante jaune du spectre de photoluminescence (excitation 390 nm, détection 600 nm). Ce temps de montée est caractéristique d'une excitation indirecte des espèces émettant dans le jaune. Il est la preuve que les excimères et/ou agrégats sont excités par transfert d'énergie depuis les segments fluorène vers la fluorénone.

En effet, notons, au temps  $t$ ,  $N^{**}$  le nombre de molécules isolées (ici les fluorènes) dans leur état excité, et  $N^*$  le nombre de molécules de fluorénone dans leur état excité (état  $n\pi$ ). En excitant dans la bande d'absorption du fluorène (à 390 nm), l'évolution de la population  $N^{**}$  dépend de trois paramètres :  $W_{r1}$ ,  $W_{nr1}$  et  $W_f$ .  $W_{r1}$  et  $W_{nr1}$  ont déjà été définis comme les probabilités de recombinaison radiative et non radiative des paires électron-trou. Quant à  $W_f$ , il représente un terme de fuite, qui va alimenter l'état  $n\pi$  de la fluorénone, et donc la formation excimères, comme indiqué sur la figure II-20.

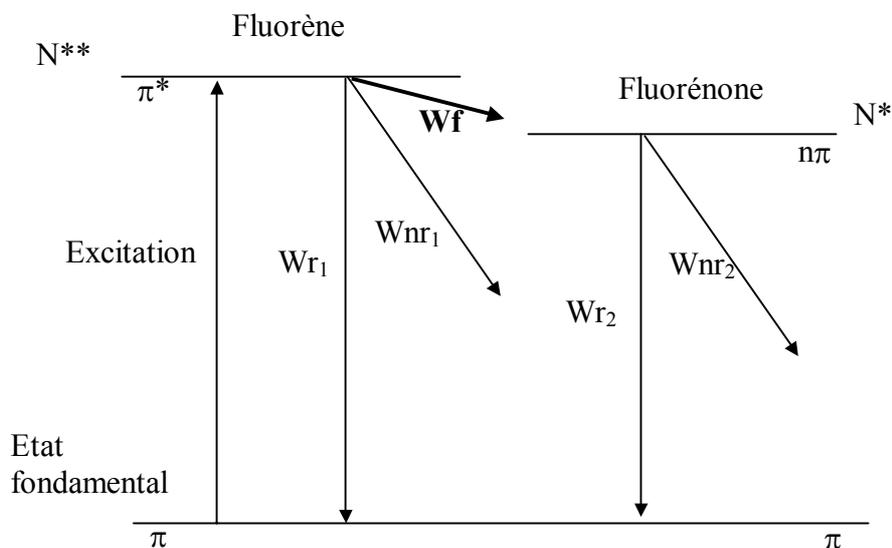


Figure II-20. Schéma de l'excitation indirecte par transfert d'énergie.

Dans le cas d'une excitation indirecte, l'évolution des populations excitées  $N^{**}$  et  $N^*$  s'écrit selon les relations (18) et (19).

$$\frac{dN^{**}}{dt} = -(W_{r1} + W_{nr1} + W_f) \cdot N^{**} \quad (18)$$

$$\frac{dN^*}{dt} = -(W_{r2} + W_{nr2}) \cdot N^* + W_f \cdot N^{**} \quad (19)$$

La résolution de ce système, nous permet d'obtenir l'évolution théorique de la population  $N^*$ , au cours du temps, lors d'une excitation indirecte. C'est une évolution en deux temps. On distingue d'une part une évolution classique en exponentielle décroissante, comme dans le cas d'une excitation directe. A cela s'ajoute une deuxième composante, de pente positive, caractéristique du transfert d'énergie (puisque'elle dépend de  $W_f$ ) (relation (20)). L'allure de la courbe de déclin de la luminescence sera donc caractérisée par une exponentielle décroissante, précédée d'un temps de montée. Ce temps de montée est généralement très court [24]. En effet, l'excitation indirecte ne peut avoir lieu que si ce temps de transfert est inférieur au temps de recombinaison des paires électron-trou.

$$N^* = N^*_{(t=0)} \cdot (e^{-W_f \cdot t} - e^{-(W_{r2} + W_{nr2}) \cdot t}) \quad (20)$$

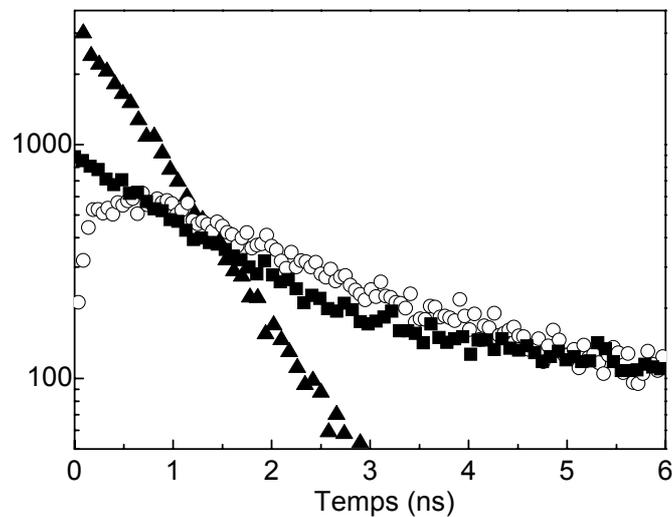


Figure II-21. Déclins de la photoluminescence du copolymère 10% en solution diluée dans du chloroforme (▲ : excitation à 390 nm, détection à 460 nm ; ○ : excitation à 390 nm, détection à 600 nm). Pour une excitation à 476 nm et une détection à 600 nm, on n'observe aucun temps de montée (■).

En excitant cette fois directement les états  $n\pi$  de la fluorénone, et donc en favorisant directement la formation d'excimères et/ou d'agregats de fluorénone (excitation à 476 nm)

(cf. spectres d'absorption de la Fig. II-15), le spectre de photoluminescence ne présente plus que la bande d'émission autour de 600 nm, ce qui n'est pas surprenant, vu que le fluorène n'est pas du tout excité à cette longueur d'onde (Fig. II-2). La mesure du déclin de la luminescence dans ces conditions (excitation à 476 nm, détection à 600 nm) donne un déclin exponentiel ne présentant aucun temps de montée (Fig. II-21). En effet, les excimères et/ou agrégats de fluorénone étant excités « directement » (via les états  $n\pi$  de la fluorénone), aucun transfert d'énergie du fluorène vers la fluorénone est nécessaire dans ce cas.

#### 2.2.2.5. Copolymère fluorène-fluorénone en film mince

Pour compléter cette étude, il est nécessaire de voir ce qui se passe lorsque le copolymère est à l'état solide. En effet, c'est sous forme de film mince que les produits organiques sont utilisés dans les dispositifs électroluminescents. Cependant, lorsqu'un polymère est en phase solide, nous devons tenir compte d'un nouveau paramètre non négligeable, à savoir la proximité des chaînes. Cela peut engendrer des interactions interchaînes, et selon la nature des substituants, une réorganisation plus ou moins rapide de la couche organique, qui passe d'un état amorphe à un état partiellement cristallin. C'est un phénomène bien connu, qui a déjà été reporté par Lee et *al.* pour des dérivés de poly (fluorène) [25]. Pour mieux comprendre les conséquences des interactions interchaînes sur l'émission lumineuse, nous avons réalisé les spectres de photoluminescence des différents copolymères fluorène-fluorénone en film mince (couches fraîches, excitées à 365 nm). Ces spectres ont ensuite été comparés avec celui de l'homopolymère de poly (dinonylfluorène) en film mince, que nous avons conservé à l'air ambiant pendant environ 1 mois pour s'assurer d'une bonne réorganisation de la couche (vieillessement par oxydation à l'air ambiant). Les films minces sont élaborés par spin-coating sur des substrats de quartz, à partir de solutions à  $10 \text{ g.l}^{-1}$  dans du chloroforme. Typiquement, l'épaisseur de ces films est de l'ordre de 100 nm. La première chose qui nous frappe sur la figure II-22, c'est que tous les spectres de photoluminescence sont dominés par une bande d'émission dans le jaune, centrée autour de 550 nm. Il est intéressant de noter que la position de cette bande concorde avec la position de la bande d'émission dans le jaune du poly (dinonylfluorène) (Fig. II-5), et de l'homopolymère de poly (dialkylfluorène) en général [7],[9],[26]-[27]. De plus, malgré l'existence d'une faible contribution de l'émission bleue pour le copolymère ayant la plus faible proportion de fluorénone (copolymère 1%), nous obtenons dans tous les cas une belle émission lumineuse stable dans le jaune. Nous pensons, comme Lee et *al.* [8], que le spectre de photoluminescence des copolymères en film, tout

comme le spectre d'électroluminescence, centré autour de 580 nm, reflète l'émission simultanée des excimères provenant des segments de fluorène naturellement oxydés et des segments de fluorénone volontairement introduits dans la chaîne.

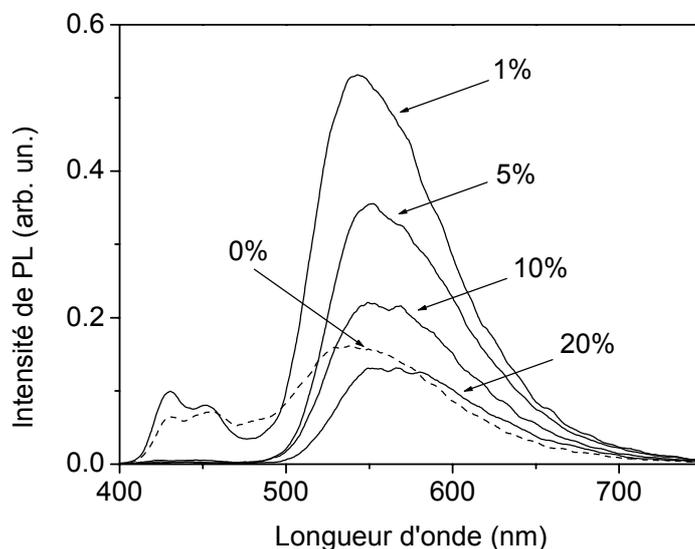


Figure II-22. Spectres de photoluminescence des copolymères fluorène-fluorénone en film mince, comparé à l'homopolymère de polyfluorène vieilli à l'air ambiant (0%). Tous les films sont excités à 365 nm. (absorption identique  $\approx 0.6$ ).

Les spectres de photoluminescence de la figure II-22 font également ressortir une caractéristique intéressante des copolymères fluorène-fluorénone. Vraisemblablement, leur efficacité de luminescence est meilleure que celle du polyfluorène naturellement oxydé. En effet, l'absorption à 365 nm (longueur d'onde d'excitation) étant identique pour tous les films ( $d.o \approx 0.6$ ), l'aire sous la bande d'émission est proportionnelle au rendement de luminescence. Or, l'intensité de la bande d'émission dans le jaune des copolymères à faible proportion de fluorénone est plus importante que celle de l'homopolymère de fluorène oxydé à l'air ambiant. Cependant, cette même figure montre qu'une augmentation de la quantité de fluorénone dans le copolymère entraîne une diminution de l'intensité de photoluminescence. Celle-ci est accompagnée d'un léger décalage de la bande d'émission vers les plus grandes longueurs d'onde. Des mesures de photoluminescence à basse température (77 K) ont fait apparaître la structure de la bande d'émission dans le jaune. Ainsi, comme on peut le voir sur la figure II-23 pour le copolymère 10%, celle-ci se décompose en trois bandes centrées autour de 540, 570 et 610 nm.

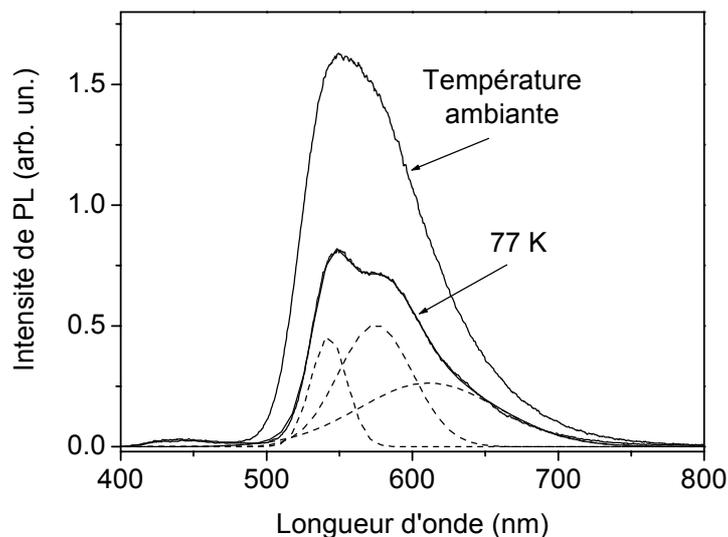


Figure II-23. Spectres de photoluminescence d'un film de copolymère 10% à température ambiante et à 77 K. Les trois spectres en pointillés représentent les trois composantes de la bande d'émission du copolymère.

Nous avons attribué ces trois composantes à une distribution de la longueur des segments fluorénone dans le copolymère. En effet, les deux bandes situées aux plus basses longueurs d'onde correspondent aux émissions des excimères du monomère (540 nm) et du dimère (570 nm) de la fluorénone (Fig. II-12). Nous supposons donc que la composante à 610 nm concerne des oligomères de fluorénone un peu plus longs (éventuellement des trimères). Ainsi, plus la quantité de fluorénone incorporée dans le copolymère est importante, plus la longueur moyenne des segments fluorénone est grande (d'où un décalage de la bande d'émission vers les plus grandes longueurs d'onde). Nous sommes conscients de la simplicité de ce raisonnement, et du manque de preuves pour le confirmer, mais cela nous permet néanmoins de proposer une explication pour la diminution de l'intensité de luminescence du copolymère avec l'augmentation de la quantité de fluorénone. En effet, nous attribuons cette diminution à l'augmentation de la longueur moyenne des segments fluorénone dans le copolymère, car nous savons que QE diminue lorsque la longueur de l'oligomère de fluorénone augmente. Nous l'avons vérifié précédemment avec les films de monomère et de dimère de la fluorène, pour lesquels les rendements de luminescence en film sont 10 et 3% respectivement (cf. paragraphe 2.2.1.2).

A partir de ce raisonnement, et en tenant compte du fait que l'oxydation à l'air ambiant de l'homopolymère de fluorène donne de la fluorénone [9], la position de l'émission jaune du polyfluorène, centrée autour de 540 nm, indique que le processus d'oxydation produit

essentiellement de la monofluorénone. On peut alors trouver surprenant que l'émission jaune issue de l'homopolymère de dialkylfluorène oxydé à l'air ambiant ait une efficacité de luminescence beaucoup plus faible que le copolymère contenant 1% de fluorénone (Fig. II-22). En fait, il faut se souvenir que ce sont les excimères et/ou agrégats de fluorénone qui sont à l'origine de l'émission jaune [18]. Or, la formation des excimères est très différente selon que l'on considère le polyfluorène oxydé ou le copolymère. Nous avons vu, au paragraphe 2.2.2.4, que l'empilement des motifs fluorénone a déjà lieu lorsque le copolymère est en solution. Cet empilement est conservé lors du dépôt du copolymère à la tournette. C'est la raison pour laquelle l'émission lumineuse dans le jaune, liée aux excimères, est immédiate (il n'y a pas besoin de chauffer ou de conserver la couche à l'air ambiant). Pour les films à base d'homopolymère de poly (dialkylfluorène), au contraire, la formation des excimères et/ou agrégats est beaucoup moins efficace. En effet, l'oxydation du polymère se fait après la formation du film (par chauffage ou à l'air ambiant). Les motifs fluorénone (monofluorénones) qui sont alors créés par dégradation du fluorène, sont peu nombreux, isolés, et disposés de manière aléatoire au sein des différentes chaînes de polymère constituant le film. La formation des excimères nécessite dans ce cas le rapprochement des fluorénones entre elles, et donc un « déplacement » des espèces oxydées. Or, pour un polymère à l'état solide, un tel déplacement est très difficile, voire partiellement bloqué. Ainsi, nous pensons que la faiblesse de l'émission jaune, observée pour l'homopolymère de fluorène oxydé par conservation à l'air ambiant, est la conséquence d'une faible quantité d'excimères et/ou agrégats de fluorénone. Ceci ne signifie en aucun cas que la quantité de fluorénone créée est trop faible (elle est suffisante pour faire disparaître la quasi totalité de la luminescence bleue). Ceci signifie simplement que les unités de fluorénone, isolées, ne peuvent pas migrer dans la couche organique pour former des excimères et/ou agrégats.

La conclusion de l'étude qui vient d'être présentée sur le copolymère fluorène-fluorénone est claire : étant donné la différence d'efficacité lumineuse à l'état solide (Fig. II-24), l'utilisation d'un copolymère à base de fluorénone est préférable à celle d'un poly (dialkylfluorène) oxydé. Pour confirmer et valoriser les propriétés de luminescence du copolymère fluorène-fluorénone, nous avons utilisé ce copolymère comme couche active dans des dispositifs organiques électroluminescents. Nous développons les résultats de cette étude dans le paragraphe suivant.

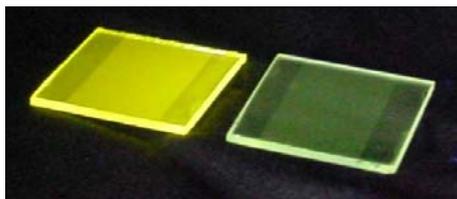


Figure II-24. Comparaison entre la luminescence d'un film de copolymère contenant 10% de fluorénone et un film de poly(9,9-dinonylfluorène-2,7-diyl) oxydé à l'air ambiant, dans les mêmes conditions d'épaisseur et d'excitation.

### 2.2.2.6. Electroluminescence

Nous avons vu précédemment que l'amélioration de la structure de la couche organique par l'incorporation de motifs fluorénone dans une chaîne de polyfluorène n'était pas préjudiciable aux propriétés de luminescence. Bien au contraire. En effet, les copolymères fluorène-fluorénone semblent être de bons candidats pour les dispositifs organiques électroluminescents. Mais l'intensité d'électroluminescence dépend de trois paramètres (Fig. II-25) : l'efficacité de l'injection de porteurs, l'efficacité du transport des porteurs, et l'efficacité de la recombinaison des porteurs.

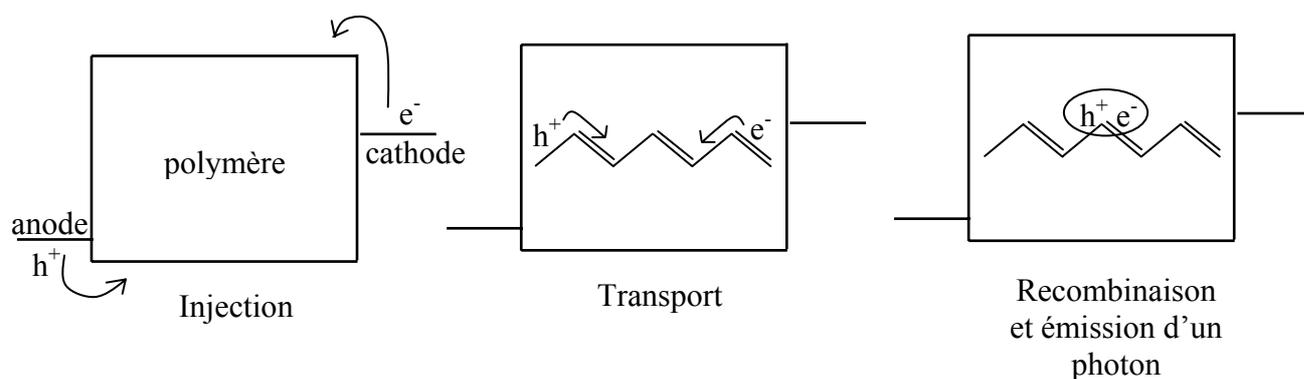


Figure II-25. Principe de l'électroluminescence, gouverné par trois étapes : injection, transport et recombinaison des porteurs.

On peut, certes, avoir une bonne idée du dernier critère, l'efficacité de la recombinaison des porteurs, à partir des mesures de photoluminescence. Par contre, il est difficile de faire des mesures directes des deux premières contributions (efficacité de l'injection et du transport des

porteurs). Pourtant, nous avons des raisons de croire que la copolymérisation du fluorène avec la fluorénone va influencer sur ces paramètres. En effet, le groupement carbonyle est attracteur d'électrons. Cette propriété se traduit par une réduction de l'offset de bande entre l'électrode métallique (niveau de Fermi de la cathode) et la LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) de la fluorénone, noté  $h_2$ , par rapport à l'offset de bande entre la cathode métallique et la LUMO du fluorène ( $h_1$ ). En considérant un modèle de type Fowler-Nordheim pour l'injection des porteurs, la barrière à franchir pour les électrons est moins haute et plus étroite, ce qui facilite leur injection (Fig. II-26).

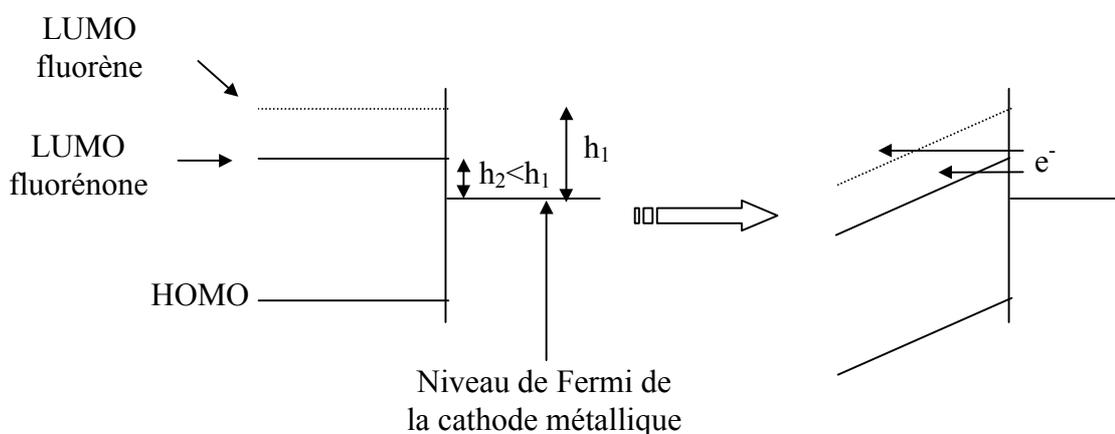


Figure II-26. Diagramme de bandes illustrant l'injection des électrons travers une barrière de type Fowler-Nordheim pour le fluorène et la fluorénone.

En outre, il est clairement établi que le transport intra-chaîne ne peut assurer seul le transport des porteurs dans les couches organiques. Le saut des porteurs entre chaînes de polymère voisines est en effet un facteur limitant pour le transport. Or, la planéité du motif fluorénone permet un bon empilement  $\pi$ - $\pi$ , ce qui facilite le transport interchaîne dans la couche organique. La synthèse d'un copolymère fluorène-fluorénone devrait donc permettre un transport plus efficace par rapport à un homopolymère de fluorène, pour lequel l'empilement est plus difficile, compte tenu de la présence des chaînes alkyles perpendiculaires au plan de la chaîne conjuguée. Ainsi, l'amélioration du transport devrait augmenter la probabilité pour un électron et un trou, injectés séparément à travers les électrodes, de se retrouver et de se recombiner pour former des paires électron-trou dans la couche organique. Ce paramètre devrait affecter principalement le rendement d'électroluminescence.

### 2.2.2.6.1. Efficacité de l'injection : caractéristiques $I(V)$ et $EL(V)$

Gardant à l'esprit les trois paramètres gouvernant l'intensité de l'électroluminescence, nous avons entrepris des mesures sur des dispositifs de type diodes organiques électroluminescentes (Organic Light Emitting Device (OLED)). Ces mesures consistent à mesurer simultanément l'évolution du courant et de l'intensité lumineuse en fonction de la tension appliquée sur le dispositif.

Les diodes organiques électroluminescentes consistent en une couche de polymère prise en sandwich entre deux électrodes. Pour les mesures réalisées dans ce chapitre, l'échantillon se présente sous la forme ITO | PEDOT-PSS | Copolymère fluorène-fluorénone | Ca | Al (Fig. II-27).

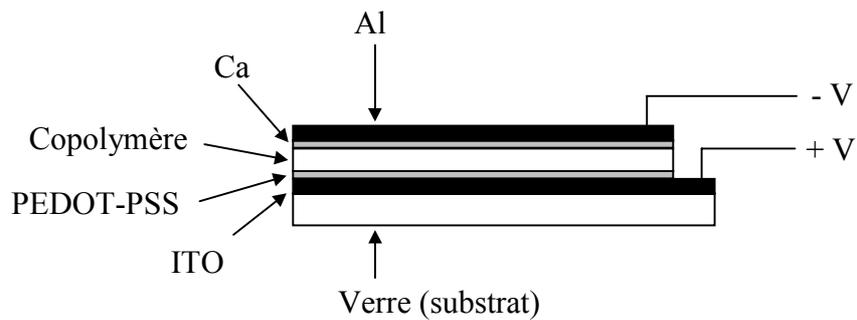


Figure II-27. Configuration d'un échantillon pour des mesures  $I(V)$  et  $EL(V)$ .

Les différentes étapes de la réalisation de tels dispositifs sont détaillées dans la partie expérimentale du Chapitre 1. Néanmoins, nous ajouterons deux précisions. La première concerne le poly(3,4-éthylènedioxythiophène-2,5-diyl)-polystyrènesulfonate (PEDOT-PSS). Sa présence permet d'abaisser la barrière de potentiel pour l'injection des trous, mais aussi d'atténuer la rugosité de l'ITO. Il s'agit d'une émulsion que l'on trouve chez Bayer (Baytron-P). On la dépose par spin coating sur l'électrode d'ITO (volume : 1 ml, vitesse de rotation : 5000 tr/min, accélération : 5000 tr/min/s, durée de la rotation : 2 min). L'épaisseur de la couche de PEDOT-PSS est typiquement de 0.04  $\mu\text{m}$ . La deuxième précision concerne la cathode métallique. Notre choix s'est porté sur une électrode de calcium, dont le travail de sortie de  $-2.3$  eV est plus favorable pour l'injection des électrons par rapport à celui de l'aluminium ( $-4.7$  eV). Cependant, l'élaboration de l'échantillon ne se faisant pas entièrement

sous atmosphère inerte, l'évaporation du calcium (épaisseur : 60 nm) est immédiatement suivie par l'évaporation d'une couche protectrice d'aluminium (130 nm), pour éviter la dégradation (très rapide) du calcium au contact de l'air (l'échantillon ne sort pas de l'évaporateur et est maintenu sous vide entre les deux évaporations).

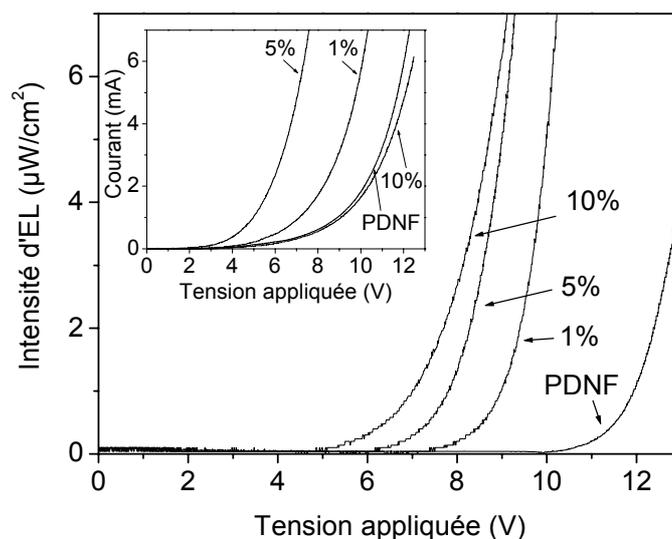
Pour les mesures quantitatives de l'intensité d'électroluminescence, nous avons utilisé une photodiode calibrée à base de silicium (Hamamatsu). Celle-ci est placée à une distance d'environ 1 mm au-dessus de l'échantillon, et possède une surface suffisamment grande pour collecter un maximum de l'intensité lumineuse.

Pour minimiser les contaminations par l'eau ou l'oxygène, et bien que la réalisation des échantillons se fasse quasiment entièrement à l'air ambiant, tous les dispositifs ont été testés en boîte à gants (Jaram, moins de 1 ppm d'O<sub>2</sub> et de H<sub>2</sub>O) sous une atmosphère d'Argon.

Dans un premier temps, nous avons réalisé les mesures courant-tension (I(V)) et intensité d'électroluminescence-tension (EL(V)) pour chaque proportion de fluorénone, dans les mêmes conditions expérimentales. Ces mesures nous ont permis de déterminer que la proportion optimale de fluorénone dans le copolymère, c'est à dire la proportion pour laquelle les performances des dispositifs sont les meilleures, était de 10%. En effet, pour des proportions de fluorénone de 1 et 5%, les seuils de courant (4V et 3V respectivement) sont beaucoup plus faibles que les seuils d'électroluminescence (7V et 6V respectivement) (Fig. II-28). Les dispositifs à base de copolymère 1 ou 5% ne sont donc pas très efficaces. L'idéal étant bien sûr d'avoir un dispositif émettant de manière intense avec très peu de courant. Les courbes I(V) et EL(V) du copolymère 10% sont en ce sens plus favorables (Fig. II-28). En effet, les seuils en courant et en lumière sont identiques (autour de 5V), et l'intensité lumineuse augmente plus vite que le courant lorsque la tension appliquée sur le dispositif augmente. Contrairement aux mesures sur les copolymères 1, 5 et 10%, les résultats des mesures I(V) et EL(V) du copolymère 20% ne sont pas reproductibles. En outre, pour les trop fortes proportions de fluorénone ( $\geq 50\%$ ), comme nous l'avons déjà signalé, la faible solubilité des matériaux devient problématique pour la préparation des dispositifs. Ainsi, la proportion optimale de fluorénone dans le copolymère est de 10% (La figure II-29 montre un dispositif à base de copolymère 10% en fonctionnement).

Les caractéristiques I(V) du poly (9,9-dinonylfluorène-2,7-diyl) et des différents copolymères montrent que les seuils apparents en courant varient peu avec l'incorporation de fluorénone (ils se situent tous autour de 4V). Ce résultat n'est pas surprenant car, pour la plupart des

polymères semi-conducteurs [4], le courant total (somme des courants d'électrons et de trous) est principalement un courant de trous. La variation de la hauteur de barrière pour l'injection des électrons a donc très peu d'influence sur les seuils des courbes I(V) des différents dispositifs à base de copolymère fluorène-fluorénone. Par contre, l'efficacité de l'injection des électrons dans le copolymère, induite par le caractère attracteur d'électrons du groupement carbonyle de la fluorénone, entraîne des recombinaisons électron-trou plus nombreuses dans la couche organique, et donc une meilleure efficacité de l'électroluminescence. Cette différence est nettement visible sur les caractéristiques EL(V) des copolymères par rapport à l'homopolymère de dinonylfluorène (Fig. II-28), où les seuils apparents passent de 10V pour le poly (9,9-dinonylfluorène-2,7-diyl) à 7, 6 et 5V pour les copolymères 1, 5 et 10% respectivement.



**Figure II-28.** Courbes intensité d'électroluminescence (EL)-tension et courant-tension (insert) pour des échantillons ITO | PEDOT-PSS | Copolymère fluorène-fluorénone (1, 5 ou 10%) | Ca | Al, comparés à un échantillon ITO | PEDOT-PSS | poly (9,9-dinonylfluorène-2,7-diyl) (PDNF)| Ca | Al.



Figure II-29. Fonctionnement d'une diode électroluminescente ITO | PEDOT-PSS | Copolymère fluorène-fluorénone 10% | Ca | Al sous 10V.

#### 2.2.2.6.2. Efficacité du transport : rendements d'électroluminescence

Le rendement d'électroluminescence se définit comme le rapport du nombre de photons émis par rapport au nombre de porteurs injectés.

$$\text{Nombre de photons émis : } n_{\text{ph}} = \frac{I_L \cdot t}{\varepsilon_{\text{ph}}}$$

où  $I_L$  représente la puissance lumineuse mesurée par la photodiode (W), et  $\varepsilon_{\text{ph}}$  l'énergie d'un photon ( $\varepsilon_{\text{ph}} = h \cdot c / \lambda$ ).

$$\text{Nombre de porteurs injectés : } n_{\text{el}} = \frac{I \cdot t}{e}$$

où  $I$  représente l'intensité du courant dans le dispositif (A).

Le rendement d'électroluminescence suit donc la relation (21).

$$(\text{EL QE}) = \frac{n_{\text{ph}}}{n_{\text{el}}} = \frac{I_L \cdot e}{I \cdot \varepsilon_{\text{ph}}} \quad (21)$$

Nous avons évalué les rendements d'électroluminescence de chaque copolymère, et les avons comparés à celui d'un homopolymère de poly(dinonylfluorène) dont l'électroluminescence est passée du bleu au jaune. Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau 5.

Pourcentage de fluorénone	Rendement d'électroluminescence (% x 10 <sup>3</sup> )
0	0.13
1	1.17
5	1.57
10	2.51

Tableau 5. Rendements d'électroluminescence de l'homopolymère de poly (dinonylfluorène) émettant dans le jaune ainsi que ceux des différents copolymères fluorène-fluorénone.

Généralement, les groupements carbonyles sont considérés comme des défauts, inhibiteurs de la luminescence [28],[29]. Or, les résultats que nous obtenons ne vont pas dans ce sens. En incorporant délibérément une faible quantité de sites carbonyles, via la fluorénone, dans une chaîne de poly(fluorène), nous constatons avec surprise une amélioration de l'efficacité d'électroluminescence par rapport à un homopolymère de poly(dialkylfluorène) émettant dans le jaune. Nous avons déjà observé un comportement similaire lors des mesures de photoluminescence en film mince (paragraphe 2.2.2.5). Mais à la différence des mesures de photoluminescence, l'amélioration du rendement d'électroluminescence augmente avec la proportion de fluorénone. Pour comprendre ce phénomène, nous proposons deux arguments :

- Nous pensons que ce phénomène résulte d'une amélioration du transport des porteurs dans la couche organique, résultant d'un meilleur  $\pi$ -stacking lié aux interactions fluorénone-fluorénone. Pourtant, rien encore ne nous permet de confirmer cette hypothèse, et nous verrons, au chapitre suivant, que les mesures de transport ne sont pas si évidentes.
- La deuxième possibilité repose sur l'annihilation de triplet, en tant qu'étape intermédiaire de l'émission des excimères [18]. Lorsqu'un matériau organique est utilisé dans un dispositif électroluminescent, les électrons et les trous sont injectés séparément à partir des électrodes (anode pour les trous, et cathode pour les électrons). Lorsqu'un électron et un trou se recombinent sur un même segment de chaîne conjuguée, il y a formation d'un exciton. On dit que l'exciton est singulet si les spins sont antiparallèles, et qu'il est triplet si les spins sont parallèles. Ces deux types d'excitons sont formés dans un rapport

triplet:singulet = 3:1 [30], c'est à dire que sur quatre excitons générés, un seul est singulet. Or, seul l'exciton singulet peut se désexciter de manière radiative, et est donc efficace pour l'émission lumineuse. On perd ainsi près de 75% de paires électrons-trous, qui se désexcitent de manière non-radiative, et ne participent généralement pas à l'émission lumineuse. Dans le copolymère fluorène-fluorénone, on peut supposer qu'une partie de ces 75% de paires électron-trou perdues participe à la luminescence grâce à la formation d'excimères par annihilation de triplets.

### 2.2.2.6.3. Stabilité du produit

Dans les paragraphes qui précèdent, nous avons expliqué que le caractère immédiat de la réorganisation structurale du copolymère fluorène-fluorénone lors du dépôt en film mince était liée à empilement  $\pi$ - $\pi$  des unités fluorénone. En effet, cet empilement existant déjà en solution, les espèces n'ont pas besoin de se déplacer pour se retrouver lorsque le polymère est à l'état solide. Il est donc légitime de penser que la couche est très rigidifiée et compacte. De plus, les unités fluorénone, généralement considérées comme produits de dégradation du poly(dialkylfluorène) (oxydation naturelle), sont incorporées volontairement dès la synthèse. Nous pensons donc que l'oxydation à l'air ambiant sera beaucoup moins néfaste pour les performances d'un dispositif à base de copolymère fluorène-fluorénone, qu'elle ne l'est pour un dispositif à base d'homopolymère de poly(dialkylfluorène). On s'attend donc à une meilleure stabilité des diodes organiques électroluminescentes à base de copolymère fluorène-fluorénone au cours du temps.

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons étudié l'évolution du courant et de l'intensité d'électroluminescence d'un dispositif ITO | PEDOT-PSS | Copolymère fluorène-fluorénone 10% | Ca | Al, sous 10V, en fonction du temps. Le résultat de ces mesures est reporté sur la figure II-30. Bien que l'intensité d'électroluminescence ait tendance à diminuer fortement au cours de la première heure de mesure, la vitesse de décroissance ralentit considérablement dans les heures qui suivent. Ainsi, après 21 heures de fonctionnement, il reste encore 20% de l'intensité d'électroluminescence initiale. Il nous semble important de préciser que des mesures analogues, réalisées sur un poly(dialkylfluorène), présentent des durée de vie beaucoup plus courtes (quelques heures seulement), et des intensités d'électroluminescence jusqu'à un ordre de grandeur plus faible. De plus, contrairement au poly(dialkylfluorène),

dont le spectre d'émission se décale rapidement du bleu vers le jaune, le spectre d'émission du copolymère fluorène-fluorénone est parfaitement stable au cours du temps (Fig. II-31).

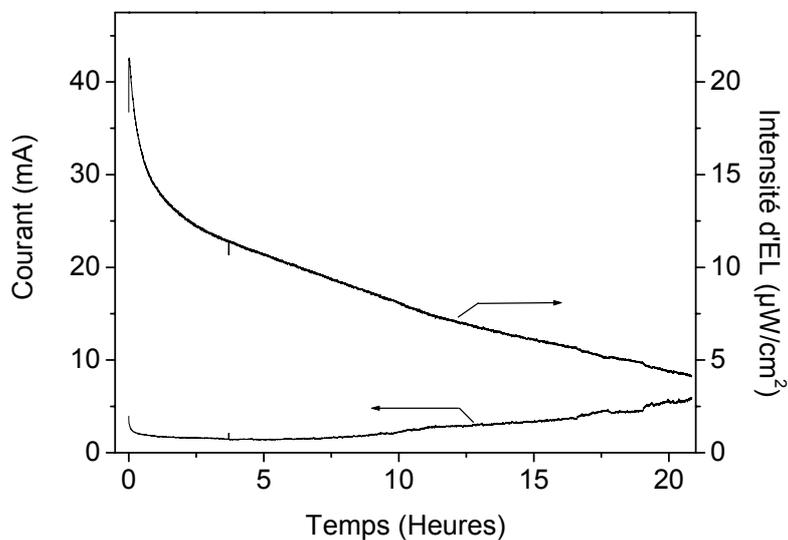


Figure II-30. Evolution, en fonction du temps, du courant et de l'intensité d'électroluminescence d'un dispositif ITO | PEDOT-PSS | Copolymère fluorène-fluorénone 10% | Ca | Al polarisé sous 10V.

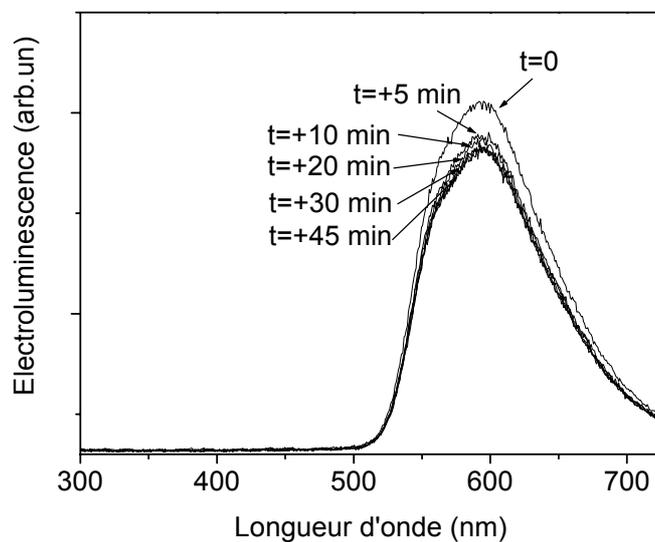
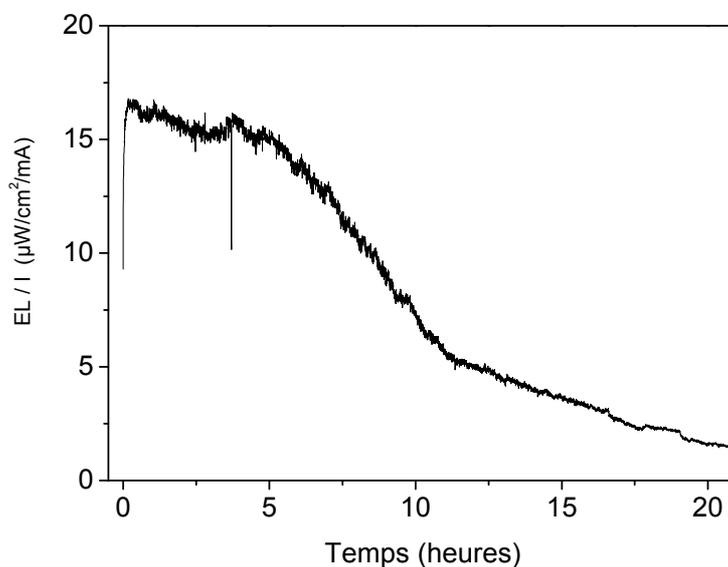


Figure II-31. Evolution du spectre d'électroluminescence d'un dispositif ITO | PEDOT-PSS | Copolymère fluorène-fluorénone 10% | Ca | Al polarisé sous 8V.

*Remarque :* Le rendement quantique externe d'électroluminescence ( $\phi_{EL}$ ), qui est proportionnel au rapport : intensité d'électroluminescence / courant, présente une caractéristique assez frappante. En effet, comme le montre la figure II-32, ce rapport, et donc  $\phi_{EL}$ , garde un niveau constant pendant les cinq premières heures de fonctionnement avant de décroître brutalement. Cette évolution semble refléter la destruction électrochimique progressive du polymère conducteur électroluminescent. En effet, bien que les mesures soient faites en boîte à gants, il faut garder à l'esprit que ces dispositifs ne sont pas protégés de l'oxygène ni de la vapeur d'eau pendant tout le processus de fabrication. Nous sommes donc loin des conditions requises pour les dispositifs commerciaux. Aussi, avec nos conditions expérimentales, nous sommes toujours confrontés, à plus ou moins long terme, à une oxydation chimique du matériau organique. Cela entraîne non seulement une extinction progressive de la luminescence, mais aussi une diminution de la longueur de conjugaison ou de la mobilité des porteurs, qui finissent par détruire de manière irréversible le dispositif [18],[31]. Néanmoins, les performances des dispositifs électroluminescents réalisés dans les conditions expérimentales de notre laboratoire, n'ont jamais été aussi bonnes qu'avec le copolymère fluorène-fluorénone. Les durées de vie n'excédaient en effet jamais plus de quelques heures !



**Figure II-32.** Rapport intensité d'électroluminescence / courant (proportionnel à  $\phi_{EL}$ ) au cours du temps d'un dispositif ITO | PEDOT-PSS | Copolymère fluorène-fluorénone 10% | Ca | Al polarisé sous 10V.

### **Bilan :**

Dans cette étude, nous avons démontré que la fluorénone, malgré sa réputation néfaste vis-à-vis de la luminescence, peut jouer un rôle important dans l'organisation de la couche organique en favorisant de manière efficace le  $\pi$ -stacking. Contrairement à tout ce qui est souvent dit, nous avons montré que la formation d'excimères et/ou d'agrégats ne nuisait pas forcément à l'électroluminescence. Aussi, nous avons déterminé les conditions requises pour profiter, de manière positive, de la formation de ces excimères et/ou agrégats : efficacité du transfert d'énergie, amélioration de l'injection et du transport des porteurs, et annihilation triplet-triplet. Nous pensons que de tels matériaux, dont les chaînes de polymères ne sont pas considérées de manière indépendantes, mais via leur  $\pi$ -stacking, ouvrent la voie à une nouvelle classe de matériaux et de dispositifs. Ceux-ci pourraient réunir à eux seuls, en effet, de nombreuses fonctions qui nécessitent généralement l'utilisation de plusieurs matériaux, comme c'est le cas, par exemple, dans les dispositifs multicouches. Les performances du copolymère fluorène-fluorénone, aussi bien en photoluminescence qu'en électroluminescence, et en stabilité spectrale, font de ce matériau un candidat prometteur pour les diodes organiques électroluminescentes.

## Références bibliographiques du chapitre 2

- [1] A. Donat-Bouillud, I. Lévesque, Y. Tao, M. D'Iorio, S. Beaupré, P. Blondin, M. Ranger, J. Bouchard, M. Leclerc, *Chem. Mater.* *12*, 1931 (2000).
- [2] Q. Pei, Y. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* *118*, 7416 (1996).
- [3] A. W. Grice, D. D. C. Bradley, M. T. Bernius, M. Inbasekaran, W. W. Wu, E. P. Woo, *Appl. Phys. Lett.* *73* (5) 629 (1998).
- [4] O. Stéphan, J-C. Vial, *Synth. Met.* *106*, 115 (1999).
- [5] O. Stéphan, V. Collomb, J-C. Vial, M. Armand, *Synth. Met.* *113*, 257 (2000).
- [6] O. Stéphan, M. Armand, J-C. Vial, Brevet n°9911702 (15/09/1999) extension Etats-Unis en 2002.
- [7] G. Klärner, M. H. Davey, W. D. Chen, J. C. Scott, R. D. Miller, *Adv. Mater.* *10*, 993 (1998).
- [8] J-I. Lee, G. Klaerner, R. D. Miller, *Chem. Mater.* *11*, 1083 (1999).
- [9] V. N. Bliznyuk, S. A. Carter, J. C. Scott, G. Klärner, R. D. Miller, D. C. Miller, *Macromolecules* *32*, 361 (1999).
- [10] G. Klärner, J. I. Lee, V. Y. Lee, R. Chan, J. P. Chen, A. Nelson, D. Marliewicz, R. Siemens, J. C. Scott, R. D. Miller, *Chem. Mater.* *11*, 1800 (1999).
- [11] E. Conwell, *Trends Polym. Sci.* *5* (7) 218 (1997).
- [12] C. E. Halkyard, M. E. Rampey, L. Kloppenburg, S. L. Studer-Martinez, U. H. F Bunz, *Macromolecules* *31*, 8655 (1998).
- [13] I. D. W. Samuel, G. Rumbles, C. J. Collison, *Phys. Rev. B* *52*, R11573 (1995).
- [14] J. W. Blarckford, T. L. Gustafson, A. J. Epstein, D. A. Vanden Bout, J. Kerimo, D. A. Higgins, P. F. Barbara, D. K. Fu, T. M. Swager, A. G. MacDiarmid, *Phys. Rev. B* *54* (6) R3683 (1996).
- [15] A. N. Fletcher, D. E. Bliss, *Appl. Phys.* *16*, 289 (1978).
- [16] E. J. W. List, R. Guentner, P. Scanducci de Freitas, U. Scherf, *Adv. Mater.* *14* (5) 374 (2002).
- [17] M. Kreyenschmidt, G. Klaerner, T. Fuhrer, J. Ashenurst, S. Karg, W. D. Chen, V. Y. Lee, J. C. Scott, R. D. Miller, *Macromolecules* *31*, 1099 (1998).
- [18] S. A. Rani, J. Sobhanadri, T. A. P. Rao, *J. Photochem. Photobiol. A* *94*, 1 (1996).
- [19] T. Kobayashi, S. Nagkura, *Chem. Phys. Lett.* *43*, 429 (1976).
- [20] I. D. W. Samuel, G. Rumbles, C. J. Collison, B. Crystall, S. C. Moratti, A. B. Holmes, *Synth. Met.* *76*, 15 (1996).

- [21] J. C. Vial, B. Pépin-Donat, A. Viallat, P. Fedorko, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 660, JJ8.22.1 (2001).
- [22] F. Uckert, S. Setayesh, K. Müllen, Macromolécules 32 (14) 4519 (1999).
- [23] G. Klaerner, R. D. Miller, Macromolecules 31 (6) 2007 (1998).
- [24] H. Saigusa, E. C. Lim; Chem. Phys. Lett. 336, 65 (2001).
- [25] J. I. Lee, G. Klaerner, R. D. Miller, Synth. Met. 101 (1-3) 126 (1999).
- [26] A. J. Cadby, P. A. Lane, H. Mellor, S. J. Martin, M. Grell, C. Giebeler, D. D. C. Bradley, M. Wohlgennant, C. An, Z. V. Vardeny, Phys. Rev. B 62, 15604 (2000).
- [27] D. L. Horrocks, W. G. Brown, Chem. Phys. Lett. 5, 117 (1970).
- [28] J. W. Blatchford, S. W. Jessen, L. B. Lin, T. L. Gustavson, D. K. Fu, H. L. Wang, T. M. Swager, A. G. MacDiarmid, A. J. Epstein, Phys. Rev. B 54, 9180 (1996).
- [29] M. Yan, L. J. Rothberg, F. Papadimitrakopoulos, M. E. Galvin, T. M. Miller, Phys. Rev. Lett. 73, 744 (1994).
- [30] R. H. Friend, N. C. Greenham, in *Handbook of Conducting Polymers*, edited by T. A. Skotheim, R. L. Elsenbaume and R. J. Reynolds (Marcel Dekker, New-York, 1998).
- [31] L. M. Herz, R. T. Phillips, Phys. Rev. B 61, 13691 (2000).

### Chapitre 3. Transport dans les films de poly (9,9-dialkylfluorène)

#### 3.1. Détermination de la mobilité : temps de vol

La technique de mesure de temps de vol n'existait pas au laboratoire ; et malgré la simplicité de la théorie, une longue période a été nécessaire pour mettre en place le dispositif expérimental. L'objectif de départ était de mesurer la mobilité des trous dans des films de poly(9,9-n-di-alkylfluorène), produit sur lequel se concentre l'activité de notre équipe au laboratoire, et d'étudier l'influence du phénomène souvent nommé « restructuration » sur la mobilité des porteurs. Peu de mesures de temps de vol sur les homopolymères de fluorène ont été reportées dans la littérature. En effet, seuls Redecker et *al.* ont étudié le transport dans des films de poly(9,9-dioctylfluorène) (PDOF) [1]. C'est en se basant sur leurs résultats que nous avons entrepris des mesures de temps de vol sur le poly(9,9-n-di-hexylfluorene-2,7-diyl) (PDHF) et le poly(9,9-n-di-nonylfluorene-2,7-diyl) (PDNF) (Fig. III-1). Notons que la différence essentielle entre ces deux produits est la longueur des chaînes alkyles solubilisantes. Dans les résultats que nous présentons ici, nous tenterons donc de voir l'importance de ce paramètre sur le transport des porteurs.

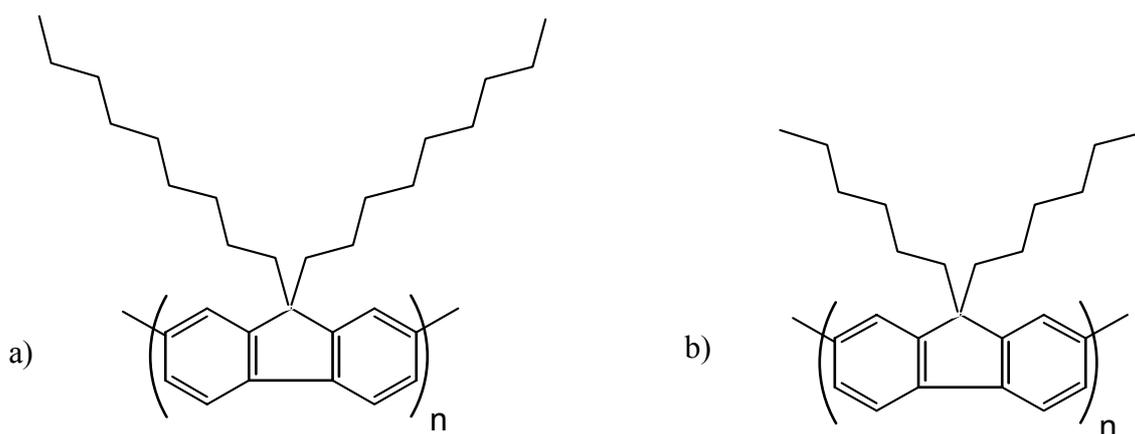


Figure III-1. Schémas du a) poly(9,9-n-di-nonylfluorene-2,7-diyl) (PDNF) et du b) poly(9,9-n-di-hexylfluorene-2,7-diyl) (PDHF).

### 3.1.1. Quelques règles à respecter

Nous citerons dans ce paragraphe deux paramètres technologiques importants relatifs à la préparation des échantillons pour les mesures de temps de vol.

*L'épaisseur de la couche* : elle est essentiellement liée à la profondeur de pénétration du laser. En effet, la distance sur laquelle les porteurs sont photo-générés, qui dépend du coefficient d'absorption du polymère étudié, doit être négligeable par rapport à l'épaisseur de la couche, pour que la distance parcourue par les porteurs puisse être considérée comme égale à l'épaisseur de la couche. Autrement dit, il faut que la bouffée de porteurs soit localisée au niveau de l'électrode excitée. Le coefficient d'absorption des matériaux utilisés étant typiquement de l'ordre de  $10^5 \text{ cm}^{-1}$  à 355 nm (longueur d'onde d'excitation utilisée avec nos matériaux) (Fig. III-2), l'excitation est absorbée sur une distance d'environ 100 nm. Les paires électrons-trous générées s'étendent donc sur une distance équivalente, ce qui impose l'élaboration de couches d'au moins  $1 \mu\text{m}$  d'épaisseur.

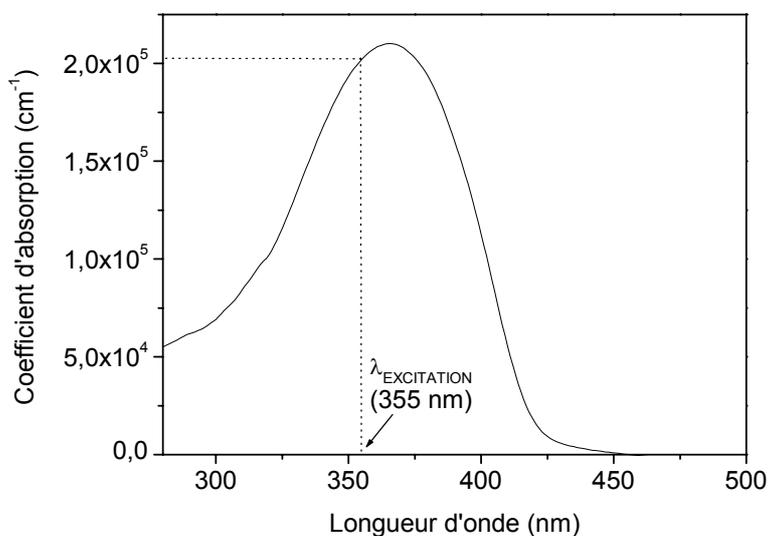


Figure III-2. Spectre du coefficient d'absorption d'une couche de PDHF de  $0,1 \mu\text{m}$  d'épaisseur.

*L'électrode illuminée* : elle doit être semi-transparente pour que le laser puisse atteindre la couche organique. Le plus simple serait d'illuminer du côté de l'ITO, qui est naturellement semi-transparent (Fig. III-3, cas n°1). Mais pour éviter l'injection de porteurs par l'électrode lors de l'application du champ électrique externe (hauteur de barrière entre ITO et polymère

faible, injection tunnel possible), il est préférable de réaliser une électrode semi-transparente en aluminium. Le contact aluminium-polymère est en effet bloquant pour les trous (grande hauteur de barrière, injection tunnel défavorisée) (Fig. III-3, cas n°2).

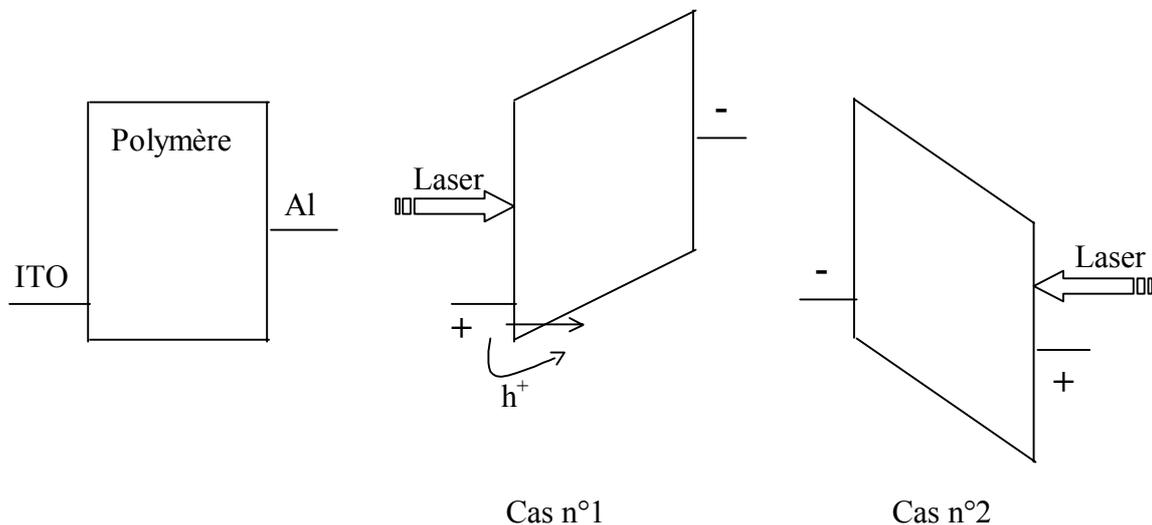


Figure III-3. Nature des contacts, vis-à-vis des trous, selon l'électrode illuminée par le laser et la polarisation associée. Contact ohmique dans le cas n°1 (Excitation côté ITO), contact bloquant dans le cas n°2 (Excitation côté aluminium semi-transparent).

### 3.1.2. Les échantillons

Le dépôt de la couche de polymère se fait à la tournette (technique de spin-coating), sur un substrat verre + ITO. Pour obtenir des couches organiques épaisses et homogènes, nous avons choisi de concentrer fortement la solution de départ. Pour les diodes organiques, la concentration typique que nous utilisons est de 10 mg/ml, généralement dans du chloroforme, ce qui donne des films de l'ordre du dixième de micromètre d'épaisseur. Pour dépasser le micromètre, nous sommes donc partis d'une concentration de 100 mg/ml. Le tableau 6 résume les conditions expérimentales pour la réalisation des échantillons : nom du produit, concentration, solvant, caractéristiques du dépôt.

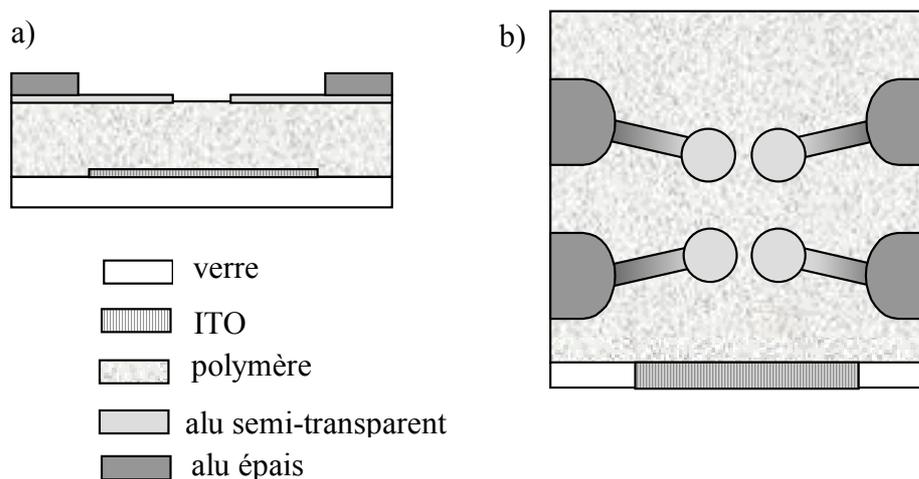
Il est difficile d'arriver à solubiliser plus de 100 mg de produit dans 1 ml de solvant sans se heurter à des problèmes de solubilité et à des difficultés pour filtrer la solution (nous rappelons que toutes nos solutions sont filtrées à 0.2  $\mu\text{m}$ ). Par conséquent, nous nous sommes limités à une concentration de 100 mg/ml, et avons modulé l'épaisseur de la couche, le cas

échéant, en jouant sur la nature du solvant. Ainsi, on peut arriver à quasiment doubler l'épaisseur du film de PDNF en utilisant du toluène à la place du chlorobenzène, comme indiqué dans le tableau 6.

Produit	Concentration (mg/ml)	Solvant	Vitesse de dépôt (tr/min)	Temps (min)	Epaisseur (µm)
PDHF	100	Dichlorométhane	1000	2	1.4
PDNF	100	Chlorobenzène	1000	2	1.0
PDNF	100	Toluène	1000	2	1.9

Tableau 6. Conditions expérimentales pour la réalisation des échantillons utilisés en temps de vol.

L'électrode d'aluminium est ensuite déposée par évaporation sous vide (à quelques  $10^{-6}$  mbar) à travers un masque mécanique. Son épaisseur est de 30 nm, ce qui lui confère un caractère semi-transparent. Cependant, la fragilité de cette électrode lors de la prise de contact (contact par pression) nous a contraint à renforcer la zone concernée en y déposant une sur-épaisseur d'aluminium, comme le montrent les quatre dispositifs de l'échantillon représenté sur la figure III-4.



### 3.1.3. Montage expérimental

Les figures III-5 et III-6 représentent respectivement le schéma de principe simplifié du montage de temps de vol, ainsi que le montage expérimental. Les courants à mesurer étant relativement faibles, de l'ordre de la dizaine de microampères si on se réfère à Redecker et *al.* [1] dans le cas du polyfluorène, il a fallu limiter au maximum tout bruit parasite éventuel, notamment venant du Q-switch du laser Nd :Yag triplé et le bruit lié à l'utilisation d'une alimentation haute tension externe. Pour ce faire, nous avons concentré le plus grand nombre d'éléments dans un boîtier de manière à créer un blindage électromagnétique. L'épaisseur des films de polymère nécessite l'application d'une tension relativement importante (jusqu'à la centaine de volts) pour séparer les porteurs et les faire se propager d'une électrode à l'autre, comparé aux quelques volts suffisants au fonctionnement des diodes électroluminescentes. Nous avons donc utilisé un système combinant piles et convertisseurs pour obtenir les valeurs de tension recherchées. Comme on le voit sur la figure III-6, seules l'excitation laser et la récupération du signal sur l'oscilloscope restent à l'extérieur du boîtier. Nous avons également pris la précaution d'introduire une séparation « physique » dans le boîtier entre la partie électronique et l'échantillon, pour minimiser là encore les effets parasites, essentiellement liés à l'alimentation haute tension à découpage.

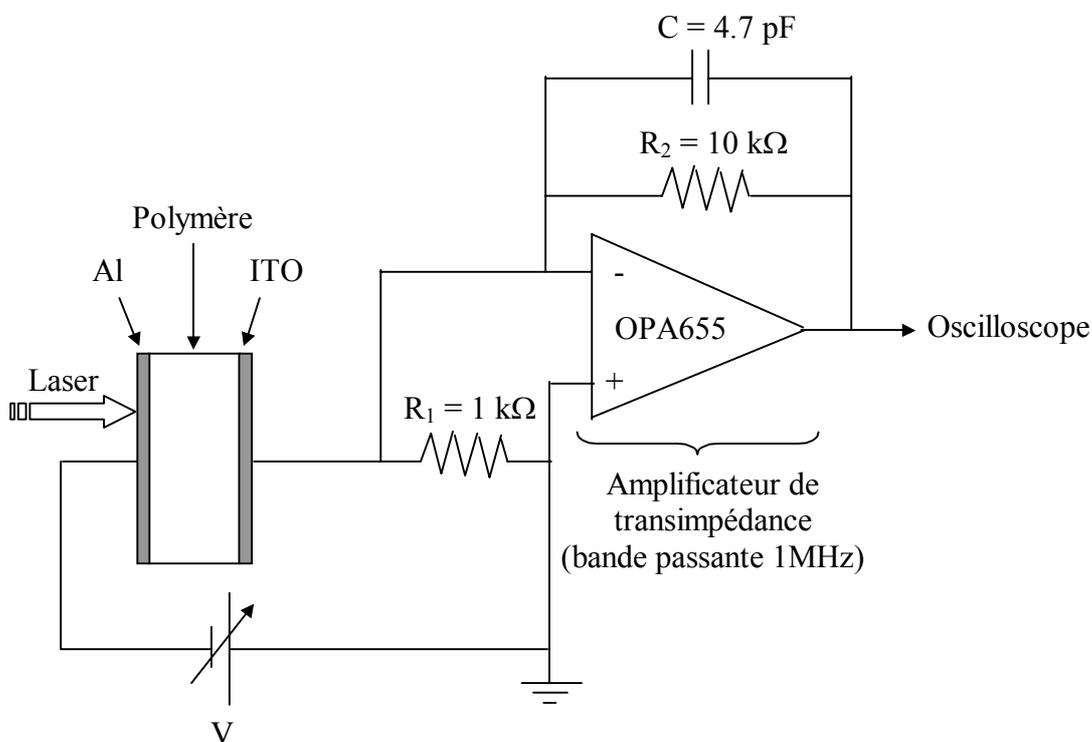


Figure III-5. Schéma de principe du montage de temps de vol.

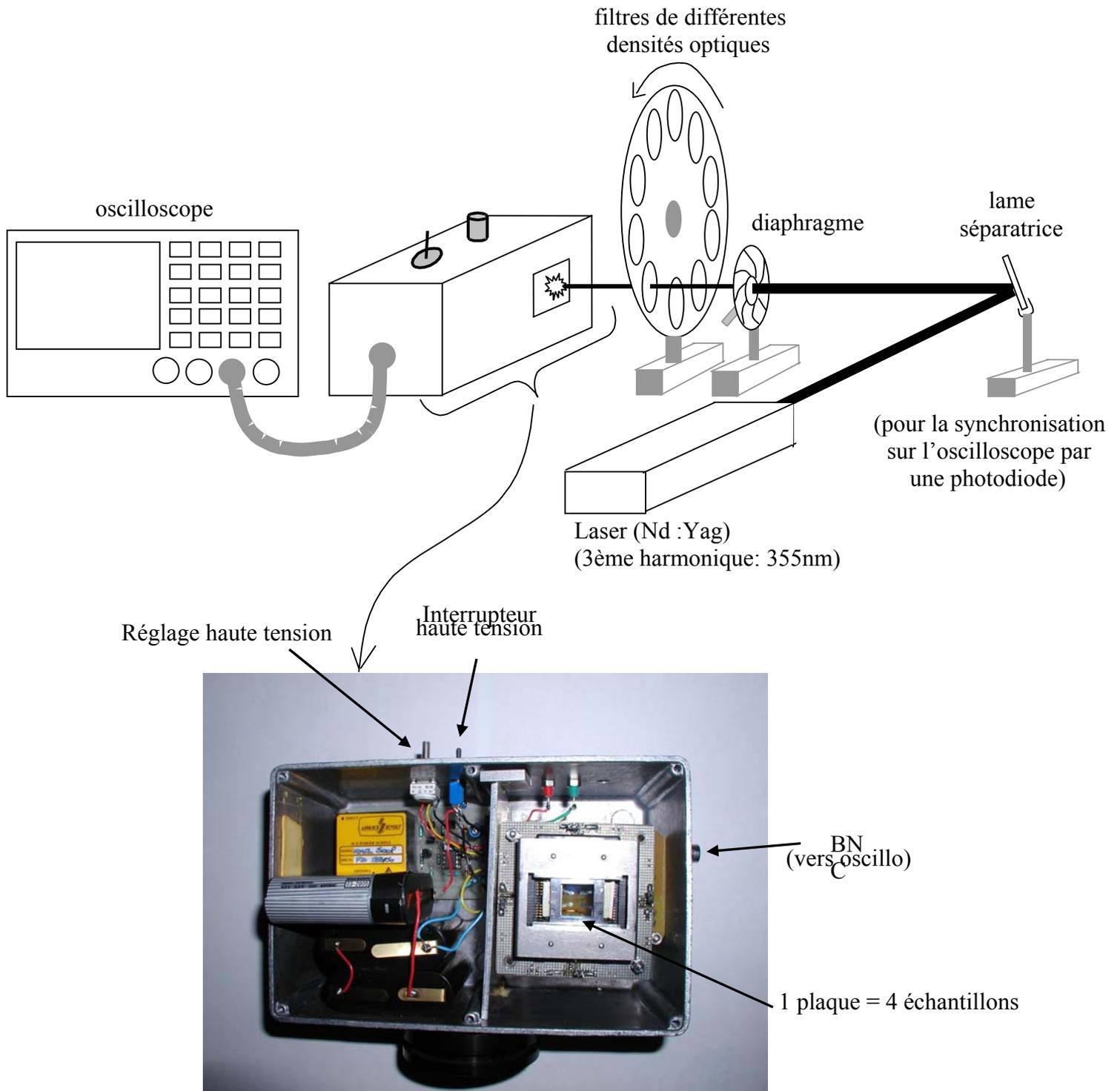


Figure III-6. Montage expérimental pour les mesures de temps de vol

### 3.1.4. Résultats expérimentaux

Parmi les échantillons réalisés, seuls le PDHF de 1.4  $\mu\text{m}$  et le PDNF de 1.9  $\mu\text{m}$  ont donné des résultats, que nous allons détailler dans ce paragraphe.

Dans un premier temps, nous nous sommes assurés que la profondeur de pénétration du laser dans la couche, c'est à dire la distance au bout de laquelle l'excitation est totalement absorbée, restait négligeable devant l'épaisseur globale du film. Pour minimiser cette distance, nous utilisons un laser nanosecondes Nd :Yag triplé en fréquence ( $\lambda = 355\text{nm}$ ), afin d'exciter à une longueur d'onde proche du maximum d'absorption des polymères étudiés.

#### 3.1.4.1. Détermination de la profondeur de pénétration du laser :

Notons  $I_0$  l'intensité de la lumière incidente, et  $I$  l'intensité de la lumière à la sortie du film de polymère.  $I$  et  $I_0$  sont définis par la relation (22)

$$I = I_0 \cdot \exp(-kx) \quad (22)$$

où  $k$  est le coefficient d'absorption du polymère considéré, et  $x$  vaut dans ce cas l'épaisseur  $d$  du film.

La valeur de  $k$  se détermine grâce à la valeur de la densité optique (notée  $d.o$ ) du matériau organique à la longueur d'onde d'excitation (23):

$$d.o = \log(I_0/I) = (\ln(I_0/I)) / \ln 10 \quad (23)$$

En combinant les relations (22) et (23), on obtient finalement l'équation suivante (24) :

$$k = (1/d)(\ln 10) \cdot (d.o) \quad (24)$$

La profondeur de pénétration se définissant classiquement comme la distance  $x$  pour laquelle

$$I/I_0 = e^{-1}, \quad (25)$$

(22) et (25) donnent:

$$x = 1/k \quad (26)$$

Le tableau 7 résume les valeurs de  $x$  obtenues pour chaque échantillon. Elles sont bien toutes négligeables par rapport à l'épaisseur de la couche de polymère.

Produit	Epaisseur ( $\mu\text{m}$ )	d.o à 355 nm	$k$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$x$ (nm)
PDHF	1.4	0.6093	$1,40 \cdot 10^5$	71
PDNF	1.9	0.7257	$1,67 \cdot 10^5$	60

Tableau 7. Valeurs des densités optiques à la longueur d'onde d'excitation, des coefficients d'absorption et de la profondeur de pénétration des deux homopolymères de fluorène étudiés.

### 3.1.4.2. Temps de vol PDHF et PDNF

Les figures III-7 et III-8 représentent le courant de trous pour le PDHF et le PDNF respectivement, en échelle linéaire et logarithmique. Ils ont été obtenus en excitant l'échantillon à 355 nm à travers l'électrode semi-transparente d'aluminium. La durée des impulsions est relativement courte (3ns). L'application d'une tension négative sur l'ITO a permis de séparer les paires électrons-trous générées, afin de récolter les trous après la traversée du film de polymère. Sur les graphes en échelle logarithmique (en abscisse et en ordonnée), nous distinguons très clairement, dans les deux cas, le point d'inflexion qui correspond à l'arrivée des porteurs sur l'électrode collectrice. L'intersection des asymptotes avant et après cette rupture de pente nous permet d'évaluer le temps de transit  $t_T$ . Nous pouvons ensuite remonter à la valeur de la mobilité  $\mu$  par la relation (1). Les valeurs de  $t_T$  et de  $\mu$  sont reportées dans le tableau 8, ainsi que la valeur du champ électrique appliqué entre les deux électrodes.

Produit	Champ appliqué $E$ ( $\text{V} \cdot \text{cm}^{-1}$ )	Temps de transit $t_T$ ( $\mu\text{s}$ )	Mobilité $\mu$ ( $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )
PDHF	$6,7 \cdot 10^5$	18	$1,2 \cdot 10^{-5}$
PDNF	$4,8 \cdot 10^5$	23	$1,7 \cdot 10^{-5}$

Tableau 8. Champ électrique appliqué sur le dispositif et valeurs des temps de transit et de la mobilité des trous pour le PDHF et le PDNF.

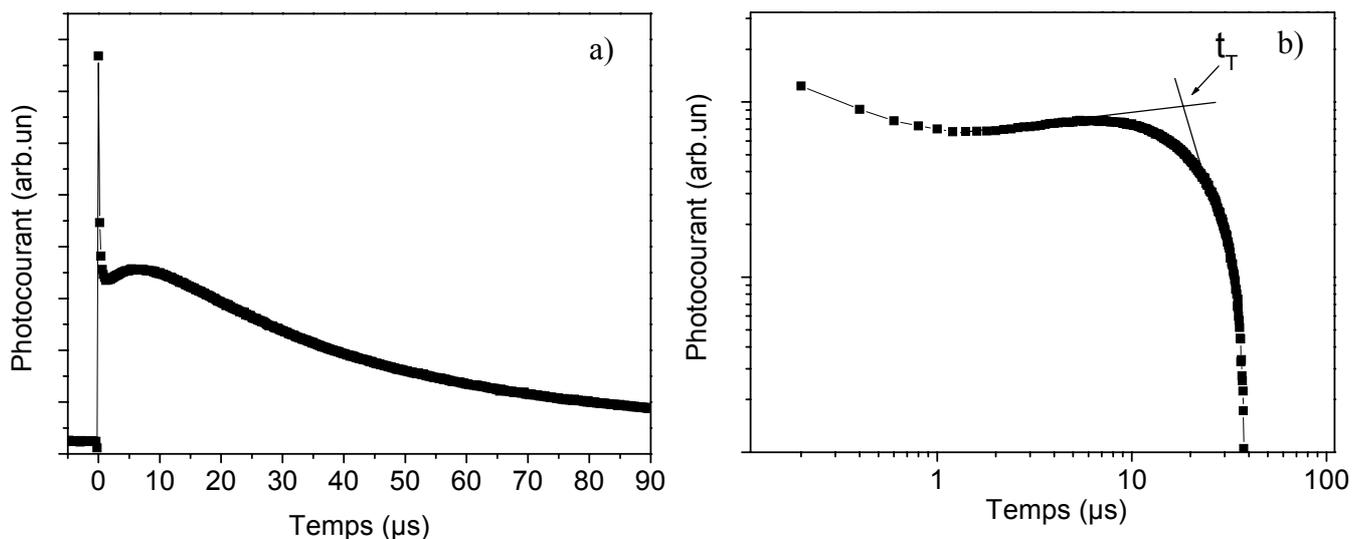


Figure III-7. Allure du photocourant obtenu par temps de vol pour le PDHF, (a) en échelle linéaire et (b) logarithmique (en abscisse et en ordonnée).

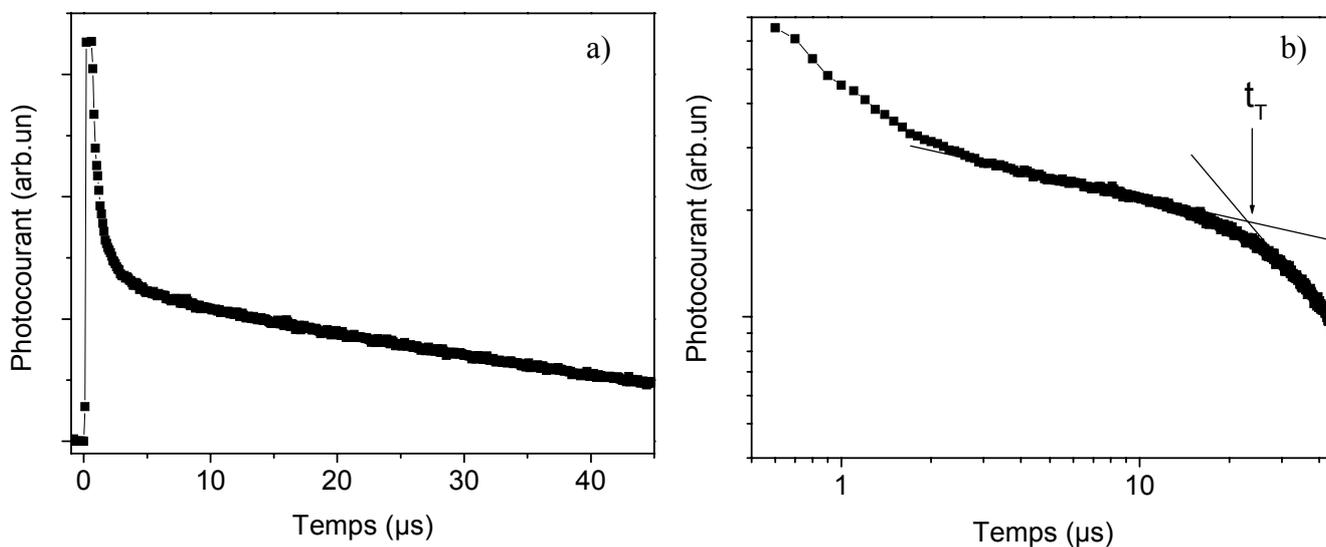


Figure III-8. Allure du photocourant obtenu par temps de vol pour le PDNF, (a) en échelle linéaire et (b) logarithmique (en abscisse et en ordonnée).

Nous pouvons dire que la mobilité des trous est identique pour les deux produits, de l'ordre de  $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . C'est d'un ordre de grandeur plus faible environ que la valeur obtenue par

Redecker et *al.*, qui atteint  $4.10^{-4} \text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$  pour le PDOF [1]. Mais nous pouvons penser que cette différence est liée à une moins bonne pureté du produit : nos produits n'ayant pas été purifiés au soxhlet, il se peut qu'il reste encore des résidus catalytiques, et qu'il y ait une grande dispersion de longueurs des chaînes. D'autre part, contrairement à Redecker et *al.*, nous n'avons pas la possibilité de faire un traitement thermique sous vide de nos couches, et un traitement thermique à l'air ambiant aurait entraîné l'oxydation d'une partie des unités monomériques qui constituent les chaînes de polymère.

Nous pouvons néanmoins comparer entre eux les deux résultats que nous avons obtenus, et essayer d'en expliquer les différences. En effet, bien que la mobilité soit identique dans les deux cas, l'allure des courants en fonction du temps (Fig. III-7 et III-8) rend compte de deux modes de transport différents. La caractéristique  $I(t)$  du PDHF (Fig. III-7) se décompose en trois parties : un pic initial de grande intensité, un « plateau », puis une chute du courant. C'est la caractéristique typique d'un transport non-dispersif (Gaussien). Ce résultat est en accord avec celui de Redecker et *al.* sur le PDOF [1]. Par contre, la caractéristique  $I(t)$  du PDNF (Fig. III-8) se décompose en deux parties seulement : un pic initial de grande intensité, puis une chute progressive du courant. C'est dans ce cas la caractéristique typique d'un transport dispersif (non Gaussien). Nous rappelons que la description de ces deux modes de transport a été faite au paragraphe 1.2.2.

Cette différence de mode de transport des trous entre le PDHF et le PDNF peut avoir plusieurs origines. Nous allons tenter, dans ce qui suit, de les considérer individuellement, par souci de clarté. Mais nous sommes conscients que les mécanismes de transport dans les matériaux organiques sont très complexes et ne peuvent jamais s'expliquer par un seul phénomène.

- Redecker et *al.* ont affirmé que, pour le PDOF, l'obtention d'un transport non-dispersif pour les trous était un gage de l'excellente pureté du matériau [1]. Ainsi, nous pourrions invoquer ce même argument pour expliquer la différence entre un transport non-dispersif pour PDHF et un transport dispersif pour PDNF : le film de PDNF aurait plus de défauts que celui de PDHF, et les processus de piégeage-dépiégeage y seraient donc plus nombreux. Bien que nous n'ayons aucune mesure directe de la concentration de pièges dans chacune des couches de polymère, nous sommes persuadés que la quantité de pièges, issus du mode de synthèse et de la purification des matériaux, n'est pas à l'origine de la différence observée entre les deux produits.

- L'influence du champ électrique peut aussi avoir son importance. En effet, pour la majorité des semi-conducteurs organiques non-cristallins, la mobilité des trous à température ambiante présente une dépendance linéaire avec la racine carrée du champ électrique ( $\ln\mu \propto E^{1/2}$ ). Il s'agit là du modèle de désordre développé par Bäessler et *al.* [2]. Pour résumer de façon simple, plus la dépendance de la mobilité avec  $E^{1/2}$  est forte, plus la contribution du désordre énergétique est importante, et plus le transport devient dispersif. L'étude qui a été faite sur les copolymères fluorène-triarylamines par Redecker et *al.* illustre parfaitement ce raisonnement [3].

Nous n'avons pas suffisamment de mesures pour faire une telle analyse, mais si on se réfère au travail de Redecker et *al.* qui sont les seuls à avoir travaillé sur un homopolymère de fluorène [1], la mobilité des trous dans un film de PDOF ne dépend que très faiblement du champ électrique (et de  $E^{1/2}$  également). Il n'est donc pas surprenant d'obtenir des mobilités identiques pour PDHF et PDNF, bien que le champ électrique appliqué sur ces échantillons soit différent. Ce raisonnement n'est cependant valable que si nous négligeons l'influence de la longueur des chaînes alkyles, c'est à dire que PDHF et PDNF sont considérés comme des produits identiques. Par contre, même si la mobilité des trous est identique dans les deux cas, la nature du transport, elle, peut être affectée par l'intensité du champ électrique. En effet, il faut que le champ électrique soit suffisamment important pour que les porteurs aient assez d'énergie cinétique pour sauter d'une chaîne de polymère à une autre. Or, le champ électrique appliqué sur l'échantillon de PDNF est plus faible que celui appliqué sur l'échantillon de PDHF ( $4,8 \cdot 10^5$  et  $6,7 \cdot 10^5$  V.cm<sup>-1</sup> respectivement (cf. tableau 8)). Par conséquent, la probabilité de saut des porteurs dans le film de PDNF est peut-être trop faible, et les porteurs restent piégés sur une chaîne. Dans ce cas, comme l'ont montré les simulations de Kambili et *al.* [4], le transport des trous dans le film de PDNF peut devenir dispersif.

- Une autre possibilité serait l'influence de la longueur des chaînes alkyles. Comme indiqué précédemment, nous n'avons pas observé de grande différence concernant la nature du transport entre le PDHF et le PDOF, pour lesquels pourtant les chaînes alkyles comportent chacune respectivement six et huit carbones. Néanmoins, Kambili et *al.* [4] ont montré qu'il existait une densité minimale de chaînes de polymère dans un film organique en-dessous de laquelle il n'y a pas de transport des porteurs. Au-delà de ce seuil, le transport des porteurs passe progressivement du mode dispersif au mode non-dispersif avec l'augmentation de la densité de chaînes de polymère. Le

désordre spatial affecte donc considérablement le transport des porteurs. En effet, l'encombrement stérique favorise la présence d'espaces vide qui peuvent jouer le rôle de pièges pour les porteurs. Dans une couche d'homopolymère de fluorène, les chaînes alkyles étant situées de part et d'autre du plan de la chaîne conjuguée, leur longueur impose une certaine distance entre les plans des chaînes conjuguées : plus les chaînes alkyles sont longues, plus cette distance est importante, et par conséquent, plus la densité de chaînes de polymère est faible. Ainsi pour le PDNF, la densité de chaînes de polymère dans l'échantillon est plus faible que pour PDHF et PDOF (neuf carbones sur chaque chaîne alkyle contre six et huit respectivement). Le film de PDNF est donc moins ordonné, ce qui pourrait être à l'origine du mode de transport dispersif observé lors des mesures de temps de vol.

### **Bilan :**

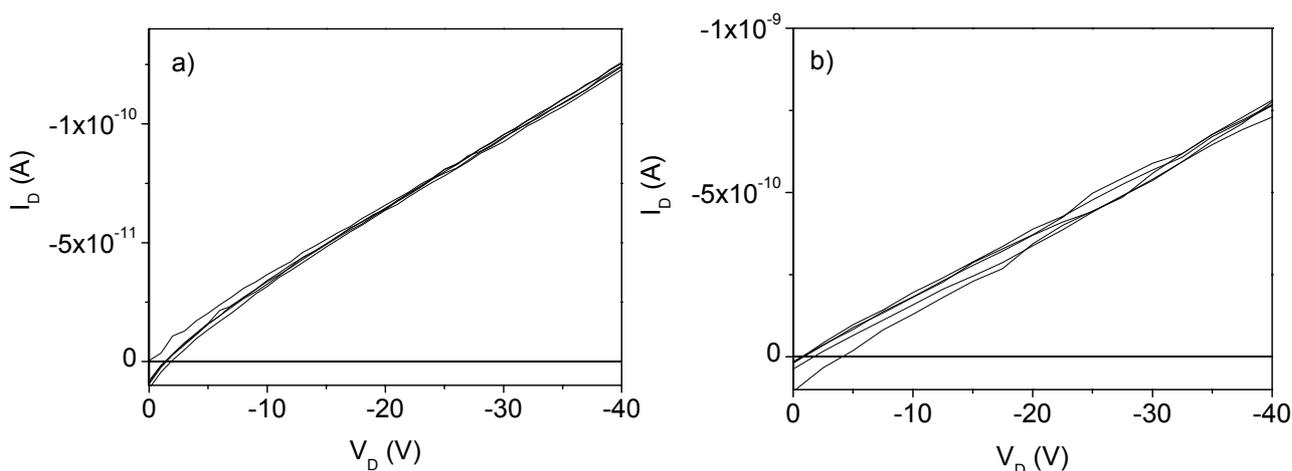
Il aurait été intéressant de pouvoir faire une étude plus approfondie du transport des trous dans les films de poly(alkylfluorène)s (mesures en fonction du champ électrique ou de la température par exemple), notre objectif initial étant en effet d'utiliser la technique du temps de vol pour établir une relation entre la structure de la couche de polymère et le transport des porteurs à l'intérieur de celle-ci. Malheureusement, de nombreux problèmes technologiques nous ont contraints à abandonner cette technique de mesure :

- un signal parasite de grande amplitude, non reproductible, et dont nous ignorons l'origine, gêne considérablement les mesures puisqu'il noie le signal de temps de vol. Le taux d'échec des mesures est très important.
- les électrodes semi-transparentes d'aluminium (30 nm) sont extrêmement fragiles. Elles se détériorent à la fois par l'illumination du laser, même quand sa puissance est réduite au minimum, et par la polarisation qui leur est appliquée (quasiment 100 V). Là encore, ce problème fait grimper le taux d'échec.
- Le fort taux d'échec nous a contraints à multiplier les mesures, et donc le nombre d'échantillons. Avec des concentrations de 100 mg/ml, la quantité de produit nécessaire devient vite importante et les chimistes doivent augmenter la fréquence des synthèses (tous les poly(alkylfluorène)s sont synthétisés au laboratoire, par Olivier Stéphan et Yann Kervella), ce qui demande trop d'investissement.

Les résultats présentés ici restent quand même intéressants. Ils ont été obtenus sur des poly(alkylfluorène)s avec différentes longueurs de chaînes alkyles, et pour lesquels aucune mesure de temps de vol n'avait été reportée. Nous avons pu nous rendre compte que la longueur des chaînes alkyles joue peut-être un rôle sur le mode de transport des porteurs en empêchant la proximité de chaînes conjuguées voisines, et donc en limitant le transport interchaînes.

### 3.2. Détermination de la mobilité : transistor à effet de champ

Les difficultés rencontrées avec les mesures de temps de vol, décrites précédemment, nous ont incités à utiliser une autre méthode de mesure de la mobilité des porteurs dans les couches organiques. Etant donné l'essor des recherches sur les transistors à effet de champ pour le développement de l'électronique organique, c'est dans cette voie que nous nous sommes lancés. Pour cela, il nous a fallu mettre au point les différentes étapes de l'élaboration des échantillons, et mettre en place un nouveau banc de mesure. Nous décrirons tous ces procédés expérimentaux dans le chapitre suivant, entièrement consacré aux transistors, car, malgré tous nos efforts, les mesures sur l'homopolymère de fluorène, aussi bien que sur le copolymère fluorène-fluorénone, sont restées infructueuses. En effet, on n'observe pas de modulation du courant de drain avec la tension de grille (Fig. III-9).



**Figure III-9.** Caractéristiques  $I_D(V_D)$  pour  $V_G = 0, -10, -20, -30, -40$  V, de transistors à effet de champ à base de poly(9,9-di-nonylfluorène) (a) et de copolymère fluorène-fluorénone à 20% (b).

Les résultats obtenus en temps de vol nous avaient pourtant rendus optimistes. Néanmoins, les paramètres de mesures de la mobilité sont très différents selon la méthode utilisée. Pour le temps de vol, les porteurs circulent dans le volume de la couche organique. Dans un transistor à effet de champ, au contraire, ils circulent le long du film de polymère, à l'interface avec l'isolant, et non dans l'épaisseur (Fig. III-10).

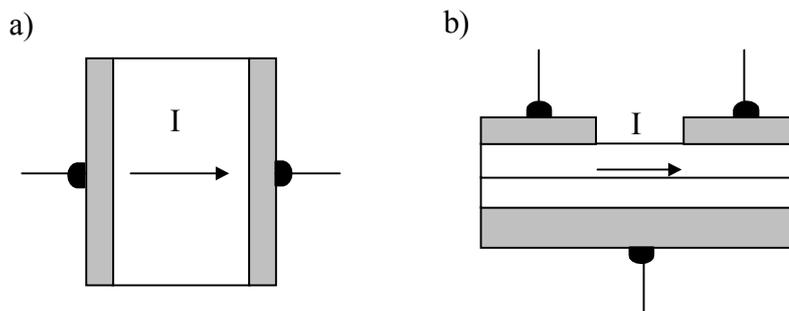


Figure III-10. Direction du courant dans un échantillon de temps de vol (a) et dans un transistor à effet de champ (b).

Kaneto et *al.* ont montré la concordance entre les valeurs de mobilité obtenues par temps de vol et par transistor à effet de champ dans le cas du poly(3-alkylthiophène) régiorégulier [5]. Cependant, l'empilement par interaction  $\pi$ - $\pi$  est clairement établi dans les films d'homopolymère de thiophène régiorégulier. Les multiples mesures de rayons X dans le volume ou en incidence rasante montrent que ceux-ci s'organisent très bien, que ce soit dans le volume du polymère, ou au niveau de l'interface avec le substrat (par exemple avec l'isolant dans le cas des transistors) [6]. Les observations de Kaneto et *al.* ne sont donc pas surprenantes.

Le cas du poly(9,9-dialkylfluorène), par contre, est plus compliqué, puisqu'il n'y a aucune preuve concrète (par rayons X notamment) d'une organisation structurale du produit en phase solide. La réorganisation du poly(9,9-dialkylfluorène), par oxydation à l'air ambiant ou par chauffage, est d'ailleurs encore aujourd'hui un sujet très controversé, comme on peut le lire dans le papier de Scherf et *al.* [7]. En l'absence de mesures structurales directes, on trouve dans la littérature deux explications différentes concernant l'origine de l'émission lumineuse dans le jaune qui apparaît avec les films de poly(9,9-dialkylfluorène). La première est liée à la formation d'excimères et/ou d'agrégats de fluorène [8],[9], tandis que la deuxième implique l'oxydation du fluorène en fluorénone [7],[9]. Dans le chapitre précédent, nous avons montré que l'émission décalée dans le jaune nécessite à la fois l'oxydation du fluorène en fluorénone et la formation d'excimères et/ou agrégats, non pas de fluorène, mais de fluorénone [10]. Par

conséquent, s'il existe un certain « ordre » dans les couches de poly(9,9-dialkylfluorène), celui-ci est local. Il ne concerne que des molécules très voisines, et les zones organisées sont isolées et éparpillées dans la couche. Il est donc plus facile pour les porteurs de trouver un chemin sur une distance de 1  $\mu\text{m}$  (épaisseur de la couche à traverser en temps de vol), que sur une distance de 50  $\mu\text{m}$  (longueur à parcourir dans un transistor à effet de champ). Les mesures de mobilité dans un transistor à effet de champ nécessitent en effet un ordre à plus longue distance, obtenu facilement avec le poly(3-alkylthiophène) régiorégulier, mais très difficile à obtenir avec le poly(9,9-dialkylfluorène) et ses dérivés. Ceci est peut-être une explication plausible au fait que l'on puisse déterminer une mobilité des porteurs en temps de vol mais pas en transistor à effet de champ.

### 3.3. Analogie poly(3-alkylthiophène)-poly(9,9-dialkylfluorène)

Pour mieux comprendre ce qui se passe avec le poly(9,9-dialkylfluorène), nous avons entrepris une étude comparative avec une famille de polymères bien connue, le poly(3-alkylthiophène) (PAT). Les polymères que nous avons utilisés sont des polymères commerciaux, que l'on trouve chez Aldrich : le poly(3-hexylthiophène-2,5-diyl) (PHT) et le poly(3-octylthiophène-2,5-diyl) (POT), tous deux régioréguliers. Ces deux produits n'ont subi aucun traitement particulier une fois reçus. Le PAT a été largement étudié dans la littérature, car il est un bon candidat pour les applications de l'électronique organique, notamment les transistors à effet de champ [11],[12]. Néanmoins, il est clairement établi que les propriétés électroniques de ce polymère dépendent fortement de sa régiorégularité, c'est à dire des positions relatives des chaînes alkyles les unes par rapport aux autres sur une même chaîne de polymère (Fig. III-11) [13], mais également de la longueur des chaînes alkyles [5].

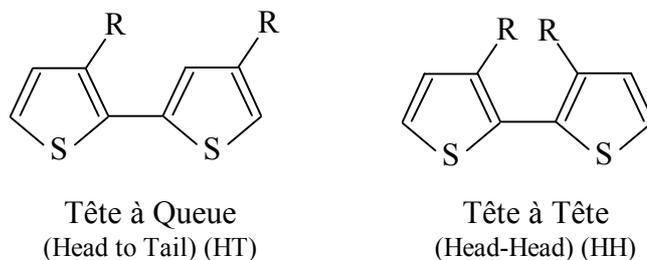


Figure III-11. Possibilités de couplage des chaînes alkyles dans un poly(3-alkylthiophène).

En effet, Kaneto et *al.* ont clairement montré que la mobilité dans le PAT, mesurée par effet de champ, augmentait avec la diminution de la longueur de la chaîne alkyle. Ils trouvent, par exemple, une différence de plus d'un facteur 10 en comparant les mobilités de PAT ayant des substituants décyl et butyl (chaînes alkyles à 10 et 4 carbones respectivement) [5]. Pour les substituants longs, les faibles valeurs de mobilité ont été attribuées à une gêne stérique plus importante, qui limite le recouvrement des nuages d'électrons  $\pi$  entre chaînes voisines, et donc aussi le transport inter-chaînes.

Etant donné les difficultés pour obtenir des informations sur la structure des couches, ou bien pour obtenir des caractéristiques de transistors à effet de champ avec le polyfluorène, nous avons utilisé des moyens dérivés pour caractériser l'empilement et le transport des porteurs dans ce type de polymère conjugué : l'évolution du spectre d'absorption, et la mesure du temps de déclin de la luminescence après excitation laser du polymère. Le but de ce paragraphe est donc, d'une part, de trouver des arguments pour justifier pourquoi les transistors à base de fluorène ne fonctionnent pas et, d'autre part, de corréler la dynamique des porteurs avec les propriétés structurales des polymères conjugués. Cela nous permettra de mieux comprendre la relation entre la structure de la couche de polymère et le transport des porteurs.

### 3.3.1. Analogie fluorène-thiophène : empilement

#### 3.3.1.1. Spectres d'absorption

Lorsqu'une solution de poly(3-alkylthiophène) régiorégulier est déposée par spin-coating, un changement de couleur se produit. En effet, après évaporation du solvant, la solution, initialement orange, donne un dépôt organique de couleur violette. Ce changement indique clairement un arrangement moléculaire par empilement. Les spectres d'absorption UV/Visible du poly(3-hexylthiophène) (PHT) et du poly(3-octylthiophène) (POT) sont représentés sur la figure III-12, en solution diluée dans du chloroforme et en film mince. Comme on peut le voir sur les spectres en solution, la position du pic de la transition électronique  $\pi$ - $\pi^*$  se situe autour de 451 nm, pour le PHT comme pour le POT. La longueur des chaînes alkyles n'a donc aucune influence en solution. Néanmoins, bien qu'il y ait un léger recouvrement entre les spectres d'absorption en solution et en film, on observe un décalage très net des maxima d'absorption vers les plus grandes longueurs d'onde lorsque le polymère est en film mince, par rapport aux spectres en solution.

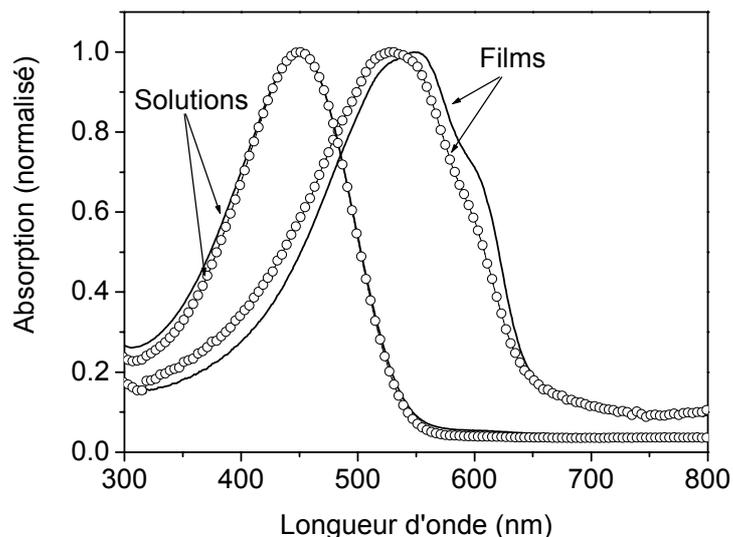
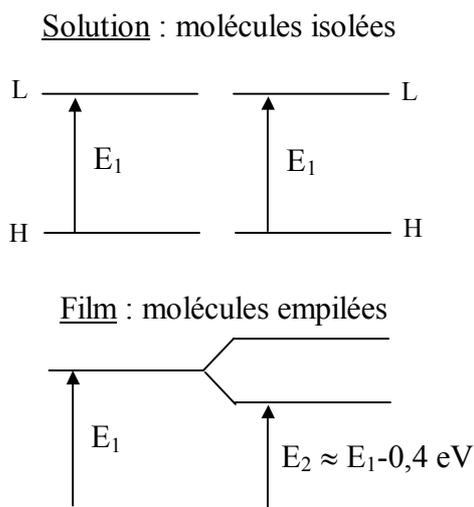


Figure III-12. Diagrammes d'énergie correspondant à des molécules isolées ou empilées, et spectres d'absorption du poly(3-hexylthiophène-2,5-diyl) (trait plein) et du poly(3-octylthiophène-2,5-diyl) (cercles vides) régioréguliers en solutions diluées dans du chloroforme et en films minces.

Les maxima d'absorption se situent alors à 527 et 548 nm pour le POT et le PHT respectivement, ce qui correspond à des décalages en énergie de 0,48 et 0,39 eV. Ces valeurs concordent avec l'écart de bandes de 0,4 eV reporté par Puschnig et *al.* pour les oligothiophènes [14]. Cet écart typique est la conséquence de l'empilement entre cycles aromatiques de thiophène (avec une distance caractéristique de 3,8 Angströms [14]-[17]), et donc des interactions dipole-dipole qui en résultent. L'apparition, à l'état solide, d'une nouvelle bande d'absorption décalée vers les plus grandes longueurs d'ondes, associée à la disparition de la bande d'absorption que l'on observait au préalable en solution, contraste avec ce qui est généralement observé avec la plupart des polymères conjugués. Dans le cas du poly(dialkylfluorène), par exemple, nous avons effectivement souligné, au paragraphe 2.1.3.1., que les spectres d'absorption en solution diluée et en film étaient identiques, et ce, même après un traitement thermique. Le phénomène observé sur les spectres d'absorption des poly(alkylthiophènes) reflète la très bonne organisation du polymère lorsqu'il est en film. En effet, on peut considérer que la grande majorité des cycles de thiophène est empilée, et que la distance inter-cycles reste très homogène dans tout le film (de l'ordre de 3,8 Angströms). Ainsi, il nous semble justifié de penser que le degré d'empilement ( $\pi$ -stacking) dans un film de PHT est le même que dans un film de POT. La très faible différence énergétique entre les

maxima d'absorption du PHT et du POT en film (0,09 eV) est en effet négligeable par rapport au décalage de 0,8 eV entre la solution et le film. Ceci montre que la longueur de la chaîne alkyle n'a que peu d'influence sur l'empilement. Ce résultat n'est pas surprenant, dans la mesure où, dans le cas des PAT, la chaîne alkyle se trouve dans le même plan que le plan de la chaîne conjuguée (le carbone est hybridé  $sp_2$ ). On s'attend donc à ce que les chaînes alkyles perturbent peu la distance entre cycles aromatiques empilés.

Le cas du poly(dialkylfluorène) est assez différent. Les PAT et les poly(dialkylfluorènes) sont, certes, des polymères conjugués dont la longueur effective de conjugaison est étendue. Cette propriété a été montrée par la synthèse d'une grande gamme d'oligothiophènes et d'oligofluorènes calibrés [18]-[20]. Cependant, ces deux polymères diffèrent de part la position des chaînes alkyles par rapport au plan de la chaîne conjuguée. En effet, comme nous venons de le souligner, la chaîne alkyle d'un PAT se situe dans le même plan que celui de la chaîne conjuguée. Pour le poly(dialkylfluorène), au contraire, le carbone 9 est d'hybridation  $sp_3$ . C'est un carbone tétraédrique, qui oriente les chaînes alkyles dans un plan normal à celui de la chaîne conjuguée. Il s'agit là d'une différence capitale entre le thiophène et le fluorène. Les schémas des motifs d'alkylthiophène et de dialkylfluorène, en perspective, sont rappelés sur la figure III-13.

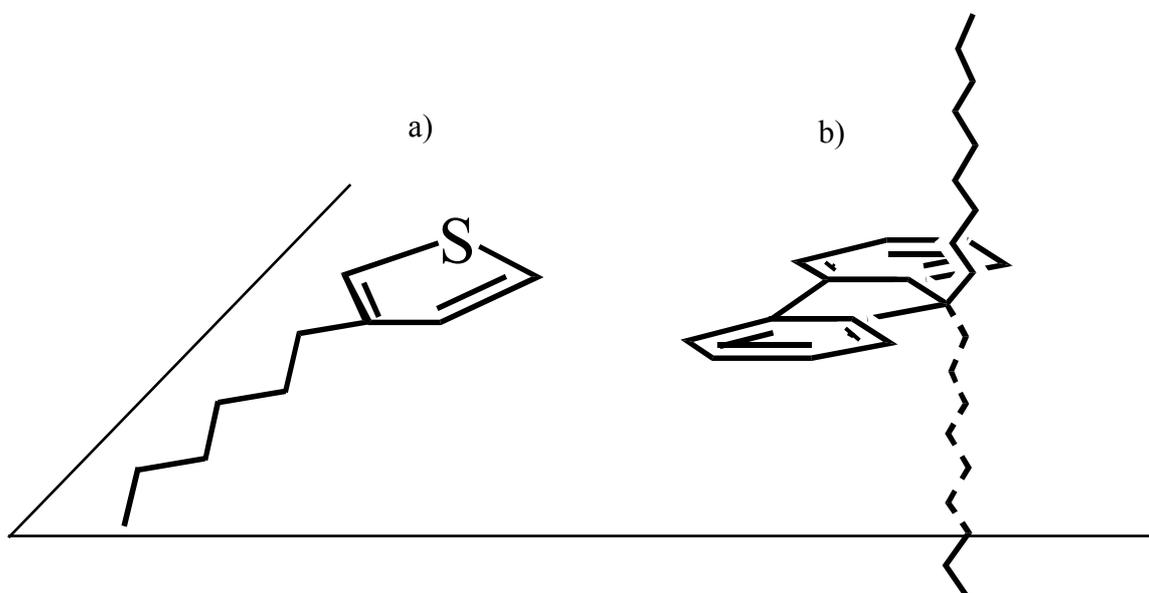


Figure III-13. Vues en perspective d'un motif d'alkylthiophène, avec la chaîne alkyle dans le plan de la chaîne conjuguée (a), et d'un motif de dialkylfluorène, avec les deux chaînes alkyles dans un plan perpendiculaire au plan de la chaîne conjuguée (b).

Dans ces conditions, on peut difficilement imaginer un empilement efficace entre cycles aromatiques de fluorène. D'ailleurs, comme nous l'avons déjà précisé, aucun changement est visible sur les spectres d'absorption du poly(dialkylfluorène) en solution et en film.

### 3.3.1.2. Etude cristallographique de deux dimères de dialkylfluorène

Les données cristallographiques permettant de prouver le mauvais empilement des motifs de fluorène sont très difficiles à obtenir pour les polymères-mêmes. Les mesures sont cependant plus faciles avec les petits oligomères, pour lesquels la formation de cristaux suffisamment larges permet de déterminer avec précision leur structure, grâce à des mesures de diffraction par rayons X. Il a ainsi été possible de déterminer les structures de deux dimères du fluorène : le 2,2'-Bi(9,9-dihexylfluorène) (les chaînes alkyles possèdent chacune 6 atomes de carbone) et le 2,2'-Bi(9,9-dipropylfluorène) (les chaînes alkyles possèdent chacune 3 atomes de carbone) (Fig. III-14). Ces mesures ont été faites par Bernadette Suchod, qui travaille au laboratoire, avant que je commence ma thèse [21],[22]. Dans ce paragraphe, nous rappelons donc essentiellement les résultats qu'elle avait obtenus sur ces deux oligomères. Cela nous permet de nous faire une idée sur la « structure » et les interactions qui peuvent exister au sein du polymère, même si nous savons pertinemment qu'il est difficile d'extrapoler à des polymères des observations faites sur des oligomères.

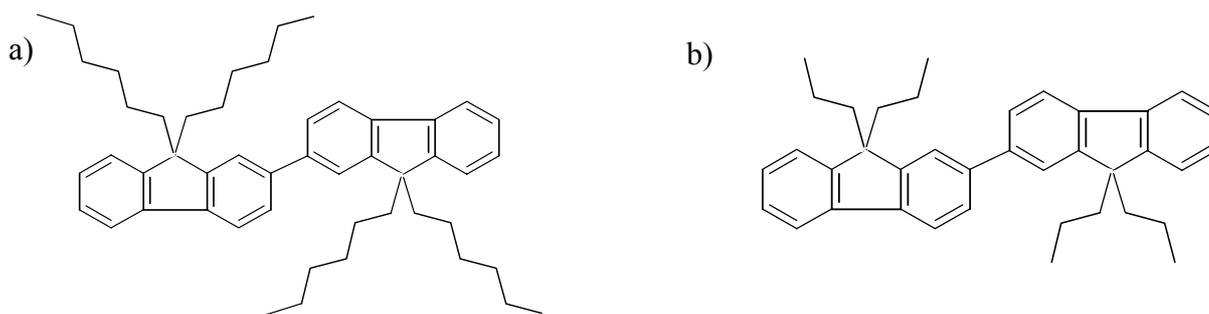


Figure III-14. Schémas du 2,2'-Bi(9,9-dihexylfluorène) (a) et du 2,2'-Bi(9,9-dipropylfluorène) (b).

Ainsi, l'étude du 2,2'-Bi(9,9-dihexylfluorène) a révélé que des chaînes conjuguées voisines s'orientaient perpendiculairement les unes par rapport aux autres (Fig. III-15). Il est évident qu'une telle configuration empêche tout empilement, et donc toute interaction  $\pi$ - $\pi$  entre cycles aromatiques de fluorène voisins. La structure cristalline du 2,2'-Bi(9,9-

dipropylfluorène) est plus favorable puisque les plans des dimères sont parallèles, avec une distance entre plans de 3,55 Angströms. Cette valeur n'est que peu surprenante étant donné que la gêne stérique est moins importante lorsque les chaînes alkyles sont courtes. Cette distance est, certes, du même ordre de grandeur que celle entre plans de thiophènes empilés (3,8 Angströms), et devrait être plus favorable au transport entre chaînes voisines.

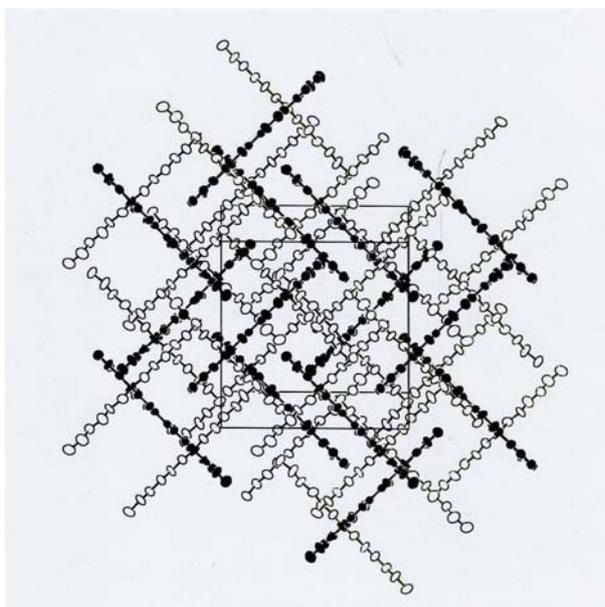


Figure III-15. Structure du 2,2'-Bi(9,9-dihexylfluorene). (en noir, les chaînes conjuguées; en blanc, les chaînes alkyles) ( $a=15,98\text{\AA}$ ,  $b=15,78\text{\AA}$ ,  $c=17,14\text{\AA}$ ,  $\beta=100,51^\circ$ ).

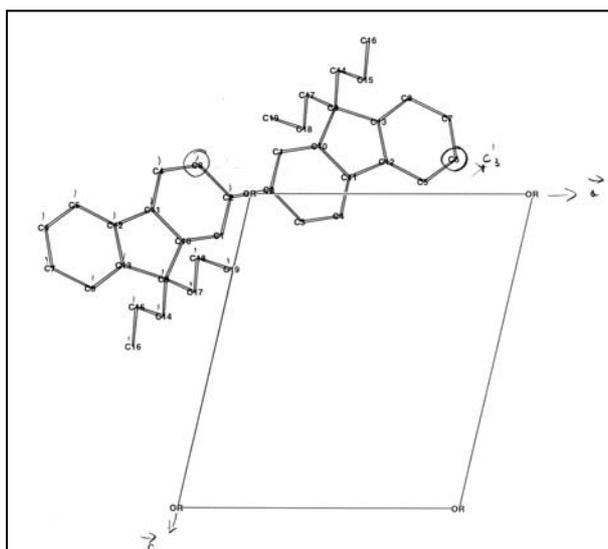


Figure III-16. Projection de la molécule de 2,2'-Bi(9,9-dipropylfluorene) sur le plan  $(\vec{a}, \vec{c})$  ( $a=8,99\text{\AA}$ ,  $b=16,26\text{\AA}$ ,  $c=10,52\text{\AA}$ ,  $\beta=103,07^\circ$ ).

Néanmoins, bien que les plans soient parallèles, le décalage entre deux dimères empilés (Fig. III-16) empêche un recouvrement efficace des orbitales de molécules voisines. Ainsi, comme pour le 2,2'-Bi(9,9-dihexylfluorène), mais pour des raisons différentes, le transport inter-chaînes est limité.

Si on extrapole ces études aux polymères, il semblerait que les polymères de la famille du fluorène ne soient pas très efficaces en ce qui concerne les interactions  $\pi$ - $\pi$ . Récemment, deux études sur des films minces de poly(dialkylfluorène) (alkyl=hexyl, octyl), menées par Bradley et ses collègues, aboutissent aux mêmes conclusions [23],[24]. Ils arrivent à obtenir un ordre à l'interface avec un substrat de silicium, visible en diffraction par rayon X en incidence rasante. Ils reportent une périodicité dans le plan et normale à l'interface correspondant aux chaînes alkyles inter-digitées, qui imposent une distance d'environ 14 Å entre cycles aromatiques parallèles. Si on compare cette valeur à la distance inter-chaînes de 3,8 Å déterminée dans le cas des poly(3-alkylthiophènes), on peut légitimement conclure que l'effet des interactions  $\pi$ - $\pi$  est négligeable dans les polymères de la famille du fluorène.

### 3.3.1.3. Déclin de la luminescence

Comme nous l'avons déjà expliqué au paragraphe 1.4.3.2, les probabilités de recombinaisons radiative ( $W_r$ ) et non radiative ( $W_{nr}$ ) d'un électron et d'un trou sont déterminées en combinant des mesures du rendement de luminescence avec des mesures du temps de déclin de la luminescence. La figure III-17 représente les déclins de la luminescence du PHT et du POT, pour une excitation à 400 nm. En solution diluée dans du chloroforme, la détection de la luminescence se fait à 600 nm, tandis qu'en film mince, elle se fait à 700 nm. Les valeurs de  $W_r$  et de  $W_{nr}$  pour le POT et le PHT, en solution et en film, sont rassemblées dans le tableau 9. On trouve également dans ce tableau les valeurs de QE et de  $\tau$ , à partir desquelles  $W_r$  et  $W_{nr}$  ont été déduits. Le rendement de luminescence QE n'a pas été mesuré directement. Il a été obtenu par comparaison avec une solution étalon de 4-dicyanométhylène-2-méthyl-6-(p-diméthylamino-styryl)-4H-pyran (DCM), dissout dans du chloroforme, et dont le rendement est de 24% [25].

En solution diluée dans du chloroforme, les taux de recombinaison radiative et non radiative sont identiques pour le PHT et pour le POT. Ils sont donc indépendants de la longueur de la chaîne alkyle. En effet, lorsque le polymère est en solution diluée, on peut considérer que les

chaînes alkyles n'ont aucune influence sur la fonction d'onde de la chaîne conjuguée, puisque les chaînes de polymère sont prises individuellement.

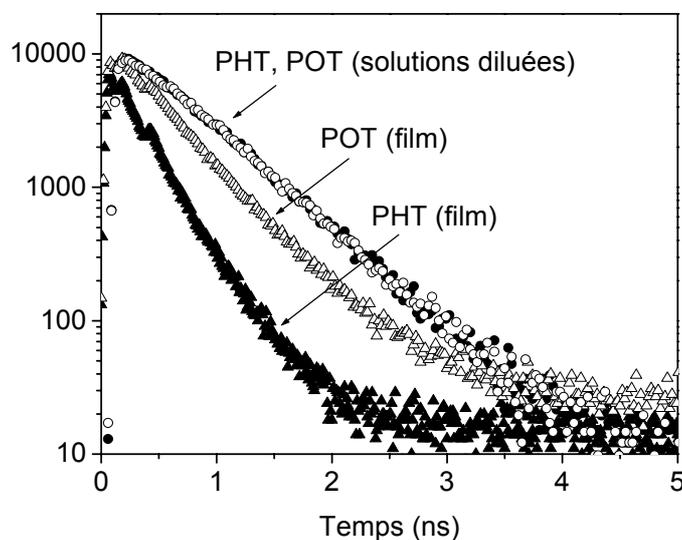


Figure III-17. Déclins de la photoluminescence du poly(3-hexylthiophène) (symboles pleins) et du poly(3-octylthiophène) (symboles vides), en solution diluée (cercles) (détection à 600 nm), et en film mince (triangles) (détection à 700 nm). Dans tous les cas, l'excitation se fait à 400 nm.

	PHT Solution	PHT Film	POT Solution	POT Film
QE (%)	24	2	25	2
$\tau$ (ns)	0,6	0,3	0,6	0,5
$W_r$ ( $\text{ns}^{-1}$ )	0,4	0,07	0,4	0,04
$W_{nr}$ ( $\text{ns}^{-1}$ )	1,3	3,3	1,3	2

Tableau 9. Valeurs expérimentales du rendement quantique de photoluminescence (QE) et du temps de déclin de la luminescence ( $\tau$ ) pour le PHT et le POT en solution diluée et en film déposé à la tournette, ainsi que les valeurs de  $W_r$  et de  $W_{nr}$  déduites de ces deux paramètres.

En phase condensée, au contraire, comme on a déjà pu s'en rendre compte avec les spectres d'absorption, les chaînes de polymère ne peuvent pas être considérées comme des espèces

isolées. La conséquence expérimentale la plus caractéristique est la très forte diminution de QE et de  $\tau$  (tableau 9). D'après le tableau 9, que ce soit pour le PHT ou le POT, la chute de QE est essentiellement due à la très forte diminution de  $W_r$  (d'un facteur 10 environ entre la solution et le film), c'est à dire à une diminution de la probabilité de recombinaison radiative entre un électron et un trou. Ce phénomène peut s'expliquer par la séparation de l'électron et du trou sur deux chaînes adjacentes empilées. Pour des recombinaisons indirectes de ce type, des valeurs de  $W_r$  de l'ordre de  $0,05 \text{ (ns)}^{-1}$  ne sont pas surprenantes. Des valeurs plus faibles ont même déjà été observées pour les gels de thiophène [26], qui sont beaucoup moins compacts que nos films. Comme pour les spectres d'absorption, on trouve une très légère différence entre les  $W_r$  du PHT et du POT en film, alors qu'ils étaient identiques en solution. On peut proposer ici aussi la faiblesse de l'influence de la chaîne alkyle sur l'empilement.

Les résultats obtenus grâce à ces mesures concordent avec le raisonnement tenu pour le décalage spectral de l'absorption entre les poly(3-alkylthiophènes) en solution et en film. La détermination des probabilités de recombinaison radiative des porteurs est donc un moyen efficace pour caractériser l'empilement dans une couche de polymère. Nous avons déjà utilisé cette méthode avec le poly (9,9-dialkylfluorène) au paragraphe 2.1.3.2. Elle nous a permis de montrer l'existence d'un empilement dans les films de polyfluorène, empilement que nous avons finalement attribué à l'empilement  $\pi$ - $\pi$  des motifs fluorénone.

### 3.3.2. Analogie fluorène-thiophène : transport

Bien que les poly(alkylthiophènes) et les poly(dialkylfluorènes) présentent des analogies, concernant notamment la présence d'un empilement, nous allons montrer, dans ce paragraphe, que la fluorénone a tendance à localiser l'excitation et donc à bloquer le transport.

#### 3.3.2.1. Localisation des porteurs

Considérons maintenant l'évolution de la probabilité de recombinaison non radiative ( $W_{nr}$ ). Malgré un léger changement de la longueur de la chaîne alkyle,  $W_{nr}$  varie entre le PHT et le POT en film (tableau 9). Les processus non radiatifs dépendent non seulement de la densité de pièges dans le matériau, mais donnent aussi des informations sur la migration des porteurs dans la couche organique. Nous ne sommes pas en mesure d'estimer la densité de pièges dans nos polymères, mais  $W_{nr}$  est le même en solution pour PHT et pour POT. On peut donc considérer que ces deux homopolymères ont, à peu de choses près, la même densité de pièges.

En considérant que le passage de la solution au film n'amène pas de pièges supplémentaires dans la couche organique, nous pensons que la différence observée entre les  $W_{nr}$  du PHT et du POT est la conséquence d'un meilleur transport dans le PHT. Le système conjugué d'électrons  $\pi$  des polymères conducteurs n'est pas suffisamment étendu pour n'autoriser que du transport intra-chaîne sur une distance macroscopique. Le transport et le saut des porteurs entre chaînes de polymère voisines est une étape essentielle, qui est facilitée dans le polymère ayant les chaînes alkyles les plus courtes. Elles occasionnent, en effet, moins de gêne stérique, et la densité de zones « isolantes » est moins importante. Cette différence au niveau du transport dans les films de poly(3-alkylthiophènes) est en accord avec les mesures de mobilité que l'on trouve dans la littérature [5],[27]-[28], et que nous développerons dans le chapitre suivant.

Si on compare le PHT, le POT et le poly(9,9-dinonylfluorène) (PDNF), on constate qu'ils ont tous les trois une caractéristique commune. En effet, l'émission des films (film après traitement thermique ou conservation à l'air ambiant pour le PDNF) résulte d'espèces en interaction  $\pi$ - $\pi$  (espèces empilées), entraînant un rallongement du temps mis par l'électron et le trou pour se recombiner de manière radiative (i.e. diminution de  $W_r$ ). Néanmoins, si on compare  $W_{nr}$  pour ces trois polymères, on obtient le classement suivant :

$$W_{nr_{PDNF\ recuit}} \leq W_{nr_{POT}} \leq W_{nr_{PHT}}$$

En tenant compte des origines possibles des processus non-radiatifs, nous proposons deux hypothèses pour expliquer ce comportement :

- une variation de la densité de pièges dans la couche organique.
- un changement au niveau de la localisation des porteurs.

Bien évidemment, il n'y a aucun argument valable pour affirmer qu'il y a moins de pièges intrinsèques dans le poly(dialkylfluorène) qui a été synthétisé au laboratoire, que dans les poly(alkylthiophènes) que l'on trouve commercialement. Néanmoins, nous devons garder à l'esprit que le PAT est plus facilement oxydable que le poly(dialkylfluorène), comme on peut le constater sur les diagrammes de voltamétrie cyclique (cf. Fig. IV-4b). Si un polymère est soumis à une oxydation chimique (dopage de type p), l'apparition de nouveaux niveaux accepteurs dans le gap peut entraîner une augmentation de la densité de pièges, et donc une augmentation de  $W_{nr}$ . Cette hypothèse ne nous paraît pas être la meilleure, puisqu'elle n'explique pas pourquoi on n'observe pas d'effet de champ avec les fluorènes.

Cependant,  $W_{nr}$  est aussi lié aux propriétés de transport dans le matériau. Dans le cas du PDNF, nous avons considéré que l'émission dans le jaune résultait des excimères et/ou agrégats de fluorénone. Or la quantité de fluorénone dans le PDNF ayant subi un traitement thermique, ou ayant été conservé longtemps à l'air ambiant, est très faible. Pour avoir une idée du pourcentage de fluorénone présent dans un tel produit, nous avons comparé les spectres d'absorption en fonction de la durée du traitement thermique. Même si la « bosse » associée à la fluorénone, située autour de 450 nm, n'est pas marquée de façon très nette, un grossissement de cette zone nous permet, par comparaison avec les spectres d'absorption du copolymère fluorène-fluorénone, d'avoir une idée de la proportion de fluorénone dans le PDNF « restructuré » (Fig. III-18). En effet, nous avons montré, au paragraphe 2.2.2.3.1., la proportionnalité entre l'intensité du maximum d'absorption de la seconde bande d'absorption avec la proportion de fluorénone dans le copolymère.

Ainsi, nous avons préparé quatre films de PDNF sur des plaques de verre, à partir de solutions à 10 mg/ml dans du chloroforme, dans les conditions de dépôt précisées au paragraphe 1.4.2.2. Un des films est gardé comme référence (on l'appellera « film frais »). Il ne subira aucun traitement thermique. Chacun des trois autres films est placé successivement dans une étuve que l'on monte à 200°C. Le premier échantillon restera 12 heures, le second 1 week-end, et le troisième 2 semaines. Après chaque traitement thermique, l'échantillon est ramené progressivement à température ambiante.

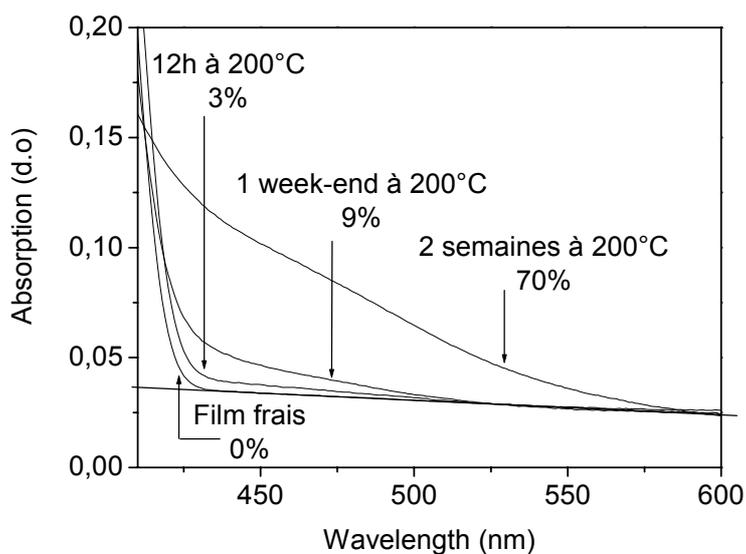


Figure III-18. Spectres d'absorption de films de poly(9,9-dinonylfluorène) (zone à partir de 410 nm) après différents traitements thermiques, et estimation de la proportion de fluorénone.

Ainsi, après 12 heures à 200°C, le film de PDNF ne contient que 3 % de fluorénone. Cette valeur est cohérente avec les résultats obtenus en photoluminescence (Fig. III-19). En effet, s'il y avait moins de fluorénone, on verrait encore la contribution bleue, comme pour le copolymère 1%.

Après 2 semaines à 200°C, la bosse en absorption est un peu plus visible. L'échantillon a d'ailleurs changé de couleur. A l'œil, le film de PDNF ayant subi le traitement thermique a une couleur orangée, comparée au jaune d'un film classique. Cette couleur orangée est typique de la présence de long segments de fluorénone (la polyfluorénone a une couleur rouge). Nous avons d'ailleurs estimé la proportion de fluorénone dans cette couche à 70%.

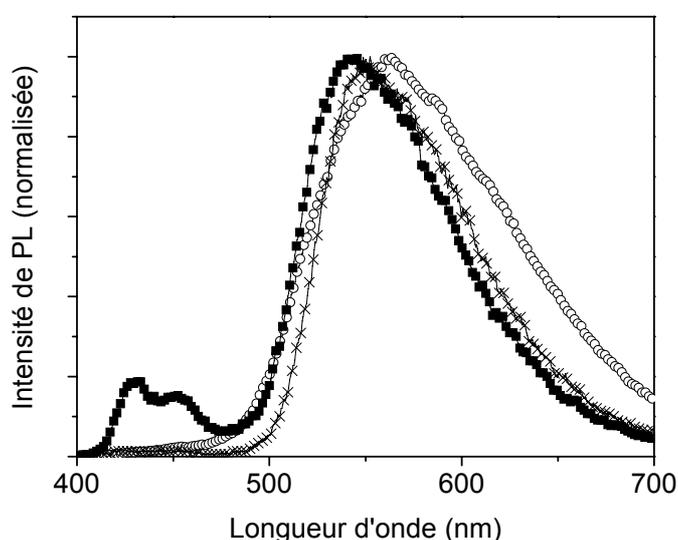


Figure III-19. Spectres de photoluminescence d'un film de PDNF chauffé 12 h à 200°C (○), comparé aux spectres de photoluminescence des films de copolymères 1% (■) et 5% (×).

Ainsi, pour un film de PDNF, l'apparition de la bande d'émission dans le jaune est la conséquence de la présence d'espèces ultra-minoritaires dans la couche organique. En effet, on observe généralement des spectres ayant toujours une contribution de la bande d'émission dans le bleu, ce qui signifie que la proportion de fluorénone dans le film est très faible (de l'ordre du pourcent si on en croit les mesures présentées précédemment). En effet, contrairement à un spectre d'absorption, un spectre de photoluminescence est sensible à toutes les espèces présentes dans la couche organique, même si elles ne sont pas majoritaires. Puisque la quantité de fluorénone dans le film de PDNF, et donc aussi la quantité d'excimères et/ou agrégats de fluorénone, est faible, les porteurs sont très localisés dans la couche. Ils ne

participent donc pas à la conduction macroscopique. Cette hypothèse nous paraît plus réaliste que la première, puisqu'elle pourrait expliquer l'absence d'effet de champ avec les fluorènes.

### **3.3.2.2. Position des chaînes par rapport au substrat**

Si les résultats précédents peuvent effectivement expliquer l'absence d'effet de champ avec les poly(dialkylfluorènes), on peut se demander pourquoi on n'observe toujours rien avec des transistors à base de copolymère fluorène-fluorénone, pour lesquels l'empilement est favorisé. Il se peut que la quantité de fluorénone soit encore trop faible pour assurer un bon transport (même avec 20% ?). Mais il existe encore une différence non négligeable entre les poly(3-alkylthiophènes) (PAT) et les poly(9,9-dialkylfluorènes) (PDAF), à savoir la position des chaînes alkyles. Nous en avons déjà parlé au paragraphe 3.3.1.1., en précisant que la chaîne alkyle du PAT se trouvait dans le plan de la chaîne conjuguée, alors que dans le PDAF, les chaînes alkyles se trouvaient dans un plan normal à celui de la chaîne conjuguée.

Cette propriété a non seulement des conséquences sur l'empilement entre molécules voisines, mais aussi des conséquences sur la position des molécules par rapport au substrat. En effet, des études sur les dispositifs de transistor à effet de champ à base de PAT régioréguliers montrent que les chaînes alkyles imposent un ordre vis-à-vis de l'interface avec l'isolant [12]-[13],[29]. En effet, des mesures de diffraction par rayons X en incidence rasante montrent que les chaînes alkyles du PAT régiorégulier se positionnent perpendiculairement par rapport à la couche d'isolant. Cet ordre a beaucoup d'importance puisque c'est à l'interface isolant-couche organique que le canal conducteur se forme. Ainsi, la direction du  $\pi$ -stacking du thiophène correspond à la direction du courant dans le transistor à effet de champ, ce qui facilite le transport.

Par contre, si on raisonne de la même manière avec le polyfluorène et ses dérivés, au niveau de l'interface entre l'isolant et le polymère, l'empilement lié à la formation d'excimères et/ou d'agrégats de fluorénone ne va pas se faire dans le sens du courant, ce qui est gênant pour le transport. L'organisation du polymère au niveau de son interface avec l'isolant pourrait donc expliquer l'absence d'effet de champ avec les copolymères fluorène-fluorénone. Cependant, jusqu'à aujourd'hui, aucune mesure de rayons X ne nous a permis de confirmer cette hypothèse, et nous restons encore dans l'incertitude sur ce point.

### **Bilan :**

Pour les deux familles de polymère que nous avons comparées, les poly(9,9-dialkylfluorènes) et les poly(3-alkylthiophènes), nous avons observé deux comportements différents vis-à-vis de l'empilement. Pour le polythiophène, les spectres d'absorption et la dynamique des porteurs sont cohérents avec une interaction intermoléculaire s'étendant dans tout le film de polymère, entraînant un bon transport et de bonnes valeurs de mobilité.

Le cas du fluorène est un peu plus difficile à analyser, car il faut tenir compte de nombreux paramètres. En effet, bien que les mesures de photoluminescence, de rendement quantique et de déclin de la luminescence confirment l'existence d'interactions intermoléculaires ( $\pi$ -stacking), il semble que ce phénomène d'empilement n'aie pas la même ampleur que dans le poly(alkylthiophène). Pour le poly(dialkylfluorène) et ses dérivés, nous rejoignons l'avis de Bliznyuck et *al.* [9] pour conclure que l'empilement ne concerne qu'une petite fraction de la couche organique (mis à part le fait que lui pense que c'est le fluorène qui s'empile). En effet, les interactions  $\pi$ - $\pi$  ne sont efficaces que lorsqu'elles se font entre motifs de fluorénone, introduits volontairement via la copolymérisation, ou issus d'une oxydation (à l'air ambiant ou par chauffage). Elles restent une espèce très minoritaire dans la couche organique, et ne garantissent donc pas un bon transport des porteurs.

### Références bibliographiques du chapitre 3

- [1]. M. Redecker, D. D. C. Bradley, M. Inbasekaran, E. P. Woo, *Appl. Phys. Lett.* **73** (11) 1565 (1998).
- [2]. H. Bässler, *Physica Status Solidi B* **175**, 15 (1993).
- [3]. M. Redecker, D. D. C. Bradley, M. Inbasekaran, W. W. Wu, E. P. Woo, *Adv. Mater.* **11** (3) 241 (1999).
- [4]. A. Kambili, A. B. Walker, *Phys. Rev. B* **63** (1) 012201 (2000).
- [5]. K. Kaneto, W. Y. Lim, W. Takashima, T. Endo, M. Rikukawa, *Jpn. J. Appl. Phys, Part 2*, No. 8B, **39**, L872 (2000).
- [6]. K. E. Aasmundtveit, E. J. Samuelsen, M. Guldstein, C. Steinsland, O. Flornes, C. Fagermo, T. M. Seeberg, L. A. A. Pettresson, O. Inganäs, R. Feidenhans'l, S. Ferrer, *Macromolecules* **33** (8) 3120 (2000).
- [7]. U. Scherf, E. J. W. List, *Adv. Mater.* **14** (7) 477 (2002).
- [8]. J. I. Lee, G. Klärner, R. D. Miller, *Chem. Mater.* **11**, 1083 (1999).
- [9]. V. N. Bliznyuk, S. A. Carter, J. C. Scott, G. Klaerner, R. D. Miller, D. C. Miller, *Macromolecules* **32**, 361 (1999).
- [10]. S. Panozzo, J-C. Vial, Y. Kervella, O. Stéphan, *J. Appl. Phys.* **92**, 3495 (2002).
- [11]. A. Dodabalapur, Z. Bao, A. Makhija, J. G. Laquindanum, V. R. Raju, Y. Feng, H. E. Katz, J. Rogers, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 142 (1998).
- [12]. H. Sirringhaus, N. Tessler, R. H. Friend, *Science* **280**, 1741 (1998).
- [13]. H. Sirringhaus, P. J. Brown, R. H. Friend, M. M. Nielsen, K. Bechgaard, B. M. W. Langevelt-Voss, A. J. H. Spiering, R. A. J. Janssen, A. W. Meijer, P. Herwig, D. M. De Leeuw, *Nature* **401**, 685 (1999).
- [14]. P. Puschnig, C. Ambrosch-Draxl, *Synth. Met.* **119**, 245 (2001).
- [15]. R. D. McCullough, S. Tristram-Nagle, S. P. Williams, R. D. Lowe, M. Jayaraman, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 4910 (1993).
- [16]. T. A. Chen, X. Wu, R. D. Rieke, *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 233 (1995).
- [17]. S. A. Chen, J. M. Ni, *Macromolecules* **25**, 6081 (1992).
- [18]. G. Klärner, R. D. Miller, *Macromolecules* **31**, 2007 (1998).
- [19]. G. Bidan, A. De Nicola, V. Enée, S. Guillerez, *Chem. Mater.* **10**, 1052 (1998).
- [20]. R. Anemian, J. C. Mulatier, C. Andraud, O. Stéphan, J. C. Vial, *Chem. Comm.* **15**, 1608 (2002).
- [21]. B. Suchod, O. Stéphan, *Acta Cryst.* **C56**, e92 (2000).

- [22]. B. Suchod, O. Stéphan, Y. Kervella, Acta Cryst. C56, e297 (2000).
- [23]. S. Kawana, M. Durell, J. Lu, J. E. Macdonald, M. Grell, D. D. C. Bradley, P. C. Jukes, R. A. L. Jones, S. L. Bennett, Polymer 43, 1907 (2002).
- [24]. M. Grell, D. D. C. Bradley, G. Ungar, J. Hill, K. S. Whitehead, Macromolecules 32, 5810 (1999).
- [25]. S. Marguet, « *Etude théorique et expérimentale de la relaxation des états excités du colorant laser DCM. Transfert d'électron intramoléculaire et photoisomérisation. Effets de solvant.* », Université Paris-Sud, 1992, p. 42.
- [26]. J. C. Vial, B. Pépin-Donat, A. Viallat, P. Fedorko, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 660, JJ8.22.1 (2001).
- [27]. W. Y. Lim, S. Nagamatsu, W. Takashima, T. Endo, M. Rikukawa, K. Kaneto, IEICE Trans.Electron. E83-C (7) 1071 (2000).
- [28]. Z. Bao, Y. Feng, A. Dodabalapur, V. R. Raju, A. J. Lovinger, Chem. Mater. 9,1299 (1997).
- [29]. Z. Bao, A. Dodabalapur, A. J. Lovinger, Appl. Phys. Lett. 69 (26) 4108 (1996).

## Chapitre 4. Transistors à effet de champ à base de poly(3-alkylthiophènes) et dérivés

Les mesures de transistors à effet de champ n'ayant été concluantes ni avec l'homopolymère de fluorène, ni avec le copolymère fluorène-fluorénone, nous avons choisi de nous réorienter vers une autre famille de polymères, que nous avons déjà présentée dans le chapitre précédent : les poly(3-alkylthiophènes). En effet, le thiophène est apparemment beaucoup plus favorable pour le transport des porteurs que le fluorène. Il n'y a qu'à répertorier les études reportées dans la littérature pour s'en rendre compte. D'ailleurs, les seules études de transistors à effet de champ utilisant du fluorène ne concernent pas un homopolymère de fluorène, mais un copolymère fluorène-bithiophène [1]-[4]. Dans un premier temps, et après avoir décrit les méthodes expérimentales, nous étudierons des homopolymères de poly(3-alkylthiophène) (alkyl = hexyl, octyl, dodécyl). Bien que les mesures de transistor à effet de champ sur ces produits soient largement répandues dans la littérature, celles que nous avons réalisées nous ont permis de valider notre dispositif expérimental. En outre, elles nous servent aussi de mesures de référence pour l'étude des produits dérivés que nous développons par la suite. En effet, nous étudierons la relation structure-mobilité en mesurant les mobilités de différents copolymères thiophène-bipyridine, ainsi que celles de molécules polybranchées à base de thiophène.

### 4.1. Echantillons

Pour simplifier au maximum la fabrication des échantillons, et pour minimiser les difficultés technologiques, nous avons choisi une configuration empilée inversée. La figure IV-1 nous rappelle à quoi correspond ce type de configuration, évoquée au paragraphe 1.3.2.

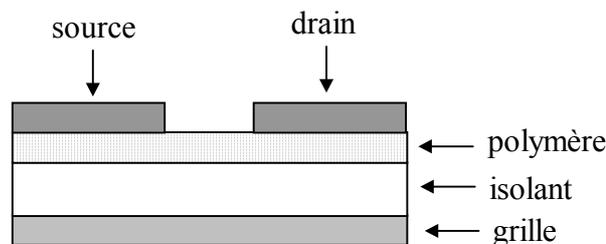


Figure IV-1. Configuration empilée inversée du transistor à effet de champ.

Au cours de ce travail, nous avons utilisé deux types de transistor, se différenciant par le choix du couple grille/isolant de grille. Dans un premier temps, la qualité du SiO<sub>2</sub> étant bien reconnue en microélectronique, nous avons opté pour le couple Si/SiO<sub>2</sub>. Ainsi, un substrat de silicium fortement dopé (Si p+) sert d'électrode de grille. L'oxydation thermique de Si en SiO<sub>2</sub> (par voie sèche à 1050°C) a été faite au Centre Inter-universitaire de Microélectronique (CIME) de Grenoble, par Jean-Michel Terrot. Après 1 heure et 12 min d'oxydation, on obtient une épaisseur d'oxyde de 110 nm.

Cependant, comme nous le verrons plus loin avec les mesures de transistor à effet de champ sur le poly(alkylthiophène) (paragraphe 4.3), la combinaison couche active organique (polymère) sur isolant inorganique (SiO<sub>2</sub>) est moins performante que l'interface isolant organique/couche active organique. En effet, les liaisons –OH présentes à la surface du SiO<sub>2</sub>, permettant de raccorder les mailles entre réseaux cristallins, ne sont pas compensées lorsqu'un polymère, généralement amorphe, est déposé sur cet isolant. Or, dans un transistor à effet de champ, le courant circule justement à l'interface entre l'isolant et la couche organique. Il est donc fortement perturbé par ces liaisons pendantes. Pour palier à ce problème, le choix d'un isolant organique s'impose. Nous avons opté pour un polyimide de chez HD Microsystems, le PI2575. Le produit que nous achetons est en fait un précurseur, en solution dans du N-méthyl-2-pyrrolidinone, que l'on peut facilement déposer à la tournette sur un substrat verre + ITO, classique pour les matériaux organiques. Un traitement thermique permet de le convertir en polyimide. Il devient alors isolant, et surtout insoluble. Cette dernière propriété est très importante, et même primordiale, puisqu'il ne faut pas que le polyimide se redissolve lors du dépôt de la couche active. Après conversion, l'épaisseur de l'isolant est de 880 nm. Cette épaisseur est largement suffisante pour ne pas avoir à se préoccuper de la rugosité de l'ITO.

La préparation de l'électrode et de l'isolant de grille dans ces deux cas de figure est résumée dans le tableau 10, qui précise entre autres les détails des étapes de nettoyage et les conditions expérimentales. Les étapes suivantes (dépôt du polymère et des électrodes de source et de drain) sont communes aux deux types de dispositif. La couche active (le polymère) se dépose sur l'isolant (SiO<sub>2</sub> ou polyimide), à la tournette, à partir d'une solution à 2 mg/ml dans du chloroforme, dans les conditions de dépôt précisées au paragraphe 1.4.2.2. L'épaisseur de polymère obtenue dans ces conditions est de l'ordre de 350 Angströms. Comparé aux échantillons pour les mesures de temps de vol, les quantités de polymère utilisées ici sont très faibles. En effet, le canal conducteur étant situé juste à l'interface isolant/couche active, il n'est pas nécessaire de déposer une couche épaisse de polymère. On ne gaspille donc pas de produit.

Si/SiO <sub>2</sub>	ITO/Polyimide
<ul style="list-style-type: none"> <li>- nettoyage du wafer de silicium quelques secondes dans HF (acide fluorhydrique) à 5%</li> <li>- rinçage à l'eau désionisée puis séchage</li> <li>- oxydation de Si en SiO<sub>2</sub>: 1h12 à 1050°C sous O<sub>2</sub> (110 nm)</li> <li>- prise du contact de grille sur Si : décapage de la face arrière avec une goutte de HF 35% pendant environ 1 min.</li> <li>- rinçage à l'eau désionisée puis séchage</li> <li>- nettoyage du wafer de silicium quelques secondes dans HF à 5%</li> <li>- rinçage à l'eau désionisée puis séchage</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- nettoyage du substrat verre + ITO : alcool isopropylique 15 min à 50°C, puis acétone</li> <li>- dilution de la solution de PI2575 commerciale : 6,54 g de PI2575 + 1.7 ml de N-méthyl-2-pyrrolidinone</li> <li>- dépôt à la tournette du précurseur PI2575 dilué sur la plaque verre + ITO : 100 µl, 1000 tr/min/s, 500 tr/min pendant 5 s, puis 2500 tr/min pendant 5 s, et enfin 5000 tr/min pendant 30 s</li> <li>- décapage d'un coin de la plaque avec du solvant pour la prise de contact sur l'ITO, qui sert d'électrode de grille</li> <li>- conversion du précurseur en polyimide : traitement thermique 30 min à 120 °C, puis 30 min à 200°C, puis 1h à 220°C et enfin retour à température ambiante (épaisseur finale : 800 nm)</li> </ul>

Tableau 10. Protocole pour la réalisation de l'isolant et du contact de grille des transistors à effet de champ.

La dernière étape de la réalisation du transistor à effet de champ consiste à former les électrodes de source et de drain, qui vont définir le canal. Pour cela, nous avons fabriqué un masque permettant d'obtenir une longueur de canal  $L = 50 \mu\text{m}$ . C'est la plus petite longueur que nous ayons trouvée pour un masque mécanique. Le motif de base, c'est à dire un seul transistor, consiste en deux demi-cercle séparés de  $50 \mu\text{m}$ . Pour être plus fonctionnel, le masque que nous avons réalisé comporte près de 16 motifs de transistor. Dans une fine plaque de laiton, nous avons percé deux rangées de trous de 2 mm de diamètre. Le long de chaque

rangée, nous avons tendu un fil de cuivre de 50  $\mu\text{m}$  d'épaisseur (Fig. IV-2a) qui, par ombrage, va permettre de délimiter la zone du canal (longueur  $L = 50 \mu\text{m}$ , largeur  $W = 2 \text{ mm}$ ).

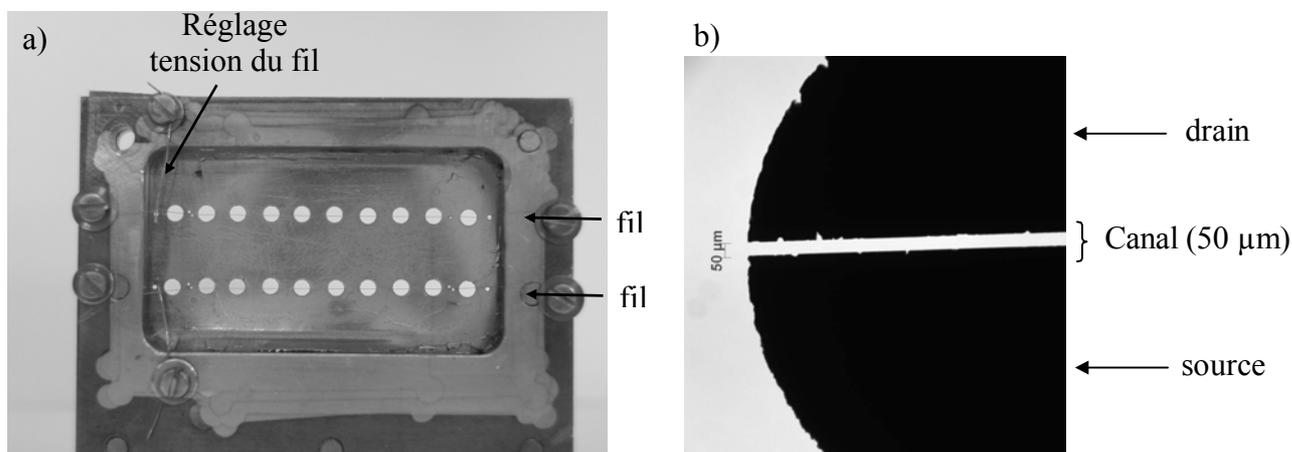


Figure IV-2. (a) Photographie du masque pour l'évaporation de l'or et (b) vue au microscope, après évaporation, d'une partie des électrodes de source et de drain délimitant le canal de 50  $\mu\text{m}$  (NB : la source et le drain peuvent être intervertis).

Nous avons ensuite vérifié la longueur du canal au microscope (Fig. IV-2b). Il est important de souligner que nous n'avons pas mis en rotation le support contenant le masque et l'échantillon lors de l'évaporation sous vide de l'or. En effet, étant donné le petit diamètre du fil qui sert de masque, la mise en rotation crée un gradient d'épaisseur de métal dans la zone du canal, et on ne maîtrise alors plus sa dimension (Fig. IV-3).

Le métal utilisé pour l'évaporation est l'or. Cela pourrait être une explication à l'échec des mesures sur les transistors à effet de champ à base de fluorène (cf. chapitre 3), étant donné que la barrière de potentiel entre l'or et les dérivés du fluorène est assez élevée : 0.8 eV. Nous avons déterminé cette valeur en comparant les diagrammes de voltammétrie cyclique du poly (9,9-di-nonylfluorène-2,7-diyl) (PDNF) et du poly (3-hexylthiophène) (PHT) (Fig. IV-4b). En effet, il est clairement établi que le PHT forme un contact ohmique avec l'or [5]. Nous avons donc considéré que le niveau de la HOMO du PHT se situait à  $-4.8 \text{ eV}$ . Les voltammogrammes sont réalisés avec le même système d'électrodes. Il s'agit d'une cellule conventionnelle à trois électrodes : électrode de travail, électrode de référence, et contre électrode. L'électrode de travail est l'électrode au niveau de laquelle le phénomène électrochimique a lieu. C'est une électrode en platine sur laquelle on dépose une goutte de polymère en solution dans du chloroforme, qui forme un film après évaporation du solvant.

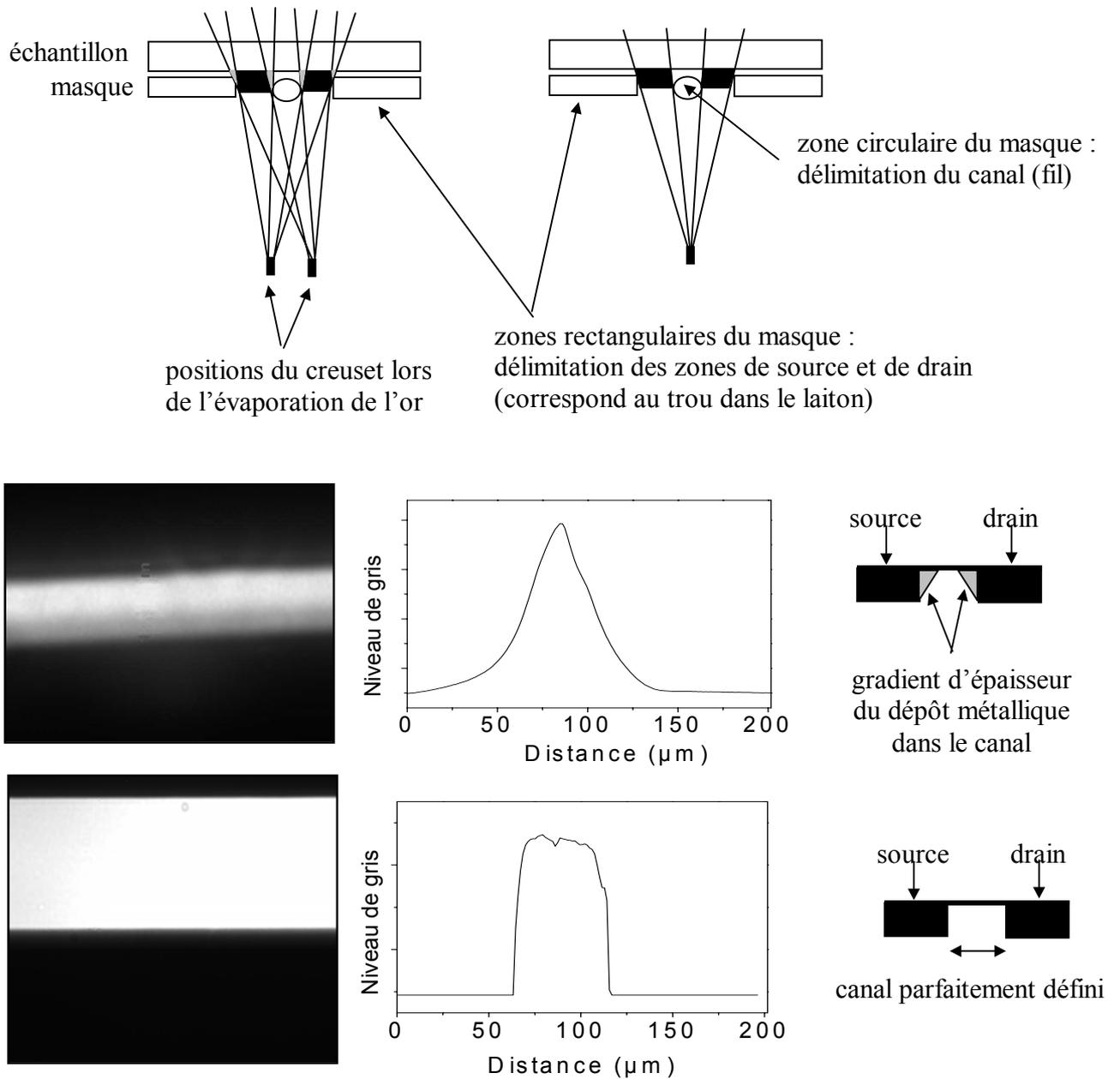


Figure IV-3. Influence de la rotation du porte échantillon (représenté par une évaporation à partir de deux sources) lors de l'évaporation de l'or pour la réalisation des électrodes de source et de drain.

Tous les potentiels sont référencés par rapport au couple  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  à  $10 \text{ mmol.l}^{-1}$  dans l'acétonitrile (électrode de référence). Enfin, la contre électrode permet de « refermer » le circuit. Etant donné qu'aucun courant circule entre l'électrode de travail et l'électrode de

référence, la contre-électrode permet d'évacuer les électrons qui sont dans la cellule vers le milieu extérieur. Elle est constituée tout simplement d'un fil de platine. Pour les mesures de voltammétrie cyclique, ce système à trois électrodes baigne dans un électrolyte, une solution à  $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$  de tétrabutylamonium perchlorate dissout dans de l'acétonitrile (Fig IV-4a). La différence entre les voltammogrammes du PHT et du PDNF (0,8 eV) montre bien que le contact or/fluorène n'est pas ohmique comme on le souhaitait. Mais n'ayant pas de métal permettant d'abaisser davantage la barrière de potentiel avec les dérivés du fluorène, nous avons élaboré les transistors à effet de champ avec des électrodes de source et de drain en or. Néanmoins, nous ne pensons pas que cette barrière soit un obstacle au fonctionnement du transistor. En effet, Llyod et *al.* ont observé un effet de champ dans le cas d'un dispositif ayant des contacts source et drain de type Schottky, entre le poly(hexylthiophène) et le titane. La hauteur de barrière pour les trous atteint dans ce cas 0,6 eV [5].

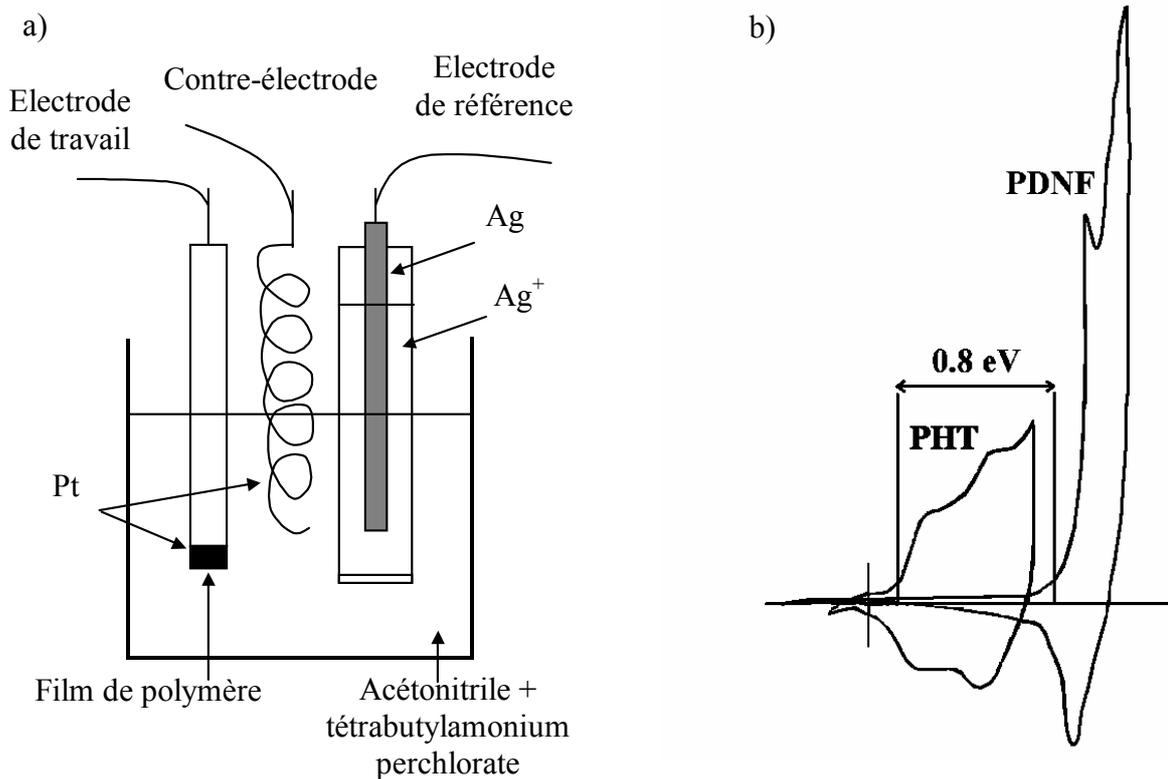


Figure IV-4. Système expérimental de la cellule à trois électrodes permettant de réaliser des mesures de voltammétrie cyclique (a), et comparaison des diagrammes de voltammétrie cyclique du poly(3-hexylthiophène) (PHT) et du poly(9-9-dinonylfluorène) (PDNF) (vitesse de balayage :  $100 \text{ mV.s}^{-1}$ ) (b).

Finalement, chaque échantillon se présente sous la forme d'une plaque de 2,5 cm x 2,5 cm (silicium fortement dopé, ou verre recouvert d'ITO), sur laquelle est fabriquée une dizaine de dispositifs environ (Fig. IV-5).

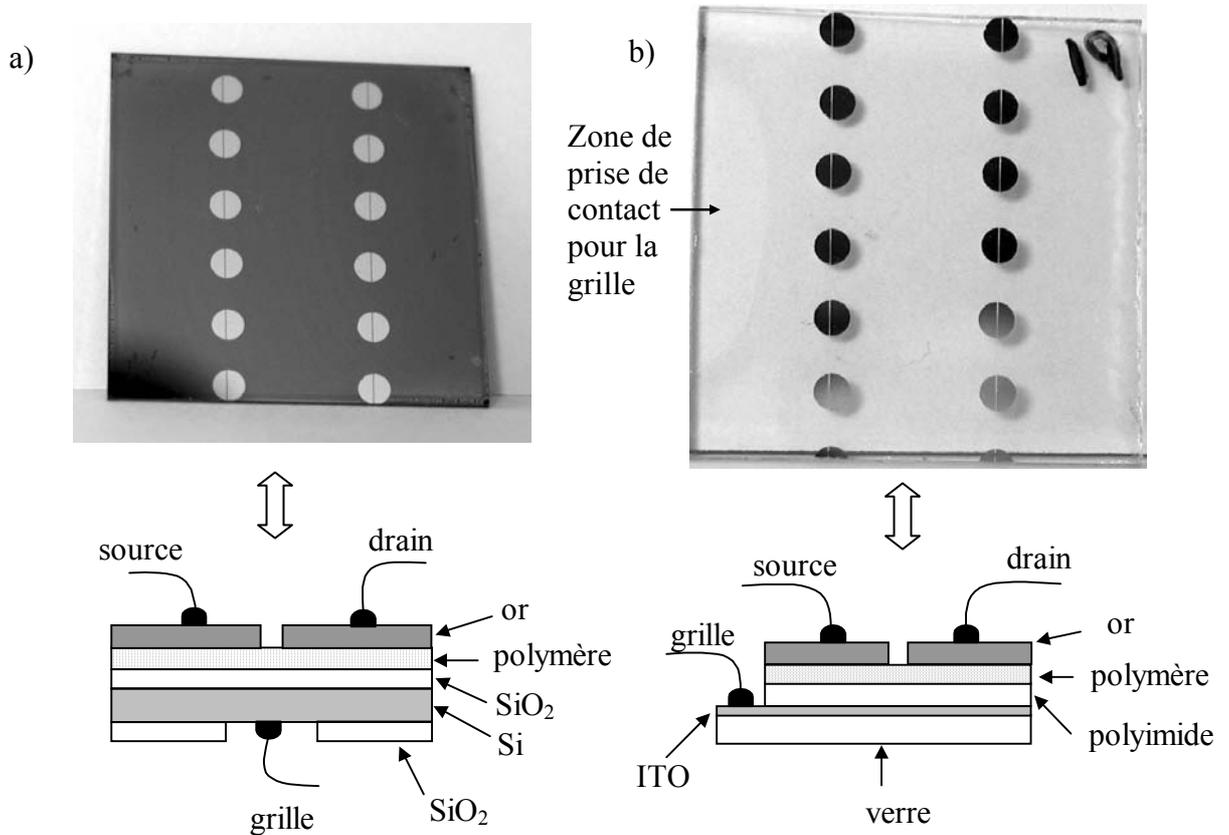


Figure IV-5. Exemples d'échantillons (photo et schéma associé) pour les mesures de transistors à effet de champ, avec différents couples grille/isolant de grille. a) Si/SiO<sub>2</sub> et b) ITO/polyimide. Chaque plaquette comporte environ 12 dispositifs.

## 4.2. Montage expérimental

La superficie des électrodes de source et de drain est très faible (de l'ordre de 3 mm<sup>2</sup>). Nous avons donc choisi de prendre les contacts à l'aide de pointes en tungstène (Fig. IV-6). Pour éviter de détériorer les plots d'or lors de la prise des contacts (nous n'avons pas de binoculaire pour contrôler), nous avons protégé l'extrémité de chacune des trois pointes avec un petit morceau de fil d'indium (Fig. IV-6). L'indium étant plus mou et moins effilé par rapport à la pointe en tungstène, cela permet de prendre le contact avec plus de douceur.

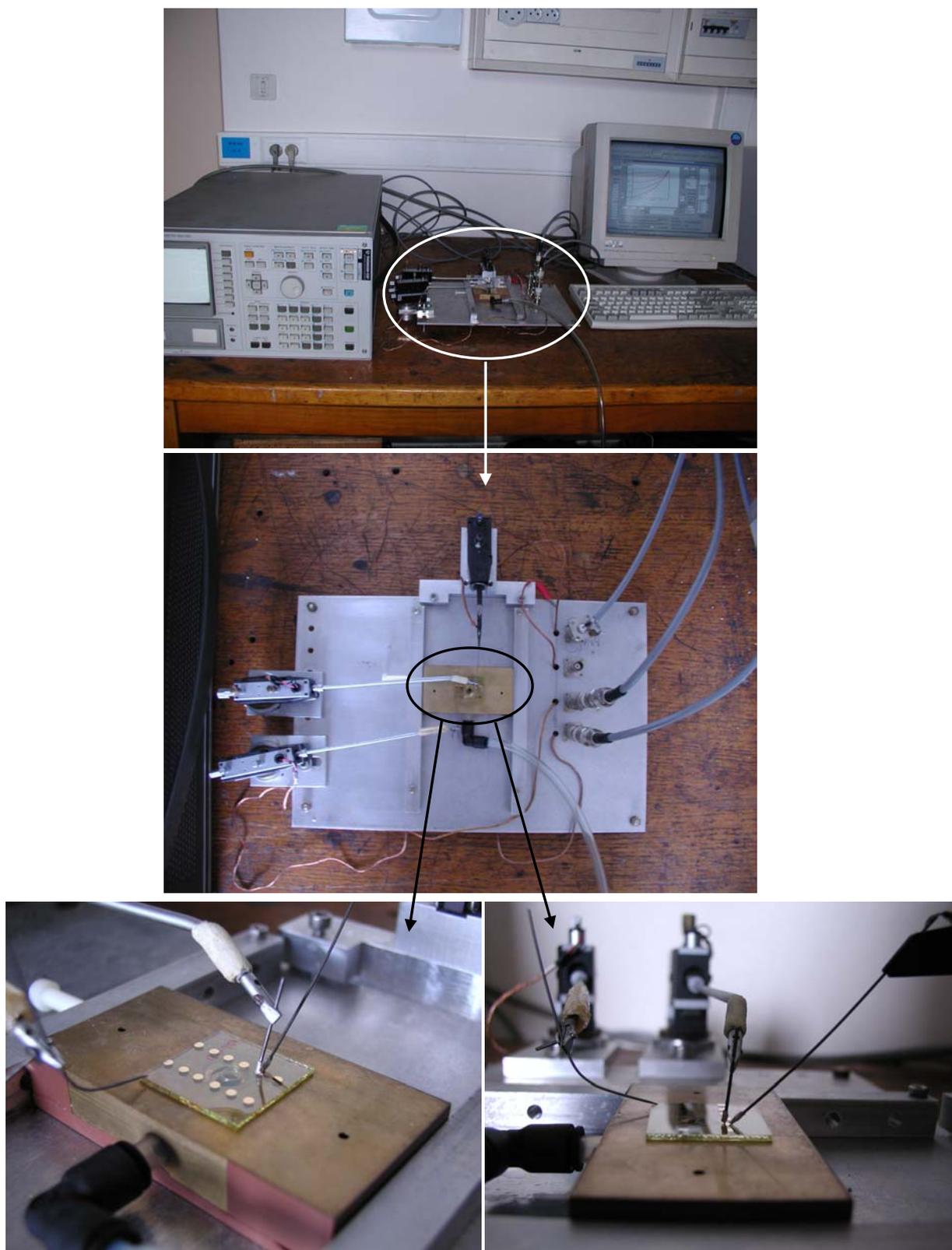


Figure IV-6. Montage expérimental pour les mesures sur les transistors à effet de champ.

Le réglage de la position des pointes peut se faire dans toutes les directions. Cependant, l'une des pointes, celle que nous avons choisi pour le contact au niveau du drain, n'a pas beaucoup de jeu. Nous avons donc mis en place un système de rails, grâce auquel nous pouvons déplacer le support de l'échantillon. Le support de l'échantillon est constitué d'un bloc de laiton, isolé du reste du montage par du scotch électrique. L'échantillon y est maintenu par aspiration. Un petit ressort, placé dans l'ouverture, garantit un bon contact avec l'échantillon. Celui-ci est notamment indispensable pour les transistors à effet de champ à base de silicium, pour lesquels le contact de grille se prend sur la face arrière de l'échantillon. Dans ce cas, la pointe est posée directement sur le support. Pour réaliser les caractéristiques  $I_D(V_D)$  pour différents  $V_G$ , chaque pointe est reliée à un appareil de mesure HP4145, piloté par un ordinateur.

Le montage expérimental fonctionne. Nous l'avons testé en traçant les caractéristiques  $I_D(V_D)$  d'un transistor inorganique acheté dans le commerce (BS250) (cf. Fig. I-12 du paragraphe 1.3.1.). Nous avons également testé des transistors organiques à base de poly(3-alkylthiophène) (cf. paragraphe suivant), que nous avons élaborés selon les protocoles expérimentaux décrits au paragraphe précédent.

### **4.3. Poly(3-alkylthiophènes) standards**

Les poly(3-alkylthiophènes) que nous avons utilisés sont des produits commerciaux, que nous avons achetés chez Aldrich. Ils sont tous régioréguliers, avec un couplage tête à queue supérieur à 98,5%. Ils sont également tous conducteurs de trous, comme la majorité des polymères conducteurs. Dans ce paragraphe, nous nous intéresserons à l'influence de paramètres tels que la longueur des chaînes alkyles, ou bien le choix de l'isolant, sur la valeur de la mobilité des porteurs dans la couche organique. Cela nous permet, d'une part, d'avoir des points de repère sur la qualité de nos échantillons, et d'autre part, de connaître nos limites par rapport aux conditions expérimentales dans lesquelles nous travaillons.

#### **4.3.1. Influence de la longueur de la chaîne alkyle**

Comme nous l'avons précisé dans le chapitre précédent, l'influence de la longueur de la chaîne alkyle du poly(3-alkylthiophène) sur la valeur de la mobilité a été largement reportée dans la littérature [6]-[9]. La figure IV-7 représente les courbes  $I_D(V_D)$  pour différents  $V_G$

constants, pour les poly(3-hexylthiophène) (PHT), poly(3-octylthiophène) (POT) et poly(3-dodécylthiophène) (PDDT). Les échantillons ont été réalisés dans les conditions précisées au paragraphe 4.1, avec un couple grille-isolant de grille de type ITO-polyimide.

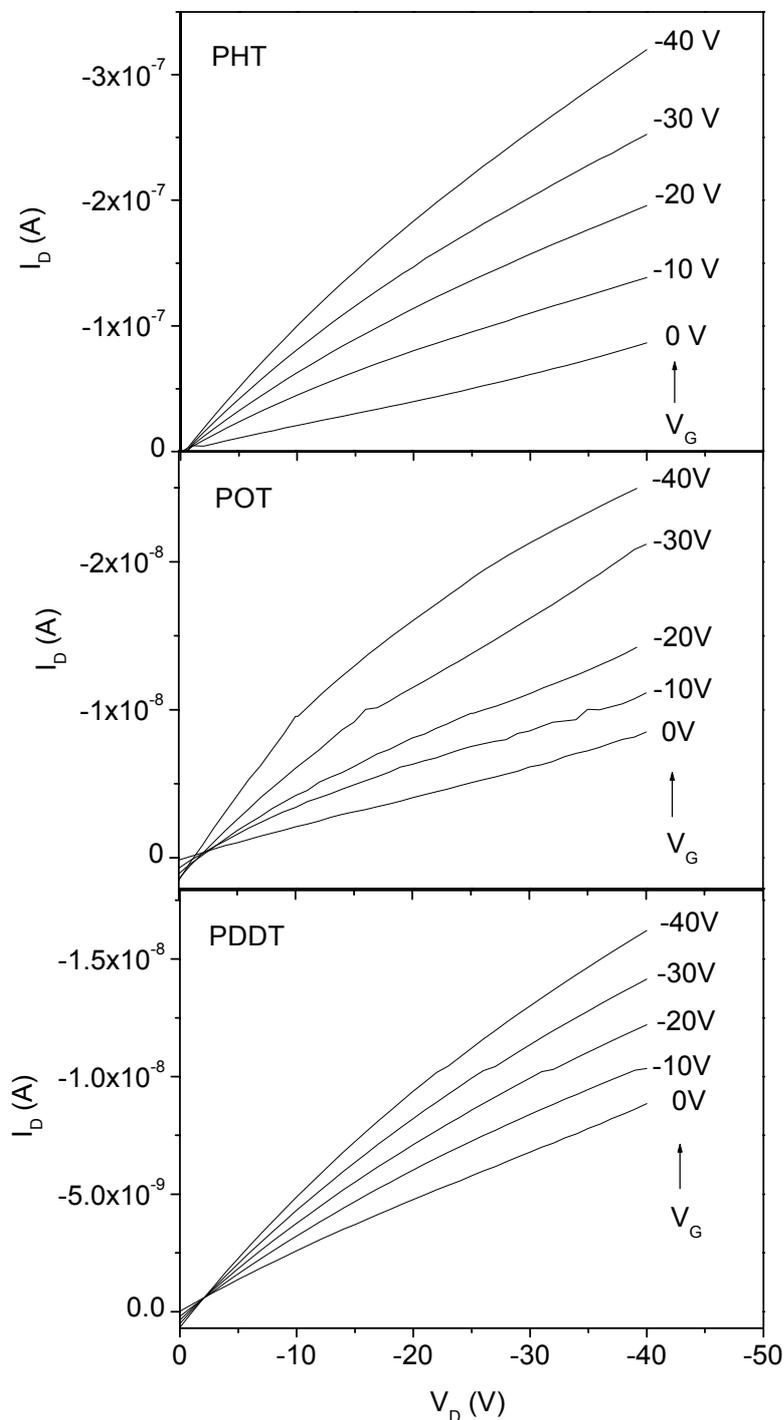


Figure IV-7. Caractéristiques  $I_D(V_D)$  pour différents  $V_G$  constants, pour les poly(3-hexylthiophène) (PHT), poly(3-octylthiophène) (POT) et poly(3-dodécylthiophène) (PDDT).

Comme on peut le voir sur la figure IV-7, l'effet de champ est observé pour des polarisations négatives de la grille ( $V_G = 0$  à  $-40V$ ). Les porteurs dont nous déterminerons la mobilité seront par conséquent les trous. La valeur de mobilité associée à chacun de ces produits a été déterminée en régime linéaire, par l'intermédiaire de la transconductance  $g_m$  (cf. paragraphe 1.3.3.). Nous rappelons que  $\mu = g_m \frac{L}{W C_i V_D}$  (relation (7)), avec :

- $L = 50 \mu m$  (longueur du canal)
- $W = 2 mm$  (largeur du canal)
- $C_i = 3,32 nF/cm^2$  (capacité de l'isolant par unité de surface ( $\epsilon_{r \text{ isolant}} = 3,3$ ))

Comme on s'y attendait, on obtient le classement suivant :

$$\mu_{PDDT} = 4,7 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \leq \mu_{POT} = 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \leq \mu_{PHT} = 1,4 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}.$$

Nous ne nous attarderons pas sur ces résultats, dans la mesure où ils ne font que confirmer des résultats déjà bien connus. Le plus important est qu'ils nous rassurent, car ils valident notre montage expérimental. Nous remarquons simplement que la valeur de mobilité obtenue pour le PHT est loin d'être la meilleure obtenue avec ce matériau (Bao *et al.* reportent une mobilité de  $0,045 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$  [6]). Cependant, étant donné les conditions expérimentales dans lesquelles nous travaillons (nous ne prenons notamment aucune précaution vis-à-vis de l'oxygène), cette valeur reste tout de même compétitive.

### 4.3.2. Dopage de la couche active

#### 4.3.2.1. Mise en évidence

Nous remarquons néanmoins que les caractéristiques de la figure IV-7 présentent toutes un courant ohmique lorsque  $V_G = 0V$ , qui gêne l'observation du régime de saturation aux forts  $V_D$ . Comme nous l'avons souligné au paragraphe 1.3.2, il pourrait s'agir d'un courant de fuite lié au caractère ohmique des contacts source/polymère et drain/polymère. Cependant, nous avons constaté une évolution de la caractéristique au cours du temps, que nous associons à un dopage du polymère. En effet, le courant à  $V_G = 0V$  augmente, entraînant une atténuation de la modulation du courant de drain  $I_D$  avec la tension de grille  $V_G$ . Lorsque l'échantillon est

resté trop longtemps à l'air ambiant, la caractéristique  $I_D(V_D)$  n'est plus exploitable (Fig. IV-8).

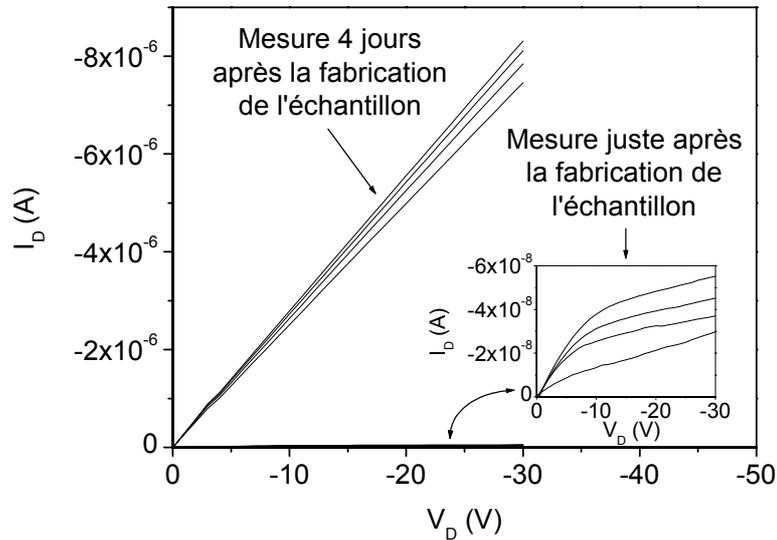


Figure IV-8. Evolution de la caractéristique  $I_D(V_D)$  pour  $V_G = 0, -10, -20, -30$  et  $-40V$  par dopage de la couche active de poly(3-octylthiophène) régiorégulier après conservation de l'échantillon à l'air ambiant.

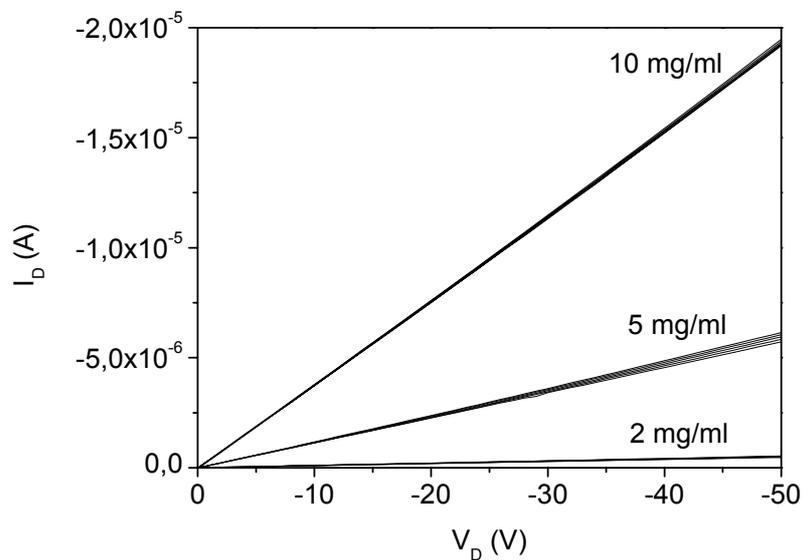


Figure IV-9. Caractéristiques  $I_D(V_D)$  pour  $V_G = 0, -10, -20, -30$  et  $-40V$  pour trois transistors à base de poly(3-octylthiophène) régiorégulier, se différenciant uniquement par l'épaisseur de la couche active. Les caractéristiques ont été réalisées après dopage de la couche organique.

Pour nous assurer de la nature de ce courant, nous avons réalisé des transistors à effet de champ avec des épaisseurs de couche active de l'ordre de 1000 Å, 600 Å, et 350 Å. Pour cela, nous sommes partis de solutions de poly(3-octylthiophène) régiorégulier à respectivement 10, 5 et 2 mg/ml dans du chloroforme. Nous avons ensuite laissé les échantillons à l'air ambiant pour que la couche de poly(3-alkylthiophène) régiorégulier se dope. Les caractéristiques ont été réalisées lorsque la couche organique était « totalement » dopée. N'ayant pas de mesure quantitative du taux de dopage du film de polymère, nous considérons que le film est totalement dopé lorsque l'évolution de la caractéristique  $I_D(V_D)$  s'arrête. En effet, le courant de drain n'augmente pas indéfiniment. Ainsi, en regardant les caractéristiques  $I_D(V_D)$  de la figure IV-9, on constate que cette évolution est directement liée à l'épaisseur de la couche active. Il s'agit donc bien d'un dopage volumique qui gêne l'observation du régime de saturation aux forts  $V_D$ .

#### 4.3.2.2. Essai de dédopage

Pour nous convaincre davantage qu'il s'agit d'un dopage du polymère et non d'une dégradation chimique du produit (greffage d'atomes d'oxygène sur le cycle de thiophène par exemple), nous avons entrepris un dédopage du film de poly(3-octylthiophène) en l'exposant quelques instants à des vapeurs d'ammoniac.

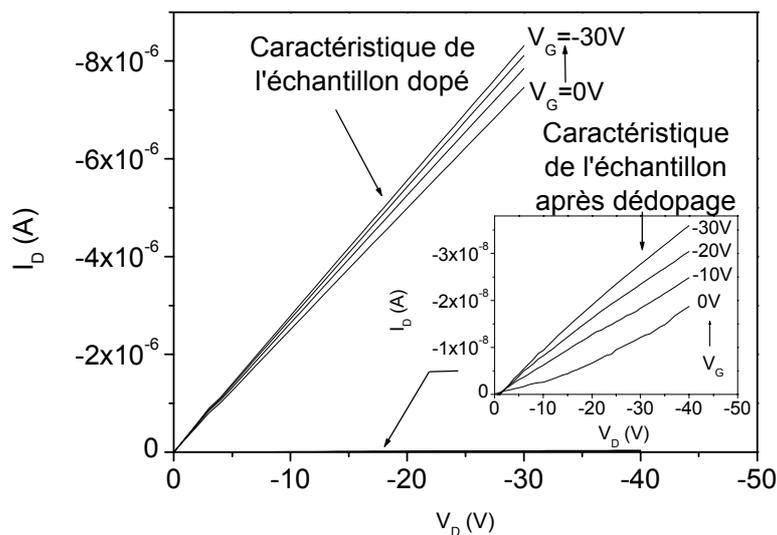


Figure IV-10. Caractéristiques  $I_D(V_D)$  pour  $V_G = 0, -10, -20,$  et  $-30V$  avant et après dédopage du film de poly(3-octylthiophène) régiorégulier.

Sur la figure IV-10, qui représente les caractéristiques  $I_D(V_D)$  pour  $V_G = 0, -10, -20,$  et  $-30V$  avant et après dédopage de la couche active, on voit bien que l'on retrouve une caractéristique classique de transistor à effet de champ, avec une modulation beaucoup plus marquée du courant de drain par la tension de grille.

Le dopage rapide du thiophène à l'air ambiant est un problème dont il faut tenir compte pour nos mesures. Nous avons pris la précaution de faire systématiquement les mesures sur les transistors à effet de champ juste après l'évaporation des électrodes de source et de drain, dernière étape de la réalisation des échantillons. Cela nous permet de minimiser le dopage de la couche de polymère, sans pour autant s'en affranchir, puisque les dispositifs sont réalisés à l'air ambiant. Nous avons bien évidemment vérifié que les mesures faites dans un temps relativement court après l'évaporation des électrodes étaient reproductibles.

### 4.3.3. Influence de la nature de l'isolant

Comme nous l'avons précisé dans le paragraphe 4.1, nous avons utilisé deux sortes de couple grille-isolant de grille. L'un avec un isolant inorganique (couple Si-SiO<sub>2</sub>), l'autre avec un isolant organique (couple ITO-polyimide). Nous allons voir dans ce paragraphe que les performances des transistors dépendent effectivement de la nature de l'isolant. Nous reportons ici les mesures  $I_D(V_D)$  des deux types de transistors à effet de champ cités ci-dessus, ainsi que les valeurs de mobilité qui découlent de ces mesures. Nous évoquerons également un troisième isolant. Il s'agit d'un co-polyimide, qui est un copolymère alliant polyimide et fluorène. Il a été synthétisé au laboratoire par Olivier Stéphan et Yann Kervella, par polycondensation stœchiométrique d'oligofluorènes diamnés et de dianhydride, comme l'illustre la figure IV-11. Les conditions pour réaliser la couche d'isolant ont été reportées au paragraphe 4.1 pour le SiO<sub>2</sub> et le polyimide (nous noterons ce dernier PI2575). Les conditions de dépôt du *co*-polyimide sont les suivantes :

Concentration de la solution : 100 mg/ml dans le diméthylformamide (DMF).

Paramètres du dépôt : 100µl, 1000 tr/min/s, 1000 tr/min, 120 s.

Comme pour le polyimide commercial, le co-polyimide qui est synthétisé est un précurseur. L'isolant n'est obtenu qu'après conversion grâce à un traitement thermique : 80°C pendant 30 min, puis 170°C pendant 30 min, puis 220°C pendant 1 heure. On fait enfin redescendre progressivement la température jusqu'à la température ambiante. L'épaisseur finale de la couche d'isolant est de 260 nm. Elle est devenue totalement insoluble, autorisant le dépôt de la couche active. Des mesures de capacité nous ont permis de déterminer la valeur de la

constante diélectrique du *co*-polyimide ( $\epsilon_r=2,9$ ), ce qui donne une capacité surfacique de 9,87 nF/cm<sup>2</sup>.

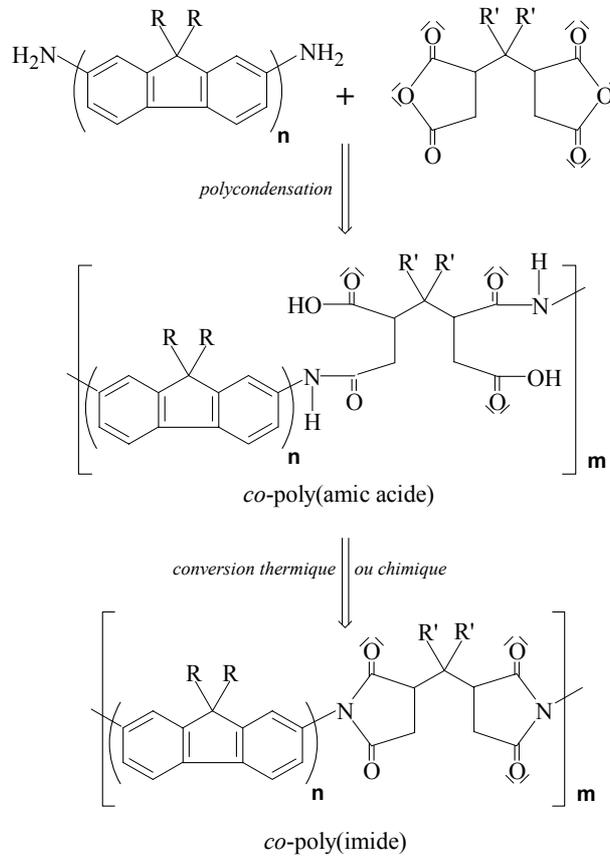


Figure IV-11. Réactions entrant en jeu dans la synthèse du *co*-polyimide à base de fluorène ( $R=C_3H_7$  et  $R'=CF_3$ ).

Le choix du fluorène a été motivé par la volonté de réaliser des transistors à effet de champ à base de fluorène. Nous pensions que la présence d'unités fluorène dans l'isolant pourrait éventuellement améliorer l'interface avec la couche active de poly(dialkylfluorène), ce qui n'a malheureusement pas été le cas. Nous avons néanmoins testé cet isolant avec les poly(3-alkylthiophènes) régioréguliers, ce qui nous a permis de comparer aussi les performances de deux transistors à effet de champ ayant des isolants organiques légèrement différents (Fig. IV-12 et tableau 11).

De ces mesures, il ressort deux caractéristiques principales. La première, c'est qu'un transistor dont l'isolant est du SiO<sub>2</sub> est beaucoup moins performant, en terme de mobilité des porteurs, qu'un transistor dont l'isolant est organique. En effet, pour le PHT comme pour le POT, on note une mobilité inférieure d'un facteur 5 environ, ce qui n'est pas négligeable (tableau 11). L'incompatibilité au niveau de l'interface entre l'oxyde (SiO<sub>2</sub>) et le polymère, que nous avons

succinctement évoquée au paragraphe 4.1 et attribuée à la présence de liaisons pendantes, nous semble être la cause principale de ces moins bonnes performances.

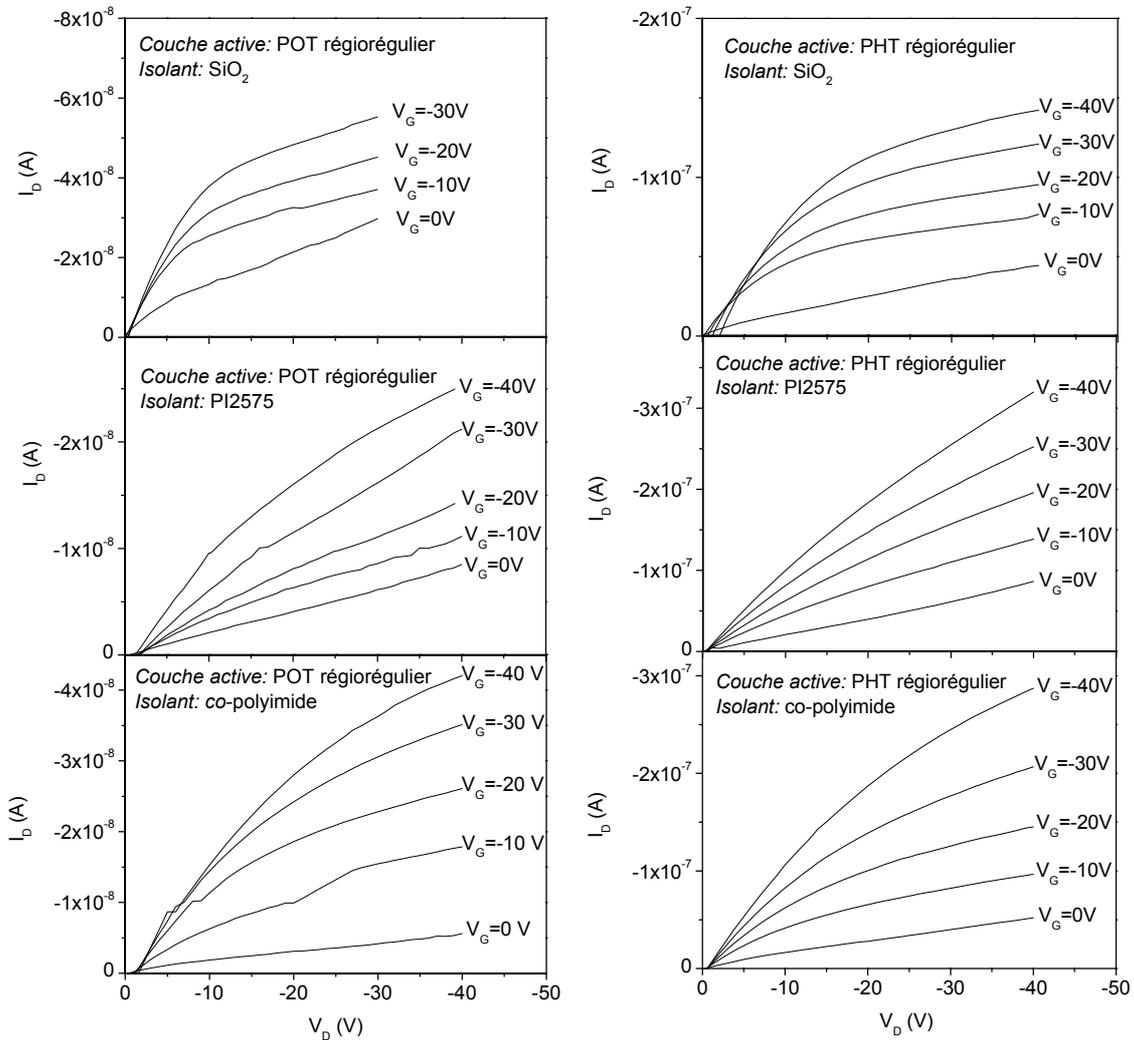


Figure IV-12. Caractéristiques  $I_D(V_D)$  de transistors à effet de champ à base de poly(3-octylthiophène) (POT) ou de poly(3-hexylthiophène) (PHT), tous deux régioréguliers, en utilisant des isolants différents :  $\text{SiO}_2$ , polyimide PI2575 ou *co*-polyimide.

D'ailleurs, la majorité de ceux qui élaborent des transistors en choisissant le  $\text{SiO}_2$  comme isolant de grille ajoute dans leur protocole de fabrication une étape de traitement de l'oxyde. Ce traitement est généralement à base de molécules de silane, qui sont greffées sur les groupements  $-\text{OH}$  de surface. Cela permet l'interpénétration des chaînes alkyles et donc l'organisation du thiophène à l'interface isolant-polymère. Bien que la silanisation soit efficace pour l'amélioration des performances du transistor, elle reste une étape très délicate dans l'élaboration des dispositifs. Il est donc plus simple d'utiliser un isolant organique, qui,

même sans traitement de surface, donne de meilleurs résultats en terme de mobilité des porteurs.

Isolant	$\mu$ PHT régiorégulier ( $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ )	$\mu$ POT régiorégulier ( $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ )
$\text{SiO}_2$ ( $\epsilon_r=3,9$ )	$3,2 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-5}$
Polyimide PI2575 ( $\epsilon_r=3,3$ )	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$
Co-polyimide ( $\epsilon_r=2,9$ )	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$

**Tableau 11.** Valeurs de la mobilité des trous, obtenues pour les différents transistors à effet de champ en fonction de la nature de l'isolant et de la couche active.

La deuxième remarque que l'on peut faire sur ces mesures est que l'incorporation de motifs fluorène comme groupements donneurs dans un polyimide n'influe pas sur la mobilité des porteurs. Il semblerait donc que l'organisation de la couche de polymère à l'interface avec l'isolant ne soit pas perturbée, malgré la présence de chaînes alkyles de petite taille (chaîne à 3 carbones) provenant du fluorène. Celles-ci peuvent au contraire jouer un rôle similaire à celui des silanes.

Les résultats présentés ci-dessus nous ont fortement incités à utiliser un isolant organique pour la suite des mesures, d'autant plus qu'actuellement, les recherches s'orientent vers des transistors « tout plastiques » [2],[7],[10]. Dans un premier temps, nous avons donné la priorité au co-polyimide, car cela permettait de valoriser le travail des chimistes du laboratoire. Mais des négligences sur la conservation du produit, que nous avons stocké à l'air ambiant alors que les polyimides se conservent généralement à quelques  $-20^\circ\text{C}$ , nous ont contraints à utiliser le polyimide commercial (PI2575).

Même si les études sur les poly(3-alkylthiophènes) sont déjà très nombreuses et variées dans la littérature, les mesures préliminaires que nous avons réalisées sur ces produits (paragraphes 3.2.1 et 4.3) ne sont pas vaines. En effet, dans la mesure où nous n'avons à notre disposition aucune mesure directe de la structure (rayons X notamment), l'étude de la relation entre la structure de la couche de polymère et la mobilité des porteurs se fera par comparaison avec le poly(3-alkylthiophène), dont le comportement nous servira de référence.

Dans les deux paragraphes qui suivent, nous présentons et étudions deux lots de produits à base de thiophène. Dans chacun de ces lots, nous avons modifié la structure de la couche de polymère semi-conducteur : copolymères avec différentes quantités relatives de *co*-monomères, groupements encombrants, régiorégularité, polymères polybranchés.... La réalisation de transistors à effet de champ sur ces produits nous permet finalement de suivre l'évolution de la mobilité des porteurs avec la morphologie de la couche.

#### **4.4. Polymère alterné oligothiophène-bipyridine**

La synthèse de ces polymères  $\pi$ -conjugués, alternant des unités oligo(3-alkylthiophène) (donneur d'électrons) et des unités 2,2'-bipyridine (bpy) (attracteur d'électrons), a été réalisée par l'équipe de Stéphane Guillerez, au Laboratoire d'Electrochimie Moléculaire et Structure des Interfaces du CEA de Grenoble. L'utilisation de ces produits dans des diodes organiques électroluminescentes a mis en évidence une amélioration de l'efficacité de luminescence, limitée néanmoins par la quantité de bpy dans le polymère [11]. L'incorporation d'unités bipyridine présente aussi un intérêt pour la formation de complexes métalliques de type  $Ru(bpy)_3^{2+}$ . Les matériaux ainsi obtenus présentent de nouvelles propriétés de photoluminescence et d'électroluminescence à partir de l'état triplet du centre métallique [12]. Pour mieux comprendre les propriétés de transport des porteurs dans ces matériaux, nous les avons utilisés dans des transistors à effet de champ. Nous présentons dans ce paragraphe les résultats de ces mesures, que nous comparons avec le comportement de l'homopolymère de poly(3-alkylthiophène).

##### **4.4.1. Les polymères étudiés**

Dans cette étude, nous avons utilisé quatre polymères (Fig. IV-13). Deux polymères alternent des segments d'oligo(3-octylthiophène), contenant 4 ou 6 monomères de thiophène, avec une unité bipyridine (non métallée). Il est important de noter que chaque segment d'oligo(3-octylthiophène) est régiorégulier (le couplage des chaînes alkyles est de type tête-à-queue sur chacun des tétramères ou hexamères de thiophène). Nous nommerons ces polymères  $P_4$  et  $P_6$  respectivement. Ils nous permettront d'étudier l'influence du taux de bipyridine dans le polymère sur la mobilité des porteurs. Nous étudierons aussi un polymère identique à  $P_4$ , c'est à dire alternant un tétramère de 3-octylthiophène avec une bipyridine, mais dont les

oligomères de thiophène présentent une jonction centrale tête-à-tête. Ce polymère, noté P<sub>4</sub>' , rendra compte de l'importance de la régiorégularité sur la mobilité des porteurs. Enfin, nous discuterons de l'influence de la métallation de la bipyridine avec du ruthénium, entraînant la formation de groupements encombrants qui vont gêner les interactions entre molécules voisines (polymère P<sub>6</sub>Ru).

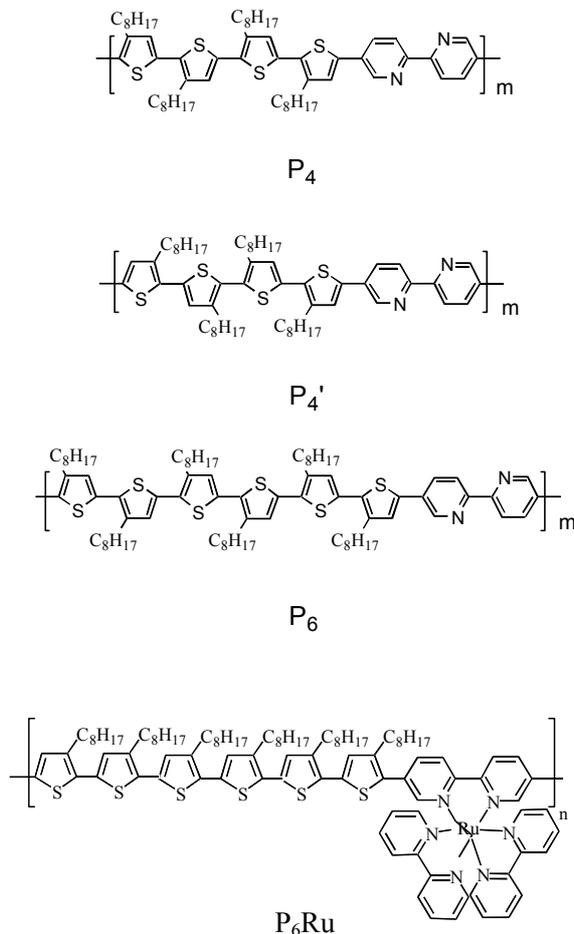
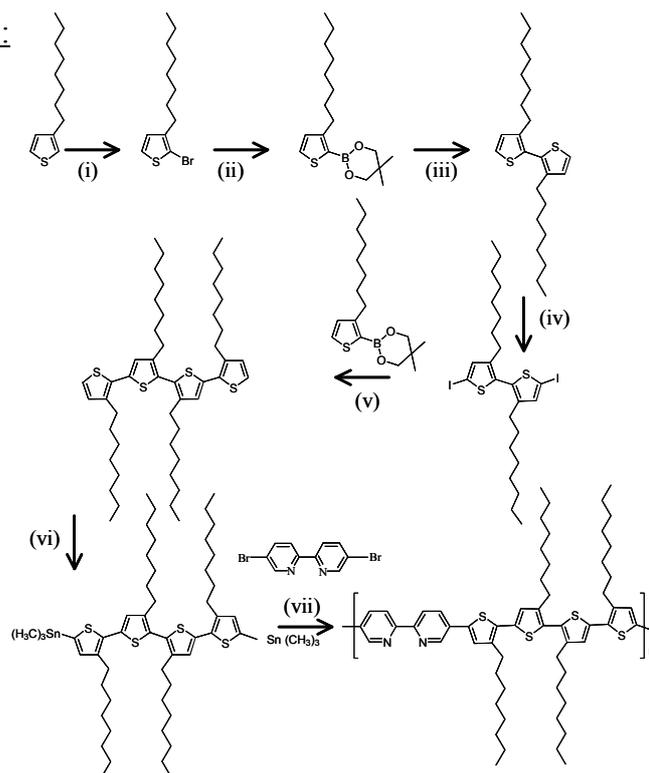


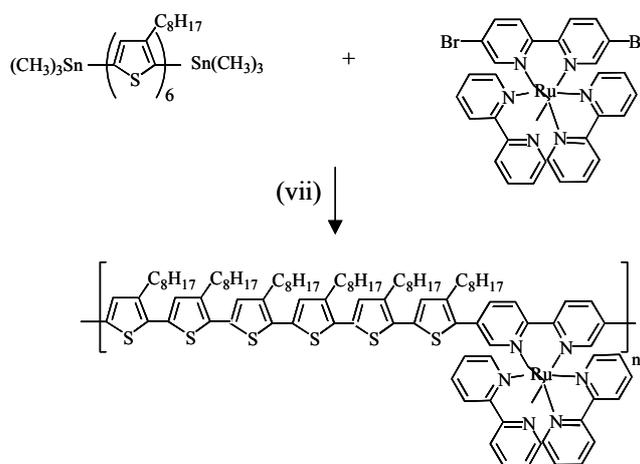
Figure IV-13. Structure des polymères alternés oligooctylthiophène-bipyridine sans (P<sub>4</sub>, P<sub>4</sub>' , P<sub>6</sub>) ou avec (P<sub>6</sub>Ru) métallation de la bipyridine.

Ces polymères ont été synthétisés selon une succession de réactions de couplage de Suzuki et de Stille. A titre d'exemple, les synthèses de P<sub>4</sub>' et P<sub>6</sub>Ru sont représentées sur la figure IV-14. S'il y a des chimistes parmi les lecteurs, ils pourront trouver les protocoles complets dans la littérature [12],[14]. Une fois synthétisés, les polymères ont été purifiés par extraction solide-liquide, d'abord avec de l'éthanol, puis avec de l'hexane, pour éliminer les impuretés inorganiques et les oligomères de faible poids moléculaire (cf. paragraphe 1.4.1).

Synthèse de P<sub>4</sub>' :



Synthèse de P<sub>6</sub>Ru :



(i) NBS; (ii) Mg, B(OMe)<sub>3</sub>, H<sup>+</sup>, HO-CH<sub>2</sub>-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH; (iii) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> aq. NaHCO<sub>3</sub>; (iv) I<sub>2</sub>, Hg(OAc)<sub>2</sub>; (v) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> aq. NaHCO<sub>3</sub>; (vi) 2.5 equiv of *n*-BuLi, Me<sub>3</sub>SnCl; (vii) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> [13], DMF, 120 °C

Figure IV-14. Schéma de synthèse du polymère alternant des tétramères de 3-octylthiophène ayant une jonction centrale tête-à-tête avec une unité bipyridine (P<sub>4</sub>' ) et réaction de couplage de Stille pour le polymère alternant des hexamères de 3-octylthiophène avec une unité bipyridine complexée par du Ruthénium (P<sub>6</sub>Ru).

#### 4.4.2. Détermination de la mobilité : influence de la structure du polymère

Etudier l'influence de l'organisation de la couche de polymère sur la mobilité des porteurs nécessite de connaître deux paramètres : la structure de la couche et la mobilité (logique !). Les mesures de rayons X nous faisant cruellement défaut, notre méthode consistera à évaluer l'importance des interactions entre chaînes de polymères voisines grâce à l'évolution du spectre d'absorption lorsqu'on passe de la solution diluée au film, en prenant comme référence les poly(3-octylthiophènes) régiorégulier (RR-POT) et régiorandom (RD-POT) (le RD-POT a été acheté chez Aldrich. Contrairement au RR-POT, il ne possède que 50% de couplages tête-à-queue). Quant aux valeurs de mobilité, elles ont été déterminées à partir des caractéristiques de transistor à effet de champ. Les transistors ont été réalisés selon le protocole décrit au paragraphe 4.1, avec un couple grille-isolant de grille de type ITO-polyimide (PI2575).

##### 4.4.2.1. Cas des poly(3-octylthiophènes) régiorégulier et régiorandom

Le décalage spectral que l'on observe entre le RR-POT en solution diluée et en film (Fig. IV-15) a déjà été expliqué au paragraphe 3.2.1.1. Ce décalage vers les plus grandes longueurs d'onde a été attribué aux interactions dipole-dipole entre cycles de thiophène empilés (interactions  $\pi$ - $\pi$ ). Une distance typique de 3,8 Angströms est désormais clairement établie [15]-[18]. Il est vrai que les poly(3-alkylthiophènes) régioréguliers remplissent une condition essentielle pour que les films s'organisent bien : la molécule est plane. La gêne stérique est donc très limitée. D'ailleurs, le fait qu'il y ait un décalage global de la bande d'absorption du polymère est une indication qui laisse supposer que les cycles de thiophène sont, en grande majorité, en interaction  $\pi$ - $\pi$  avec un cycle voisin, et que la distance de  $\pi$ -stacking est relativement homogène (de l'ordre de 3,8 Angströms).

Si on compare les spectres d'absorption de RR-POT avec ceux obtenus pour le RD-POT en solution diluée dans du chloroforme et en film, la situation est radicalement différente (Fig. IV-15). En effet, le décalage en énergie entre les spectres (solution et film) du RD-POT n'atteint que 0,09 eV. On est très loin des 0,4 eV caractéristiques de l'empilement des cycles de thiophène. Ce résultat peut être expliqué par l'augmentation des contraintes au niveau des chaînes de polymère : torsions beaucoup plus importantes et gêne stérique, liées à la présence

de jonctions tête-à-tête dans le polymère (schéma des jonctions tête-à-tête et tête-à-queue sur la Fig. III-11 du paragraphe 3.2).

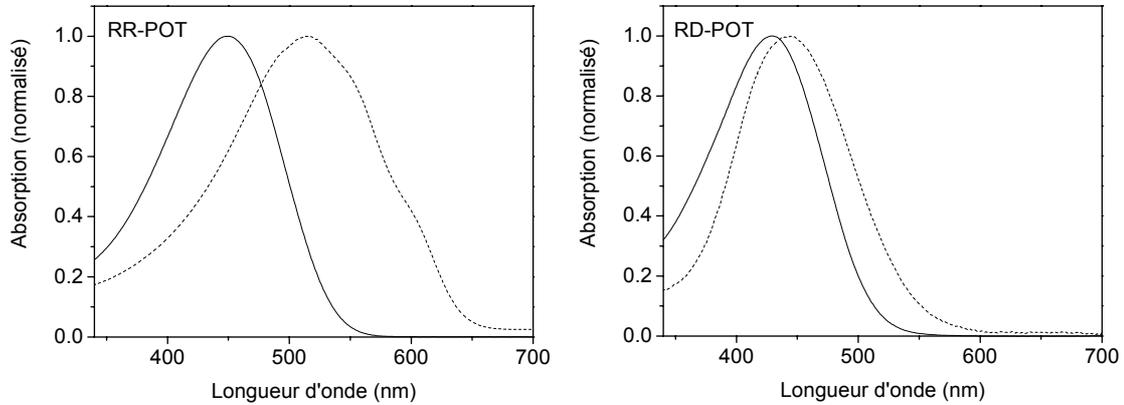


Figure IV-15. Spectres d'absorption des poly(3-octylthiophènes) régiorégulier (RR-POT) et régiorandom (RD-POT), en solution diluée et en film.

En effet, il a déjà été montré que la conformation de la chaîne de polymère pouvait avoir des conséquences non négligeables sur les propriétés optiques des polymères, ainsi que sur leurs propriétés de luminescence. Plus particulièrement, Barbarella et *al.* ont montré que la présence de jonctions tête-à-tête provoquait des torsions entre les cycles de thiophène, entraînant une diminution de la double conjugaison du système [19]. Cette « dégradation » de l'organisation de la couche organique se ressent également sur le transport des porteurs. En effet, la double conjugaison ne s'étend pas sur une distance suffisamment grande pour que le transport intra-chaîne soit seul à intervenir. Les sauts entre chaînes voisines sont donc indispensables pour que les porteurs circulent dans la couche. Or, le manque de régiorégularité et les gênes stériques des molécules prises individuellement ne permettent pas un bon transport inter-chaînes lorsque le polymère est en film.

Pour vérifier avec plus de rigueur les informations tirées des spectres d'absorption, nous avons mesuré la mobilité des porteurs dans ces deux polymères en élaborant des transistors à effet de champ. Les caractéristiques  $I_D(V_D)$  sont représentées sur la figure IV-16. Comme on peut le constater, la modulation du courant de drain par la grille est beaucoup moins marquée avec le RD-POT qu'avec le RR-POT. La configuration du transistor, telle que décrite au paragraphe 4.1, ne nous a pas permis d'observer une caractéristique  $I_D(V_D)$  exploitable pour un transistor à base de RD-POT. La caractéristique de la figure IV-16 a été obtenue, en fait,

avec un transistor dont nous avons modifié la largeur du canal. En effet, selon les relations (3) et (4), le courant augmente avec l'augmentation du rapport  $W/L$ . En augmentant  $I_D$ , on sort du bruit de fond, et on peut observer une meilleure caractéristique.

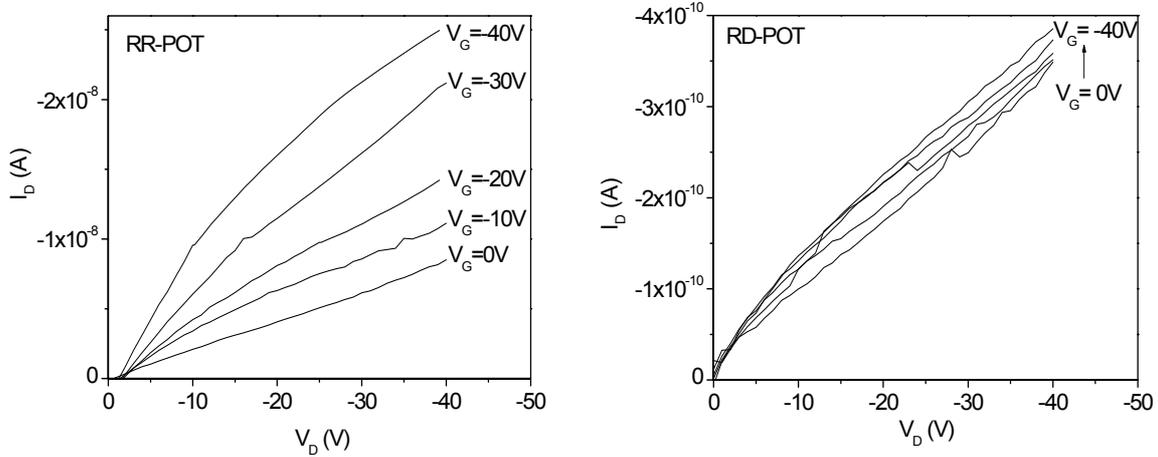


Figure IV-16. Caractéristiques  $I_D(V_D)$  pour  $V_G=0, -10, -20, -30$  et  $-40V$  des homopolymères de poly(3-octylthiophènes) régiorégulier (RR-POT) et régiorandom (RD-POT).

Le nouveau masque que nous avons utilisé pour cette mesure est celui de la figure IV-17. La longueur du canal reste égale à  $50 \mu\text{m}$ , mais la largeur est passée de  $2 \text{ mm}$  à  $1,5 \text{ cm}$ .

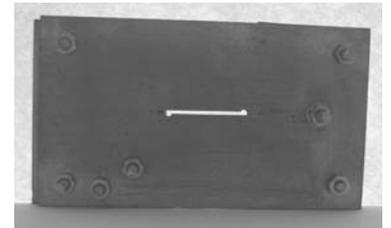
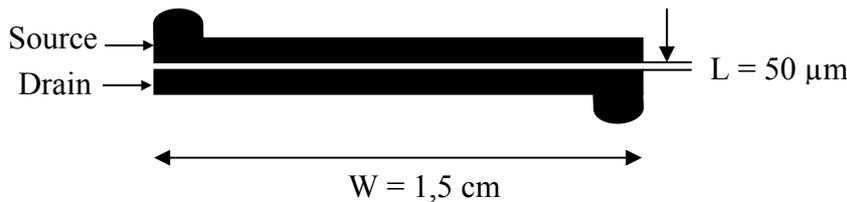


Figure IV-17. Forme et photo du masque utilisé pour les transistors à base de RD-POT.

Bien que la caractéristique obtenue avec ce nouveau masque ne soit pas aussi jolie que celle du RR-POT, elle reste tout de même exploitable. Finalement, les mobilités des trous dans le RD-POT et le RR-POT s'élèvent à  $1 \cdot 10^{-7}$  et  $1,2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$  respectivement. On retrouve ici les trois ordres de grandeur d'écart reportés par Lim et *al.* [8]. Ces valeurs montrent bien l'importance de la régiorégularité et de l'ordre sur le transport des porteurs. Nos paramètres de référence sont désormais clairement établis.

4.4.2.2. Cas des copolymères thiophène-bipyridine

Sur la figure IV-18 sont représentées les caractéristiques  $I_D(V_D)$  de transistors à effet de champ à base de P<sub>4</sub>, P<sub>4</sub>' et P<sub>6</sub>. Dans tous les cas, l'effet de champ n'est observé qu'avec des valeurs négatives de la tension de grille  $V_G$ , ce qui indique clairement que ce sont des trous qui circulent dans le canal conducteur, bien que ces polymères soient constitués d'une alternance d'unités favorables au transport des trous (unités thiophène) et d'unités favorables au transport des électrons (unités bipyridine). Lorsque  $V_G=0$ , on retrouve sur toutes les caractéristiques un courant ohmique, lié au dopage de la couche, responsable du faible rapport  $I_{on}/I_{off}$  du dispositif. Par exemple, on obtient un  $I_{on}/I_{off}$  égal à 7 pour P<sub>6</sub>, qui pourrait gagner plusieurs ordres de grandeur si les échantillons et les mesures étaient faits sous atmosphère inerte, ou bien si le dispositif était encapsulé.

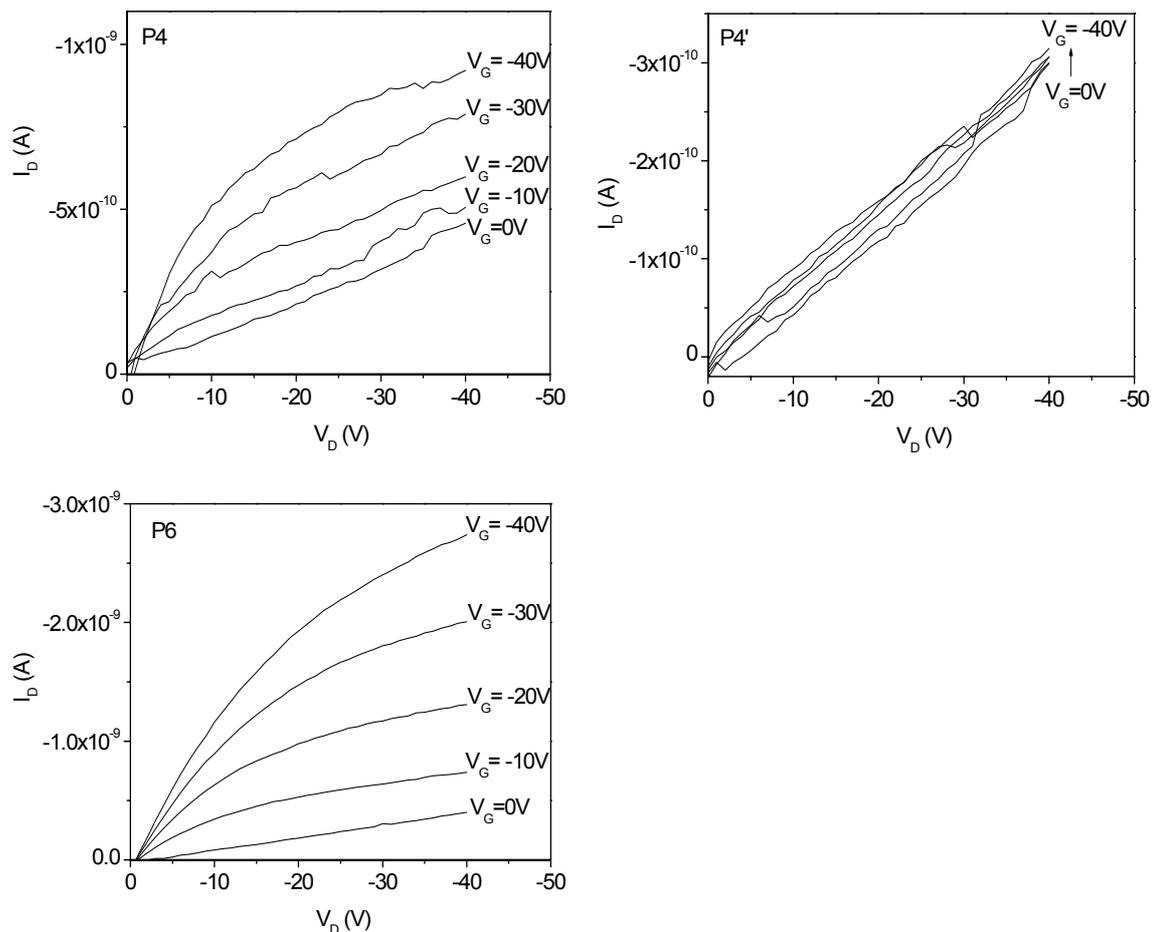


Figure IV-18. Caractéristiques  $I_D(V_D)$  pour  $V_G=0, -10, -20, -30$  et  $-40$ V des polymères alternés thiophène-bipyridine (P<sub>4</sub>, P<sub>4</sub>' et P<sub>6</sub>).

Polymère	Mobilité (cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )
RR-POT	1,2.10 <sup>-4</sup>
P <sub>6</sub>	3,2.10 <sup>-5</sup>
P <sub>4</sub>	1.10 <sup>-5</sup>
P <sub>4</sub> '	3,4.10 <sup>-7</sup>
RD-POT	1.10 <sup>-7</sup>
P <sub>6</sub> Ru	-(a)

Tableau 12. Valeurs de mobilité des poly(3-octylthiophènes) régiorégulier et régiorandom, et de leurs dérivés à base de bipyridine.

Les valeurs de mobilité de tous les produits, déterminées à partir de ces caractéristiques, sont rassemblées dans le tableau 12. On remarque que les valeurs de mobilité des polymères alternés à base de thiophène et de bipyridine sont relativement faibles. Cependant, un tel résultat était prévisible. En effet, nous ne nous attendions pas à obtenir des mobilités supérieures à celle de l'homopolymère de thiophène régiorégulier, dans la mesure où l'incorporation de bipyridine ne peut que perturber la bonne organisation du thiophène en film. Nous rappelons, d'ailleurs, que notre but n'est pas d'obtenir des transistors à effet de champ performants, avec des valeurs de mobilité proches de l'unité (de toute façon, nos conditions de travail ne nous le permettent pas).

D'après le tableau 12, la mobilité augmente selon le classement suivant :

$$\mu_{P_6Ru} \leq \mu_{RD-POT} \leq \mu_{P_4'} \leq \mu_{P_4} \leq \mu_{P_6} \leq \mu_{RR-POT}$$

Cette évolution est à corrélérer avec le décalage du spectre d'absorption de ces produits en film par rapport à la solution, qui va nous donner des informations sur les interactions inter-chaînes. Les spectres d'absorption, en solution diluée et en film, des homopolymères de thiophène (RR-POT et RD-POT), ainsi que ceux des polymères thiophène-bipyridine (P<sub>4</sub>, P<sub>4</sub>' , P<sub>6</sub> et P<sub>6</sub>Ru) sont représentés sur la figure IV-19. Pour dissoudre les produits, nous avons utilisé systématiquement du chloroforme, sauf pour P<sub>6</sub>Ru, pour lequel il a fallu utiliser de l'acétonitrile. Les films ont été obtenus par spin-coating sur des substrats de quartz.

Ainsi, en incorporant des unités bipyridine dans une chaîne de thiophène (une unité bipyridine pour 4 unités thiophène dans le cas de P<sub>4</sub>, une unité bipyridine pour 6 unités thiophène dans le

cas de P<sub>6</sub>), les spectres d'absorption en solution diluée sont légèrement décalés vers les plus basses longueurs d'onde pour P<sub>4</sub> et P<sub>6</sub> par rapport au RR-POT (0.08 eV dans les deux cas). Ce décalage peut s'expliquer par une plus faible longueur de conjugaison pour P<sub>4</sub> et P<sub>6</sub> à cause de la présence de la bipyridine qui, lorsqu'elle n'est pas métallée, est le siège de torsions au niveau de la liaison simple entre les deux cycles aromatiques (typiquement, il existe un angle dièdre de 20° entre les deux cycles adjacents) [20]. Chen et *al.* ont observé un comportement similaire lorsqu'ils ont introduit des unités bipyridine dans du poly(p-phénylènevinylène) [21].

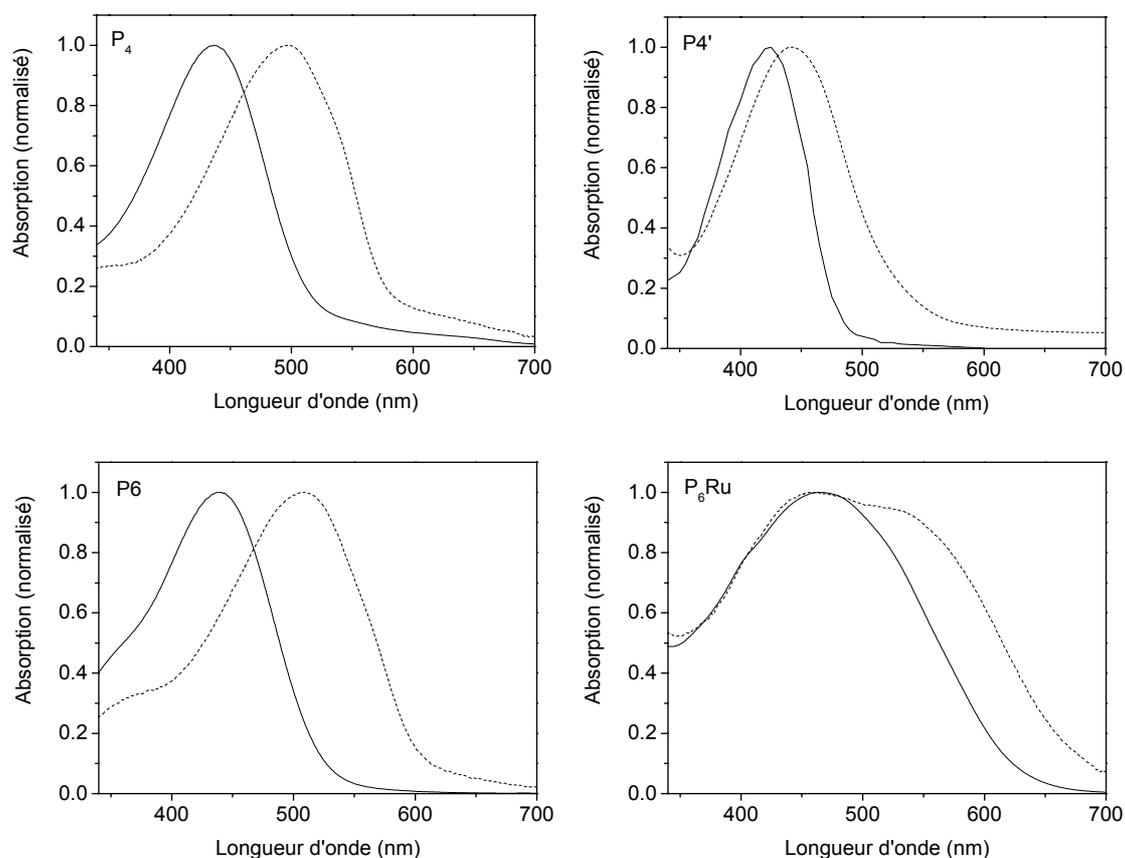


Figure IV-19. Spectres d'absorption des polymères alternés thiophène-bipyridine (P<sub>4</sub>, P<sub>4</sub>' , P<sub>6</sub> et P<sub>6</sub>Ru), en solution diluée dans du chloroforme et en film.

Néanmoins, le décalage du spectre d'absorption devient plus important lorsqu'on passe à l'état solide (dépôt du polymère par spin-coating), et augmente avec la quantité de thiophène dans le polymère. Ainsi, on observe un décalage de 0,31 eV pour P<sub>4</sub>, qui contient 4 unités thiophènes pour une unité bipyridine, un décalage de 0,34 eV pour P<sub>6</sub>, qui contient 6 unités thiophènes pour une unité bipyridine, comparé à un décalage de 0,39 eV pour RR-POT, qui

ne contient que des unités thiophène. Pour les polymères P<sub>4</sub> et P<sub>6</sub>, le décalage est proche 0,4 eV, ce qui signifie que l'empilement est efficace dans ces polymères. Cependant, il est important de souligner que les différences que l'on observe, aussi faibles soient-elles, correspondent probablement à une variation de la distance inter-chaînes dans les couches organiques. Ainsi, la distance entre cycles aromatiques empilés dans une couche de P<sub>4</sub> serait plus grande que dans une couche de P<sub>6</sub>, qui serait elle-même plus grande que dans une couche de RR-POT. Cela se ressent sur les mesures de transport des porteurs, où nous avons effectivement observé une influence de la quantité de bipyridine sur les valeurs de la mobilité. En effet, les mesures d'effet de champ ont montré que la mobilité augmentait lorsqu'on passait de P<sub>4</sub> à P<sub>6</sub>, puis à RR-POT (cf. tableau 12).

La structure du polymère P<sub>4</sub>' est similaire à celle de P<sub>4</sub>, excepté le couplage des chaînes octyles au niveau de la jonction centrale de l'oligomère de thiophène, qui a une configuration tête-à-tête au lieu de la configuration tête-à-queue classique. C'est une situation similaire à celle entre RR-POT et RD-POT, et on s'attend, par conséquent, à un comportement identique, au niveau des spectres d'absorption comme des mobilités d'effet de champ. C'est effectivement ce que nous observons (cf. Fig. IV-19 et tableau 12). Néanmoins, l'organisation d'une couche de P<sub>4</sub>' est certainement meilleure que celle d'une couche de RD-POT, puisqu'on a deux ordres de grandeur d'écart sur la mobilité entre P<sub>4</sub> et P<sub>4</sub>', alors qu'on en a trois entre RR-POT et RD-POT. Cela peut provenir du fait que l'organisation des chaînes alkyles dans le P<sub>4</sub>' n'est pas totalement aléatoire, puisque le couplage tête-à-tête se fait toujours sur la jonction centrale de l'oligomère de thiophène. Il existe donc une certaine périodicité, que l'on ne trouve pas dans le RD-POT. On peut aussi invoquer une différence du pourcentage de régiorégularité entre les deux produits (caractérisé par le pourcentage de couplage tête-à-queue). En effet, le RD-POT possède 50% de couplage tête-à-queue (donnée extraite du catalogue Aldrich), alors que le P<sub>4</sub>' en possède 67% (sur chaque oligomère de thiophène, deux jonctions sur trois ont un couplage tête-à-queue). Ceci peut expliquer que la mobilité obtenue avec P<sub>4</sub>' ( $3,4 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ ) soit meilleure que celle obtenue avec RD-POT ( $1 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ ) (tableau 12).

Pour mieux comprendre l'importance de l'empilement sur le transport des porteurs dans une couche organique, les unités bipyridine incorporées dans la chaîne conjuguée ont été utilisées pour former des complexes métalliques (polymère P<sub>6</sub>Ru). La complexation du centre métallique impose une configuration plane aux unités bipyridine, permettant une

délocalisation plus étendue par rapport au polymère non métallé [22]. Cependant, malgré une meilleure efficacité du transport intra-chaîne, nous n'avons observé aucun effet de champ avec le polymère P<sub>6</sub>Ru (tableau 12). L'absence d'un décalage global du spectre d'absorption, du film par rapport à la solution diluée, comparé aux décalages observés pour RR-POT, P<sub>4</sub> et P<sub>6</sub> (Fig. IV-15 et IV-19), est la conséquence d'une réduction très importante de l'empilement. En effet, le complexe Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup> est un groupement volumineux, qui n'est pas plan, et qui empêche, par conséquent, toute interaction  $\pi$ - $\pi$  entre cycles de thiophène de chaînes voisines. Ces observations montrent l'importance capitale qu'ont les sauts inter-chaînes pour le transport des porteurs dans une couche organique. Etant donné l'absence de transport inter-chaînes, il n'est pas surprenant de ne pas observer d'effet de champ avec un transistor à base de P<sub>6</sub>Ru.

### **Bilan :**

L'incorporation de bipyridine dans une chaîne de polymère à base de thiophène ne nous a pas permis, certes, d'obtenir de meilleures mobilités que celles obtenues avec un homopolymère de poly(3-alkylthiophène). Nous en étions conscients avant de faire les mesures, et ce n'était pas notre objectif. L'important est que nous avons réussi à moduler la mobilité des porteurs (les trous) en modifiant, étape par étape, la structure du polymère : incorporation d'une unité bipyridine pour six thiophène (P<sub>6</sub>), puis augmentation de la proportion de bipyridine dans le polymère (P<sub>4</sub>), puis modification contrôlée de la régiorégularité (P<sub>4</sub>'). Enfin, dans un cas extrême, nous avons empêché le transport des porteurs en complexant les unités bipyridine avec un complexe métallique très volumineux (P<sub>6</sub>Ru). Il reste tout de même à faire des mesures de rayons X sur ces produits pour que la relation structure-mobilité soit plus clairement établie.

#### **4.5. Polymères polybranchés à base d'octylthiophène**

Nous reportons ici l'étude des fractions solubles de gels de poly(3-octylthiophène), faite en collaboration avec Brigitte Pépin-Donat du Laboratoire de Physique des Matériaux Synthétiques du CEA de Grenoble (Département de Recherche Fondamentale sur la Matière Condensée). C'est d'ailleurs dans ce laboratoire que la synthèse des polymères a été faite.

Comme pour les copolymères thiophène-bipyridine, des mesures de mobilité des porteurs ont été faites à partir de transistors à effet de champ à base de ces produits. Les résultats obtenus permettent une première approche de la relation structure-mobilité dans ces polymères, en fonction de leur distance au seuil de gélification et de leur nature (statistique ou calibré).

#### 4.5.1. Qu'est-ce qu'un gel ? Qu'est-ce qu'un sol ?

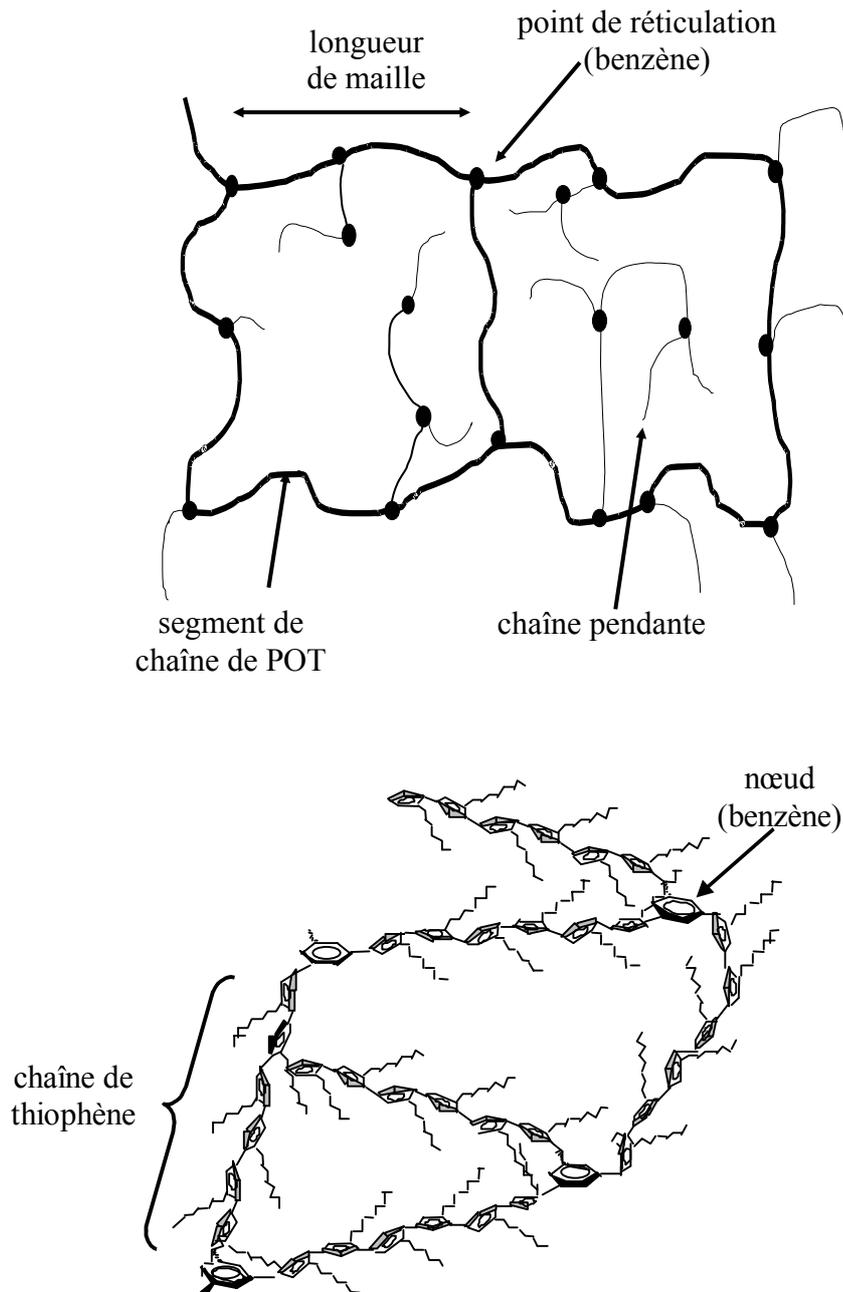


Figure IV-20. Représentations schématiques des systèmes polybranchés.

Un gel est un réseau macromoléculaire 3D constitué de segments de chaînes reliées par des points de réticulation. Les défauts de connexion conduisent à des chaînes pendantes (Fig. IV-20). De telles structures sont complexes car elles dépendent de leur mode de préparation.

Un sol correspond à la fraction soluble associée à un gel.

La transition sol-gel de ces produits est caractérisée par un paramètre de réticulation, noté  $r$ , défini selon la relation (27).

$$r = \frac{f_A \times n_A}{f_B \times n_B} \quad (27)$$

où  $f_i$  et  $n_i$  représentent respectivement la fonctionnalité et le nombre de moles de la molécule  $i$  (A=nœud, B=thiophène).

#### 4.5.1.1. Gels et sols statistiques

Les produits dits « statistiques » sont obtenus par copolymérisation par voie oxydante ( $\text{FeCl}_3$ ) de l'octylthiophène et de trithienylbenzènes [23]. Il est important de noter que, dans ce cas, toutes les fonctionnalités sont équivalentes. Ainsi, chaque type de molécule (thiophène ou nœud) peut réagir avec elle-même ou avec l'autre type de molécule. Il n'existe, pour ces systèmes, qu'un seul seuil de gélification (caractérisé par  $r$ ). Au-dessus de ce seuil, on obtient, à la fin de chaque réaction, une fraction insoluble (le gel) et une fraction soluble associée (le sol). En dessous du seuil de gélification, seul un sol est obtenu.

Caractéristiques de ces systèmes :

- longueur des segments de poly(octylthiophène) entre deux benzènes consécutifs contrôlée en moyenne.
- régiorégularité non contrôlée.
- un seul seuil de gélification, correspondant à un taux de réticulation très faible.

Des mesures de diffusion de lumière et de neutrons aux petits angles ont montré que les sols sont des polymères polybranchés dont la masse moléculaire est élevée [24].

#### 4.5.1.2. Gels et sols calibrés

Les produits dits « calibrés » sont obtenus par couplage chimique de segments d'oligooctylthiophène bifonctionnels avec un nœud trifonctionnel (benzène). La différence essentielle avec les produits statistiques est que les fonctionnalités des segments et des nœuds sont différentes. Ainsi, deux molécules identiques ne peuvent pas réagir entre elles. Il existe, pour ces systèmes, deux seuils de gélification, selon que les segments ou les nœuds sont en excès les uns par rapport aux autres.

Caractéristiques de ces systèmes :

- longueur des segments de poly(octylthiophène) entre deux benzènes consécutifs contrôlée.
- régiorégularité contrôlée (couplages tête-à-queue).
- deux seuils de gélification, correspondant à des taux de réticulation élevés.

Les fractions solubles ont été étudiées par diffusion de lumière et de neutrons. Ces mesures ont montré que les fractions solubles sont des structures polybranchées de masse élevée, présentant un motif en étoile [25].

#### 4.5.2. Etude des sols statistiques

La figure IV-21 représente les différentes configurations des sols statistiques étudiés. Pour les sol 179 et sol 246,  $r=1/100$ , tandis que pour les sol 176 et sol 182,  $r=1/200$ . La fonctionnalité des nœuds trithienylbenzène est respectivement de 3 (1 branchement possible par thiophène lorsque celui-ci est branché en  $\alpha$  par rapport au benzène) et de 6 (2 branchements possibles par thiophène lorsque celui-ci est branché en  $\beta$  par rapport au benzène). Ainsi, le nombre de thiophènes entre deux benzènes est estimé en moyenne à 66 dans les quatre configurations. Notre objectif est de rendre compte de l'influence de chaque structure (1,3,5 ou 1,2,4) ou branchement ( $\alpha$  ou  $\beta$ ) sur le transport des porteurs, via des mesures de mobilité. Pour cela, des transistors à effet de champ ont été réalisés, selon le protocole décrit au paragraphe 4.1, avec un couple grille-isolant de grille de type ITO-polyimide (PI2575).

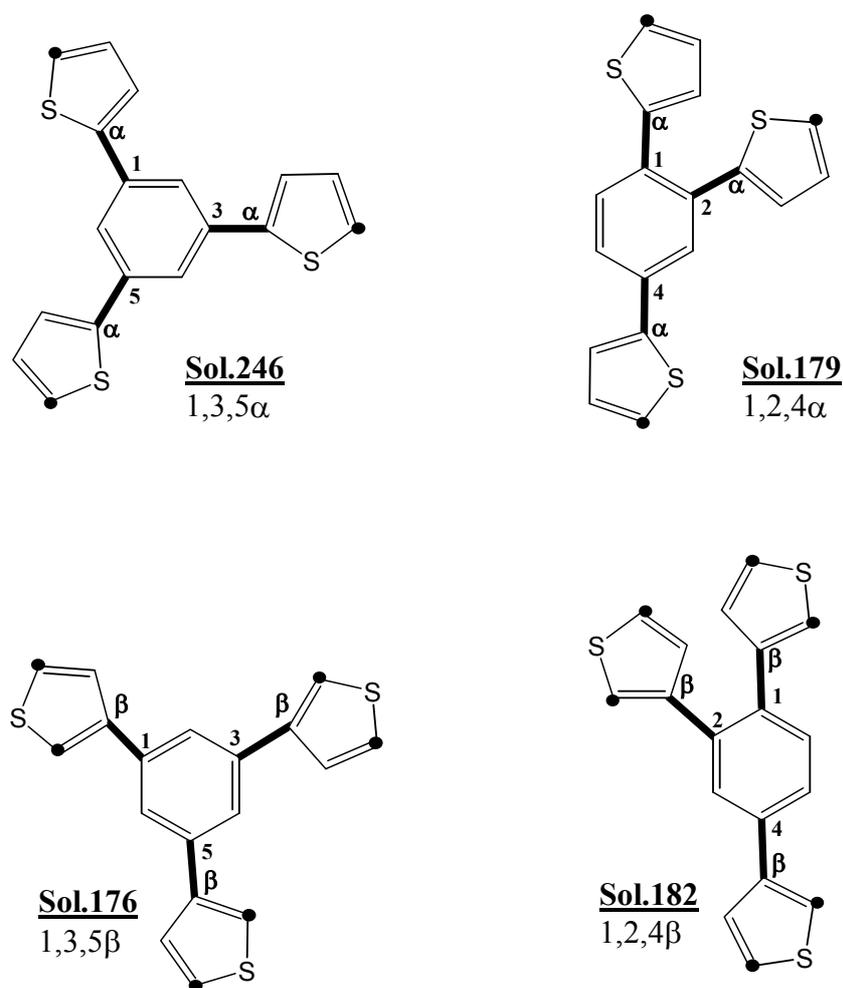


Figure IV-21. Structures (1,3,5 ou 1,2,4) et branchements ( $\alpha$  ou  $\beta$ ) des différents sols étudiés (sols 176, 179, 182 et 246).

Les mesures de caractéristiques  $I_D(V_D)$  sur ces produits sont longtemps restées infructueuses. Les résultats que nous présentons dans la suite de ce paragraphe ont été obtenus en prenant soin de conserver les solutions et les films à l'abri de la lumière. Nous avons en effet remarqué que les films devenaient incolores lorsqu'ils n'étaient pas protégés de la lumière. L'absorption chute très rapidement. Nous n'avons pas eu le temps de nous consacrer à l'étude des mécanismes de cette dégradation, que nous n'observons pas avec les homopolymères d'alkylthiophène. Nous nous sommes seulement contentés de nous en affranchir pour pouvoir observer un effet de champ sur les produits étudiés.

La figure IV-22 montre, à titre d'exemple, les caractéristiques  $I_D(V_D)$  des sols statistiques sol 176 et sol 179. Comme pour les thiophènes, l'effet de champ est observé pour des valeurs

négatives de  $V_G$ . Les porteurs dont nous mesurons la mobilité sont, une fois de plus, des trous. Les valeurs de mobilité associées à chacun des sols statistiques sont rassemblées dans le tableau 13.

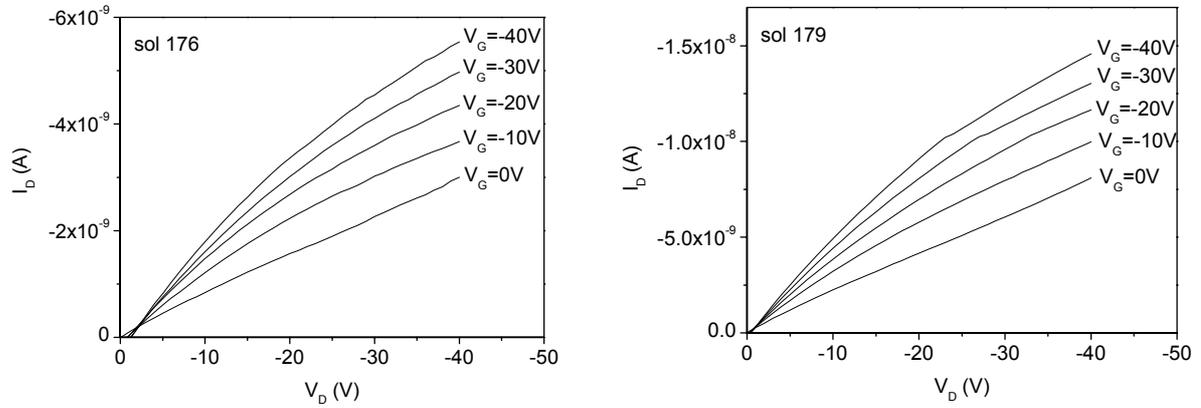


Figure IV-22. Caractéristiques  $I_D(V_D)$  pour  $V_G=0, -10, -20, -30$  et  $-40V$  des sols statistiques sol 176 et sol 179, obtenues avec des transistors utilisant un couple grille-isolant de grille ITO-polyimide ( $W=50\mu m, L=2mm$ ).

Sol statistique	Mobilité ( $cm^2V^{-1}s^{-1}$ )
Sol 246	$1.10^{-5}$
Sol 176	$2,5.10^{-5}$
Sol 179	$3,5.10^{-5}$
Sol 182	$4,8.10^{-5}$

Tableau 13. Valeur de mobilité des trous, déterminée pour chaque sol statistique.

Les valeurs de mobilité que nous obtenons sont toutes plus faibles que celle du poly(3-octylthiophène) régiorégulier ( $\mu_{RR-POT}=1,2.10^{-4}cm^2V^{-1}s^{-1}$ ), mais bien meilleures que celle du poly(3-octylthiophène) régiorandom ( $\mu_{RD-POT}=1.10^{-7}cm^2V^{-1}s^{-1}$ ). La régiorégularité des sols statistiques n'étant pas contrôlée, il est fort probable que les chaînes alkyles ne forment pas en majorité des jonctions tête-à-queue. Autrement dit, les sols statistiques seraient des segments de thiophène régiorandom reliés par des trithienylbenzènes (nœuds de réticulation). La formation de ces polymères polybranchés semble donc améliorer la mobilité des porteurs par rapport à un homopolymère de thiophène non régiorégulier. On gagne en effet plus de deux

ordres de grandeur. Il est vrai qu'en comparant les spectres d'absorption des sols statistiques en solution diluée dans du chloroforme et en film, le décalage est aussi important que celui du poly(3-alkylthiophène) régiorégulier (Fig. IV-23). On retrouve en effet les 0,4 eV caractéristiques du bon empilement des cycles de thiophène. On peut proposer deux hypothèses pour expliquer ces résultats : soit la réaction de polymérisation a abouti à un fort taux de couplage tête-à-queue, ce qui est peu probable, soit la présence des nœuds de trithienylbenzène impose un ordre au sein de la couche organique. Malheureusement, nous n'avons aucune preuve justifiant cette hypothèse. Néanmoins, ces observations montrent qu'un fort taux de régiorégularité n'est pas absolument nécessaire pour obtenir un bon empilement.

Si on regarde maintenant de plus près les valeurs de mobilité obtenues pour les différents sols, on se rend compte qu'elles sont très voisines (un facteur 5 seulement entre la plus faible et la plus forte), et on pourrait dire que, aux incertitudes de mesure près, la mobilité des trous est équivalente dans ces quatre produits. Pourtant, les mesures ont été faites plusieurs fois, sur différents échantillons, et nous trouvons toujours ce même classement. Par conséquent, on peut dire qu'il y a une véritable différence entre ces quatre produits, liée très certainement à une modification de la structure de la couche du fait des branchements en 1,3,5 ou en 1,2,4 du benzène, ou bien des branchements en  $\alpha$  ou  $\beta$  du thiophène.

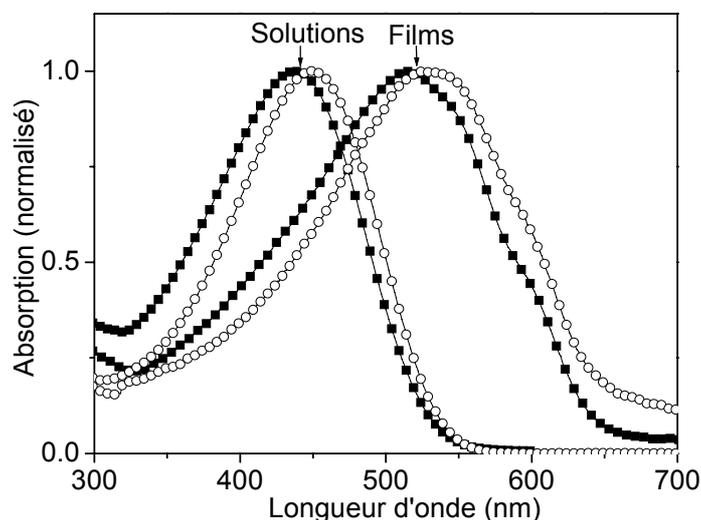


Figure IV-23. Spectres d'absorption en solution diluée dans du chloroforme et en film du sol 246 (■), comparés aux spectres d'absorption en solution diluée dans du chloroforme et en film du poly(3-octylthiophène) régiorégulier (○).

Finalement, le bilan des valeurs de mobilité pour les quatre sols statistiques est le suivant :

$$\begin{aligned} \mu_{246} &\leq \mu_{176} \leq \mu_{179} \leq \mu_{182} \\ 1.10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} &\leq 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \leq 3,5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \leq 4,8 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \\ \mu_{1,3,5\alpha} &\leq \mu_{1,3,5\beta} \leq \mu_{1,2,4\alpha} \leq \mu_{1,2,4\beta} \end{aligned}$$

Il y a donc bien une certaine logique dans les résultats, puisque les structures en 1,2,4 sont toujours plus favorables par rapport à celles en 1,3,5. D'autre part, les branchements en  $\beta$  du thiophène sont également plus favorables que ceux en  $\alpha$ .

Les spectres d'absorption des quatre sols statistiques étant rigoureusement identiques (Fig. IV-24), nous ne pouvons pas nous en servir pour corréler les valeurs de mobilité avec la plus ou moins bonne organisation de la couche organique, comme nous l'avons fait avec les copolymères thiophène-bipyridine (paragraphe 4.4). Néanmoins, le décalage que nous observons en absorption nous permet d'affirmer que les films à base de sols statistiques sont tous relativement bien organisés.

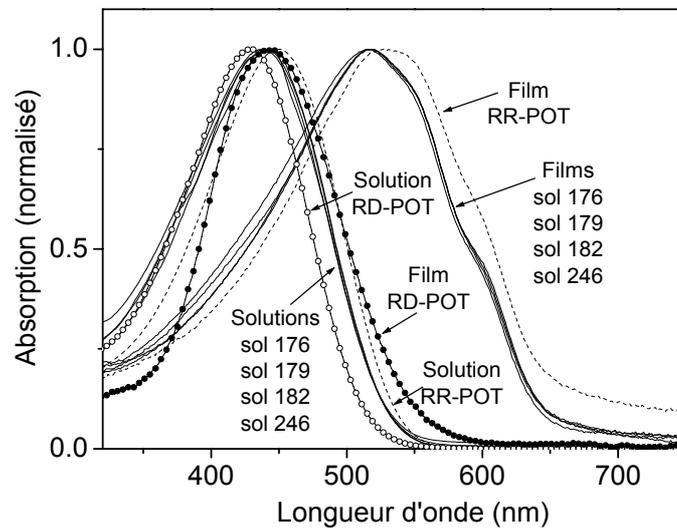


Figure IV-24. Spectres d'absorption des sols 176, sols 179, sols 182, sols 246 (traits pleins) en solution diluée dans du chloroforme et en film. Pour comparaison, spectres d'absorption du poly (3-octylthiophène) régiorégulier (traits pointillés).

Des mesures de rayons X sur les sols statistiques sont actuellement en cours (François Rieutord, CEA Grenoble). Nous espérons qu'elles nous permettront d'interpréter et de confirmer les résultats de mobilité obtenus avec les transistors à effet de champ.

#### 4.5.3. Etude des sols calibrés

Nous rappelons que, lors de la réaction de couplage, un segment de sexioctylthiophène ne peut réagir qu'avec un nœud (benzène), et qu'inversement, un nœud ne peut réagir qu'avec un segment de sexioctylthiophène (paragraphe 4.5.1.2). Ainsi, pour tous les sols calibrés, on a toujours six unités thiophène entre deux benzènes. Les deux sols calibrés que nous avons étudiés ont des structures en 1,3,5 $\alpha$ . Ils diffèrent seulement par la valeur du taux de réticulation  $r$ .

##### 4.5.3.1. Présentation des sols JB177 et JB141

Sol calibré n°1 (noté JB177): sol en 1,3,5 $\alpha$ , avec  $r=2$

Ce sol est obtenu en ayant fait réagir beaucoup de nœuds avec peu de segments de sexioctylthiophène. La quantité de nœuds étant en excès, les branchements en position 1, 3 ou 5 du benzène ne seront pas tous fonctionnalisés. Le polymère obtenu est plutôt « linéaire » (Fig. IV-25).

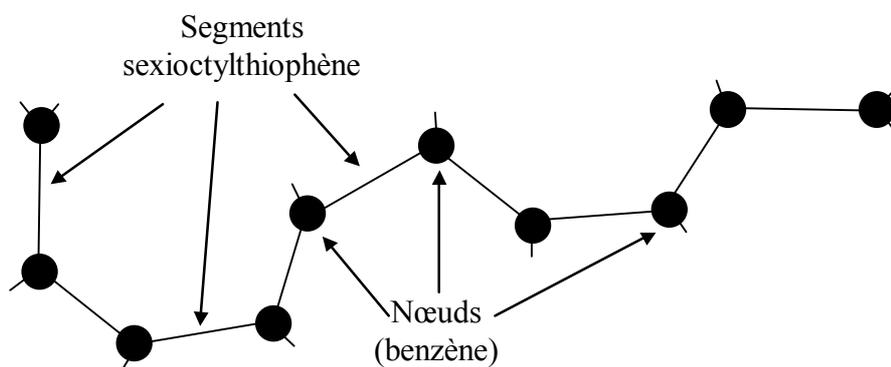


Figure IV-25. Représentation schématique grossière du sol calibré JB177  $r=2$ .

Sol calibré n°2 (noté JB141) : sol en 1,3,5 $\alpha$ , avec  $r=0,2$

Ce sol est obtenu en ayant fait réagir beaucoup de segments de sexioctylthiophène avec peu de nœuds. La quantité de segments de sexioctylthiophène étant en excès, les branchements en position 1, 3 ou 5 du benzène seront tous fonctionnalisés. Le polymère obtenu est plutôt « en étoile » (Fig. IV-26).

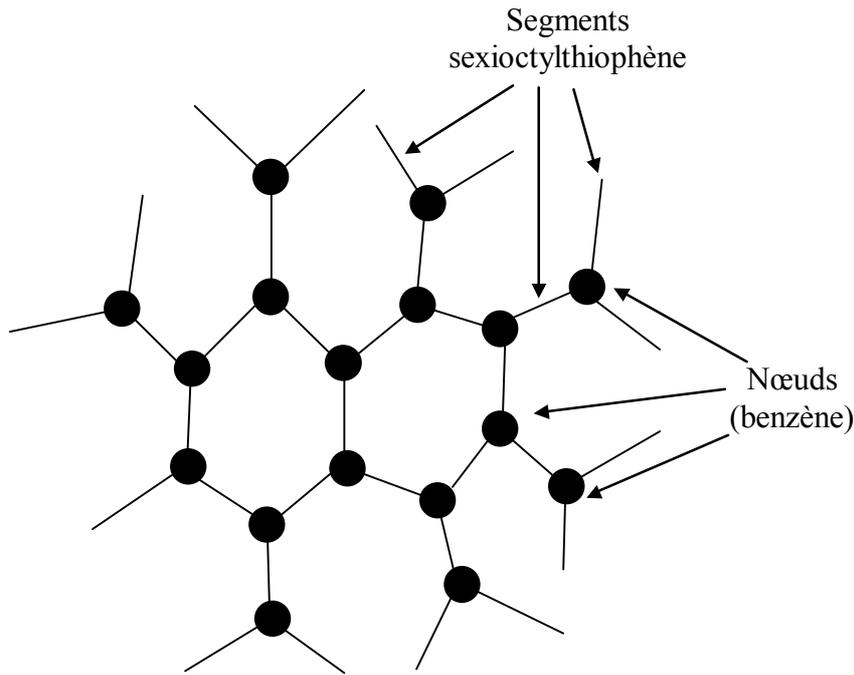


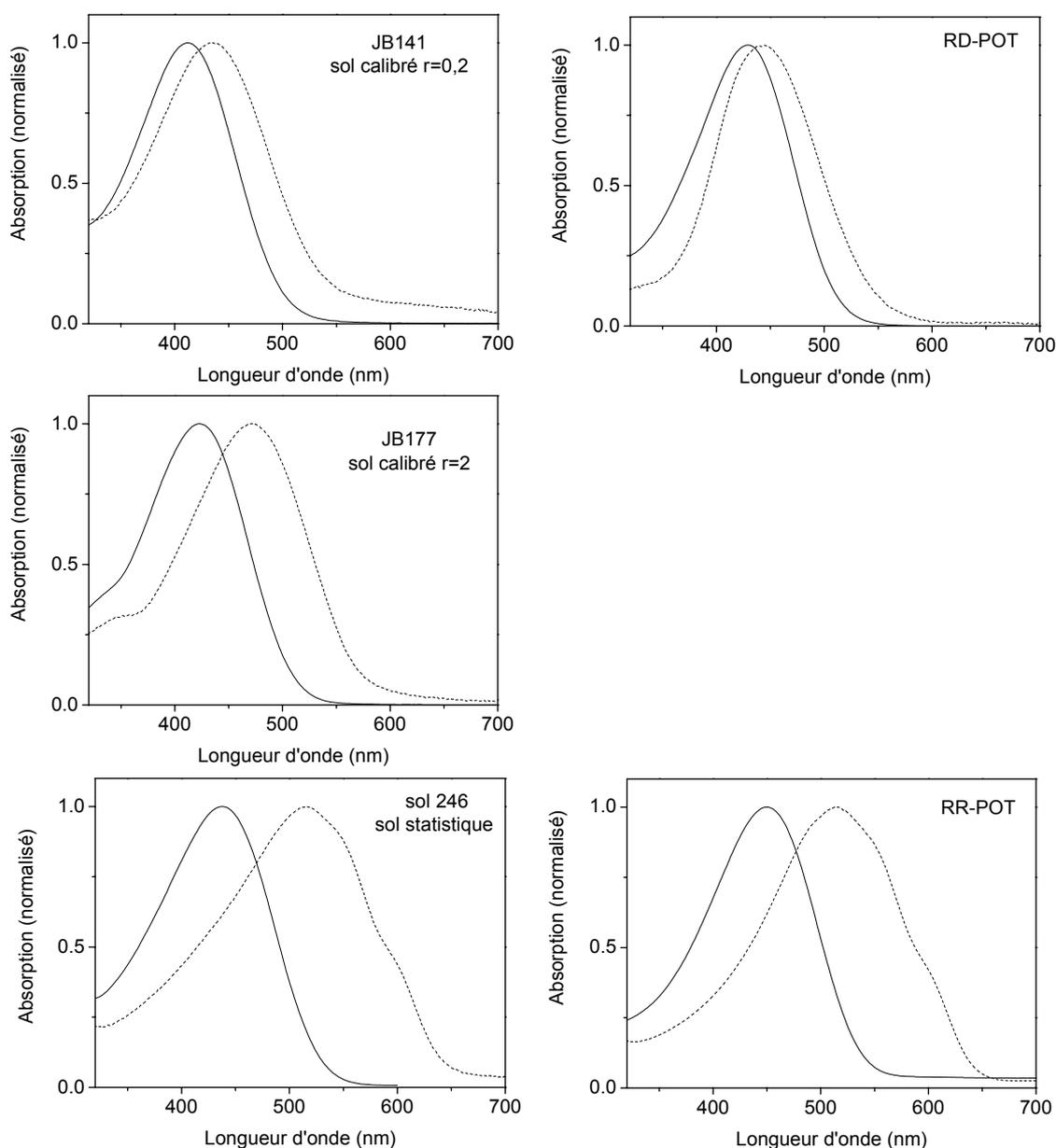
Figure IV-26. Représentation schématique grossière du sol calibré JB141  $r=0,2$ .

Ainsi, le taux de réticulation a une influence certaine sur la structure du polymère. Notre objectif est donc de mesurer la mobilité des porteurs dans ces films, afin de corréliser transport et structure en fonction du taux de réticulation. Nous comparerons également les résultats obtenus avec ceux du sol 246, qui est le sol statistique associé aux sols calibrés JB177 et JB141 (mêmes configurations en 1,3,5 $\alpha$  pour les trois produits).

#### 4.5.3.2. Informations sur l'empilement : spectres d'absorption

Contrairement aux sols statistiques, les structures des sols calibrés JB141 et JB177 sont suffisamment différentes (« linéaire » ou en « étoile ») pour que l'on puisse utiliser le décalage de leurs spectres d'absorption comme indication du degré d'empilement dans la couche organique. Sur la figure IV-27, nous avons rassemblé les spectres d'absorption en

solution diluée dans du chloroforme et en film de ces deux sols calibrés, ainsi que ceux du sol statistique sol 246, qui présente les mêmes branchements en 1,3,5,  $\alpha$ . Nous avons également reporté sur cette figure les spectres d'absorption en solution diluée dans du chloroforme et en film des poly(3-octylthiophènes) régiorégulier et régiorandom, qui nous serviront de référence.



**Figure IV-27.** Spectres d'absorption en solution diluée dans du chloroforme (traits pleins) et en film (traits pointillés) des sols calibrés JB141 et JB177, ainsi que du sol statistique associé (sol 246). Pour comparaison, spectres d'absorption des poly(3-octylthiophènes) régiorégulier (RR-POT) et régiorandom (RD-POT).

Ainsi, lors du passage de la solution au film, on observe :

- un décalage de 0,16 eV pour JB141.
- un décalage de 0,30 eV pour JB177.
- un décalage de 0,43 eV pour sol 246.

Les similitudes de comportement par rapport aux spectres du thiophène sont assez remarquables. En effet, l'empilement dans un film de JB141 est comparable à celui obtenu avec un poly(3-octylthiophène) non régiorégulier (RD-POT). Autrement dit, la couche organique n'est pas organisée. En revanche, comme nous l'avons précisé lors de l'étude des sols statistiques, le sol 246 s'organise aussi bien que le poly(3-octylthiophène) régiorégulier (RR-POT). On observe en effet un décalage de l'ordre de 0,4 eV. Le JB177 est un cas intermédiaire, puisque le décalage du spectre d'absorption lors du passage en film est plus important que celui de JB141 (0,3 eV contre 0,16 eV), mais aussi plus faible que celui du sol 246 (0,3 eV contre 0,43 eV).

La comparaison des deux sols calibrés nous permet d'ores et déjà de dire que l'empilement est plus efficace lorsque le taux de réticulation est important. En outre, l'observation des spectres d'absorption nous permet de dire que les sols statistiques sont davantage favorables à l'empilement que les sols calibrés.

#### **4.5.3.3. Mobilité des porteurs**

Les transistors à effet de champ ont été réalisés en utilisant les sols calibrés JB141 et JB177 comme couche active. Le protocole expérimental est celui décrit dans le paragraphe 4.1, avec le couple ITO-polyimide comme grille et isolant de grille.

En utilisant le masque de dimensions  $L=50\mu\text{m}$  et  $W=2\text{mm}$ , nous n'observons aucun effet de champ, ni pour JB141, ni pour JB177. Ce résultat n'est pas surprenant. En effet, étant donné les faibles décalages des spectres d'absorption, nous ne nous attendons pas à une valeur élevée de la mobilité.

Comme pour le RD-POT, nous avons utilisé un nouveau masque pour délimiter le canal, dont les dimensions sont désormais  $L=50\mu\text{m}$  et  $W=1,3\text{cm}$ . Ce masque n'est pas le même que celui utilisé pour le RD-POT. L'aire des électrodes de source et de drain est plus importante (Fig. IV-28). La raison de choix est purement pratique. Ce nouveau masque permet de prendre plus facilement les contacts sur les plots de source et de drain. L'inconvénient est que les courants de fuite sont plus importants, et perturbent un peu les caractéristiques.

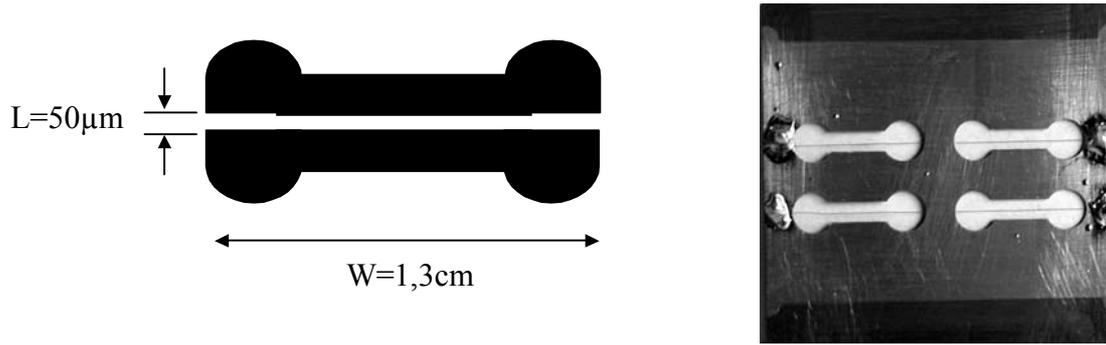


Figure IV-28. Forme et photo du masque utilisé pour délimiter les zones de source et de drain, et donc le canal.

La caractéristique  $I_D(V_D)$  pour  $V_G=0, -10, -20, -30$  et  $-40V$  est représentée sur la figure IV-29. Comme pour tous les polymères précédemment étudiés, nous déterminons ici encore la mobilité des trous (effet de champ observé pour une polarisation de grille négative). L'utilisation du nouveau masque permet d'observer un réseau de caractéristiques, où le courant drain  $I_D$  est modulé par la tension de grille  $V_G$ , ce qui n'était pas le cas avec le masque définissant une largeur de canal  $W$  de 2mm. La valeur de mobilité associée au sol calibré JB177 est de l'ordre de  $5,5-6.10^{-8}cm^2V^{-1}s^{-1}$ . Pour le JB141, aucun effet de champ n'a été observé.

Finalement, on a :

$$\mu_{JB141} \leq \mu_{JB177} \leq \mu_{sol246}$$

$$\mu \text{ non mesurable} \leq 5,5-6.10^{-8}cm^2V^{-1}s^{-1} \leq 1.10^{-5}cm^2V^{-1}s^{-1}$$

Raisonnons une fois encore à partir de l'analogie avec l'homopolymère d'octylthiophène. Le sol statistique sol 246 se comporte, en absorption, comme le RR-POT, tandis que le sol calibré JB141 se comporte, en absorption, comme le RD-POT. Par conséquent, on s'attend à trois ordres de grandeur d'écart entre les mobilités de ces deux produits (cf. paragraphe 4.4.2). La mobilité de JB141 devrait donc être de l'ordre de  $1.10^{-8}cm^2V^{-1}s^{-1}$ , ce qui n'est pas incompatible avec le fait que nous n'observons rien. En effet, nous sommes aux limites de notre montage expérimental, et il n'est pas surprenant qu'une mobilité de  $1.10^{-8}cm^2V^{-1}s^{-1}$  ne soit pas détectable. Quant à la valeur de mobilité qui a été déterminée avec le sol calibré JB177, elle est inférieure d'un peu plus de deux ordres de grandeur par rapport à celle du sol

statistique. Les mesures de mobilité confirment donc les observations faites sur les spectres d'absorption.

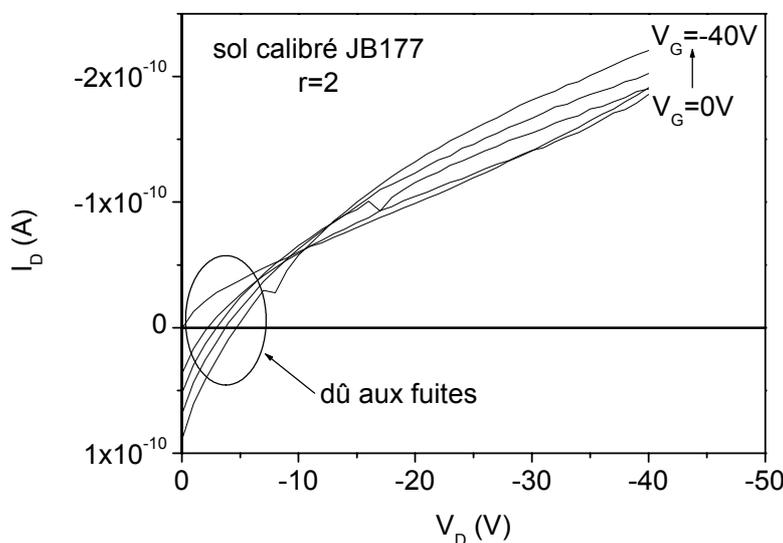


Figure IV-29. Caractéristique  $I_D(V_D)$  pour  $V_G=0, -10, -20, -30$  et  $-40V$  obtenue avec un transistor à effet de champ à base de sol calibré JB177.

### **Bilan :**

Si ce sont les chaînes alkyles qui imposent la position des polymères par rapport au substrat, comme cela a été reporté dans la littérature pour les poly(3-alkylthiophènes), cela peut expliquer pourquoi la structure « linéaire » (JB177) est plus performante que la structure en « étoile » (JB141). Il est également important de souligner que la faible valeur de mobilité des trous obtenue pour le sol calibré JB177 par rapport au sol statistique sol 246, peut également être due à une faible longueur de conjugaison (il y a seulement six thiophènes entre deux benzènes).

Il est vrai que l'étude que nous avons menée sur les sols à base d'octylthiophène reste assez succincte. Nous avons néanmoins montré que les structures statistiques en 1,2,4 $\beta$  étaient les plus favorables au transport des porteurs. Cependant, il est important de souligner que ces systèmes sont très complexes, et que de nombreux paramètres entrent en jeu, dont certains ne sont pas totalement contrôlés. Par exemple, lors de la synthèse, des gênes stériques peuvent empêcher le greffage de thiophènes, notamment dans les structures où le thiophène est

branché en  $\beta$  sur le benzène. De plus, les méthodes de caractérisation à notre disposition sont très limitées, notamment en ce qui concerne la détermination de la structure de la couche organique. Néanmoins, le décalage des spectres d'absorption semble être une méthode assez fiable pour avoir une idée de l'empilement dans la couche organique. Des mesures de rayons X en incidence rasante sont actuellement en cours (François Rieutord, CEA Grenoble) pour tenter de déterminer l'organisation de la couche organique au niveau de l'interface isolant-polymère, ainsi que la position des chaînes par rapport au substrat. Ce dernier paramètre est en effet très important pour le transport des porteurs dans les transistors à effet de champ [26].

#### Références bibliographiques du chapitre 4

- [1] H. Sirringhaus, R. J. Wilson, R. H. Friend, M. Inbasekaran, W. Wu, E. P. Woo, M. Grell, D. D. C. Bradley, *Appl. Phys. Lett.* 77 (3) 406 (2000).
- [2] H. Sirringhaus, T. Kawase, R. H. Friend, T. Shimoda, M. Inbasekaran, W. Wu, E. P. Woo, *Science* 290, 2123 (2000).
- [3] H. Meng, Z. Bao, A. J. Lovinger, B. C. Wang, A. M. Mujsce, *J. Am. Chem. Soc.* 123, 9214 (2001).
- [4] T. Kawase, H. Sirringhaus, R. H. Friend, T. Shimoda, *Adv. Mater.* 13 (21) 1601 (2001).
- [5] G. Llyod, B. Eccleston, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 660, JJ5.12.1 (2001).
- [6] Z. Bao, A. Dodabalapur, A. J. Lovinger, *Appl. Phys. Lett.* 69 (26) 4108 (1996).
- [7] Z. Bao, Y. Feng, A. Dodabalapur, V.R. Raju, A. J. Lovinger, *Chem. Mater.* 9, 1299 (1997).
- [8] W. Y. Lim, S. Nagamatsu, W. Takashima, T. Endo, M. Rikukawa, K. Kaneto, *IEICE Trans. Electron.* E83-C (7) 1071 (2000).
- [9] K. Kaneto, W. Y. Lim, W. Takashima, T. Endo, M. Rikukawa, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2*, 39 (8B) L872 (2000).
- [10] G. H. Gelinck, T. C. T. Geuns, D. M. de Leeuw, *Appl. Phys. Lett.* 77 (10) 1487 (2000).
- [11] L. Trouillet, *PhD thesis*, Université Joseph Fourier, Grenoble, 2000.
- [12] L. Trouillet, A. De Nicola, S. Guillerez, *Chem. Mater.* 12, 1611 (2000).
- [13] E. Negishi, T. Takahashi, K. Akiyoshi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1338 (1986).
- [14] G. Bidan, A. De Nicola, V. Enée, S. Guillerez, *Chem. Mater.* 10 1052 (1998).
- [15] P. Pushnig, C. Ambrosch-Draxl, *Synth. Met.* 119, 245 (1999).
- [16] R. D. McCullough, S. Tristram-Nagle, S. P. Williams, R. D. Lowe, M. Jayaraman, *J. Am. Chem. Soc.* 115, 4910 (1993).
- [17] T. A. Chen, X. Wu, R. D. Rieke, *J. Am. Chem. Soc.* 117, 233 (1995).
- [18] S. A. Chen, J. M. Ni, *Macromolecules* 25, 6081 (1992).
- [19] G. Barbarella, M. Zambianchi, L. Antolini, P. Ostojia, P. Maccagnani, A. Bongin, E. A. Marseglia, E. Tedesco, G. Gigli, R. Cingolani, *J. Am. Chem. Soc.* 121, 8920 (1999).
- [20] G. R. Newkome, W. W. Paudler, *Contemporary Heterocyclic Chemistry*, Wiley, New York, 1982.
- [21] L. X. Chen, W. J. H. Jager, M. P. Niemczyk, M. R. Wasielewski, *J. Phys. Chem. A*, 103, 4341 (1999).
- [22] K. A. Walters, L. Trouillet, S. Guillerez, K. S. Schanze, *Inorg. Chem.* 39, 5496 (2000).

- [23] E. Rebourt, B. Pépin-donat, E. Dinh, *Polymer* 36 (2) 399 (1995).
- [24] B. Pépin-Donat, D. Lairez, A. de Geyer, A. Viallat, *Synth. Met.* 101, 471 (1999).
- [25] J. Bras, « *Nouveaux systèmes conducteurs électroniques : gels d'oligo (octylthiophène)s.* », Université Joseph Fourier, Grenoble, 1999.
- [26] H. Sirringhaus, P. J. Brown, R. H. Friend, M. M. Nielsen, K. Bechgaard, B. M. W. Langeveld-Voss, A. J. H. Spiering, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer, P. Herwig, D. M. de Leeuw, *Nature* 401, 485 (1999).

## CONCLUSION

L'objectif de cette thèse était de comprendre les relations qui existent entre la texture du polymère (via les interactions plus ou moins importantes entre les chaînes) et la mobilité des porteurs, paramètre fondamental pour les applications de l'électronique organique.

Dans un premier temps, nous nous sommes consacrés à l'étude de polymères de la famille du fluorène, réputé pour sa grande stabilité chimique. L'inconvénient de ces systèmes est la présence de chaînes alkyles solubilisantes de part et d'autre de la chaîne conjuguée. Elles empêchent les interactions  $\pi$ - $\pi$  entre chaînes conjuguées adjacentes. L'incorporation de motifs plans de fluorénone dans une chaîne de polyfluorène, via la synthèse de copolymères fluorène-fluorénone, a permis de favoriser l'empilement  $\pi$ - $\pi$ , et donc d'améliorer de manière efficace l'organisation de la couche organique. En outre, nous avons montré que la formation contrôlée d'excimères et/ou d'agrégats ne nuisait pas à la luminescence. L'étude des propriétés optiques de ce copolymère a effectivement mis en évidence ses très bonnes performances, en terme d'intensité de photoluminescence, d'électroluminescence, et de stabilité spectrale, qui font de ce matériau un candidat prometteur pour de nouveaux dispositifs de type diode organique électroluminescente.

Le transport des porteurs dans les polymères de la famille du fluorène a d'abord été mesuré par la méthode du temps de vol. Des problèmes technologiques ne nous ont malheureusement pas permis d'approfondir cette étude. A partir des deux seules mesures, intéressantes certes, qui ont été obtenues par cette méthode, nous n'avons pu qu'élaborer des hypothèses.

Nous avons alors mis en place une nouvelle méthode de mesure de la mobilité des porteurs dans les couches organiques : le transistor à effet de champ. Aucune modulation du courant de drain par la tension de grille a été observée pour les transistors à effet de champ à base de fluorène ou de copolymère fluorène-fluorénone. Face à cette série d'échecs, notre réaction a été d'en comprendre l'origine. Pour cela, nous avons comparé les poly(9,9,-dialkylfluorènes) avec les poly(3-alkylthiophènes), cette dernière famille de polymères étant largement réputée pour ses bonnes propriétés de transport des porteurs. Ainsi, nous avons pu nous rendre compte que le phénomène d'empilement n'a pas la même ampleur dans le poly(dialkylfluorène) que

dans le poly(alkylthiophène). En effet, bien que nous ayons montré que les mesures de photoluminescence, de rendement quantique et de déclin de la luminescence confirmaient l'existence d'interactions intermoléculaires ( $\pi$ -stacking) dans les polymères de la famille du fluorène, l'empilement ne concerne qu'une petite fraction de la couche organique. En effet, nous avons montré que ce sont les motifs de fluorénone, introduits volontairement via la copolymérisation, ou issus d'une oxydation (à l'air ambiant ou par chauffage), qui sont à l'origine des interactions  $\pi$ - $\pi$  efficaces entre cycles de chaînes de polymère voisines. Or, la fluorénone reste une espèce très minoritaire dans la couche organique, et ne garantit donc pas un bon transport des porteurs à grande échelle. Si les polymères de la famille du fluorène (homopolymère ou copolymère) ne sont pas très prometteurs en ce qui concerne le transport des porteurs, l'étude qui a été faite nous a néanmoins permis de mieux comprendre les mécanismes à l'origine de la dégradation du fluorène.

Enfin, toute cette étude, ainsi que les mesures de transistors à effet de champ reportées dans la littérature, nous ont convaincus que seuls des produits à base de thiophène permettent d'obtenir de bonnes propriétés de transport dans les couches organiques. Nous avons donc poursuivi notre étude sur la relation structure-mobilité avec deux familles de polymères dérivés du thiophène : des copolymères thiophènes-bipyridine, et des fractions solubles de gels de poly(octylthiophène). Pour les informations sur la structure de la couche organique, nous avons procédé par analogie avec les poly(3-alkylthiophènes), en observant le décalage entre le spectre d'absorption de la solution étudiée et le spectre d'absorption du film qui lui est associé. Cette méthode semble en effet être fiable, mais elle reste malgré tout assez qualitative. Pour les sols statistiques, pour lesquels le décalage des spectres d'absorption est identique, des mesures de diffraction par rayons X en incidence rasante sont indispensables pour déterminer les différences de structure dans chacun des produits. Elles sont actuellement en cours.

La mise en place de mesures de mobilité par la réalisation de transistors à effet de champ ouvre la voie à de nombreuses études sur les relations structure-mobilité dans les matériaux organiques. A la vue des premiers résultats obtenus en transistors à effet de champ, l'étude sur les fractions solubles de gels de thiophène mérite d'être approfondie.

On peut également imaginer la synthèse de nouveaux polymères performants. Il pourrait être intéressant, par exemple, de synthétiser un copolymère à base d'alkylthiophène et de

fluorénone, qui pourrait peut-être présenter à la fois de bonnes propriétés de luminescence et de transport.

Enfin, on peut orienter les recherches sur le dispositif expérimental ou la réalisation des échantillons, afin d'améliorer les performances des dispositifs : réduction des dimensions des dispositifs (notamment de la longueur du canal), modification de l'isolant (à l'image du copolyimide que nous avons présenté)....

## **Résumé :**

**« *Etude des propriétés électroniques de nouveaux composés organiques électroluminescents* »**

Nous présentons dans ce mémoire une étude sur l'influence de la texture de la couche organique sur le transport des porteurs. Pour mesurer la mobilité des porteurs, deux techniques ont été mises en place : le temps de vol et la réalisation de transistors à effet de champ. La première partie de ce mémoire est consacrée au fluorène. La synthèse d'un copolymère fluorène-fluorénone a permis d'améliorer l'empilement  $\pi$ - $\pi$ , et donc la formation d'excimères. Cela nous a permis de comprendre l'origine du décalage vers le jaune de la luminescence du fluorène, mais aussi d'obtenir un nouveau composé présentant de très bonnes propriétés de luminescence dans le jaune. Une analogie avec les poly(alkylthiophènes) nous a permis de comprendre les limitations du transport dans les polymères de la famille du fluorène. Nous avons finalement étudié la relation texture-transport dans deux familles dérivées du thiophène : des copolymères thiophène-bipyridine et des fractions solubles de gels de polythiophène.

*Mots-clés* : mobilité, temps de vol, transistor à effet de champ, empilement, fluorène, thiophène.

## **Summary :**

**« *Electronic properties of new electroluminescent polymers* »**

We study the interplay between morphology of the organic layer and carrier transport. Two methods have been used to determine carrier mobility : time of flight and field effect transistor characterizations. The first part of this study concerns polymers derived from fluorene. New copolymers based on fluorene and fluorenone have been synthesized to enhance  $\pi$ -stacking, and thus excimer and/or aggregate formation. This helps us to understand the origin of the red-shifted emission occurring with fluorene. Moreover, we present the bright yellow and efficient luminescence property of this copolymer. An analogy with poly(alkylthiophene) allows us to understand the limits of carrier transport in films based on fluorene derived materials. Finally, we study the interplay between morphology and transport in two polymers derived from thiophene : thiophene-bipyridine copolymers and soluble fractions of polythiophene gels.

*Keywords* : mobility, time of flight, field effect transistor, stacking, fluorene, thiophene.