



**HAL**  
open science

# Etude des mélanges de polymères semi-conducteur / ferroélectrique en films minces : application en électronique organique

Carine Lacroix

## ► To cite this version:

Carine Lacroix. Etude des mélanges de polymères semi-conducteur / ferroélectrique en films minces : application en électronique organique. Polymères. Université de Bordeaux, 2014. Français. NNT : 2014BORD0315 . tel-01142525

**HAL Id: tel-01142525**

**<https://theses.hal.science/tel-01142525>**

Submitted on 15 Apr 2015

**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  
POUR OBTENIR LE GRADE DE  
**DOCTEUR DE**  
**L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX**

ÉCOLE DOCTORALE  
SPÉCIALITÉ : POLYMÈRES

Par Carine LACROIX

**ETUDE DES MELANGES DE POLYMÈRES SEMI-  
CONDUCTEUR/FERROÉLECTRIQUE EN FILMS MINCES :  
APPLICATIONS EN ÉLECTRONIQUE ORGANIQUE**

Sous la direction de : Georges HADZIIOANNOU

Soutenue le 20 juin 2014

Membres du jury :

Dr. MAGLIONE Mario, ICMCB, Université de Bordeaux  
Dr. BOLINK Henk, ICMol, Université de Valence  
Pr. DESTRUEL Pierre, LAPLACE, Université de Toulouse  
Dr. PAYAN Sandrine, ICMCB, Université de Bordeaux  
Dr. DOMINGUES DOS SANTOS Fabrice, DRD, Arkema-Piezotech  
Pr. HADZIIOANNOU Georges, LCPO, Université de Bordeaux  
Dr. FLEURY Guillaume, LCPO, Université de Bordeaux

Président  
Rapporteur  
Rapporteur  
Examinateur  
Examinateur  
Directeur de thèse  
Invité

# **Etude des mélanges de polymères semi-conducteur/ferroélectrique en films minces : applications en électronique organique**

**Résumé :** Au cours de ces travaux de thèse, la mésostructure et le comportement électrique/photoélectrique de mélanges de polymères semi-conducteur et ferroélectrique en films minces ont été étudiés pour des applications en électronique organique. Les propriétés de semi-conduction du P3HT et de ferroélectricité du P(VDF-TrFe) ont été associées au sein d'une même couche active. Il a été observé que le développement d'une morphologie de la couche active en film mince présentant des domaines bi-continus permet de conserver les propriétés intrinsèques des deux matériaux. Des dispositifs de type stockage d'informations ont été réalisés à partir de la couche active composée de 10 % P3HT – 90 % P(VDF-TrFe) et la modulation des propriétés d'injection des dispositifs par le champ ferroélectrique a été étudiée. Des cellules photovoltaïques ont également été réalisées à partir de cette couche active qui présente des propriétés optoélectroniques qui varient selon l'état de polarisation du P(VDF-TrFe). L'influence du champ ferroélectrique sur l'efficacité de la photogénération de charges du P3HT et la modulation du photocourant par l'état de polarisation du P(VDF-TrFe) ont ainsi été déterminées.

**Mots clés :** polymère, semi-conducteur, ferroélectrique, couche mince, photovoltaïque, mémoire

---

## **Study of semi-conductor/ferroelectric polymer blends in thin films : applications in organic electronics**

**Abstract :** In this thesis, the mesostructure and the electric/photoelectric behavior of ferroelectric/semi-conductor polymer blends in thin films have been studied for organic electronic applications. The semi-conductivity property of P3HT was associated with the ferroelectricity of P(VDF-TrFe) in one active layer. It has been observed that the intrinsic properties of both materials remained with the bi-continous morphology of these thin films. Memory devices were fabricated based on the 10 % P3HT – 90 % P(VDF-TrFe) active layer and the modulation of the injection properties by the ferroelectric field has been studied. We have also demonstrated that the P3HT/P(VDF-TrFe) thin films exhibit optoelectronic properties which depend on the polarization state of P(VDF-TrFe). The influence of the ferroelectric field on the photogeneration of charges of P3HT and the variation of the photocurrent with the polarization state of P(VDF-TrFe) were determined.

**Keywords :** polymer, semi-conductor, ferroelectric, thin film, photovoltaic, memory.

---

**UMR 5629**

[LCPO, UMR 5629, Bâtiment B8 Avenue des Facultés 33405 Talence]

## *Remerciements :*

Ces travaux de thèse ont été réalisés au sein du Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques (LCPO). Je souhaite donc tout d'abord remercier le Professeur Henri Cramail pour m'avoir accueilli dans son laboratoire.

Je tiens à remercier mon directeur de thèse, le Pr. Georges Hadziioannou, et mon encadrant, le Dr. Guillaume Fleury, pour avoir cru en moi et m'avoir donné l'opportunité de travailler sur un sujet très intéressant et innovant. Merci pour l'enthousiasme dont vous avez preuve dans ce projet, d'avoir partagé votre expérience de la recherche et d'avoir toujours pris le temps de me guider même entre deux réunions. Grâce à vous cette expérience m'a fait grandir scientifiquement et humainement. Je tiens également à remercier le Dr. Fabrice Domingues Dos Santos, responsable industriel de cette thèse, pour sa collaboration sur ce travail, ses conseils avisés et pour avoir partagé ses connaissances sur les polymères fluorés.

Je souhaite remercier les membres du jury, le Pr. Pierre Destruel et Dr. Henk Bolink en tant que rapporteurs, le Dr. Sandrine Payan et le Dr. Fabrice Domingues Dos Santos en qualité d'examineurs, ainsi que le Dr. Mario Maglione en tant que président de ce jury de thèse. Merci pour le temps que vous avez consacré à juger ces travaux de thèse, à vos remarques constructives et bien sûr de vous être déplacé (de bien loin pour certains).

Un merci particulier au Dr. Mario Maglione pour le temps qu'il m'a consacré lors de réunions autour de la ferroélectricité, pour m'avoir permis d'assister à ses cours de master et pour sa passion de la science qu'il sait si bien transmettre.

Je remercie bien évidemment le Dr. Lionel Hirsh pour m'avoir accueilli chaleureusement au sein de son équipe dans le laboratoire IMS et permis d'effectuer de nombreuses expériences au sein du laboratoire. Merci à Lionel, Guillaume, Laurence, Sylvain, Pascal, Frédéric, mon fillot Gildas, Uxying, Fred, le petit Lionel, Léo, Elo, Mélanie, Mamatin, Sokha.. et à toute l'équipe ELORGA pour votre accueil convivial, votre soutien, votre bonne humeur constante et les connaissances que vous avez partagées avec moi.

Je tiens également à remercier Cédric qui m'a accompagné au début de cette thèse. Merci pour ta richesse scientifique et humaine, ta grande patience et ton aide précieuse. Tu m'as beaucoup appris sur le domaine de l'électronique qui ne m'était pas vraiment familier et j'ai pu prendre mes marques grâce à toi. Pour cela, je t'exprime toute ma gratitude. Gilles, merci beaucoup pour tout le temps que tu as consacré à mes échantillons, pour toutes les techniques d'imagerie que tu as testées et pour tes connaissances dans ce domaine que tu as partagées avec moi. Merci Eleni d'avoir pris le temps avec Guillaume d'analyser mes échantillons, ta disponibilité et tes connaissances sur la science des matériaux.

Merci aux membres du laboratoire qui nous facilitent la vie de tous les jours Audrey, Aude, Catherine, Mélanie, Dominique, Corinne, Bernadette et Loic.

Merci aux permanents et non permanents du laboratoire grâce à qui une bonne ambiance de travail règne. En ce sens, je souhaite remercier mes chères copines joggeuses Déborah, Chrystilla, Anne-Laure et Célia pour tout ce qu'elles m'ont apporté, pour leur soutien, les discussions et les repas que l'on a partagés (courage Déborah !). Sans oublier Choichoine (cher collègue), Wiljam, Dargie (M. President), Jules, Feifei, Mickael, Kevin (un petit muffin ?) et Marie pour leur soutien, leur bonne humeur et les très bons moments passés en soirée. Merci également à Veronica, Floraine, Paul, Maréva, Lise, Charlotte, Vincent, Thomas, Eftychia, Katerina, Nico, Camille, Sylvia, ma fillote Blandine, Elise ... sûrement d'autres que j'oublie.. merci pour les discussions autour d'un café (ou/et de gâteaux !) et pour tous les bons moments passés ensembles en soirée !

Merci infiniment à mes amis proches d'avoir toujours été là. Merci pour les soirées, les repas, les week-ends que nous avons partagés, qui ont toujours été un bol d'air frais dans une ambiance toujours conviviale.

Enfin, je remercie profondément ma famille qui m'a toujours apporté chaleur, réconfort et soutien indéfectible. Ama, Aïta, Agnès et Romain, de simples mots ne suffisent pas pour vous exprimer toute ma gratitude et le respect que je ressens pour vous.

Carine



## Sommaire :

### Liste des abréviations

<b>Introduction générale</b> .....	<b>1</b>
<b>1 Morphologie et semi-cristallinité du mélange P3HT/P(VDF-TrFe) en film mince..</b>	<b>11</b>
1.1 Caractéristiques structurales et propriétés physico-chimiques du P(VDF-TrFe) et du P3HT en film mince .....	11
1.2 Etude structurale du mélange 10 % P3HT – 90 % P(VDF-TrFe).....	13
1.3 Influence du P3HT- <i>b</i> -PMMA sur la morphologie et la cristallinité des homopolymères P3HT et P(VDF-TrFe).....	31
1.4 Propriétés diélectriques du mélange 10 % P3HT – 90 % P(VDF-TrFe).....	35
1.5 Conclusion.....	41
<b>2 Propriétés électriques du mélange P3HT/P(VDF-TrFe) et leur application dans des mémoires organiques non-volatiles.....</b>	<b>47</b>
2.1 Mémoires à base de P(VDF-TrFe).....	47
2.2 Principe de fonctionnement d'une diode organique.....	51
2.3 Etude des propriétés électriques des diodes à base de 10 % P3HT – 90 % P(VDF-TrFe).....	58
2.4 Conclusion.....	82
<b>3 Application photovoltaïque basée sur la ferroélectricité et la semi-conductivité.....</b>	<b>89</b>
3.1 Processus photovoltaïque : matériaux inorganiques et organiques .....	89
3.2 Etude du mélange P3HT-P(VDF-TrFe) pour le photovoltaïque .....	95
3.3 Conclusion.....	130
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>137</b>
<b>4 Annexes : Caractérisation du P(VDF-TrFe) et méthodes expérimentales.....</b>	<b>142</b>
4.1 Caractérisation des propriétés ferroélectriques du P(VDF-TrFe) .....	142
4.2 Techniques et protocoles utilisés.....	165



## Liste des abréviations :

$\alpha$  : phase non ferroélectrique du PVDF

$\beta$  : phase ferroélectrique du PVDF

$\Delta$  : dipôle à l'interface

$\varepsilon$  : permittivité diélectrique

$\varepsilon_0$  : permittivité du vide

$\Phi$  : travail de sortie

AFM : microscopie à force atomique

Ag : argent

Al : aluminium

C-AFM : microscopie à force atomique avec un module de mesure de conductivité

C-V : caractéristique capacité-tension

Cr : chrome

DSC : calorimétrie différentielle à balayage

GIRXD : diffusion de rayons X aux petits angles

$E_C$  : champ coercitif

$E_{int}$  : champ électrique interne

h : épaisseur de la couche active

I : courant

I-V : caractéristique courant-tension

IPCE (=EQE) : rendement de conversion de photon incident en courant

ITO : oxyde d'indium étain

Ebeam : Evaporation en phase gazeuse à l'aide d'un canon à électrons

HOMO : Orbitale moléculaire la plus haute occupée

ILC : courant limité par l'injection

J : densité de courant

J-V : caractéristique densité de courant-tension

J : densité de courant

$J_{CC}$  : Courant de court-circuit

KFM : microscopie à force Kelvin  
LED : diode électroluminescente  
LiF : fluorure de lithium  
LUMO : orbitale moléculaire la plus basse inoccupée  
P3HT : poly(3-hexylthiophène)  
P(VDF-TrFe) : polyfluorure de vinylidène-trifluoroéthylène  
PFM : microscopie à force piézoélectrique  
PMMA : polyméthacrylate de méthyle  
PVDF : polyfluorure de vinylidène  
 $P_r$  : polarisation rémanente  
 $P_s$  : polarisation saturante  
SCLC : courant limité par la charge d'espace  
 $T_{Curie}$  : Température de Curie  
 $Tan(\delta)$  : pertes diélectriques  
TEM : microscopie électronique à transmission  
THF : Tetrahydrofurane  
Ti : titane  
 $V_{CO}$  : tension à circuit ouvert  
 $V_{app}$  : tension appliquée  
 $V_C$  : tension coercitive  
 $V_{pol}$  : tension de polarisation  
 $V_S$  : tension de seuil  
ZCE : zone de charge d'espace

---

---

## **Introduction générale**

---

---



Les matériaux organiques pour l'électronique constituent une nouvelle classe de matériaux qui facilite et diminue les coûts de réalisation de dispositifs électroniques à l'échelle industrielle par rapport à la technologie basée sur les matériaux inorganiques qui est complexe et par conséquent onéreuse. En effet, les matériaux organiques ont l'avantage de pouvoir être mis en forme facilement par des technologies d'impression et peuvent être déposés sous forme de couches très fines. De plus, leur flexibilité, leur faible coût et la possibilité d'associer aisément différents matériaux organiques dans une même couche active a ouvert la voie à de nouvelles perspectives pour l'ingénierie à l'échelle moléculaire grâce à la combinaison de propriétés optiques (absorption ou émission de photons), électroniques (isolants ou semi-conducteurs) et mécaniques (piézoélectricité/ferroélectricité) très intéressantes. Un exemple concret est le traitement du verre par certains matériaux organiques qui a donné naissance à des substrats dit « intelligents » réagissant à l'exposition au soleil. On peut également citer la conception de papiers électroniques flexibles et peu coûteux ou encore de diodes électroluminescentes organiques qui sont déjà industrialisées comme film d'affichage dans certains téléphones portables. Les recherches actuelles se focalisent également sur la réalisation de dispositifs pour le stockage d'informations ou de cellules photovoltaïques en couches minces. Cette dernière technologie pourrait permettre de prolonger la durée de fonctionnement d'appareils électriques mobiles en les recouvrant d'un film semi-transparent de polymères possédant des propriétés photovoltaïques.

Les matériaux semi-conducteurs organiques représentent une catégorie de matériaux ayant des propriétés de conduction électrique comprises entre celles des matériaux isolants et celles des matériaux conducteurs [1]. En effet, à  $T = 0K$ , ces matériaux ne présentent pas de conduction tandis qu'ils permettent le transport de charges à température ambiante. Le poly(3-hexylthiophène) (P3HT) (Figure 1.c) fait partie de cette classe de matériaux grâce à la conjugaison de son architecture macromoléculaire, c'est-à-dire à l'alternance de simples et doubles liaisons au sein de la structure du matériau. C'est le recouvrement des orbitales  $p_z$  de deux carbones voisins qui forme la liaison  $\pi$  (Figure 1.a) autorisant ainsi le déplacement des électrons le long d'une chaîne carbonée. Le recouvrement des orbitales atomiques conduit à la formation d'orbitales moléculaires appelés liantes  $\pi$  et anti-liantes  $\pi^*$  et donc à la formation de deux bandes d'énergie appelées HOMO (« Highest Occupied Molecular Orbital ») et LUMO (« Lowest Unoccupied Molecular Orbital ») (Figure 1.a) [2, 3].

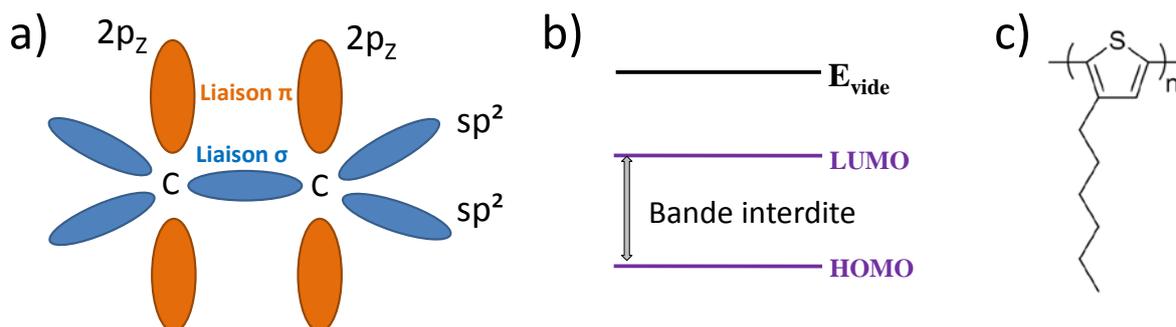


Figure 1. a) Diagramme de bandes des matériaux semi-conducteur de type *p*. b) Représentation d'une double liaison carbone-carbone avec les liaisons associées  $\pi$  et  $\sigma$ . c) Structure du P3HT.

Le transport de charges dans les polymères semi-conducteurs s'effectue au sein de la chaîne polymère (transport intrachaîne) et entre les différentes chaînes (transport interchaîne) du matériau. Les propriétés de transport intrinsèques des polymères semi-conducteurs sont principalement conditionnées par la localisation importante des porteurs de charge [2, 4]. La distribution discrète des états électroniques induit, entre autres, un transport par « hopping » [5, 6] entre états localisés ce qui favorise le transport interchaîne au détriment du transport intrachaîne. L'empilement des chaînes polymères, c'est-à-dire la nature des phases cristallines, est alors déterminante quant aux propriétés de transport du matériau. Ces propriétés de transport dépendent également de la température d'exposition car à hautes températures ( $100\text{K} < T < 300\text{K}$ ) la mobilité des charges est activée thermiquement [7] (phénomène appelé émission thermo-ionique), tandis qu'à basses températures ( $T < 25\text{K}$ ) le transfert de charges s'effectue majoritairement par effet tunnel.

Les différentes applications précédemment nommées (OLED, stockage d'information, cellules photovoltaïques, ...) requièrent l'utilisation de matériaux semi-conducteurs afin de permettre l'injection, le transport de charges et/ou la transformation de l'énergie lumineuse en électricité. La structure du dispositif, c'est-à-dire le choix des électrodes utilisées par rapport au type *p* (conduction préférentielle des trous) ou *n* (conduction préférentielle d'électrons) du polymère semi-conducteur, conditionnera alors les propriétés électriques du dispositif.

A l'opposé des matériaux semi-conducteurs, les matériaux ferroélectriques [8-13] sont isolants mais grâce à la présence de dipôles internes permanents au sein de leur structure, ces matériaux sont capables de conserver un état de polarisation (polarisation rémanente) si leur température d'exposition est inférieure à une température dite de Curie. Le champ nécessaire au renversement de la polarisation (champ coercitif) peut être un paramètre limitant quant à l'utilisation de matériaux ferroélectriques inorganiques car ceux-ci sont difficilement déposés sous forme de films fins. La réalisation aisée de couches fines à partir de matériaux

organiques constitue ainsi un avantage majeur d'un point de vue industriel car elle permet de diminuer la tension de polarisation du matériau. Le polyfluorure de vinylidène (PVDF) [14] et le polyfluorure de vinylidène-trifluoroéthylène (P(VDF-TrFe)) sont les deux principaux matériaux organiques ferroélectriques utilisés à l'heure actuelle. Leur structure chimique est illustrée en Figure 2.

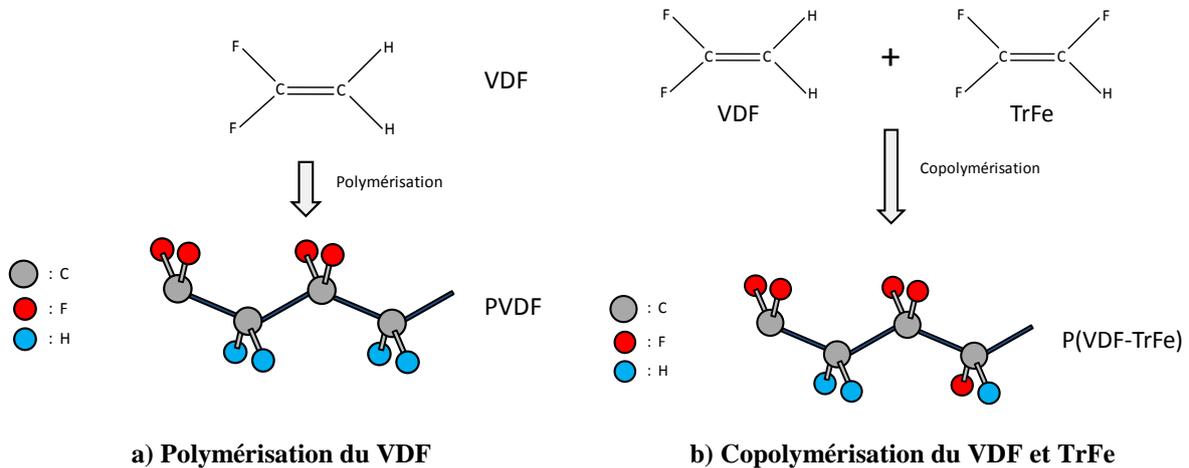


Figure 2. Structure du a) PVDF et b) P(VDF-TrFe) et obtention de ces polymères à partir des monomères VDF et TrFe.

La présence de moments dipolaires spontanés au sein des liaisons (C-F) et leur rotation autour des liaisons carbone-carbone en présence d'un champ électrique confère au PVDF et au P(VDF-TrFe) leur caractère ferroélectrique [15-19]. Toutefois, l'existence de dipôles internes n'est pas un paramètre suffisant pour qu'un matériau présente des propriétés ferroélectriques. En effet, le PVDF en couche mince n'est pas ferroélectrique car sa structure cristalline entraîne une compensation des moments dipolaires [19]. Il est alors nécessaire d'étirer ce matériau afin que les chaînes adoptent une conformation (*all-trans*) qui entraîne un alignement optimal des dipôles des différents domaines ferroélectriques. Au contraire du PVDF, le P(VDF-TrFe) sous forme de film fin possède un caractère ferroélectrique. En effet, la copolymérisation du fluorure de vinylidène (VDF) et du trifluoroéthylène (TrFe) permet, *via* la gêne stérique apportée par l'unité de répétition TrFe, d'induire une cristallisation du copolymère fluoré favorisant le caractère ferroélectrique du matériau [15, 20, 21]. Grâce à cette copolymérisation, les chaînes de P(VDF-TrFe) adoptent une conformation (*all-trans*) qui entraîne un alignement optimal des dipôles.

Ces matériaux sont la plupart du temps utilisés pour leurs propriétés piézoélectriques dans la réalisation de capteurs, d'actionneurs, d'hydrophones ou de sonars [22-25]. Leurs propriétés physico-chimiques d'anticorrosion, de résistance au feu, aux agents chimiques et au

rayonnement permettent d'étendre leur utilisation au génie chimique et à la câblerie [26, 27]. Récemment, certaines études se sont portées sur l'utilisation des polymères fluorés ferroélectriques dans la réalisation de dispositifs de type stockage d'informations [28-31]. Un nouveau type de mémoire associant le P(VDF-TrFe) à un polymère semi-conducteur a émergé et présente des performances électriques prometteuses [32]. Ce dispositif original se distingue des technologies actuelles par sa simplicité de mise en œuvre et la possibilité de créer une mémoire flexible à bas coût. C'est pour cela que nous avons décidé d'investiguer le potentiel d'une telle couche active qui combine de manière unique les propriétés de ferroélectricité et de semi-conductivité au sein d'une même structure.

Au cours de ces travaux de thèse, nous allons donc tirer profit des propriétés de ces deux classes de matériaux précédemment décrites en les associant dans une même couche active afin de réaliser des dispositifs capables de générer un courant modulable en fonction de l'état de polarisation du polymère ferroélectrique et qui de plus présentent des propriétés photovoltaïques.

En Chapitre 1, une étude de la mésostructure des films composés de P3HT et de P(VDF-TrFe) a été entreprise car il est nécessaire de bien appréhender la mésostructure de la couche active pour pouvoir établir les relations structures / propriétés ferroélectriques et électroniques. Nous verrons que le développement d'une morphologie de la couche active en film mince présentant des domaines bi-continus permettra de conserver les propriétés intrinsèques des deux matériaux. De plus, nous étudierons la cristallisation des deux polymères en modifiant notamment la composition de la couche active afin d'en optimiser le potentiel en vue de son utilisation dans des dispositifs électriques.

En Chapitre 2, les propriétés d'injection et de transport de cette couche active ont été étudiées et mises en corrélation avec sa mésostructure afin d'appréhender le comportement électrique de la couche active en fonction de la polarisation du P(VDF-TrFe). Cette étude a été réalisée en variant l'architecture du dispositif et la composition de la couche active afin de déterminer l'influence de la polarisation du polymère ferroélectrique sur les propriétés d'injection des interfaces couche active/électrode dans sa globalité.

En Chapitre 3, nous analyserons le comportement électrique des films composés de P3HT et de P(VDF-TrFe) sous illumination dans une perspective de conception de cellule solaire en combinant les propriétés de semi-conduction et de ferroélectricité des deux classes de polymères présentées précédemment. Les différentes techniques utilisées montrent que la couche active génère un photocourant qui dépend de la polarisation du polymère

ferroélectrique. De plus, il apparaît que le taux de dissociation et de recombinaison dépend de la direction du champ ferroélectrique ce qui permettra d'émettre des hypothèses sur l'origine de ce phénomène.

Références :

1. Shirakawa, H., et al., *J. Chem. Soc.-Chem. Commun.*, 1977. p. 578.
2. Geoghegan, M. and G. Hadziioannou, eds. *Polymer Electronics*. 2013, Oxford University Press.
3. Kittel, C., ed. *Physique de l'état solide*. 1983, Dunod Université.
4. Deibel, C., et al., *Energetics of excited states in the conjugated polymer poly(3-hexylthiophene)*. *Physical Review B*, 2010. **81**(8): p. 085202.
5. Rubel, O., et al., *Concentration dependence of the hopping mobility in disordered organic solids*. *Physical Review B*, 2004. **69**(1): p. 014206.
6. Arkhipov, V.I., E.V. Emelianova, and G.J. Adriaenssens, *Effective transport energy versus the energy of most probable jumps in disordered hopping systems*. *Physical Review B*, 2001. **64**(12): p. 125125.
7. Horowitz, G., M.E. Hajlaoui, and R. Hajlaoui, *Temperature and gate voltage dependence of hole mobility in polycrystalline oligothiophene thin film transistors*. *Journal of Applied Physics*, 2000. **87**(9): p. 4456-4463.
8. Gramont, A.d., *Recherches sur le quartz piézoélectrique* 1935, Paris: Éditions de la Revue d'optique théorique et instrumentale.
9. Curie, P. and J. Curie, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*. 1881. p. 1137.
10. Lippman, G., *Annales de chimie et de physique*. 1881. p. 145.
11. Lines, M.E., *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*. 2001: Clarendon press.
12. Burfoot, J.C., *Ferroelectrics : an introduction to the physical principles* 1967, London: D. Van Nostrand.
13. Maglione, M., *Cours de Master portant sur les matériaux diélectriques*. 2013: Université Bordeaux 1.
14. Kawai, H., *The Piezoelectricity of Poly(vinylidene fluoride)*. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1969. **8**: p. 975-976.
15. Lovinger, A.J., *Ferroelectric polymers*. *Science*, 1983. **220**(4602): p. 1115.
16. Furukawa, T., et al., *Ferroelectric Behavior in the Copolymer of Vinylidene fluoride and Trifluoroethylene*. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1980. **19**: p. 109-112.
17. Furukawa, T., et al., *Ferroelectric phase transition in a copolymer of vinylidene fluoride and trifluoroethylene*. *Ferroelectrics*, 1981. **32**(1): p. 61-67.
18. Furukawa, T., *Ferroelectric properties of vinylidene fluoride copolymers*. *Phase transitions*, 1989. **18**: p. 143-211.
19. Kepler, R.G. and R.A. Anderson, *Ferroelectric polymers*. *Advances in Physics*, 1992. **41**(1): p. 1-57.
20. Baras, C., et al., *Method of manufacturing vinylidene difluoride and trifluoroethylene-based dielectric copolymers*. 2010: US7750098B2.
21. Ameduri, B., *From Vinylidene Fluoride (VDF) to the Applications of VDF-Containing Polymers and Copolymers: Recent Developments and Future Trends†*. *Chemical Reviews*, 2009. **109**(12): p. 6632-6686.
22. Christian Claudepierre, D.G., François Micheron, Pierre Ravinet, *Electro-acoustic transducer with piezo-electric diaphragm*. 1984: EP0118356A1.
23. Bauer, S., et al., *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 2006(889): p. 0889.
24. Chan, H.L.W., D.F. Whitnall, and P.R. Dencher, *PVDF hydrophone and hydrophone array with side-looking elements*. *Review of Scientific Instruments*, 1994. **65**(7): p. 2376-2381.
25. Tancrell, R.H., D.T. Wilson, and D. Ricketts. *Properties of PVDF Polymer for Sonar*. in *IEEE 1985 Ultrasonics Symposium*. 1985.

26. Dohany, R.E., ed. *Encyclopedia Of Polymer Science and Technology*. Vol. 17. 1989. 532-547.
27. Seiler, D.A., ed. *Modern Fluoropolymers*. ed. e. J. Scheirs. Vol. chap 25. 1997, Wiley: New-York. 487-505.
28. Qin, M., K. Yao, and Y.C. Liang, *Photovoltaic mechanisms in ferroelectric thin films with the effects of the electrodes and interfaces*. Applied Physics Letters, 2009. **95**(2): p. 022912.
29. Scott, J.C. and L.D. Bozano, *Nonvolatile Memory Elements Based on Organic Materials*. Advanced Materials, 2007. **19**: p. 1452-1463.
30. Scott, J.F., ed. *Ferroelectric Memories*. Springer Series in Advanced Microelectronics 3. 2000, Springer Berlin Heidelberg.
31. Naber, R.C.G., et al., *Organic Nonvolatile Memory Devices Based on Ferroelectricity*. Advanced Materials, 2010. **22**(9): p. 933-945.
32. Asadi, K., et al., *Organic non-volatile memories from ferroelectric phase-separated blends*. Nat Mater, 2008. **7**(7): p. 547-550.



---

**Chapitre 1 : Morphologie et semi-cristallinité du  
mélange P3HT/P(VDF-TrFe) en film mince**

---



## 1 Morphologie et semi-cristallinité du mélange P3HT/P(VDF-TrFe) en film mince

1.1	Caractéristiques structurales et propriétés physico-chimiques du P(VDF-TrFe) et du P3HT en film mince .....	11
1.2	Etude structurale du mélange 10 % P3HT – 90 % P(VDF-TrFe).....	13
1.2.1	Préparation des films minces de P3HT/P(VDF-TrFe) .....	13
1.2.2	Morphologie du mélange P3HT/P(VDF-TrFe) en film mince.....	14
1.2.3	Cristallisation du mélange de P3HT et de P(VDF-TrFe).....	19
1.2.4	Influence de l'épaisseur des films sur la morphologie.....	22
1.2.5	Influence de la composition en P3HT et P(VDF-TrFe) sur la morphologie et la cristallinité.....	24
1.2.6	Discussion .....	28
1.3	Influence du P3HT- <i>b</i> -PMMA sur la morphologie et la cristallinité des homopolymères P3HT et P(VDF-TrFe).....	31
1.3.1	Influence du P3HT- <i>b</i> -PMMA sur la morphologie des films 10 % P3HT – 90 % P(VDF-TrFe).....	31
1.3.2	Influence du P3HT- <i>b</i> -PMMA sur la cristallisation du P3HT et du P(VDF-TrFe).....	33
1.3.3	Discussion .....	35
1.4	Propriétés diélectriques du mélange 10 % P3HT – 90 % P(VDF-TrFe).....	35
1.4.1	Résultats .....	36
1.4.2	Discussion .....	39
1.5	Conclusion.....	41
	Références.....	42

Au cours de ce chapitre, nous nous efforcerons de mieux appréhender la structure résultante du dépôt des mélanges de polymères ferroélectrique et semi-conducteur dans une configuration de films minces afin de nous permettre par la suite de relier la morphologie obtenue, et notamment la structure ségréguée de P3HT et de P(VDF-TrFe), aux propriétés électroniques des couches actives. Nous nous focaliserons plus particulièrement sur les films minces obtenus à partir d'une solution composée de 10 % de P3HT et de 90 % de P(VDF-TrFe) (% massique). Cette étude est essentielle en vue de l'utilisation de ces matériaux comme couche active dans les applications mémoires et photovoltaïques (Chapitre 2 et Chapitre 3 respectivement). La mésostructure en surface et en volume de ces films sera ainsi analysée par des techniques d'imagerie qui nous permettront de définir précisément la mésostructure des films. Nous nous sommes également intéressés à la cristallisation de ces deux polymères pour savoir si leur mélange modifie leurs transitions thermiques ou le processus de cristallisation. Enfin, nous avons varié l'épaisseur et la composition en P3HT et en P(VDF-TrFe) de la couche active ainsi qu'ajouté un additif pour en observer les conséquences sur la morphologie et les propriétés thermiques des polymères.

## 1 Morphologie et semi-cristallinité du mélange P3HT/P(VDF-TrFe) en film mince

### 1.1 Caractéristiques structurales et propriétés physico-chimiques du P(VDF-TrFe) et du P3HT en film mince

Le PVDF et le P(VDF-TrFe) [1] constituent actuellement les deux principales classes de matériaux organiques ferroélectriques. Le PVDF possède des moments dipolaires spontanés inhérents aux liaisons C-F mais la structure cristalline de cet homopolymère entraîne une compensation de ses moments dipolaires. Un étirement de ce matériau mis en forme en couche mince est alors nécessaire pour qu'il soit ferroélectrique [2-6]. La gêne stérique apportée par la copolymérisation du trifluoroéthylène (TrFe) avec le fluorure de vinylidène (VDF) permet de synthétiser le copolymère P(VDF-TrFe) qui présente spontanément un caractère ferroélectrique [2, 7, 8]. Nous allons donc utiliser ce copolymère, et en particulier le P(VDF-TrFe) 70/30, pour ses propriétés ferroélectriques spécifiques requises pour la suite de nos travaux [5].

Nous avons choisi d'utiliser le P3HT comme matériau semi-conducteur car ses propriétés électroniques sont connues, sa synthèse maîtrisée au sein de notre laboratoire et il présente un solvant commun avec le P(VDF-TrFe) [9-14].

- P(VDF-TrFe)

Le caractère ferroélectrique du P(VDF-TrFe) 70/30 est déterminé par la nature de ses phases cristallines. La phase à haute température HT ("high temperature phase") est une phase désordonnée, non ferroélectrique présentant un mélange de conformations  $tg^+$ ,  $tg^-$ ,  $tttg^+$  et  $tttg^-$ . Ce mélange de conformations présente des similarités avec la phase dite  $\alpha$  du PVDF illustrée en Figure 1-1. Lorsque le polymère fondu est refroidi rapidement, il y a apparition d'une phase de refroidissement CL ("cooled phase") qui est un mélange de conformations *all-trans* et *gauche*. Il existe également une phase dite LT ("Low Temperature"), cette fois obtenue à partir du refroidissement lent de l'état fondu, composée de conformations *all-trans*. Elle est ordonnée, cristallisée sous forme  $\beta$ , et est ferroélectrique. La proportion de ces phases ainsi que la manière de les obtenir dépend du traitement thermique subi par le copolymère P(VDF-TrFe) [15]. Afin d'augmenter la proportion de la phase ferroélectrique LT, qui présente un alignement des dipôles maximal, il est nécessaire de faire subir un traitement thermique (avec une température optimale aux alentours de 140°C) aux films de copolymères fluorés [5, 16].

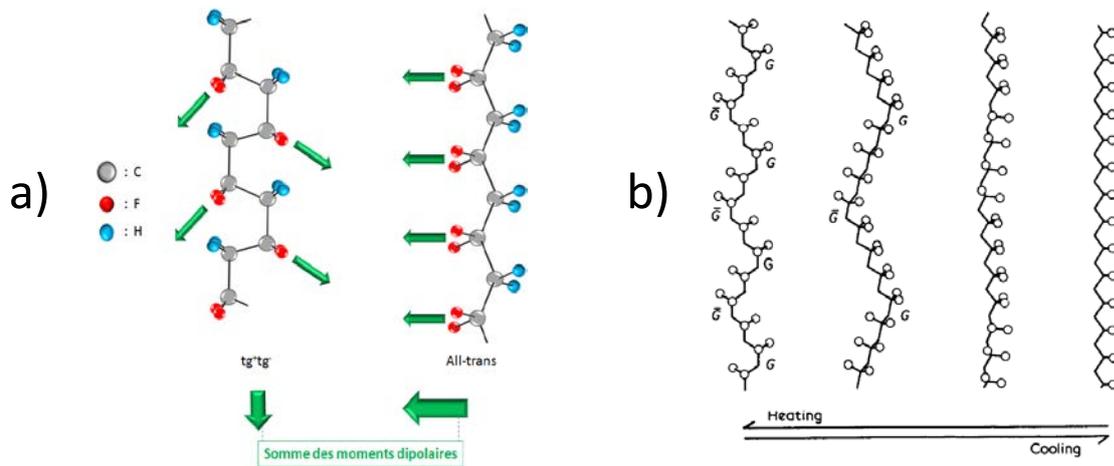


Figure 1-1. a) Conformation  $tg^+tg^-$  (phase  $\alpha$ ) et all *trans* (phase  $\beta$ ) du PVDF. b) Phases HT, CL et LT du P(VDF-TrFE) lors de la chauffe et du refroidissement [56].

- P3HT

Le P3HT est un polymère semi-conducteur dont les propriétés de transport dépendent de l'orientation de l'empilement des chaînes polymères par rapport au substrat et donc de la nature des phases cristallines du matériau sous forme de film mince. Le transport d'une charge positive ou négative (appelée polaron) par une chaîne polymère induit une distorsion de la chaîne [17, 18] et la présence de défauts structuraux (rupture de doubles liaisons, repliement de la chaîne, dislocations,...) ainsi que le faible couplage entre les chaînes de polymères entraînent une localisation importante des porteurs de charge. Ainsi, le transport interchaîne par « hopping » [19, 20] est prépondérant par rapport au transport intrachaîne limité qui ne peut pas induire un déplacement macroscopique des charges.

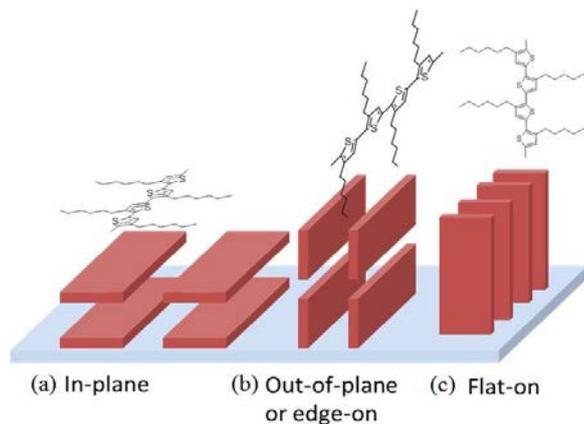


Figure 1-2. Les différentes orientations des lamelles cristallines du P3HT. Extrait de [21, 22].

Pour un dispositif de type transistor où le transport de charges s'effectue parallèlement au substrat, la configuration « edge on » (Figure 1-2.b) présentera ainsi de meilleures propriétés de transport [23]. En revanche, si le dispositif requiert un transport de charges perpendiculaire au substrat (ce qui sera notre cas) la configuration « in plane » représentée en (Figure 1-2.a)

sera la plus favorable [24, 25] puisqu'elle favorisera le transport interchaîne dans la direction privilégiée.

## 1.2 Etude structurale du mélange 10 % P3HT – 90 % P(VDF-TrFe)

Le mélange de deux polymères semi-cristallins immiscibles conduit à une séparation de phase lors de leur mise en forme en couche mince, comme rapporté dans la littérature pour le mélange P3HT/P(VDF-TrFe) [26]. Ce mélange sera utilisé par la suite comme couche active bénéficiant des propriétés intrinsèques du P(VDF-TrFe) et du P3HT en vue de son utilisation dans des dispositifs de type stockage d'informations ou photovoltaïques (Chapitre 2 et Chapitre 3). Nous allons donc effectuer une étude structurale de ces couches minces et étudier l'impact du mélange des deux matériaux sur leurs propriétés de cristallisation.

### 1.2.1 Préparation des films minces de P3HT/P(VDF-TrFe)

Pour la préparation des films minces, le P3HT et le P(VDF-TrFe) sont cosolubilisés à 55°C dans du tétrahydrofurane (THF). Le P3HT est peu soluble dans ce solvant à température ambiante pour des masses molaires élevées ( $M_n > 20\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). Cependant la cosolubilisation à 55°C permet d'obtenir une bonne solubilisation des deux composants du mélange dans le THF même pour un P3HT de  $50\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . La concentration des polymères en solution a été variée de 10 mg/mL à 40 mg/mL afin de permettre le contrôle de l'épaisseur des films minces déposés sur le substrat lors de l'étape de dépôt.

Cette solution est déposée à la tournette sur un substrat de verre couvert d'une électrode d'oxyde d'indium étain (ITO). Afin d'éliminer toutes traces d'impuretés [27-30] présents sur les substrats (poussières, graisses, contaminants organiques..), ils sont préalablement nettoyés dans de l'acétone, de l'éthanol et de l'isopropanol sous ultrasons puis soumis à un traitement UV-Ozone pendant 25 min.

Les films sont ensuite soumis à un recuit thermique sur plaque chauffante à 140°C pendant 2h afin d'induire préférentiellement la cristallisation de la phase LT du P(VDF-TrFe).

La réalisation des dispositifs se termine par le dépôt en phase gazeuse d'une électrode d'aluminium (Al) de 80 nm d'épaisseur à l'aide d'un canon à électrons (EBPVD Electron Beam Physical Vapor Deposition).

### 1.2.2 Morphologie du mélange P3HT/P(VDF-TrFe) en film mince

La morphologie des films composés de 10 % P3HT – 90 % P(VDF-TrFe) a été observée avant dépôt de l'électrode supérieure par microscopie à force atomique (AFM : « Atomic Force Microscopy ») en modulation d'amplitude. Le film de polymères a été analysé avant traitement thermique (Figure 1-3.a.b) et après recuit (Figure 1-3.c.d).

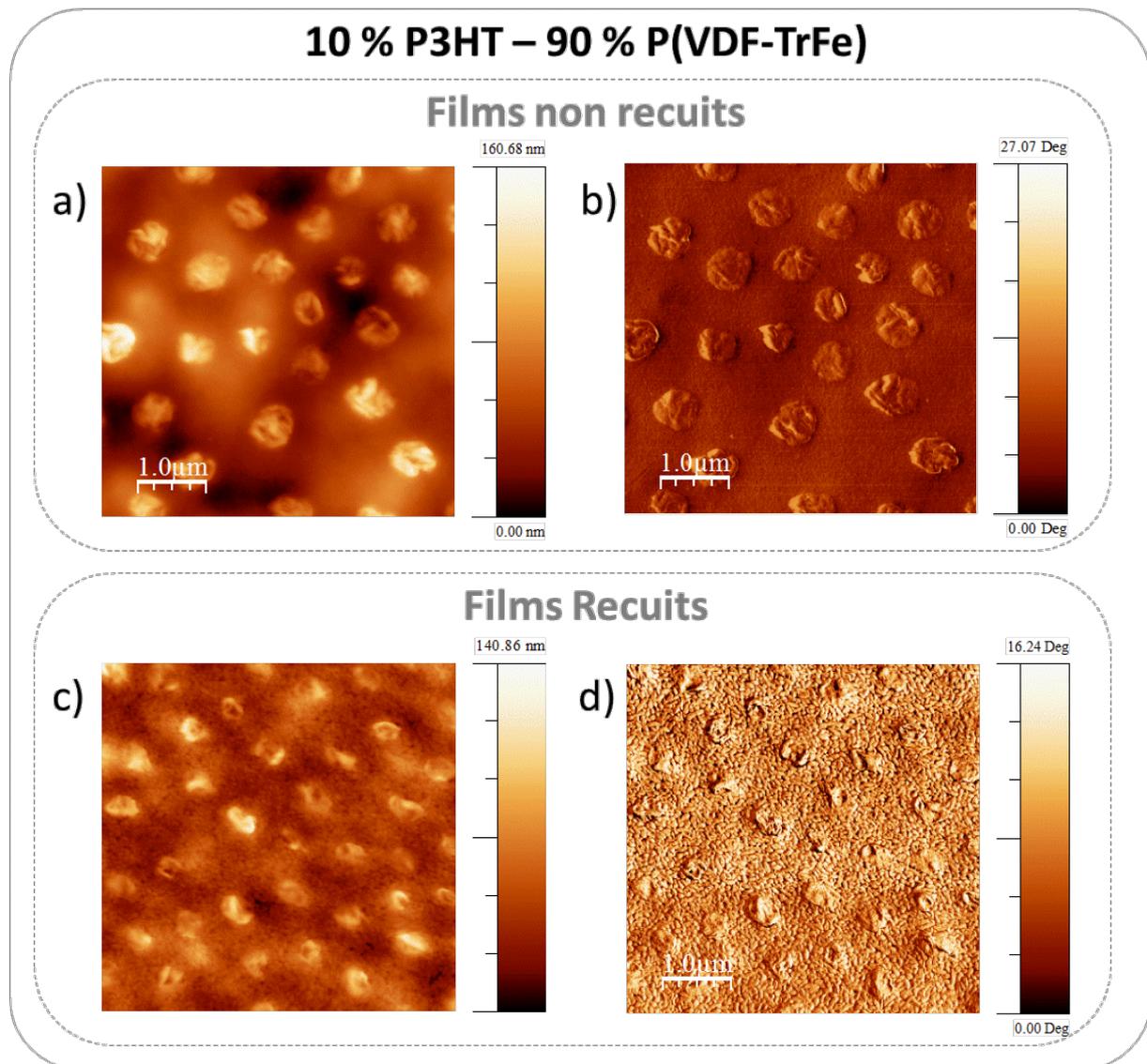


Figure 1-3. AFM a) c) topographie et b) d) contraste de phase du film 10 % P3HT – 90 % P(VDF-TrFe) de 360 nm d'épaisseur avant et après recuit thermique (140 °C, 2h).

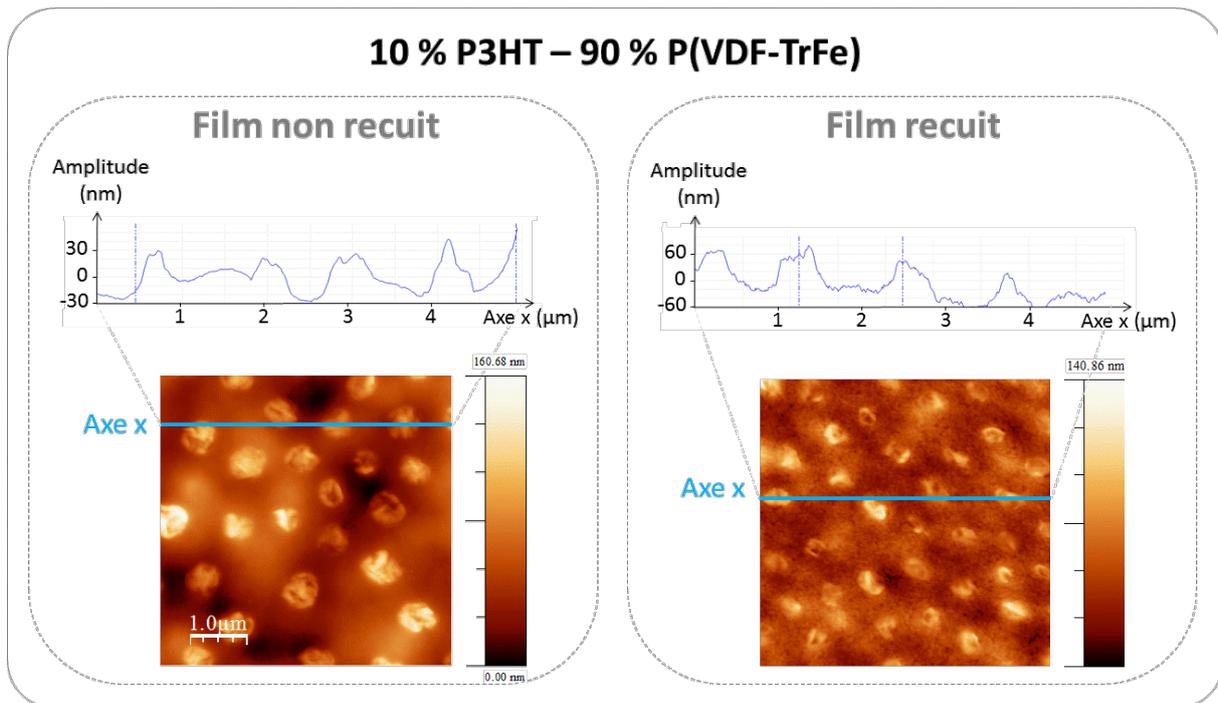


Figure 1-4. Profil de la topographie de surface du film 10 % P3HT – 90 % P(VDF-TrFe) par AFM.

Les résultats obtenus montrent que la morphologie du film avant et après traitement thermique est similaire car nous observons dans les deux cas la présence d'une phase continue et d'une autre phase dispersée sous forme de domaines cylindriques. Le diamètre moyen de ces domaines est de 610 nm avant traitement thermique et de 430 nm après recuit (estimation effectuée avec le logiciel NanoScope Analysis). De plus, le traitement thermique entraîne l'apparition de fibrilles dans la phase continue. Or, la cristallisation du P(VDF-TrFe) se caractérise par l'apparition de ces fibrilles [5], le polymère ferroélectrique constitue donc la phase continue de ce mélange tandis que par défaut, l'autre phase est le P3HT. L'image en topographie montre une surface non plane dotée de terrasses d'environ 50-60 nm de hauteur avant recuit et 70-80 nm après traitement thermique du film, comme représenté en Figure 1-4. La comparaison des images de topographie avec celle des contrastes de phase indique que ces terrasses sont inhérentes aux domaines de P3HT.

Nous avons également utilisé la technique de microscopie à force piézoélectrique (PFM : « Piezoresponse force microscopy ») pour imager les domaines piézoélectriques du film de polymères composé du mélange P3HT / P(VDF-TrFe). La déformation mécanique de l'échantillon selon le plan xy (plan du film) et selon l'axe z, qui est normal au plan xy du film, sont présentées en Figure 1-5.

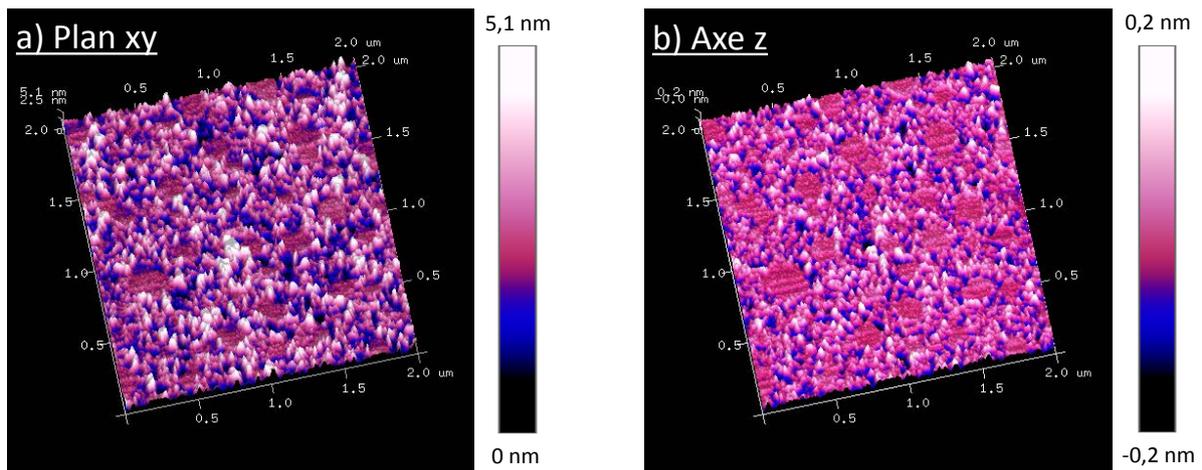


Figure 1-5. PFM du film 10 % P3HT – 90 % P(VDF-TrFe) a) dans le plan xy du film et b) dans l'axe z (normal au plan du film).

D'après ces analyses, nous pouvons clairement distinguer deux phases. Une phase continue qui présente une déformation mécanique selon l'axe z ou selon le plan xy et une phase dispersée organisée sous forme de domaines cylindriques qui ne présente pas de déformation. Ces résultats permettent de confirmer le caractère piézoélectrique de la phase continue du film et donc le rôle matriciel du P(VDF-TrFe).

Afin d'observer la variation de la déformation du P(VDF-TrFe) en fonction de son état de polarisation, le film a ensuite été polarisé en +10 V ou -10V avec la pointe du PFM en respectant le protocole suivant (Figure 1-6.a) :

- Une première polarisation de -10 V a été effectuée sur la surface du film correspondant à la Zone 1 (y compris Zone 2 et Zone 3).
- Une deuxième polarisation en +10 V a été effectuée en Zone 2 (y compris Zone 3).
- Une troisième polarisation en -10 V a été effectuée en Zone 3.

Les résultats de cette expérience sont illustrés en Figure 1-6.b.

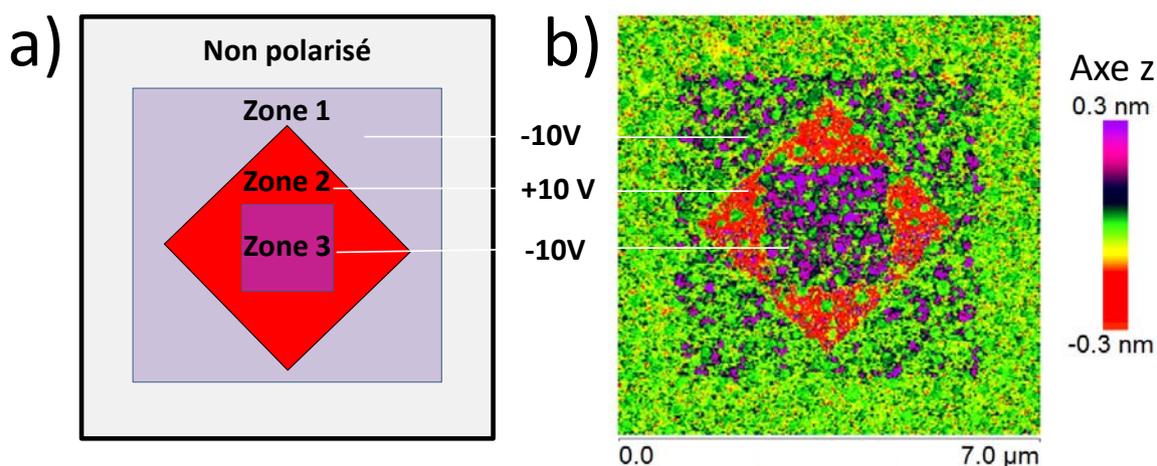


Figure 1-6. a) Protocole de polarisation du film 10 % P3HT – 90 % P(VDF-TrFe) : zone blanche non polarisée. b) Image PFM de déformation du film selon l'axe z.

Il est à noter que cette expérience a été effectuée sur des films 110 nm d'épaisseur et non de 360 nm pour augmenter la sensibilité de la mesure. Nous reviendrons par la suite en détails (voir 1.2.4) sur l'influence de l'épaisseur du film sur la morphologie de la couche active.

Les zones polarisées se distinguent clairement des zones non polarisées sur l'image PFM par la déformation induite lors du cycle de polarisation. Ainsi la déformation de l'échantillon dépend de l'état de polarisation du P(VDF-TrFe) et les domaines de P3HT sont visibles du fait de leur insensibilité lors du cycle de polarisation. Il est intéressant de constater que la Zone 3 qui a subi 3 polarisations successives (-10V ; +10V ; -10V) présente une déformation plus importante que la Zone 1 qui n'a subi qu'une seule polarisation de -10V. En effet, il est nécessaire que le matériau subisse préalablement un cycle de polarisation complet afin d'obtenir des propriétés ferroélectriques (ou ici piézoélectriques) optimales [5, 31].

Pour compléter cette étude nous avons mesuré le potentiel de surface des films par microscopie à force Kelvin (KFM : « Kelvin probe Force Microscopy ») pour mettre en exergue les domaines de P3HT (Figure 1-7). Au cours de cette mesure, la différence de potentiel locale  $U_{CPD}$  (CPD : « contact potential difference ») entre la pointe conductrice et le matériau analysé est mesurée, le travail de sortie du matériau peut donc être déterminé grâce à cette technique.

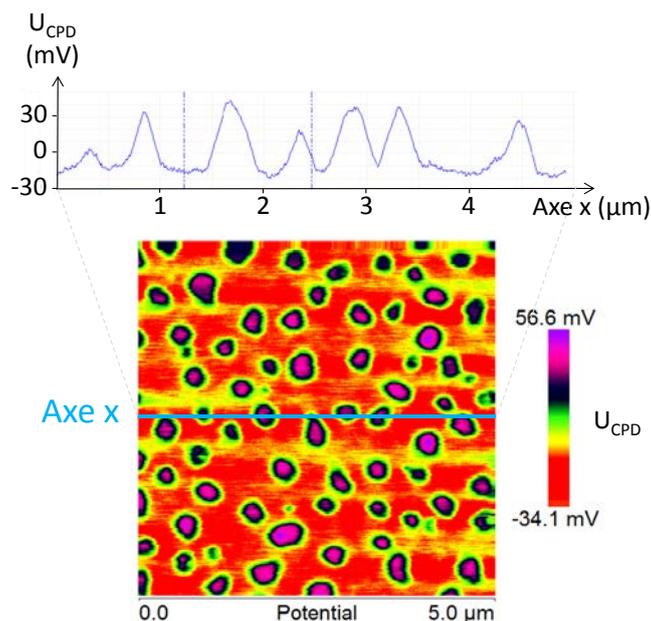


Figure 1-7. Différence de potentiel de surface locale ( $U_{CPD}$ ) du film 10 % P3HT – 90 % P(VDF-TrFe) par KFM et profil de  $U_{CPD}$ .

La différence de potentiel locale ( $U_{CPD}$ ) entre la pointe et le P3HT (matériau semi-conducteur) est plus élevée que celle observée pour le P(VDF-TrFe) car ce matériau est diélectrique. Les domaines de P3HT sont donc clairement identifiés grâce à cette méthode de mesure et confirme l'analyse précédemment effectuée sur la localisation des domaines de P3HT et de P(VDF-TrFe).

Afin de savoir si la morphologie du volume des films est similaire à celle observée en surface, nous avons observé la tranche du film (épaisseur de coupe  $\sim 400$  nm) par microscopie électronique à transmission (TEM : « Transmission Electron Microscopy »), comme exposé en Figure 1-8. Une reconstruction tomographique a également été réalisée afin de mettre en exergue la structure tridimensionnelle de la morphologie des films de P3HT/P(VDF-TrFe). Des captures d'écrans effectuées sur le fichier vidéo original (ne pouvant être inclus dans ce manuscrit) sont présentées en Figure 1-9.

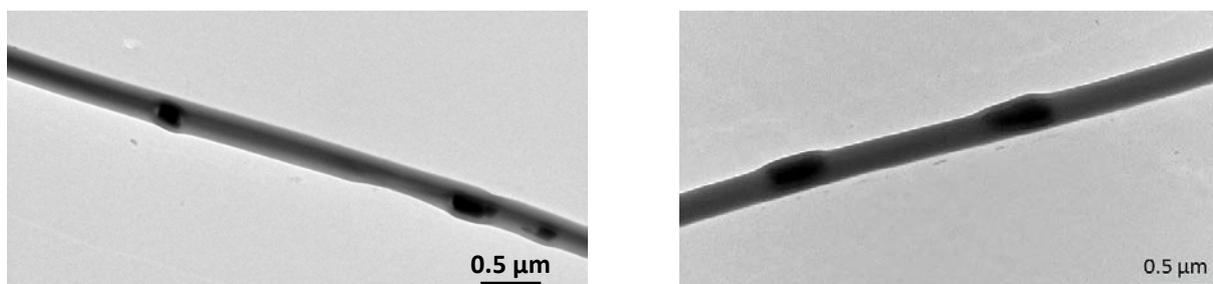


Figure 1-8. Images TEM de la tranche du film composé de 10 % P3HT – 90 % P(VDF-TrFe).

## 10 % P3HT – 90 % P(VDF-TrFe)

Exemples d'images TEM utilisées pour la reconstruction tomographique

Surface du film

Dans l'épaisseur



Figure 1-9. Captures d'écran de la tomographie effectuée par TEM sur le film composé de 10 % P3HT – 90 % P(VDF-TrFe) de 360 nm d'épaisseur.

Nous pouvons tout d'abord observer en Figure 1-8 que le P3HT (contraste élevé) est bien organisé sous forme de domaines orientés perpendiculairement au substrat qui se distinguent clairement de la phase continue constituée de P(VDF-TrFe). De plus, le diamètre apparent des domaines de P3HT varie de 80 nm à 400 nm et le diamètre maximal observé (~400 nm) correspond au diamètre moyen des domaines de P3HT mesuré par AFM. Ce diamètre visualisé sur les images dépend de la position relative des domaines de P3HT dans le film par rapport à la coupe effectuée. De plus, l'épaisseur réelle du film (360 nm) correspond à celle estimée avec l'échelle des images TEM, ces observations nous confortent dans le fait que ces images TEM ne sont pas un artefact de mesure.

La reconstruction tomographique de la couche active confirme la morphologie déduite des caractérisations surfaciques : la formation de cylindres de P3HT d'un diamètre moyen de 400 nm dans une matrice de P(VDF-TrFe).

### 1.2.3 Cristallisation du mélange de P3HT et de P(VDF-TrFe)

La cristallisation du P(VDF-TrFe) et du P3HT a été étudiée pour déterminer si le mélange de ces deux matériaux modifie leurs transitions thermiques ou leur cristallinité (taux de cristallinité, phase cristalline, orientation de la structure cristalline par rapport au substrat). Pour cela, nous avons procédé dans un premier temps à des analyses de calorimétrie enthalpique différentielle (DSC : « Differential scanning calorimetry ») sur les polymères purs, puis sur leur mélange. Nous avons également caractérisé ces échantillons par diffraction des rayons X afin d'observer les différentes structures cristallines des matériaux.

Les thermogrammes obtenus par DSC sont exposés en Figure 1-10 et les températures et les enthalpies de cristallisation et de fusion, normalisées en fonction de la quantité de polymère, sont classifiées en Tableau 1-1. Ces DSC ont été réalisées sur des films de polymères de fortes

épaisseurs, obtenus par évaporation lente du solvant de cosolubilisation, afin de récupérer suffisamment de matière pour l'analyse. L'échantillon est soumis à un cycle de chauffe/refroidissement/chauffe dans une enceinte de  $-70\text{ °C}$  à  $200\text{ °C}$  à une vitesse de  $20\text{ °C/min}$ .

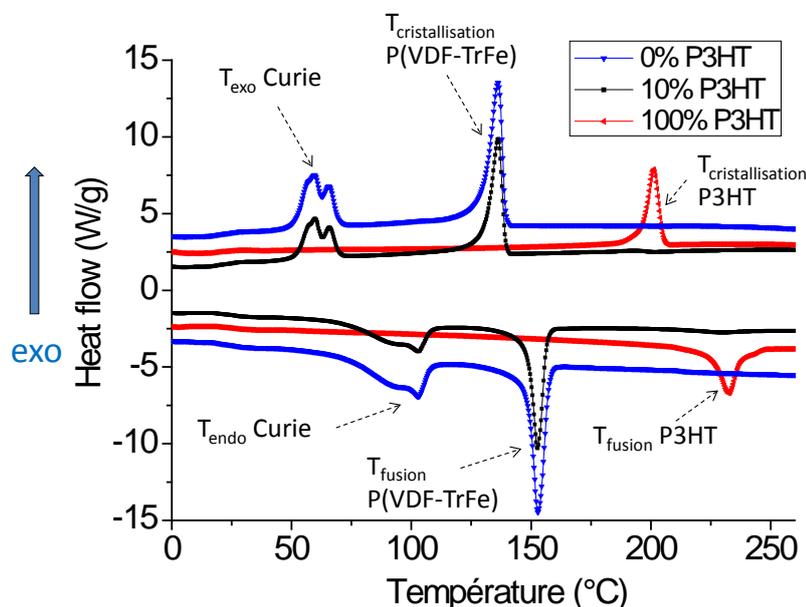


Figure 1-10. DSC du P3HT, du P(VDF-TrFe) et du mélange 10 % P3HT - 90 % P(VDF-TrFe).

Tableau 1-1. Températures (mesure au pic) de cristallisation et de fusion du P3HT, du P(VDF-TrFe) et du mélange 10 % P3HT – 90 % P(VDF-TrFe). Enthalpies de cristallisation et de fusion normalisées en fonction de la fraction en polymères.

Composition	Température de cristallisation (°C)		Enthalpie de cristallisation normalisée (J/g)		Température de fusion (°C)		Enthalpie de fusion normalisée (J/g)	
	P(VDF-TrFe)	P3HT	P(VDF-TrFe)	P3HT	P(VDF-TrFe)	P3HT	P(VDF-TrFe)	P3HT
100% P3HT		201,5		20		232,4		20
10% P3HT – 90 % P(VDF-TrFe)	136,4	192,4	27	9	152,8	229,8	27	12
100% P(VDF-TrFe)	136,1		25		152,8		25	

Les températures de cristallisation, de fusion et de Curie ( $T_{\text{Curie, endothermique}}=103\text{ °C}$  ;  $T_{\text{Curie, exothermique}}=59,7\text{ °C}$ ) du P(VDF-TrFe) ne sont pas modifiées en présence de 10 % P3HT. Il en est de même pour ses enthalpies de fusion et de cristallisation. En revanche, une diminution de la température de cristallisation du P3HT de  $9\text{ °C}$  et de la température de fusion de  $2,6\text{ °C}$  a été observée lors de son mélange avec le P(VDF-TrFe). De plus, grâce aux enthalpies de fusion normalisées (Tableau 1-1) nous avons calculé les taux de cristallisation

du P3HT ramenés à sa fraction massique à partir du rapport de l'enthalpie de fusion mesurée sur l'enthalpie du polymère 100 % cristallin ( $\Delta H_u^0(\text{P3HT}) = 97 \text{ J/g}$  [32]). Le taux de cristallisation du P3HT pur est de 21 %, il diminue à 12 % dans le mélange P3HT/P(VDF-TrFe). Nous pouvons également observer que le pic de fusion du P3HT dans le mélange est plus étalé que celui du polymère pur, comme illustré en Figure 1-11.

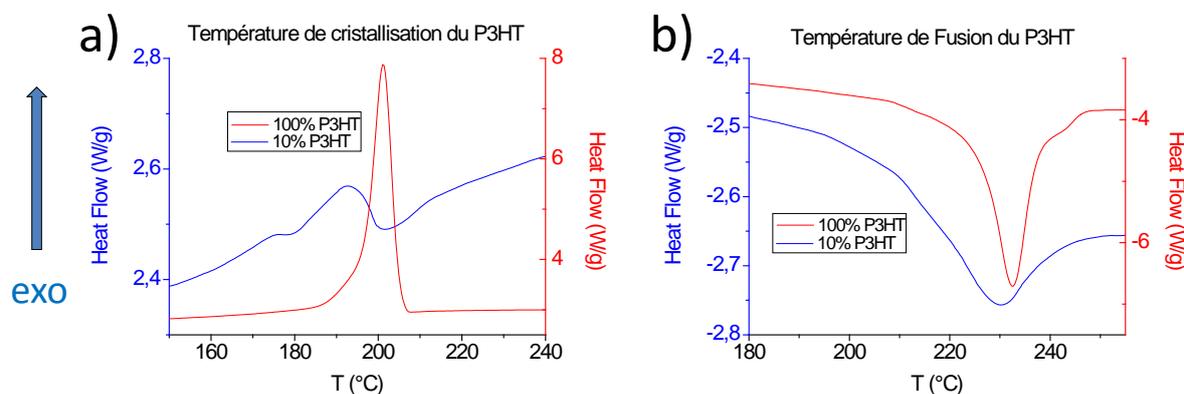


Figure 1-11. Températures a) de cristallisation et b) de fusion du P3HT seul ou dans le mélange composé de 10 % P3HT – 90 % P(VDF-TrFe).

Les films 10 % P3HT – 90 % P(VDF-TrFe) ont également été analysés par diffraction des rayons X en incidence rasante (GIXRD : « Grazing Incidence X-Ray Diffraction »).

Nous avons représenté en Figure 1-12.a le diffractogramme en deux dimensions (2-D) du film recuit composé de 10 % P3HT – 90 % P(VDF-TrFe), et en Figure 1-12.b, l'intensité diffractée moyennée azimutalement en fonction du vecteur de diffraction  $q$ . Le spectre de diffraction obtenu pour le film non recuit est comparé à celui ayant subi un traitement thermique en Figure 1-12.c.

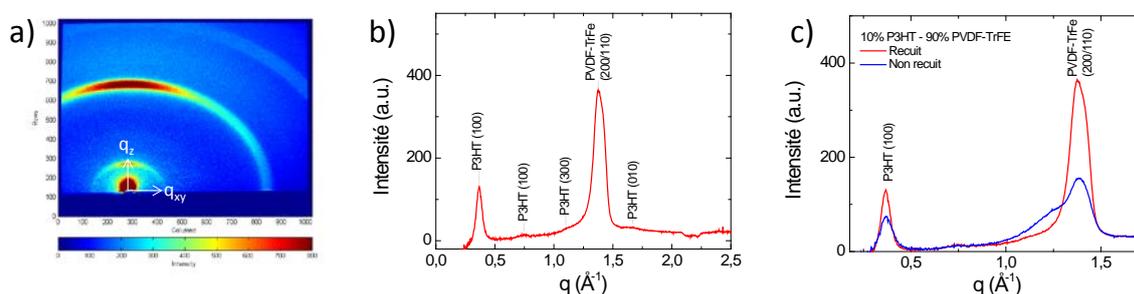


Figure 1-12. Analyses GIXRD du film composé de 10 % P3HT – 90 % P(VDF-TrFe) (recuit pour a) et b)). a) Image en 2-D de diffraction et b) spectre de l'intensité moyenne diffractée en fonction du vecteur de diffraction  $q$ . c) Comparaison du spectre du film recuit et non recuit en fonction du vecteur  $q$ . La contribution du substrat en ITO pour ces deux diffractogrammes a été soustraite.

Tout d'abord, pour le film recuit, nous pouvons observer la présence du pic (200/110) du P(VDF-TrFe) qui correspond à la phase LT. En absence de recuit l'intensité de (200/110)

diminue et l'épaulement précédent ce pic (Figure 1-12.c) correspond à la phase paraélectrique du polymère fluoré. Le recuit effectué à 140°C pendant 2h permet donc bien de diminuer la quantité de phase paraélectrique au profit de la phase ferroélectrique. Afin de mettre en exergue l'orientation de la phase cristalline par rapport au substrat, un dépouillement du diffractogramme 2D selon les plans xy et z a été effectué. On remarque clairement que l'intensité du pic est nettement plus importante selon l'axe z normal au plan du film (Figure 1-13.c) que dans le plan xy du film (Figure 1-13.b) ce qui signifie que l'axe c des chaînes fluorées est parallèle au substrat.

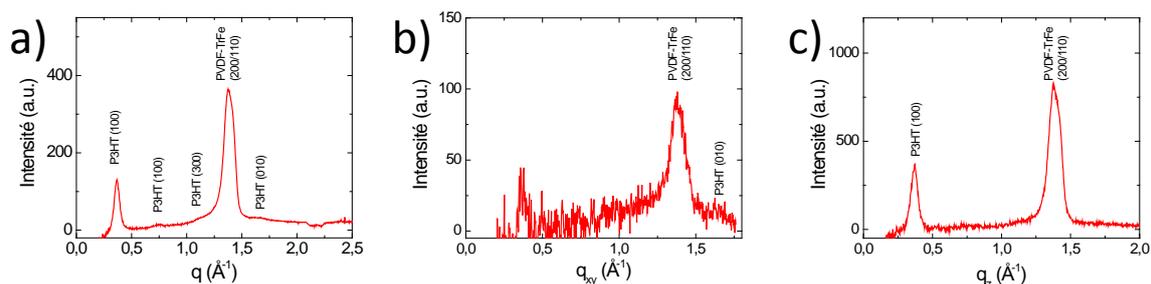


Figure 1-13. Spectre 1-D de l'intensité moyenne diffractée a) en fonction du vecteur de diffraction  $q$  b) dans le plan du film  $q_{xy}$  et c) normal au plan du film  $q_z$ . La contribution du substrat en ITO a été soustraite dans les trois spectres.

Nous pouvons également observer plusieurs pics de diffraction des plans (100) et (010) du P3HT. L'intensité de ces pics augmente avec le recuit (Figure 1-12.c), la cristallinité du P3HT augmente donc fortement lors du traitement thermique. De plus, la plus grande intensité du pic (100) selon  $q_z$  indique que les chaînes de P3HT sont orientées dans la configuration « edge on » (Figure 1-2.b).

#### 1.2.4 Influence de l'épaisseur des films sur la morphologie

L'épaisseur de la couche active a été variée afin d'en observer les conséquences sur la morphologie du mélange P3HT/P(VDF-TrFe). Cette étude a été effectuée en observant la topologie et la conductivité des films grâce à un module C-AFM (« Conductive Atomic Force Microscopy »). Les résultats sont présentés en Figure 1-14 et les données caractéristiques résultantes classifiées en Tableau 1-2.

Pour les différentes épaisseurs de films étudiées (de 360 nm à 110 nm) pour un mélange de 10 % P3HT – 90 % P(VDF-TrFe), les analyses AFM en topographie (Figure 1-14.a.c) ou en amplitude de phase (Figure 1-14.e) montrent que le P3HT reste organisé sous forme de plots dans une matrice de P(VDF-TrFe). Ainsi la variation de l'épaisseur du film ne semble pas modifier fortement la mésostructure du mélange. Toutefois, la diminution de l'épaisseur des

films entraîne une augmentation du nombre de domaines de P3HT avec une diminution de leurs diamètres moyens (430 nm à 150 nm). L'analyse des images obtenues en utilisant l'information relative à la conduction des plots de P3HT pour les différentes épaisseurs de film nous permet également de quantifier le pourcentage de plots de P3HT conducteurs (et donc « connectés ») qui augmente de manière importante avec la diminution de l'épaisseur du film : il passe d'environ 10 % pour une épaisseur de 360 nm à 66 % pour une épaisseur de 110 nm (Figure 1-14.b.d.f, Tableau 1-2).

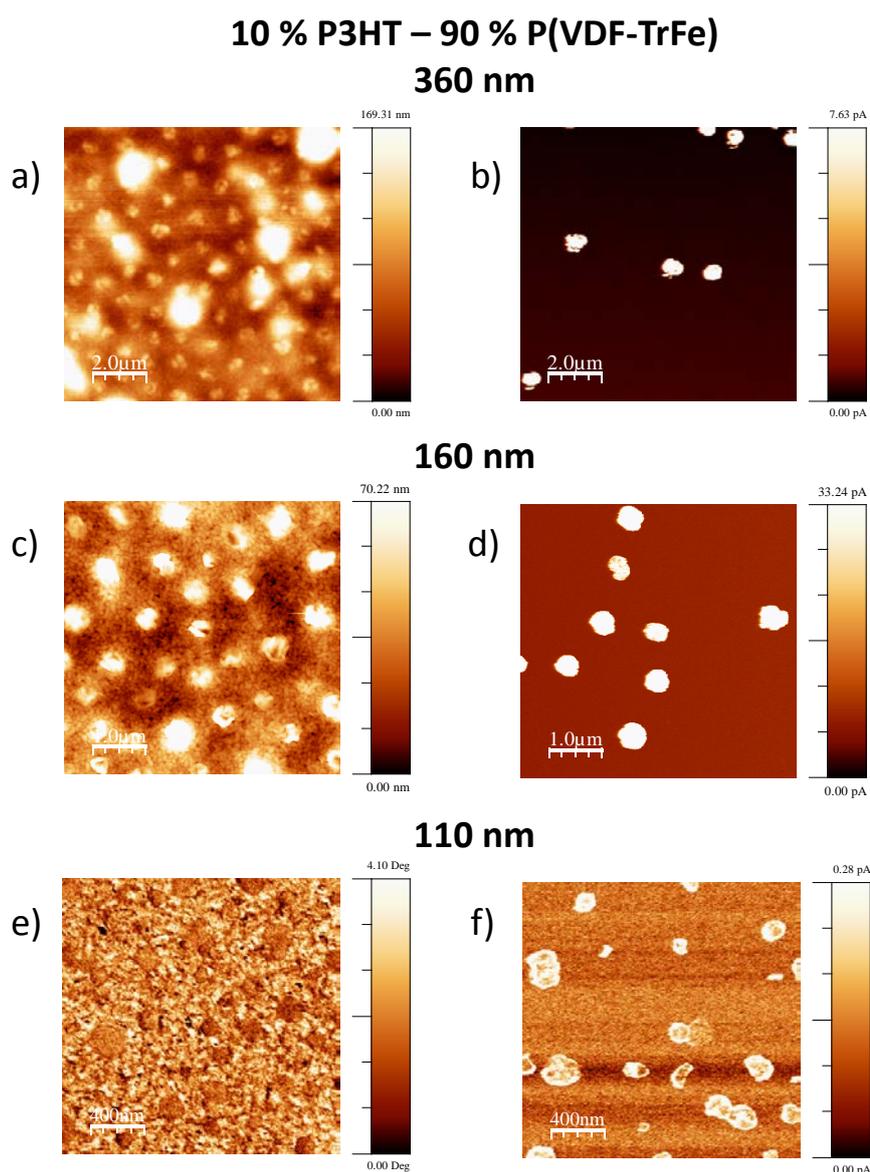


Figure 1-14. Mesure de la conductivité des films composés de 10 % P3HT - 90 % P(VDF-TrFe) en fonction de l'épaisseur de la couche active. Images de topographie a) c) et de conductivité des films b) d) de 360 nm et 160 nm d'épaisseur respectivement. Images de phase e) et de conductivité f) du film de 110 nm d'épaisseur.

De plus nous avons constaté une influence importante de l'épaisseur du film sur sa rugosité de surface. Ces propos sont illustrés en Figure 1-15 qui présente la topographie de surface des

films pour différentes épaisseurs caractéristiques. Des terrasses correspondant aux domaines de P3HT dépassent d'environ 80 nm de la surface quand l'épaisseur du film est de 360 nm (Figure 1-15.a), et cette hauteur diminue à 60 nm pour une épaisseur de 160 nm (Figure 1-15.b). Pour le film de 110 nm d'épaisseur, les domaines de P3HT ne sont pas clairement visibles sur le profil de topographie (Figure 1-15.c).

Tableau 1-2. Diamètres moyens des domaines de P3HT et pourcentage de plots de P3HT conducteurs des films de polymères constitués de 10 % P3HT et 90 % P(VDF-TrFe).

Epaisseur du film	Pourcentage de plots conducteurs (%)	Diamètre des plots (nm)
360 nm	10	430
160 nm	25	370
110 nm	66	150

### Rugosité de surface des films 10 % P3HT – 90 % P(VDF-TrFe)

**360 nm                      160 nm                      110 nm**

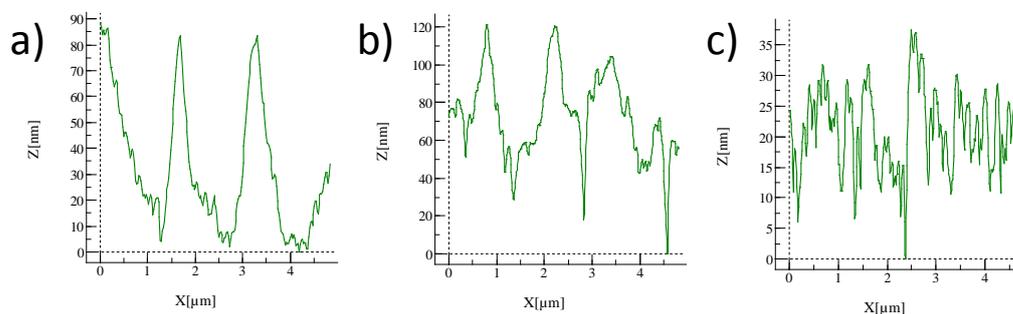


Figure 1-15. Profil de rugosité de surface des films 10 % P3HT – 90 % P(VDF-TrFe) selon l'axe Z (AFM). Les épaisseurs des films analysés sont de a) 360 nm b) 160 nm et c) 110 nm.

#### 1.2.5 Influence de la composition en P3HT et P(VDF-TrFe) sur la morphologie et la cristallinité

Lors des études précédentes, nous avons gardé le ratio P3HT/P(VDF-TrFe) constant d'après les travaux rapportés dans la littérature sur ce type de mélange [33]. Nous souhaitons varier la composition de la couche active afin d'observer l'évolution de la morphologie de la couche active lorsque sa composition en P3HT et en P(VDF-TrFe) varie. Pour cette étude, des solutions de différentes concentrations en P3HT et P(VDF-TrFe) ont été formulées (Tableau 1-3).

Tableau 1-3. Solutions formulées à partir de P3HT et de P(VDF-TrFe) 70/30 dans du THF avec une concentration totale en polymère de 25 mg/mL. Les pourcentages en polymère sont massiques.

	Solutions					
	1	2	3	4	5	6
<b>P3HT (% massique)</b>	2,5	5	10	25	40	50
<b>P(VDF-TrFe) (% massique)</b>	97,5	95	90	75	60	50

La solubilité du P3HT est limitée dans le THF en raison de sa masse molaire élevée (voir 1.2.1). Sa solubilisation dépend donc de sa concentration massique et étant donné que la concentration des solutions est maintenue à 25 mg/mL, le P3HT n'est pas soluble pour des compositions supérieures à 50 % en P3HT.

Dans un premier temps, nous avons observé la morphologie des films réalisés à partir des solutions contenant de 2,5 % à 50 % massique en P3HT, comme exposé en Figure 1-16.

## Variation du ratio P3HT/P(VDF-TrFe)

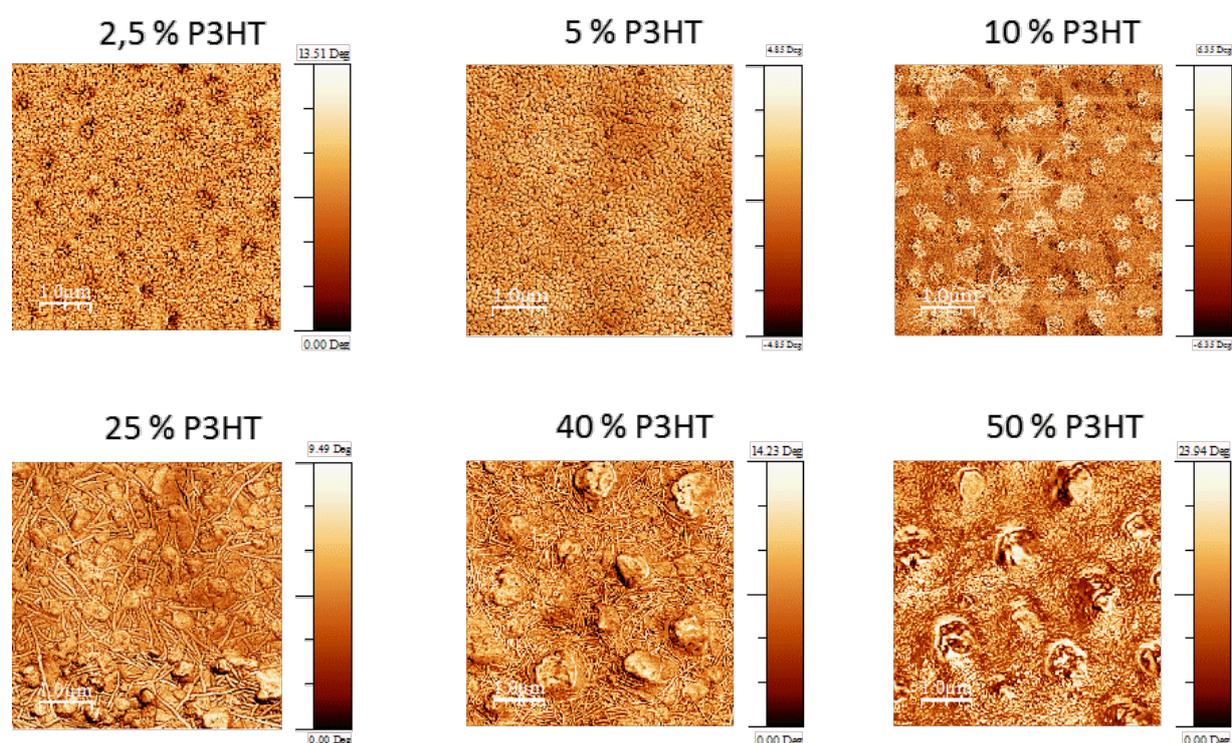


Figure 1-16. Observation par AFM de la morphologie de la couche active en fonction de sa composition en P3HT et en P(VDF-TrFe). Epaisseur de 160 nm.

D'après les observations par AFM, le P3HT est organisé sous forme de cylindres dispersés dans une matrice de P(VDF-TrFe) quelle que soit la fraction massique de P3HT considérée. Cette morphologie précédemment observée pour le film composé de 10 % P3HT et 90 %

P(VDF-TrFe) semble donc similaire lorsque la gamme de P3HT est élargie de 2,5 % à 50 % massique. Toutefois, il apparaît que le nombre et le diamètre de ces cylindres dépend de la quantité respective des deux polymères. Lorsque le pourcentage en P3HT augmente, la taille des cylindres augmente et leur nombre diminue, comme représenté en Figure 1-17 (données calculées à partir des images de topologie des films avec le logiciel NanoScope Analysis). Nous avons également observé que la surface efficace en P3HT sature à 22 %, la quantité en surface de P3HT des films réalisés à partir des solutions contenant de 25 % à 50 % massique en P3HT est donc similaire bien que la taille des domaines de P3HT soit différente.

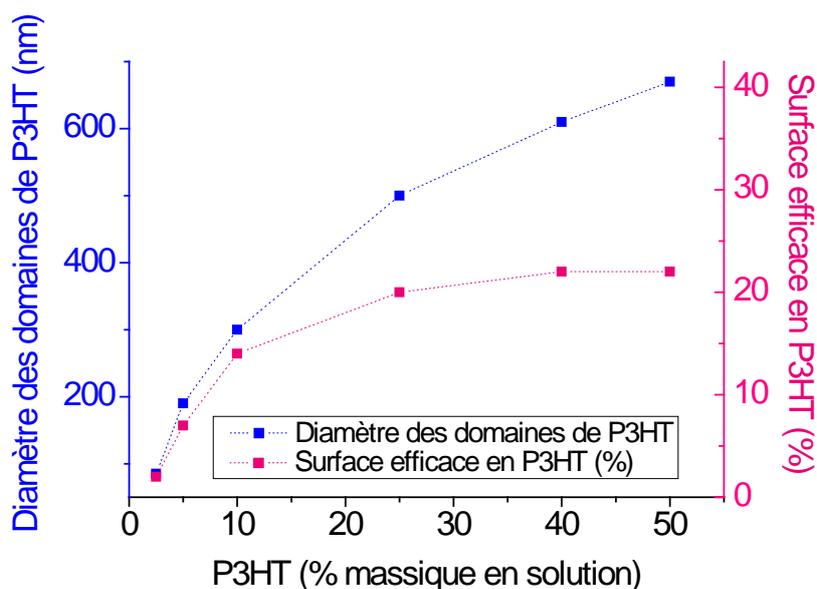


Figure 1-17. Diamètre des domaines de P3HT et surface efficace en P3HT (%) dans les films réalisés à partir des solutions 1 à 6 du Tableau 1-3.

Les films composés de 2,5 % à 40 % massique en P3HT ont été également caractérisés par KFM afin de mesurer leur potentiel de surface comme exposé en Figure 1-18.

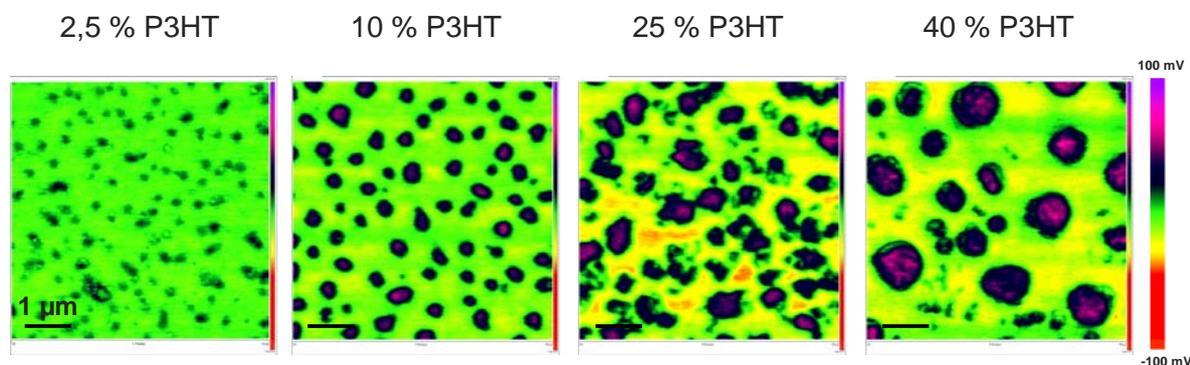


Figure 1-18. Observation du potentiel de surface par KFM de la couche active en fonction de sa composition en P3HT et en P(VDF-TrFe).

Nous pouvons remarquer que sur l'image du film composé de 25 % P3HT – 75 % P(VDF-TrFe) les domaines de P3HT ne semblent pas réellement séparés les uns des autres. Ceci est également le cas pour le film composé de 40 % P3HT – 60 % P(VDF-TrFe), bien que nettement moins visible sur la Figure 1-18. Il apparaît que les domaines de P3HT semblent être connectés dans le volume, ce qui pourrait provenir d'une coalescence des domaines de P3HT et qui expliquerait que la surface efficace en P3HT calculée précédemment sature à 22 %. Ainsi la morphologie interne des films minces semblent évoluer vers une structure bicontinue dans le volume pour des pourcentages élevés en P3HT.

Les transitions thermiques des films constitués du mélange de P3HT et de P(VDF-TrFe) ont également été caractérisées en fonction de leur composition en polymère. Les thermogrammes obtenus sont exposés en Figure 1-19. Le protocole de préparation des échantillons a été le même que celui exposé en paragraphe (1.2.3).

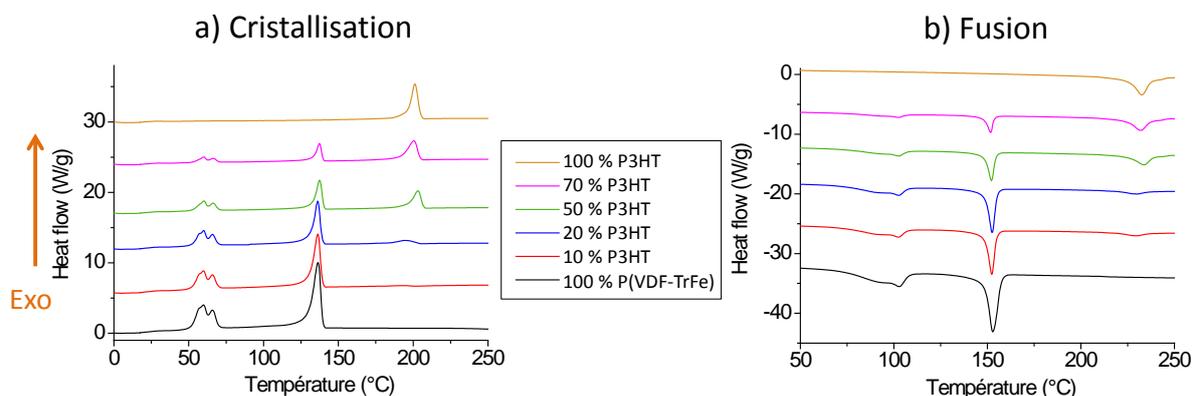


Figure 1-19. DSC en fonction de la composition en P3HT et en P(VDF-TrFe).  
a) Cristallisation, b) Fusion.

Nous avons représenté en Figure 1-20.b.d la variation de la température de cristallisation et de fusion des deux polymères en fonction du pourcentage massique initial du P3HT en solution. Les transitions thermiques du P(VDF-TrFe) ne varient pas de manière significative en fonction de la composition du film mais la température de cristallisation et de fusion du P3HT diminuent pour les compositions en 10 % et 20 % P3HT.

Les enthalpies de cristallisation et de fusion des polymères ont été normalisées en fonction de la fraction massique de polymère et sont présentées en Figure 1-20.a.c. L'enthalpie de cristallisation du P3HT est plus faible pour les compositions en 10 % et 20 % P3HT. Le taux de cristallisation du P3HT chute de 21 % (100 % P3HT) à 12 % pour 10 % de P3HT et à 15 % pour 20 % de P3HT.

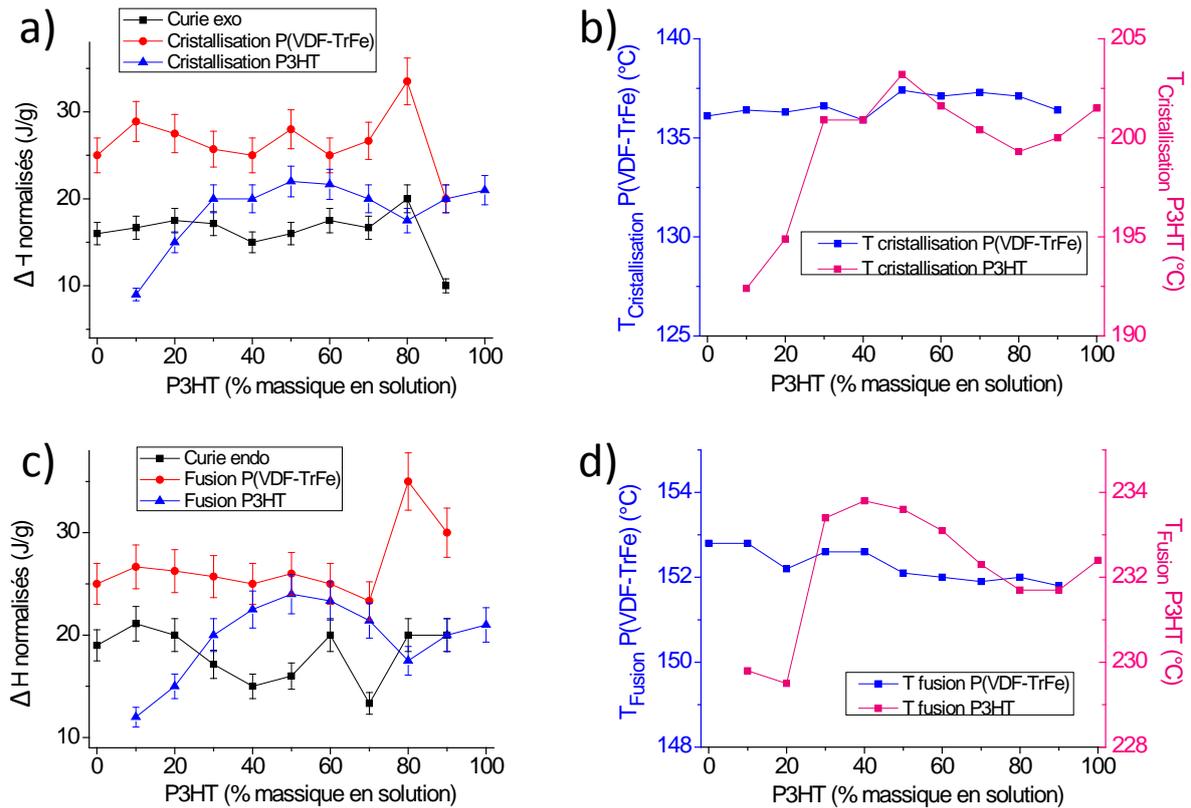


Figure 1-20. Enthalpie a) de cristallisation et c) de fusion en fonction du pourcentage massique de P3HT. Ces valeurs sont normalisées par rapport à la composition en polymère. Température de cristallisation b) et de fusion d) du P(VDF-TrFe) et du P3HT dans ces mêmes conditions.

### 1.2.6 Discussion

Les techniques d'imagerie utilisées (AFM, PFM, KFM, TEM) ont apporté des informations complémentaires sur la morphologie de la couche active composée de 10 % P3HT – 90 % P(VDF-TrFe) de 360 nm d'épaisseur ayant subi un traitement thermique. L'AFM nous a permis d'observer la topographie du film et sa morphologie de manière générale. Grâce au PFM, la phase continue de P(VDF-TrFe) a été identifiée de par sa nature piézoélectrique et le KFM a permis de distinguer le P3HT du P(VDF-TrFe) par son caractère semi-conducteur. Ces analyses convergent vers la même conclusion : pour une épaisseur de films de 360 nm, le P3HT s'organise sous forme de domaines cylindriques (430 nm de diamètre moyen) présentant une topographie sous la forme de terrasses de 80 nm tandis que le P(VDF-TrFe) constitue la phase continue de ce mélange. De plus, l'observation de la tranche des films ainsi que la reconstruction tomographique réalisée montrent que la mésostructure en volume semble être similaire à celle déduite des caractérisations de surface.

Nous avons également remarqué qu'avant traitement thermique, le diamètre des domaines de P3HT est plus élevé et leur nombre plus faible. La contraction du diamètre des cylindres de

P3HT lors du recuit thermique est à relier à l'augmentation du taux de cristallinité du système lors de cette étape. En effet, la cristallisation du P3HT induit une organisation plus importante des chaînes polymères de par leur empilement conduisant à la densification des cylindres de P3HT et donc à leur contraction du fait de la mobilité apportée par le recuit à 140°C.

Lors du mélange de 90 % de P(VDF-TrFe) avec 10 % de P3HT, les transitions thermiques du P(VDF-TrFe), dont entre autre la température de Curie, ne varient pas. De plus, les enthalpies de cristallisation et de fusion du polymère fluoré ne sont pas modifiées. En revanche la cristallisation et la fusion du P3HT s'opèrent à des températures plus faibles (Tableau 1-1) et l'étalement de la température de fusion du polymère semi-conducteur pourrait alors suggérer que sa cristallisation confinée engendre la formation de cristallites de taille moyenne plus faible et avec une distribution de tailles plus large. De plus, nous avons observé (Figure 1-12.c) que le traitement thermique de ce mélange a pour effet d'augmenter le taux de cristallisation des deux polymères et la quantité de phase paraélectrique diminue au profit de la phase ferroélectrique. Il apparaît que l'axe c des chaînes fluorées est parallèle au substrat (Figure 1-21). Cette orientation de chaînes permet un alignement vertical optimal des dipôles de P(VDF-TrFe) ce qui sera favorable pour les propriétés ferroélectriques de ce polymère dans l'architecture des dispositifs envisagés. Les chaînes de P3HT sont empilées dans une configuration « edge on » qui n'est pas celle qui engendre un transport de charge optimum pour la suite de nos travaux mais qui est couramment observé lors du dépôt de films de P3HT en films minces [23-25].

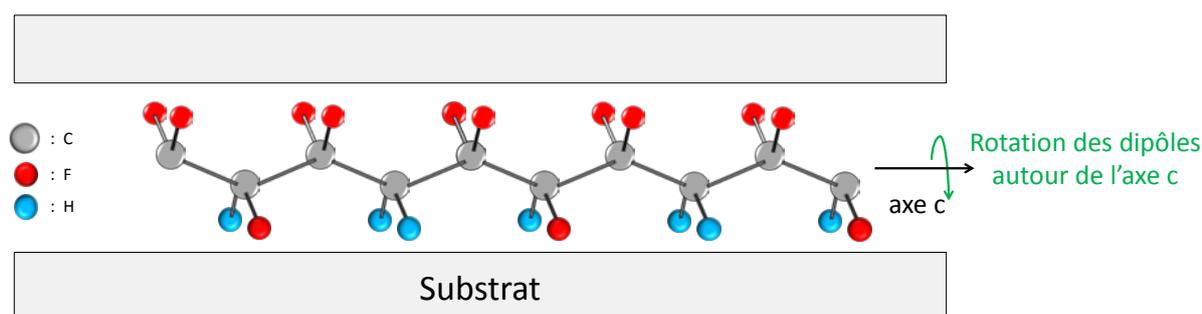


Figure 1-21. Orientation des chaînes de P(VDF-TrFe) dans le mélange 10 % P3HT – 90 % P(VDF-TrFe) par rapport au substrat.

La diminution de l'épaisseur des films a pour conséquence d'augmenter le nombre de domaines de P3HT tout en réduisant leur taille et d'augmenter le nombre de plots de P3HT qui présentent une réponse en courant (analyses C-AFM en Figure 1-14). De 360 nm à 110 nm d'épaisseur, les domaines de P3HT qui présentent une conductivité, et qui sont donc « connectés », passe de 10 % à 66 % et le diamètre des cylindres de 430 nm à 150 nm

(Tableau 1-2). Or, nous avons pour objectif d'utiliser cette couche active en partie pour ses propriétés de transport de charges dans les dispositifs réalisés par la suite. Cette étude nous permet de savoir que si l'on souhaite augmenter la conductivité de la couche active, il est préférable d'utiliser des films plus fins. Le faible nombre de réponse en courant des plots de P3HT observé pour l'épaisseur de 360 nm pourrait être lié à une fine couche de P(VDF-TrFe) à l'interface avec l'air en raison de la faible tension de surface de ce matériau (Tension de surface du PVDF : 33,2 mN/m et du PTrFe : 23,9 mN/m [34]).

Les analyses morphologiques des films comprenant de 2,5 % à 50 % en P3HT montrent que la morphologie biphasique décrite précédemment est conservée quelle que soit la fraction massique en P3HT. Cependant le nombre de domaines de P3HT diminue et leur diamètre moyen augmente tandis que la surface efficace en P3HT dans les films sature à 22 % (Figure 1-17). Cette observation nous permet ainsi d'envisager une évolution de la morphologie interne des films minces lorsque la fraction massique en P3HT dans le film augmente, passant de cylindres de P3HT dans une matrice de P(VDF-TrFe) à une structure bicontinue. Cette interprétation est confortée par les analyses KFM qui montrent une interconnexion entre les domaines de P3HT dans le volume lorsque la fraction massique du P3HT est supérieure à 25 %. Les analyses enthalpiques différentielles effectuées montrent que le taux de cristallisation et les transitions thermiques du P(VDF-TrFe) ne sont pas affectés par la modification de la composition en P3HT et en P(VDF-TrFe) des films. Cependant, une diminution de la température de cristallisation, de fusion et du taux de cristallisation du P3HT a été observée pour les compositions inférieures à 20 % de P3HT.

Les mésostructures observées en films minces pour ce mélange de deux polymères semi-cristallins sont induites par une séparation de phase de ces deux matériaux due à leur immiscibilité. Deux mécanismes peuvent expliquer cette séparation de phase pour des mélanges de matériaux polymères. Le premier est relié au mécanisme de nucléation-croissance qui consiste en la nucléation de domaines de P3HT qui grandissent au cours du processus jusqu'à évaporation complète du solvant. Le second peut s'interpréter en termes de décomposition spinodale qui dépend des fluctuations de concentration locale des deux matériaux au cours de l'évaporation du solvant. Selon la loi de Gibbs, si la concentration locale d'un matériau A est augmentée, la diffusion du matériau B s'opposera au gradient de concentration. Le matériau A diffuse vers cette zone, tandis que le matériau B s'en éloigne. Il apparaît alors des zones enrichies en B et des zones enrichies en A. Ce processus conduit à

une morphologie métastable, c'est-à-dire que celle-ci évolue dans le temps et en fonction du recuit thermique imposé.

D'après les travaux rapportés dans la littérature [26], la séparation de phase P3HT/P(VDF-TrFe) pourrait être issue d'une décomposition spinodale en raison de la diminution du nombre de domaines de P3HT et de l'augmentation de leur taille lorsque la fraction massique du P3HT est plus élevée. Toutefois, cette étude est basée sur l'utilisation d'un P3HT amorphe et au contraire de ce qui a été rapporté, nous observons que la rugosité des films augmente après traitement thermique. De plus, pour des faibles compositions en P3HT, les domaines de polymère semi-conducteur sont séparés et nous observons une interconnexion de ces domaines avec l'augmentation de la fraction en P3HT qui pourrait alors provenir d'une coalescence des domaines de P3HT. Ces résultats laissent suggérer que la séparation de phase pourrait être issue d'un mécanisme de nucléation-croissance.

### 1.3 Influence du P3HT-*b*-PMMA sur la morphologie et la cristallinité des homopolymères P3HT et P(VDF-TrFe)

Le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) est un polymère qui est compatible avec la phase amorphe du PVDF [35]. Nous avons décidé d'utiliser un copolymère à blocs P3HT-*b*-PMMA comme additif pour ses affinités avec le P3HT et avec la phase amorphe du P(VDF-TrFe). Ce copolymère pourrait modifier l'énergie interfaciale entre le P3HT et le P(VDF-TrFe), et donc modifier ou stabiliser la mésostructure résultante du dépôt en film mince du mélange de P3HT et de P(VDF-TrFe).

#### 1.3.1 Influence du P3HT-*b*-PMMA sur la morphologie des films 10 % P3HT – 90 % P(VDF-TrFe)

La morphologie des films composés de 10 % P3HT – 90 % P(VDF-TrFe), avec l'ajout de 0,5 % (% massique) et 2 % P3HT-*b*-PMMA ( $M_n(\text{P3HT}) = 4\,000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  et  $M_n(\text{PMMA}) = 12\,000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) et en présence ou en absence de traitement thermique, a été observée par AFM. La Figure 1-22 présente la topographie, et les images de phase sont exposées en Figure 1-23.

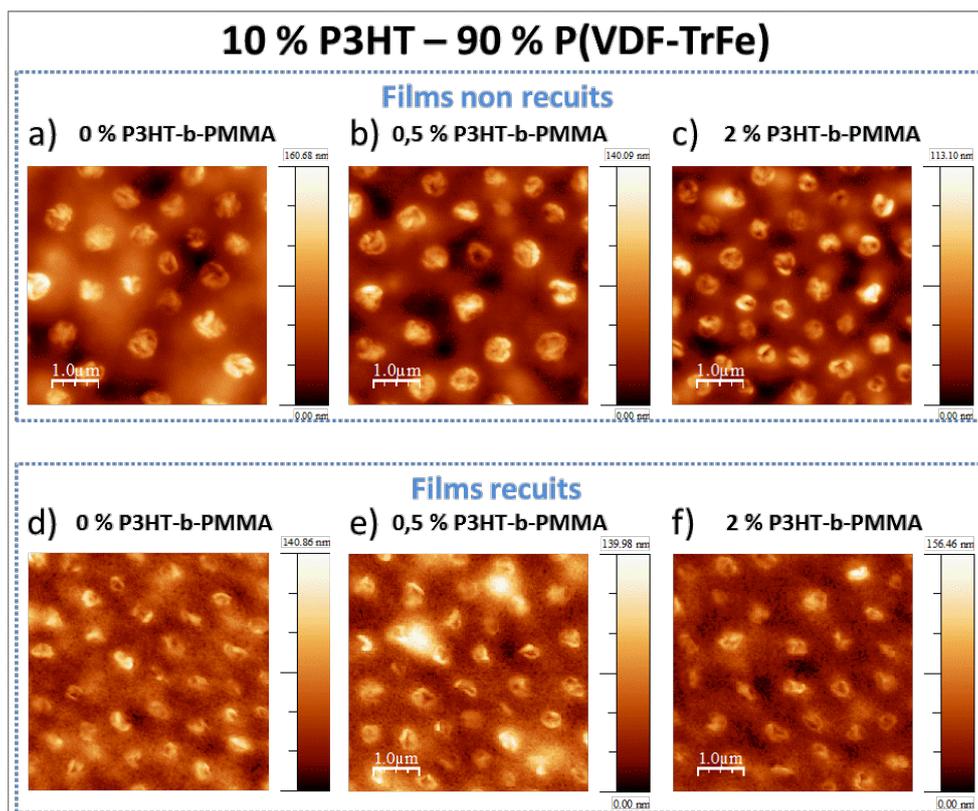


Figure 1-22. Images topographiques obtenues par AFM des films composés de 10 % P3HT - 90 % P(VDF-TrFe), avec 0 %, 0,5 % ou 2 % P3HT-*b*-PMMA, films recuits ou non recuits. Epaisseur 160 nm.

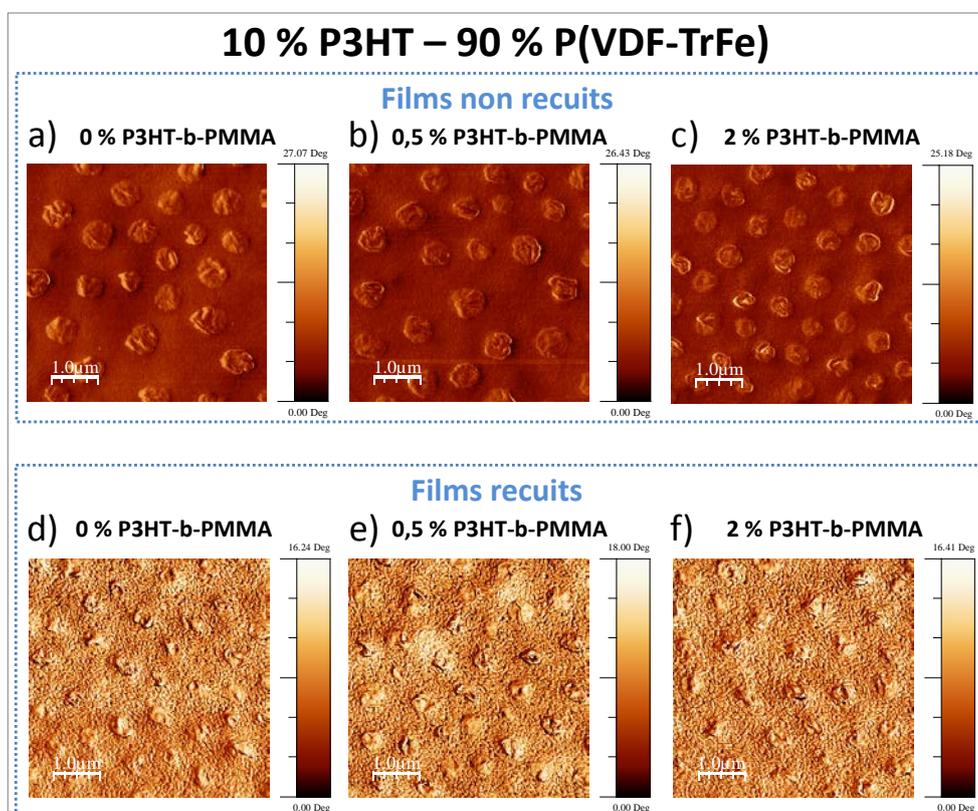


Figure 1-23. Images de phase obtenues par AFM des films composés de 10 % P3HT - 90 % P(VDF-TrFe), avec 0 %, 0,5 % ou 2 % P3HT-*b*-PMMA, films recuits ou non recuits.

En absence de recuit, l'ajout de 0,5 % à 2 % de P3HT-*b*-PMMA entraîne une augmentation du nombre de domaines de P3HT et diminue leurs tailles (Tableau 1-4). Cette évolution est particulièrement marquée avec 2 % d'additif. Il est à noter que la topographie des terrasses de P3HT (~80 nm) est similaire pour les trois films analysés.

En présence de recuit, nous pouvons observer que les trois films présentent des domaines de P3HT de diamètre similaire (420-430 nm). Suite au traitement thermique le nombre de plots de P3HT augmente et leur taille diminue, ce comportement étant particulièrement marqué pour les films non recuits qui présentaient des domaines de P3HT de tailles plus élevées (0 % et 0,5 % de P3HT-*b*-PMMA). La quantité d'interface entre les deux polymères augmente donc lors du recuit, et ce, en absence ou en présence d'additif. Il est à noter que la topographie moyenne des terrasses de P3HT est similaire pour les trois films et augmentée d'environ 10 nm après traitement thermique.

Tableau 1-4. Diamètre moyen des domaines de P3HT des films composés de 10 % P3HT - 90 % P(VDF-TrFe), avec 0 %, 0,5 % ou 2 % P3HT-*b*-PMMA, films recuits ou non recuits.

	0 % P3HT- <i>b</i> -PMMA		0,5 % P3HT- <i>b</i> -PMMA		2 % P3HT- <i>b</i> -PMMA	
	Non recuit	Recuit	Non recuit	Recuit	Non recuit	Recuit
<b>Diamètre moyen des domaines de P3HT (nm)</b>	610	430	570	420	480	420

### 1.3.2 Influence du P3HT-*b*-PMMA sur la cristallisation du P3HT et du P(VDF-TrFe)

Les propriétés thermiques du P(VDF-TrFe) et du P3HT lors de l'ajout de 0,5 % ou 2 % massique de P3HT-*b*-PMMA ont été caractérisées par DSC (Figure 1-24).

L'ajout de 0,5 % P3HT-*b*-PMMA diminue la température de cristallisation du P3HT de 20°C et sa température de fusion de 6°C comme représenté en Figure 1-25.a.c.d. Une diminution de température moins importante est observée quand la quantité de copolymère à blocs ajoutée varie de 0,5 % à 2 %. De plus, le taux de cristallisation du P3HT dans le mélange augmente de 12 % à 18 % en présence de 0,5 % P3HT-*b*-PMMA.

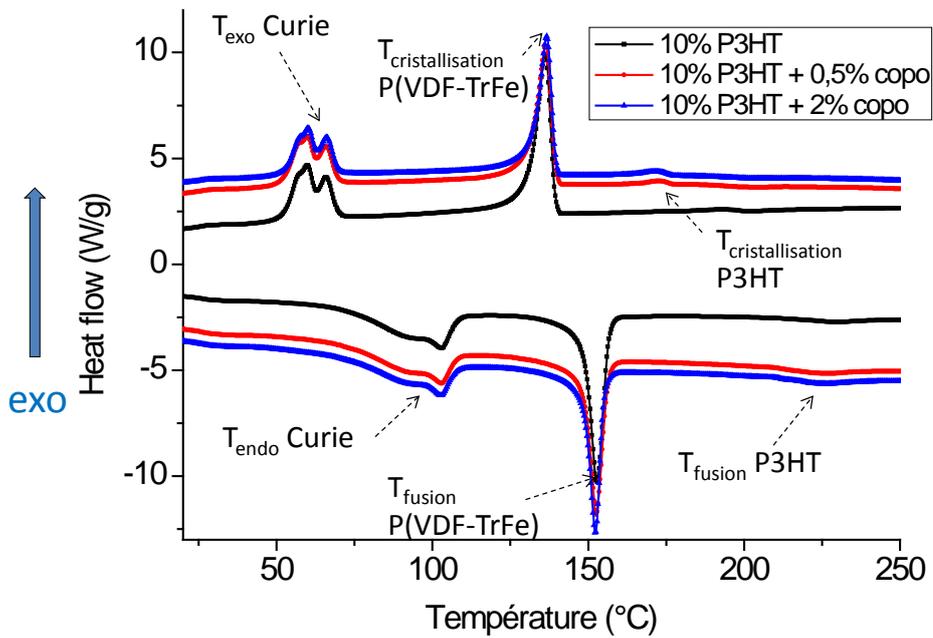


Figure 1-24. Courbes DSC des films composés de 10 % P3HT – 90 % P(VDF-TrFe), sans et avec ajout de 0,5 % massique et 2 % massique de P3HT-*b*-PMMA.

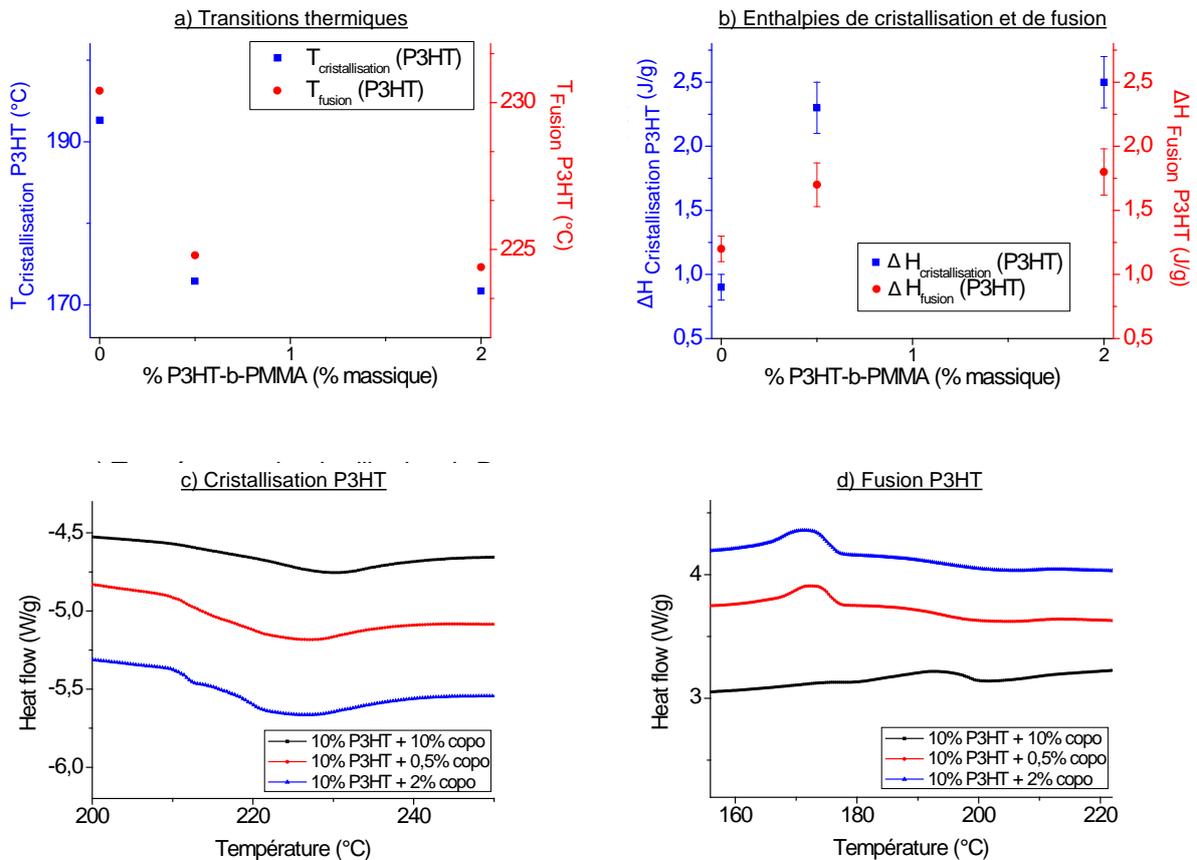


Figure 1-25. a) Transitions thermiques et b) enthalpies de cristallisation et de fusion du P3HT en fonction du pourcentage massique de P3HT-*b*-PMMA. Thermogrammes de c) cristallisation et d) de fusion du P3HT.

### 1.3.3 Discussion

En absence de traitement thermique, l'utilisation de P3HT-*b*-PMMA dans le film 10 % P3HT – 90 % P(VDF-TrFe) a pour effet de diminuer la taille des domaines de P3HT et d'en augmenter le nombre. Cette tendance est particulièrement marquée avec 2 % d'additif.

Le traitement thermique imposé au film sans et avec 0,5 % d'additif entraîne une diminution de la taille des domaines de P3HT et augmente leur nombre mais la mésostructure des films composés de 2 % de P3HT-*b*-PMMA présente peu de variation avant et après le traitement thermique.

Or, la mésostructure des films composés de 2 % de P3HT-*b*-PMMA sans traitement thermique est similaire à celle obtenue après traitement thermique en absence de copolymère. L'addition de copolymère promet donc l'organisation des polymères vers une morphologie thermodynamiquement plus favorable, et ce en absence de recuit. Nous avons également remarqué expérimentalement que la solubilisation du P3HT est favorisée lors de l'ajout de 0,5 % ou 2 % de copolymère et la mouillabilité de la solution comprenant cet additif est améliorée. Ces deux paramètres pourraient également expliquer l'évolution de la morphologie en présence d'additif.

D'après les analyses DSC, l'ajout de copolymère P3HT-*b*-PMMA ne modifie pas les transitions thermiques et les enthalpies de cristallisation ou de fusion du P(VDF-TrFe). Toutefois, il est à noter que l'absence de variation des enthalpies de cristallisation ou de fusion du P(VDF-TrFe) en présence d'additif ne signifie pas que la quantité de phase LT ne soit pas augmentée. En effet, il est possible que le taux de cristallisation ne soit pas affecté mais que la proportion des phases LT, CL ou HT le soit.

En revanche, une diminution de 20°C de la température de cristallisation du P3HT a été observée avec un ajout de 0,5 % P3HT-*b*-PMMA et le taux de cristallisation du P3HT dans le mélange P3HT/P(VDF-TrFe) est nettement amélioré. L'amélioration de la cristallisation du P3HT dans le mélange P3HT/P(VDF-TrFe) en présence de P3HT-*b*-PMMA pourrait entraîner de meilleures propriétés de transport de la couche active. De plus, la plus basse température de cristallisation du P3HT observée dans ces conditions pourrait améliorer la cristallisation du P3HT en présence de cet additif si un recuit du film est effectué à plus basse température que la température de cristallisation du P3HT.

### 1.4 Propriétés diélectriques du mélange 10 % P3HT – 90 % P(VDF-TrFe)

Les propriétés électroniques du P(VDF-TrFe) et du P3HT sont complémentaires mais il est possible que la présence du matériau semi-conducteur inhibe les propriétés ferroélectriques du

P(VDF-TrFe). En effet, la présence de charges de compensation est indispensable pour stabiliser la polarisation du polymère ferroélectrique [36-38], le P3HT pourrait alors perturber le processus de polarisation du polymère ferroélectrique. Nous avons donc étudié le comportement diélectrique du mélange de polymères en température et en fréquence afin de savoir si celui-ci présente des caractéristiques ferroélectriques.

#### 1.4.1 Résultats

Un signal sinusoïdal de faible amplitude (DC = 0,1 V et AC = 0,5 V) a été appliqué aux dispositifs ITO / 10 % P3HT – 90 % P(VDF-TrFe) / Al avec des températures allant de 25°C à 140°C (1°C/min) pour la chauffe et la même gamme de température a été utilisée lors du refroidissement (Figure 1-26). Une polarisation préalable du P(VDF-TrFe) par application de +40V sur l'ITO a été effectuée avant cette analyse (tension déterminée en fonction des propriétés ferroélectriques du P(VDF-TrFe), voir 4.1).

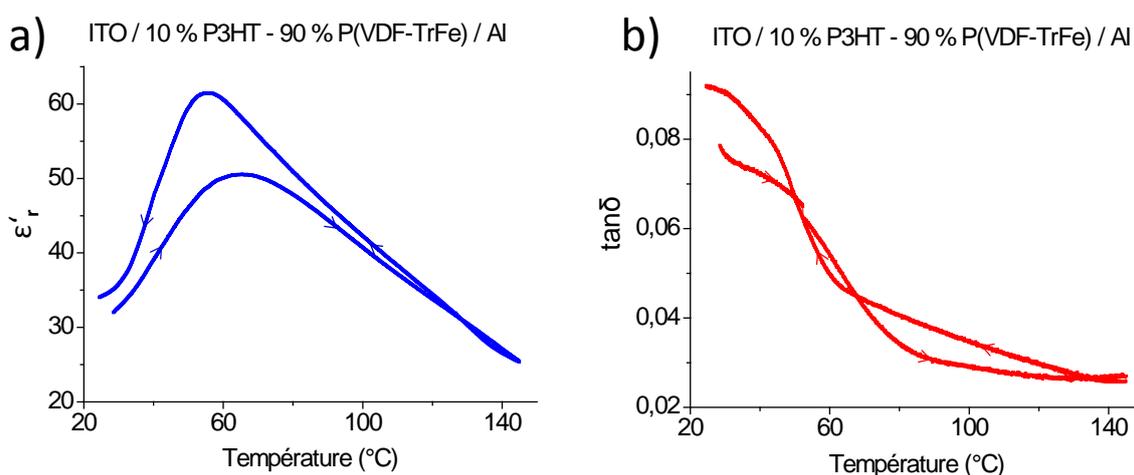


Figure 1-26. Mesure de la permittivité a) partie réelle et b)  $\tan(\delta)$  du dispositif ITO / 10 % P3HT – 90 % P(VDF-TrFe) / Al en fonction de la température.

DC = 0,1 V et AC = 0,5 V,  $f = 1$  kHz. Epaisseur de film : 360 nm.

La permittivité présente deux maxima, le premier en chauffe à 67°C et le deuxième en refroidissement à 55°C, comparables aux valeurs obtenues avec le polymère ferroélectrique pur (63°C et 58°C respectivement, voir 4.1.1.3).

Le dispositif a été prépolarisé (+40 V sur l'ITO) pour savoir si la température de Curie endothermique est affectée par la polarisation, comme cela est le cas pour le P(VDF-TrFe) seul (détaillé en 4.1.1.3). La variation de la permittivité en fonction de la température et de l'état de polarisation du P(VDF-TrFe) est exposée en Figure 1-27.a et les températures de Curie résultantes ont été comparées avec celles du dispositif contenant seulement du P(VDF-TrFe) en Figure 1-27.b.

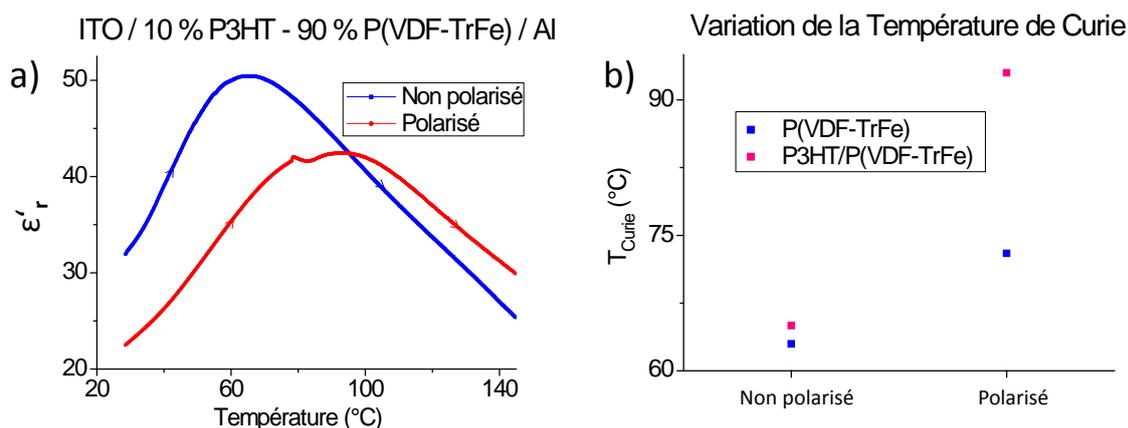


Figure 1-27. Mesure de la permittivité a) partie réelle et b) variation de la température de Curie endothermique du P(VDF-TrFe) seul ou dans le mélange avant et après polarisation (application +40V sur l'ITO). DC = 100 mV, AC = 500 mV,  $f = 1$  kHz. Epaisseur de film : 360 nm.

D'après les résultats obtenus, la température de Curie du P(VDF-TrFe) dans le mélange de polymères augmente de 20°C après polarisation, ce qui est nettement supérieur à la variation de 10°C obtenue avec le P(VDF-TrFe) seul. Nous avons complété cette étude par des mesures de permittivité en fonction de la fréquence du signal comme exposé en Figure 1-28.

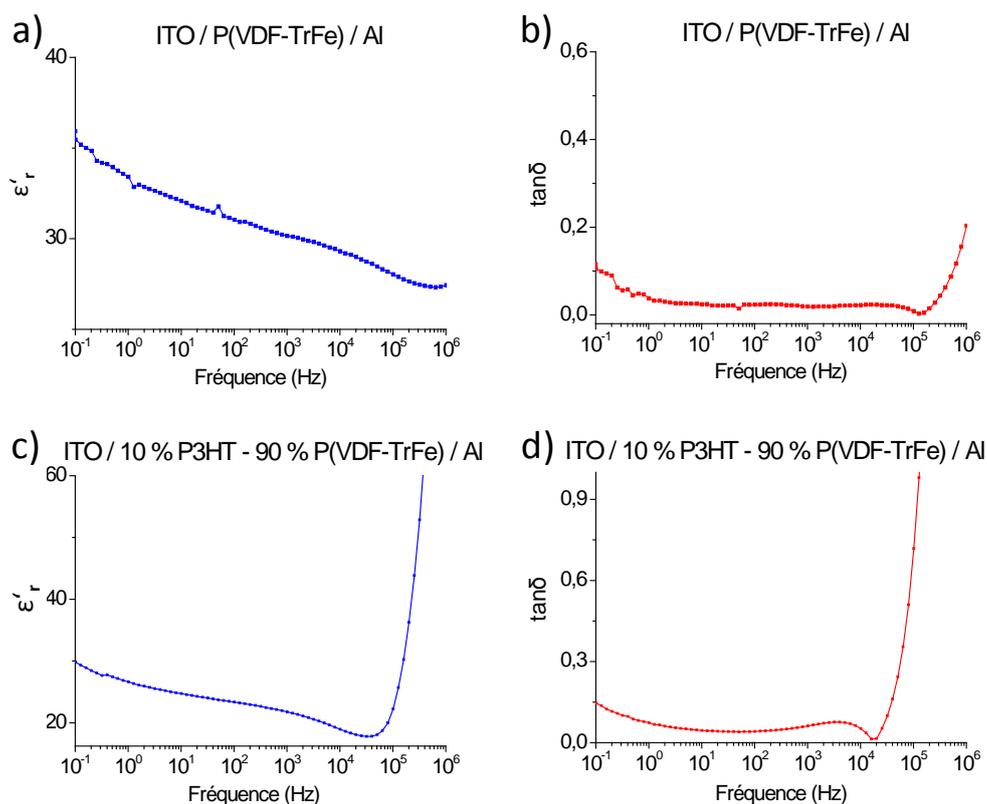


Figure 1-28. Partie réelle de la permittivité et  $\tan(\delta)$  des dispositifs a)b) ITO / P(VDF-TrFe) / Al et c)d) ITO / 10% P3HT - 90% P(VDF-TrFe) / Al en fonction de la fréquence. DC = 100 mV; AC = 500 mV. Epaisseur de film 360 nm.

La réponse diélectrique du mélange est similaire à celle du polymère ferroélectrique pur, la permittivité et les pertes diélectriques varient peu en fonction de la fréquence pour une gamme de 1 Hz à  $10^4$  Hz. Toutefois, dans le mélange P3HT/P(VDF-TrFe), les pertes diélectriques augmentent à partir de  $10^4$  Hz alors que pour le P(VDF-TrFe) seul, ce seuil est de  $10^5$  Hz. La relaxation dipolaire dans le mélange s'effectue donc à des fréquences plus faibles.

Kanaan *et al.* [39] ont démontré que des charges peuvent être piégées aux interfaces organiques. De plus, il a été reporté qu'une couche de passivation est présente au contact P(VDF-TrFe)/Al [5, 40-42] ce qui entraîne une injection et une accumulation de charges à cette interface (charges piégées, détaillé en 4.1.3).

La relaxation des charges libres (charge d'espace) et des charges liées (relaxation dipolaire) s'effectuent à des fréquences différentes. La polarisation de charge d'espace (charges piégées aux interfaces matériau/électrode) s'effectue pour des fréquences généralement inférieures à 10 Hz. Afin de confirmer la présence de charges piégées, il est nécessaire d'effectuer des mesures de permittivité en fréquence et température, particulièrement pour des fréquences inférieures à 10 Hz ce qui permettrait, en théorie, de relaxer les charges piégées. Pour mettre en évidence la présence de ces pièges nous avons effectué des mesures en fréquence et en température. En effet, en augmentant la température, le temps de relaxation des charges accumulées dans les pièges se décale vers des temps plus courts. Une énergie thermique supérieure à leur énergie d'activation favorise ainsi le dépiégeage des charges et leur relaxation (processus de relaxation des charges thermiquement activé).

Nous avons donc effectué des mesures de spectroscopie d'impédance en fréquences et en température afin d'observer la variation de la permittivité aux basses fréquences qui pourrait mettre en exergue la présence de charges piégées [43, 44] (analyse détaillée pour le P(VDF-TrFe) seul en 4.1.3). Ces résultats sont présentés en Figure 1-29.

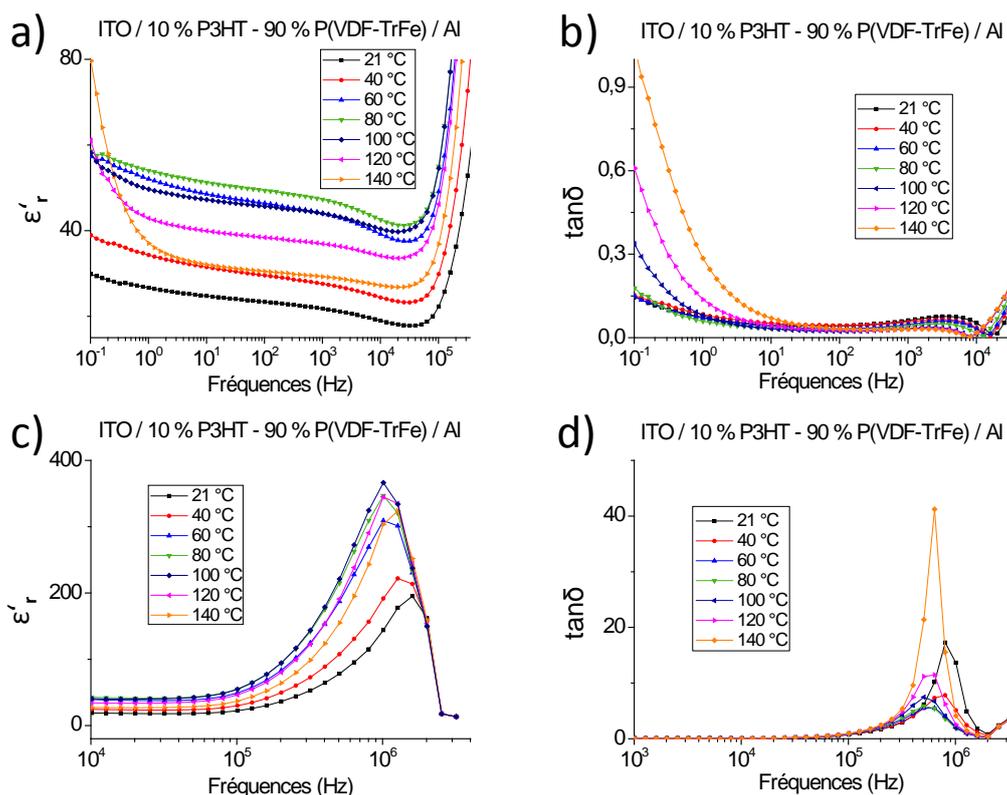


Figure 1-29. Mesure de la permittivité du mélange P3HT/P(VDF-TrFe) dans une structure ITO / 10 % P3HT – 90 % P(VDF-TrFe) / Al en fonction de la fréquence et de la température. a) c) Partie réelle de la permittivité b) d)  $\tan(\delta)$ . DC = 100 mV; AC = 500 mV. Epaisseur de film 360 nm.

Aux basses fréquences, la permittivité et les pertes diélectriques augmentent avec la température. La relaxation dipolaire est légèrement décalée vers des fréquences plus faibles lorsque la température augmente pour  $T < T_{\text{Curie}}$  tandis que pour  $T > T_{\text{Curie}}$  la relaxation dipolaire se décale vers les plus hautes fréquences ( $\sim 10^6$  Hz au maxima de  $\tan(\delta)$ ).

#### 1.4.2 Discussion

La variation de la permittivité en fonction de la température montre la présence d'une transition ferroélectrique à paraélectrique qui s'effectue à des températures similaires pour le P(VDF-TrFe) seul ( $T_{\text{Curie}} = 63^\circ\text{C}$ ) et pour le mélange P3HT/P(VDF-TrFe) ( $T_{\text{Curie}} = 67^\circ\text{C}$ ). Le mélange P3HT/P(VDF-TrFe) présenterait donc un comportement ferroélectrique dans la morphologie obtenue pour le dépôt de films minces. De plus, après polarisation du P(VDF-TrFe), nous avons constaté une augmentation importante de la  $T_{\text{Curie}}$  ( $\Delta T_{\text{Curie}} = 20^\circ\text{C}$ ) pour le mélange de polymères par rapport au P(VDF-TrFe) seul ( $\Delta T_{\text{Curie}} = 10^\circ\text{C}$ ).

D'autre part, la relaxation dipolaire ( $f > 10$  kHz) du mélange P3HT/P(VDF-TrFe) s'effectue à des fréquences plus faibles que celle du polymère ferroélectrique pur. Or, d'après les résultats observés dans la littérature [45], cette relaxation dipolaire n'est pas liée aux chaînes de P3HT,

elle serait donc liée au P(VDF-TrFe) dans le mélange. De plus, les mesures de permittivité en fonction de la fréquence et de la température montrent que le spectre du mélange est en moyenne décalé vers les basses fréquences, par rapport aux résultats obtenus pour le P(VDF-TrFe) seul. Ce décalage pour  $f < 10$  Hz pourrait signifier, qu'en présence de P3HT, la relaxation des charges libres (charge d'espace) nécessiterait un apport d'énergie plus important (temps plus longs en relation avec un processus de type Arrhénius). Or, l'augmentation de  $\epsilon'$ , aux basses fréquences et à haute température observée pour le P(VDF-TrFe) seul provient de la présence de charges piégées issues, en partie, de la couche de passivation présente à l'interface P(VDF-TrFe)/Al (voir 4.1.3.2). De plus, la permittivité du mélange présente des valeurs plus élevées en moyenne dans une gamme de 1 Hz à  $10^4$  Hz, ce qui théoriquement ne peut être possible sans injection de charges ; nous raisonnerons donc en terme de capacité pour plus de clarté. La capacité totale plus élevée du mélange signifie que la quantité de charges stockées est plus importante que celle du polymère ferroélectrique pur. Cette capacité plus élevée pourrait provenir d'une accumulation de charges plus importante en présence de P3HT. En effet, lors de la polarisation du mélange de polymères, des charges sont injectées des électrodes vers le P3HT. Ces charges pourraient alors s'accumuler aux interfaces couche active/électrode d'autant plus que seuls 10 % des plots de P3HT présentent une conduction pour l'épaisseur de couche active étudiée (voir 1.2.4).

Ainsi, en présence de P3HT, nous avons observé que la température de Curie augmente particulièrement après polarisation du P(VDF-TrFe), par rapport aux valeurs obtenues pour le polymère ferroélectrique pur. Or, le mécanisme qui décrit la transition ferroélectrique à paraélectrique [5] considère que la présence de défauts au sein du matériau ferroélectrique initie le passage d'un état ferroélectrique à paraélectrique. De plus le spectre est en moyenne décalé vers des fréquences plus faibles (relaxation dipolaire et charge d'espace) et la capacité augmente en présence de P3HT. Ces résultats pourraient alors indiquer que la couche de passivation au contact couche active/électrode serait moins présente car les pièges seraient plus profonds et/ou que les charges piégées dans le P3HT stabiliseraient la polarisation du P(VDF-TrFe) (énergie d'activation plus grande de la dépolarisation). Une analyse C-V serait nécessaire pour confirmer ces hypothèses, elle sera présentée en Chapitre 2 où les phénomènes d'injection de charges des électrodes vers le P3HT qui sont à prendre en compte y seront décrits.

Il est à noter que les analyses présentées ci-dessus décrivent la variation de la permittivité qui dépend de l'épaisseur du film. Or, nous avons vu précédemment que les domaines de P3HT

présentent une topographie importante (80 nm). L'épaisseur du film considérée correspond à l'épaisseur moyenne des films mais la rugosité du P3HT ne peut être négligée, ce qui entraîne donc en théorie une modification des valeurs de permittivité. Toutefois, nous avons tout de même décidé de montrer la variation de permittivité (et non de la capacité) en fonction de la fréquence pour faciliter la comparaison des résultats avec ceux du P(VDF-TrFe) pur. Nous souhaitons noter que la capacité augmente en présence de P3HT, les analyses qualitatives et non quantitatives effectuées précédemment sur la variation de la permittivité du mélange sont donc en cohérence avec la variation de la capacité dans ces mêmes conditions.

### 1.5 Conclusion

Le dépôt en films minces de mélanges de P3HT / P(VDF-TrFe) entraîne la formation d'une mésostructure composée de cylindres de P3HT dans une matrice de P(VDF-TrFe). De plus, la morphologie de la couche active basée sur ce mélange P3HT/P(VDF-TrFe) évolue en fonction de la composition en polymère et également en fonction de l'épaisseur des films. Nous avons également observé que les propriétés de cristallisation du P3HT sont affectées par le mélange de ce polymère avec le P(VDF-TrFe). Toutefois, grâce à l'utilisation d'une faible quantité de P3HT-*b*-PMMA (0,5 % à 2 % massique) le taux de cristallisation du polymère semi-conducteur est amélioré. Il semblerait donc que l'utilisation du P3HT-*b*-PMMA pourrait entraîner de meilleures propriétés de transport et une meilleure cristallisation du P3HT si le recuit de la couche active est effectué à des températures inférieures à la température de cristallisation du P3HT.

Cette étude constitue la base de la compréhension du comportement électrique du mélange P3HT/P(VDF-TrFe) qui sera utilisé comme couche active dans la réalisation de dispositifs pour le stockage d'informations (Chapitre 2) ou photovoltaïques (Chapitre 3).

Références :

1. Kawai, H., *The Piezoelectricity of Poly(vinylidene fluoride)*. Japanese Journal of Applied Physics, 1969. **8**: p. 975-976.
2. Lovinger, A.J., *Ferroelectric Polymers*. Science, 1983. **220**(4602): p. 1115-1121.
3. Furukawa, T., et al., *Ferroelectric Behavior in the Copolymer of Vinylidene fluoride and Trifluoroethylene*. Japanese Journal of Applied Physics, 1980. **19**: p. 109-112.
4. Furukawa, T., et al., *Ferroelectric phase transition in a copolymer of vinylidene fluoride and trifluoroethylene*. Ferroelectrics, 1981. **32**(1): p. 61-67.
5. Furukawa, T., *Ferroelectric properties of vinylidene fluoride copolymers*. Phase transitions, 1989. **18**: p. 143-211.
6. Kepler, R.G. and R.A. Anderson, *Ferroelectric polymers*. Advances in Physics, 1992. **41**(1): p. 1-57.
7. Baras, C., et al., *Method of manufacturing vinylidene difluoride and trifluoroethylene-based dielectric copolymers*. 2010: US7750098B2.
8. Ameduri, B., *From Vinylidene Fluoride (VDF) to the Applications of VDF-Containing Polymers and Copolymers: Recent Developments and Future Trends†*. Chemical Reviews, 2009. **109**(12): p. 6632-6686.
9. Loewe, R.S., S.M. Khersonsky, and R.D. McCullough, *A Simple Method to Prepare Head-to-Tail Coupled, Regioregular Poly(3-alkylthiophenes) Using Grignard Metathesis*. Advanced Materials, 1999. **11**(3): p. 250-253.
10. Jeffries-El, M., G. Sauvé, and R.D. McCullough, *In-Situ End-Group Functionalization of Regioregular Poly(3-alkylthiophene) Using the Grignard Metathesis Polymerization Method*. Advanced Materials, 2004. **16**(12): p. 1017-1019.
11. Bao, Z., A. Dodabalapur, and A.J. Lovinger, *Soluble and processable regioregular poly(3-hexylthiophene) for thin film field-effect transistor applications with high mobility*. Applied Physics Letters, 1996. **69**(26): p. 4108-4110.
12. Sirringhaus, H., N. Tessler, and R.H. Friend, *Integrated Optoelectronic Devices Based on Conjugated Polymers*. Science, 1998. **280**(5370): p. 1741-1744.
13. Sheina, E.E., et al., *Chain Growth Mechanism for Regioregular Nickel-Initiated Cross-Coupling Polymerizations*. Macromolecules, 2004. **37**(10): p. 3526-3528.
14. Hiorns, R.C., et al., *High Molecular Weights, Polydispersities, and Annealing Temperatures in the Optimization of Bulk-Heterojunction Photovoltaic Cells Based on Poly(3-hexylthiophene) or Poly(3-butylthiophene)*. Advanced Functional Materials, 2006. **16**(17): p. 2263-2273.
15. Tashiro, K., et al., *Structural study on ferroelectric phase transition of vinylidene fluoride-trifluoroethylene copolymers (III) dependence of transitional behavior on VDF molar content*. Ferroelectrics, 1984. **57**(1): p. 297-326.
16. Tashiro, K., et al., *Annealing effect on ferroelectric phase transitional behavior of vinylidene fluoride-trifluoroethylene copolymers: An interpretation based on the concept of domain and trans-gauche conformational disorder*. Ferroelectrics, 1995. **171**(1): p. 145-162.
17. Deibel, C. and V. Dyakonov, *Polymer–fullerene bulk heterojunction solar cells*. Reports on Progress in Physics, 2010. **73**(9): p. 096401.
18. Geoghegan, M. and G. Hadziioannou, eds. *Polymer Electronics*. 2013, Oxford University Press.
19. Rubel, O., et al., *Concentration dependence of the hopping mobility in disordered organic solids*. Physical Review B, 2004. **69**(1): p. 014206.

20. Arkhipov, V.I., E.V. Emelianova, and G.J. Adriaenssens, *Effective transport energy versus the energy of most probable jumps in disordered hopping systems*. Physical Review B, 2001. **64**(12): p. 125125.
21. Deribew, D., *Structure, morphology and performance relationships of organic photovoltaic devices - the block copolymer approach*. 2013, Université de Bordeaux: Bordeaux.
22. Salleo, A., *Charge transport in polymeric transistors*. Materials Today, 2007. **10**(3): p. 38-45.
23. Sirringhaus, H., et al., *Two-dimensional charge transport in self-organized, high-mobility conjugated polymers*. Nature, 1999. **401**(6754): p. 685-688.
24. Sirringhaus, H., et al., *Microstructure–mobility correlation in self-organised, conjugated polymer field-effect transistors*. Synthetic Metals, 2000. **111–112**(0): p. 129-132.
25. Chang, J.-F., et al., *Enhanced Mobility of Poly(3-hexylthiophene) Transistors by Spin-Coating from High-Boiling-Point Solvents*. Chemistry of Materials, 2004. **16**(23): p. 4772-4776.
26. Asadi, K., et al., *Spinodal Decomposition of Blends of Semiconducting and Ferroelectric Polymers*. Advanced Functional Materials, 2011. **21**(10): p. 1887-1894.
27. Kim, J.S., et al., *Indium–tin oxide treatments for single- and double-layer polymeric light-emitting diodes: The relation between the anode physical, chemical, and morphological properties and the device performance*. Journal of Applied Physics, 1998. **84**(12): p. 6859-6870.
28. Sugiyama, K., et al., *Dependence of indium–tin–oxide work function on surface cleaning method as studied by ultraviolet and x-ray photoemission spectroscopies*. Journal of Applied Physics, 2000. **87**(1): p. 295-298.
29. Tengstedt, C., et al., *Fermi-level pinning at conjugated polymer interfaces*. Applied Physics Letters, 2006. **88**(5): p. 053502.
30. Destruel, P., et al., *Influence of indium tin oxide treatment using UV–ozone and argon plasma on the photovoltaic parameters of devices based on organic discotic materials*. Polymer International, 2006. **55**(6): p. 601-607.
31. Furukawa, T. and G.E. Johnson, *Measurements of ferroelectric switching characteristics in polyvinylidene fluoride*. Applied Physics Letters, 1981. **38**(12): p. 1027-1029.
32. Malik, S. and A.K. Nandi, *Crystallization mechanism of regioregular poly(3-alkyl thiophene)s*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2002. **40**(18): p. 2073-2085.
33. Asadi, K., et al., *Organic non-volatile memories from ferroelectric phase-separated blends*. Nat Mater, 2008. **7**(7): p. 547-550.
34. Baradie, B. and M.S. Shoichet, *Insight into the Surface Properties of Fluorocarbon–Vinyl Acetate Copolymer Films and Blends*. Macromolecules, 2003. **36**(7): p. 2343-2348.
35. Li, M., et al., *Ferroelectric Phase Diagram of PVDF:PMMA*. Macromolecules, 2012. **45**(18): p. 7477-7485.
36. Wurfel, P. and I.P. Batra, *Depolarization-Field-Induced Instability in Thin Ferroelectric Films—Experiment and Theory*. Physical Review B, 1973. **8**(11): p. 5126-5133.
37. Wurfel, P., I.P. Batra, and J.T. Jacobs, *Polarization Instability in Thin Ferroelectric Films*. Physical Review Letters, 1973. **30**(24): p. 1218-1221.
38. Asadi, K.W., J. ; Blom, P.W.M. ; de Leeuw, D.M., *Retention Time and Depolarization in Organic Nonvolatile Memories Based on Ferroelectric Semiconductor Phase-*

- Separated Blends*. IEEE TRANSACTIONS ON ELECTRON DEVICES, 2010. **57**(12): p. 3466-3471.
39. Kanaan, H., et al., *Influence of poly (3,4-ethylenedioxythiophene)-poly (styrenesulfonate) in polyfluorene-based light-emitting diodes: Evidence of charge trapping at the organic interface*. Organic Electronics, 2010. **11**(6): p. 1047-1052.
  40. Mabuchi, Y., et al., *Investigation on Thickness Effect of Ultrathin Vinylidene Fluoride/Trifluoroethylene Copolymer Films*. Japanese Journal of Applied Physics, 2011. **50**(9): p. 09NA05.
  41. Saif, M.T.A., et al., *Effect of native Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the elastic response of nanoscale Al films*. Acta Materialia, 2002. **50**(11): p. 2779-2786.
  42. Naber, R.C.G., et al., *Low voltage switching of a spin cast ferroelectric polymer*. Applied Physics Letters, 2004. **85**(11): p. 2032-2034.
  43. Lazareva, I., et al., *Interface screening and imprint in poly(vinylidene fluoride/trifluoroethylene) ferroelectric field effect transistors*. Journal of Applied Physics, 2009. **105**(5): p. 054110-054110-5.
  44. Xia, F. and Q.M. Zhang, *Schottky emission at the metal polymer interface and its effect on the polarization switching of ferroelectric poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) copolymer thin films*. Applied Physics Letters, 2004. **85**(10): p. 1719-1721.
  45. Obrzut, J. and K.A. Page, *Electrical conductivity and relaxation in poly(3-hexylthiophene)*. Physical Review B, 2009. **80**(19): p. 195211.

---

**Chapitre 2 : Propriétés électriques du mélange  
P3HT/P(VDF-TrFe) et leur application dans des  
mémoires organiques non volatiles**

---



## 2 Propriétés électriques du mélange P3HT/P(VDF-TrFe) et leur application dans des mémoires organiques non-volatiles

2.1	Mémoires à base de P(VDF-TrFe) .....	47
2.1.1	Condensateurs ferroélectriques : application aux mémoires volatiles .....	48
2.1.2	Transistors ferroélectriques à effet de champ : application aux mémoires organiques non volatiles .....	49
2.1.3	Diodes bistables : application aux mémoires organiques non volatiles .....	50
2.2	Principe de fonctionnement d'une diode organique.....	51
2.2.1	Comportement redresseur .....	51
2.2.2	Diode bistable.....	53
2.3	Etude des propriétés électriques des diodes à base de 10 % P3HT – 90 % P(VDF-TrFe).....	58
2.3.1	Protocole expérimental : caractérisation J-V et polarisation du P(VDF-TrFe)....	58
2.3.2	Etude comparative avec l'état de l'art.....	59
2.3.3	Influence des contacts couche active/électrode.....	62
2.3.4	Modulation des propriétés d'injection.....	67
2.3.5	Rôle du champ ferroélectrique sur les propriétés d'injection .....	72
2.3.6	Influence de la composition de la couche active sur les propriétés d'injection et de transport .....	75
2.3.6.1	Variation du ratio P3HT/P(VDF-TrFe) .....	75
2.3.6.2	Ajout du P3HT- <i>b</i> -PMMA .....	79
2.4	Conclusion.....	82
	Références .....	84

Dans ce chapitre, nous allons aborder l'utilisation d'un dépôt en film mince de P3HT et de P(VDF-TrFe) en vue de son utilisation pour le stockage d'informations. La couche active composée de P3HT et de P(VDF-TrFe) combine en effet deux propriétés complémentaires utiles pour ces applications : la semi-conductivité et la ferroélectricité. L'avantage de ce mélange de polymères est la possibilité de réaliser un dispositif qui associe la bi-stabilité et la rémanence de la polarisation du P(VDF-TrFe) avec les propriétés de semi-conduction du P3HT. Ainsi, nous nous attacherons à démontrer qu'une telle mésostructure permet de réaliser une mémoire organique non volatile. Nous étudierons plus en détails les propriétés d'injection de cette couche active en fonction de l'état de polarisation du P(VDF-TrFe) et, également, en fonction de l'architecture du dispositif. Enfin, nous étudierons le comportement électrique de la couche active en modifiant sa composition, en accord avec l'étude effectuée en Chapitre 1 (variation du rapport P3HT/P(VDF-TrFe), ajout de P3HT-*b*-PMMA comme additif). Nous pourrions ainsi corréler la variation de la morphologie de la couche active et des propriétés thermiques des polymères dans le mélange avec les propriétés électriques des dispositifs.

## 2 Propriétés électriques du mélange P3HT/P(VDF-TrFe) et leur application dans des mémoires organiques non-volatiles

### 2.1 Mémoires à base de P(VDF-TrFe)

Une mémoire est un système électronique permettant de stocker des données sous la forme de bit (« binary digit »). Chaque bit renferme une information 1 ou 0 et la donnée initiale à sauvegarder est stockée par une combinaison d'informations 0 et 1.

Les mémoires électroniques peuvent être divisées en deux catégories : les mémoires volatiles et les mémoires non volatiles. Dans une mémoire volatile, l'information est perdue lorsque le composant n'est plus alimenté par un générateur. Il est alors nécessaire d'alimenter continûment ce type de mémoire pour éviter la perte des données enregistrées. Au contraire, une mémoire non-volatile est capable de conserver l'information même si le circuit n'est pas alimenté.

Selon le type de matériau et de composant électronique utilisé, les mémoires volatiles et non-volatiles se divisent en différents sous-groupes décrits en Figure 2-1 [1].

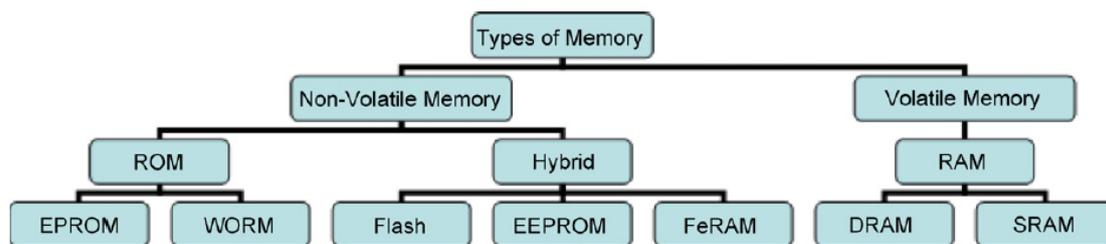


Figure 2-1. Type de mémoires [1].

Actuellement, trois technologies dominent le marché du stockage d'informations : les mémoires dynamiques (DRAM : « Dynamic Random Access Memory »), les mémoires flashes et les mémoires magnétiques (disques durs).

Les DRAM stockent les informations dans des condensateurs, l'information doit être rafraîchie fréquemment pour ne pas être perdue, c'est pour cela que ce type de mémoire est désignée comme « dynamique ». Cette technologie est rapide mais coûteuse et les cycles de rafraîchissement requis pour la sauvegarde des informations entraînent une consommation importante d'énergie.

Les mémoires flashes utilisent la technologie des transistors MOSFET (Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor) avec une grille flottante [2]. Le temps pour l'écriture et la lecture des informations contenues dans ce type de mémoire est élevé et leur durée de vie (cycle écriture/lecture) est limitée.

Dans les disques durs, l'écriture et la lecture des informations s'effectue grâce à l'application d'un champ magnétique par une tête de lecture sur le disque. Cette technologie est considérée comme lente par rapport aux autres types de mémoires, elle consomme de l'énergie afin de maintenir la rotation du disque et la tête de lecture rend la mémoire fragile.

Dans le cadre de notre étude, nous nous intéresserons plus particulièrement aux mémoires organiques ferroélectriques basées sur l'utilisation du PVDF ou du P(VDF-TrFe). Ces mémoires peuvent être réalisées à partir de trois types de composants électroniques [3] : les condensateurs, les transistors ferroélectriques à effet de champ FeFET (« Ferroelectric Field Effect Transistor ») et les diodes.

### 2.1.1 Condensateurs ferroélectriques : application aux mémoires volatiles

Les condensateurs ferroélectriques [4] nécessitent de nombreux cycles de rafraîchissement pour la sauvegarde des informations, c'est une mémoire volatile. Les condensateurs ferroélectriques basés sur des matériaux inorganiques requièrent une matrice dite « active » où l'accès à chaque condensateur doit être activé par un transistor. En effet, l'utilisation d'une matrice « passive » (sans transistor) engendrerait une perte d'information au voisinage du condensateur ciblé par le signal électrique. Cette perte d'information, appelée point mémoire demi sélectionné [5], est issue du couplage électrique entre les points mémoires (ici condensateurs) situés sur la même ligne ou la même colonne. Les condensateurs au voisinage du condensateur « cible » sont donc affectés par le champ de polarisation du condensateur cible.

Selon les études effectuées par Gudesen *et al.* [6] et Thompson *et al.* [7] il serait possible de réaliser une matrice passive basée sur du P(VDF-TrFe) en insérant ce matériau dans une structure appelée « crosspoint » [8, 9]. Le temps de commutation plus élevé du P(VDF-TrFe) que ses homologues inorganiques permettrait d'utiliser le polymère ferroélectrique dans cette structure en adoptant une procédure d'écriture et de lecture complexe qui réduirait ou annulerait la perte d'information liée à la géométrie de la structure. Ce type de dispositif représenté en Figure 2-2, a l'avantage de pouvoir être fabriqué de manière simple et donc peu coûteuse. De plus, de récentes études montrent que la facilité de mise en forme du P(VDF-TrFe) ouvre la voie à de nombreuses possibilités quant à l'intégration de condensateurs ferroélectriques comprenant du P(VDF-TrFe) [10, 11].

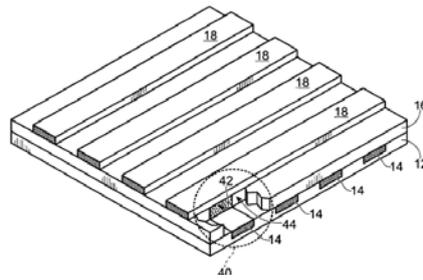


Figure 2-2. Structure « crosspoint » [9].

### 2.1.2 Transistors ferroélectriques à effet de champ : application aux mémoires organiques non volatiles

Des mémoires organiques non volatiles peuvent être réalisées en intégrant des transistors FeFET dans des matrices dites actives ou passives comme représentées en Figure 2-3.

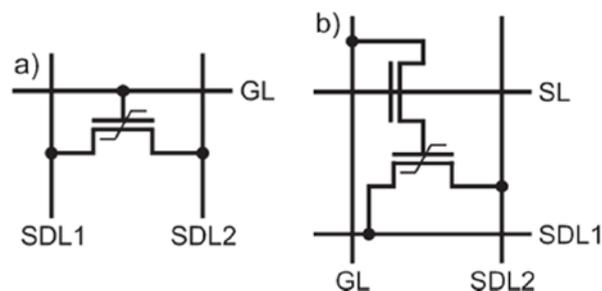


Figure 2-3. Intégration des FeFET dans a) une matrice passive comprenant un FeFET, une ligne de grille (GL) et deux lignes connectées à la source et au drain (SDL1 et SDL2) b) une matrice active constituée d'un FeFET, d'un transistor de sélection et d'une ligne de sélection (SL).

L'intégration de transistors dans une matrice passive rencontre des problèmes similaires à ceux décrits précédemment lors de l'intégration de condensateurs dans ce type de matrice [12, 13]. En effet, la lecture de l'information d'un transistor FeFET est effectuée en appliquant une différence de potentiel entre les lignes SDL1 et SDL2 (Figure 2-3.a) du transistor sélectionné. Cependant, afin d'isoler le signal électrique du transistor cible, il est nécessaire d'appliquer une tension sur la ligne de grille afin de mettre les autres transistors en position « off » [3]. L'opération de lecture peut donc perturber la polarisation des transistors non ciblés, il semble donc être nécessaire d'intégrer les FeFET dans une matrice active (Figure 2-3.b).

La matrice dite active comporte une ligne de sélection (« selection line » : SL) connectée aux transistors dits de sélection qui permettent d'activer l'écriture d'informations sur le transistor FeFET associé [14]. L'écriture de l'information s'effectue en premier temps par l'application d'une tension sur la ligne de sélection pour activer le transistor de sélection (« on ») et le bit est ensuite écrit par application d'une tension sur la grille du FeFET. La lecture de l'information s'opère en appliquant une faible différence de potentiel entre les lignes SDL1 et

SDL2 alors que les lignes de sélection (SL) et de grille (GL) sont connectées à la masse. Sekitani *et al.* [15] ont récemment fabriqué le premier prototype de mémoire organique non volatile basée sur des FeFET contenant du P(VDF-TrFe). Les circuits électroniques ont été fabriqués avec une impression jet d'encre à faible coût et les électrodes ont été déposées par évaporation thermique. Deux transistors organiques FET sont associés avec un FeFET pour permettre l'accès à chaque bit.

### 2.1.3 Diodes bistables : application aux mémoires organiques non volatiles

Le point mémoire d'une structure crossbar est situé au croisement d'une électrode supérieure (ligne de lecture : « bit line ») et d'une électrode inférieure (ligne d'écriture : « word line »). Son fonctionnement consiste à moduler la conductivité d'un matériau situé au point de croisement. L'état de la résistance code l'information et la lecture s'effectue en mesurant le courant.

L'utilisation des technologies alliant la commutation résistive et les géométries crossbar mène au phénomène indésirable de couplage électrique entre les différents points mémoires : « le cross-talk » [16] (Figure 2-4). Pour comprendre ce fonctionnement, considérons la lecture du bit situé au croisement des lignes W1 et B1 dans une matrice constituée de quatre commutateurs résistifs (Figure 2-4.a). La lecture de ce bit requiert l'application d'une différence de potentiel entre W1 et B1. Cependant l'état « off » de ce bit engendre une grande résistance au passage du courant entre W1 et B1. Par opposition, les trois autres bits sont dans un état « on » et laissent donc passer le courant. Ainsi, le courant mesuré en B1 peut entraîner une erreur de lecture (fuites provenant des autres bits). L'utilisation d'un réseau de diodes permet d'éviter ces fuites (Figure 2-4.b) car le courant ne peut plus passer de la ligne W1 à la ligne W2, ainsi la résistance au passage du courant mesurée en B1 est donc majoritairement issue de l'état « off » ou « on » du bit situé en W1/B1.

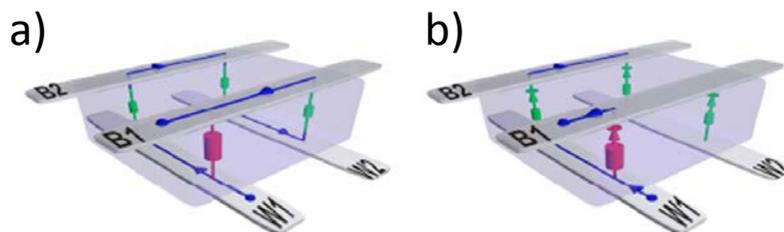


Figure 2-4. Schématisation du phénomène de « cross-talk » rencontré dans une mémoire de 4-bit. L'architecture crossbar est composée de deux lignes d'écriture (« W1 », « W2 » : Word Line) et deux lignes de lecture (« B1 », « B2 » : Bit Line). a) Réseau constitué de commutateurs résistifs. b) Réseau constitué de commutateurs résistifs avec des diodes bistables intégrées. [17]

Ainsi, Asadi *et al.* ont démontré qu'il est possible de réaliser une mémoire de 9-bit basée sur un mélange de polymère semi-conducteur et ferroélectrique dans une architecture crossbar [17, 18]. Le comportement à la fois redresseur et commutatif de ces diodes permet d'éviter le phénomène de cross-talk généralement rencontré lors de la fabrication de mémoires crossbar. Ce nouveau type de mémoire, ne nécessitant pas une mise en œuvre élaborée, est une approche prometteuse pour le développement de la technologie des mémoires à faible coût.

## 2.2 Principe de fonctionnement d'une diode organique

### 2.2.1 Comportement redresseur

Une diode organique est par définition un dispositif électronique composé d'un matériau semi-conducteur organique compris entre deux électrodes qui autorise le passage du courant dans une seule direction. Considérons le cas d'un matériau semi-conducteur organique donneur d'électrons (ou semi-conducteur de type *p*) c'est-à-dire qui conduit préférentiellement les trous. Nous nous intéresserons donc aux propriétés de transport et d'injection des porteurs majoritaires qui sont les trous. Afin d'obtenir un comportement redresseur (caractéristique d'une diode) la structure métal / matériau organique / métal doit présenter un contact bloquant. La barrière de potentiel  $\Phi_h$  ( $\Phi_h = \Phi_{\text{électrode}} - \Phi_{P3HT,HOMO}$ ) doit être suffisamment élevée ( $\Phi_h \geq 0,4$  eV) pour réduire l'injection de trous. L'injection de trous est assurée par l'autre contact qui est dit « ohmique ».

Une diode organique est ainsi constituée d'une anode qui doit avoir un travail de sortie  $\Phi_A$  élevé ou proche du niveau HOMO du semi-conducteur (contact ohmique) et d'une cathode qui possède un travail de sortie  $\Phi_C$  faible (contact bloquant). L'injection de trous de l'anode vers le matériau semi-conducteur est assurée par application d'une tension positive à cette électrode. De plus, la diode débite un courant si la tension appliquée est supérieure à la tension de seuil  $V_S$  qui est définie telle que  $V_S = \Phi_A - \Phi_C$ , comme illustré en Figure 2-5.

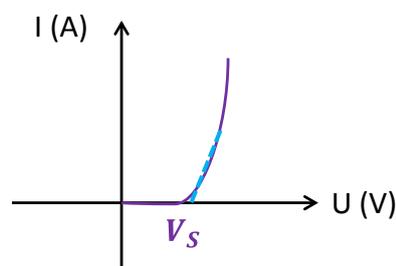


Figure 2-5. Caractéristiques I-V d'une diode de type métal/semi-conducteur de type *p*/métal, avec  $V_S$  la tension de seuil.

Le fonctionnement de la diode présente deux régimes distincts, illustrés en Figure 2-6 :

- En polarisation dite inverse ou en sens inverse, c'est-à-dire lorsqu'une tension négative est appliquée à l'anode ( $V_{app} < 0V$ ), le courant est faible car la grande différence de potentiel entre la cathode et le niveau HOMO du semi-conducteur s'oppose à l'injection de trous. Le champ électrique interne  $\vec{E}_{int}$  (provenant de la différence de travaux de sortie des électrodes) est dirigé dans le même sens que le champ électrique appliqué  $\vec{E}_{app}$ . Le courant débité par la diode est appelé courant de diffusion.

- En polarisation dite directe ou en sens direct, c'est-à-dire pour  $V_{app} > 0V$ , le champ électrique interne  $\vec{E}_{int}$  s'oppose au champ électrique appliqué  $\vec{E}_{app}$ . Le champ électrique s'annule pour  $V_{app} = V_S$ . Le champ électrique appliqué engendre un courant dit de dérive qui s'oppose au courant de diffusion. Pour  $V_{app} > V_S$ , le champ électrique appliqué devient supérieur au champ électrique interne, la faible barrière de potentiel entre le niveau HOMO du semi-conducteur et l'anode permet donc une injection de trous, le courant tend à augmenter.

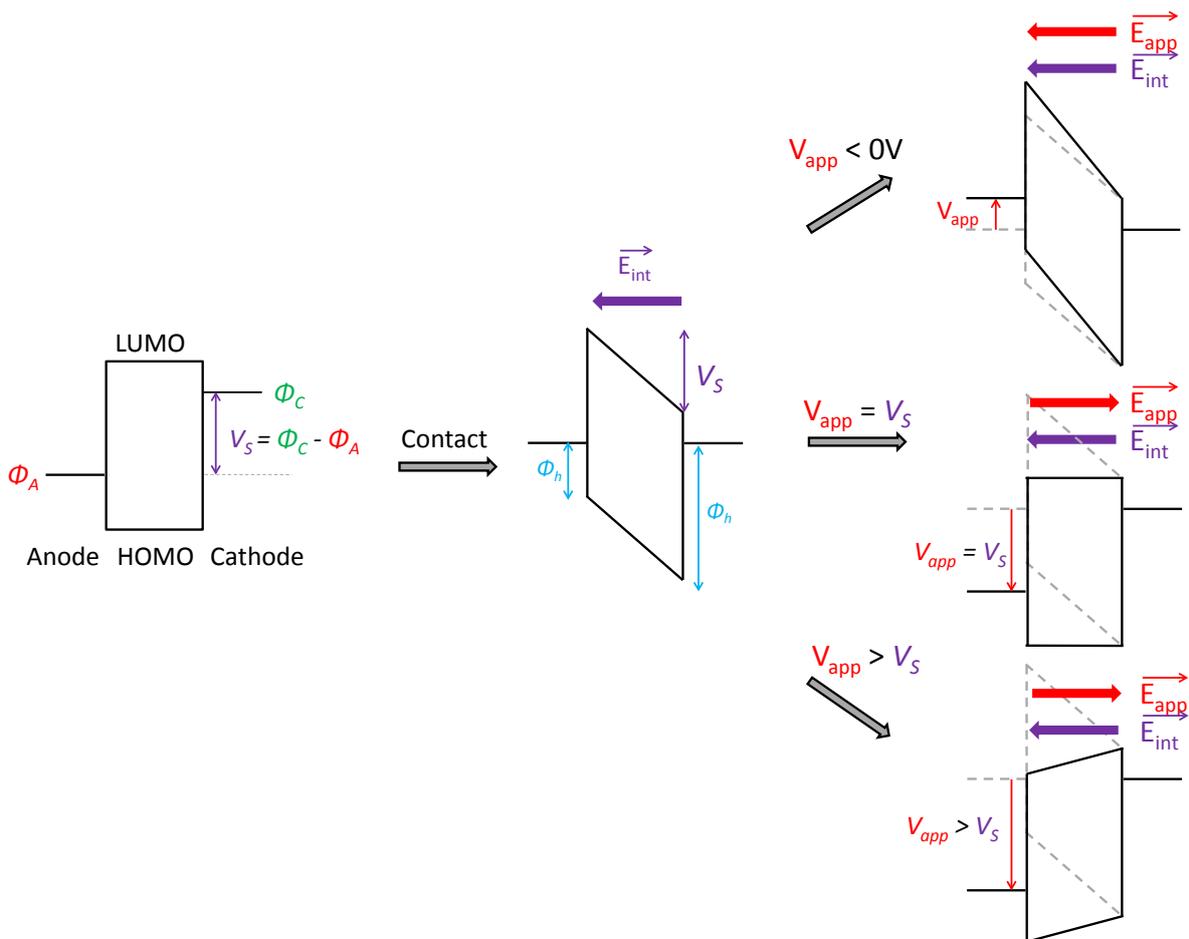


Figure 2-6. Fonctionnement d'une diode en fonction de la tension appliquée à l'anode  $V_{app}$ .  $\vec{E}_{int}$  est le champ électrique interne,  $\vec{E}_{app}$  le champ électrique appliqué au dispositif,  $V_S$  la tension de seuil,  $\Phi_h$  la barrière à l'injection de trous et  $\Phi_A$  et  $\Phi_C$  les travaux de sortie de l'anode et de la cathode, respectivement.

### 2.2.2 Diode bistable

Asadi *et al.* [19] ont étudié le comportement électrique d'une couche active composée de 10 % P3HT et 90 % P(VDF-TrFe) insérée entre deux électrodes d'argent (Ag) ou entre une électrode d'Ag et une électrode composée d'une monocouche (1 nm) de fluorure de lithium (LiF) recouverte d'Al (LiF/Al). Le diagramme d'énergie de ces dispositifs est présenté en Figure 2-7.

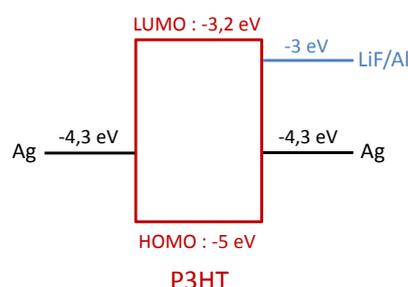


Figure 2-7. Diagramme d'énergie du dispositif Ag / 10 % P3HT - 90 % P(VDF-TrFe) / Ag ou LiF/Al.

Le P3HT est un semi-conducteur de type *p* ( $\mu_{h+}(\text{P3HT})=10^{-4}-10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  [20]). La barrière d'injection de trous est la différence d'énergie entre le travail de sortie de l'électrode et le niveau HOMO du P3HT. Elle est d'environ 0,7 eV pour le contact Ag/P3HT et de 2 eV pour le contact LiF/Al/P3HT. En étudiant le comportement électrique de ces dispositifs lorsque le P(VDF-TrFe) est polarisé (Figure 2-8), les auteurs ont observé que la polarisation du P(VDF-TrFe) modifie la barrière d'injection de trous entre le P3HT et les électrodes.

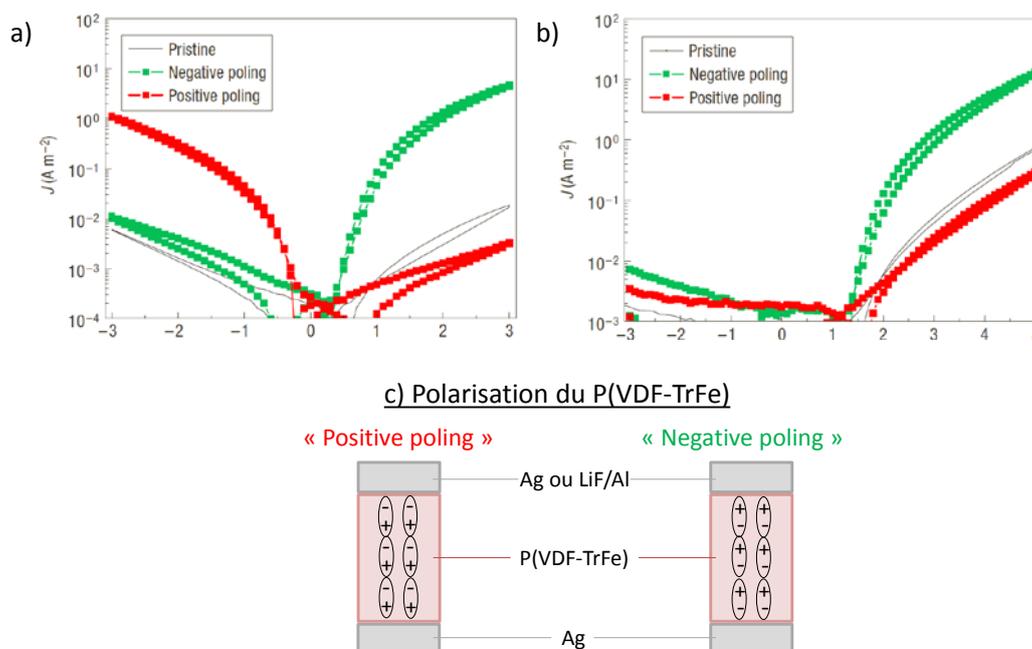


Figure 2-8. Caractéristiques J-V des dispositifs a) Ag / 10 % P3HT et 90 % P(VDF-TrFe) / Ag et b) Ag / 10 % P3HT et 90 % P(VDF-TrFe) / LiF/Al, avant polarisation du P(VDF-TrFe) et après polarisation « négative » et « positive » [19]. c) Schématisation de l'état de polarisation « négatif » ou « positif » du P(VDF-TrFe).

La polarisation négative diminue la barrière d'injection de trous au contact Ag/P3HT, le contact tend à devenir ohmique. A l'opposé, la polarisation positive augmente la barrière d'injection et le caractère bloquant du contact est renforcé. Etant donné que la polarisation positive par rapport à l'électrode inférieure du dispositif correspond à la polarisation négative par rapport à l'électrode supérieure (Figure 2-8.c), la caractéristique J-V est symétrique en direct et en inverse et pour les deux états de polarisation lorsque la couche active est insérée dans une structure qui comporte deux électrodes identiques (Figure 2-8.a). En revanche, l'injection de trous est bloquée en inverse en présence de LiF/Al, le courant en inverse du dispositif est donc faible, le comportement électrique n'est plus symétrique (Figure 2-8.b).

Kemerink et al. [21] ont simulé le mécanisme de fonctionnement de ce dispositif afin de comprendre l'influence de la polarisation du polymère ferroélectrique sur l'injection de charges entre le P3HT et les électrodes. Ils rapportent que le champ ferroélectrique est confiné à l'interface entre la couche active et le métal, comme représenté pour la polarisation dite « positive » en Figure 2-9.a. Cette localisation spatiale s'explique par la présence d'états électroniques à la surface des métaux qui diffèrent de ceux présents à l'intérieur du métal. En effet, lorsqu'un électron est émis à la surface d'un corps solide, une force de rétention se manifeste [22]. Cette force est équivalente à celle d'une force image qui dérive d'un potentiel image. L'effet du potentiel image se traduit par la présence d'états électroniques quantifiés à la surface des métaux avec une bande interdite proche du niveau du vide. Ils ont été prédits par Echenique et al. [23] et caractérisés par photoémission [24, 25]. Ainsi toute particule chargée proche de la surface d'un métal est attirée par sa charge opposée localisée à la surface du métal (Figure 2-9.b). Cet effet est appelé « l'effet miroir ».

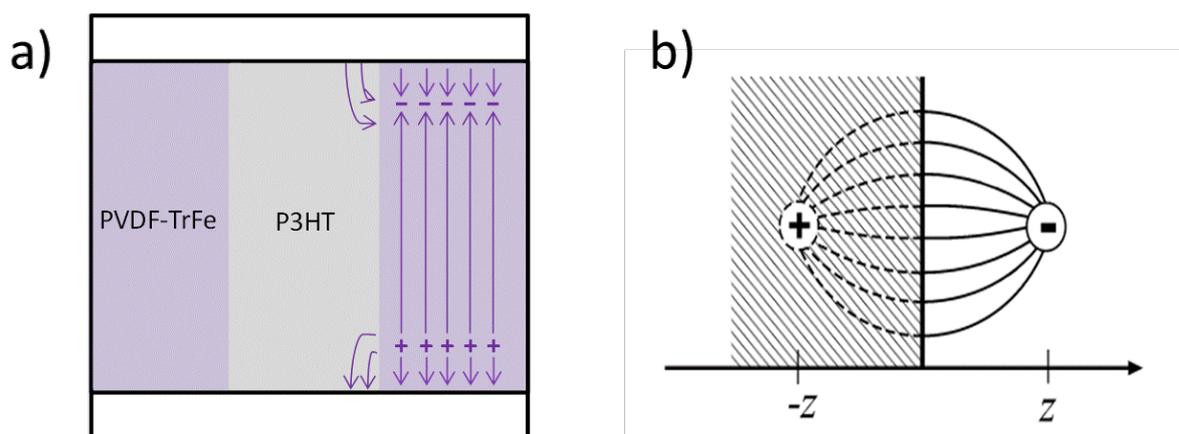


Figure 2-9. a) Schématisation de l'orientation du champ ferroélectrique du P(VDF-TrFe) dans un dispositif métal / 10 % P3HT – 90 % P(VDF-TrFe) / métal, adapté de [21]. Cas de la polarisation positive « positive poling ». b) Répartition des lignes de champ électrique provenant d'un électron situé à une distance  $z$  d'un métal et de la charge opposée (image) dans le solide à la distance  $-z$ .

Au niveau de l'électrode supérieure, le champ électrique est dirigé des charges images positives de l'électrode vers les charges négatives du P(VDF-TrFe). Dans le volume du polymère, les lignes de champ sont dirigées des charges positives vers les charges négatives. Au niveau de l'électrode inférieure, le champ électrique est dirigé des charges positives du P(VDF-TrFe) vers les charges images négatives de l'électrode. Au contact supérieur où l'injection de charges s'opère, un champ électrique est présent dans le P3HT à proximité du contact P(VDF-TrFe)/électrode (cas de la polarisation « positive » Figure 2-10). Ce champ électrique, qui est issu des charges images positives de l'électrode vers les charges négatives du P(VDF-TrFe), induit une diminution de la barrière de potentiel à l'injection de trous. Par conséquent, localement, l'injection de charges de l'électrode vers le P3HT est favorisée. Sur cette simulation numérique, nous pouvons observer une modification du potentiel électrostatique du P3HT au voisinage de l'électrode et du P(VDF-TrFe) (Figure 2-10.b). Ainsi, l'injection de trous l'électrode vers le P3HT s'opère à proximité de l'interface avec le P(VDF-TrFe) car le contact devient ohmique à cette interface.

Afin de simplifier le raisonnement et l'explication des résultats obtenus par la suite, nous avons représenté de manière très simple et très schématique l'impact du champ ferroélectrique sur les niveaux d'énergie du P3HT telle qu'en Figure 2-11 et Figure 2-12 par rapport au protocole expérimental que nous utiliserons (l'électrode supérieure est connectée à la masse, l'injection de trous s'effectue de l'électrode inférieure vers le P3HT en sens direct).

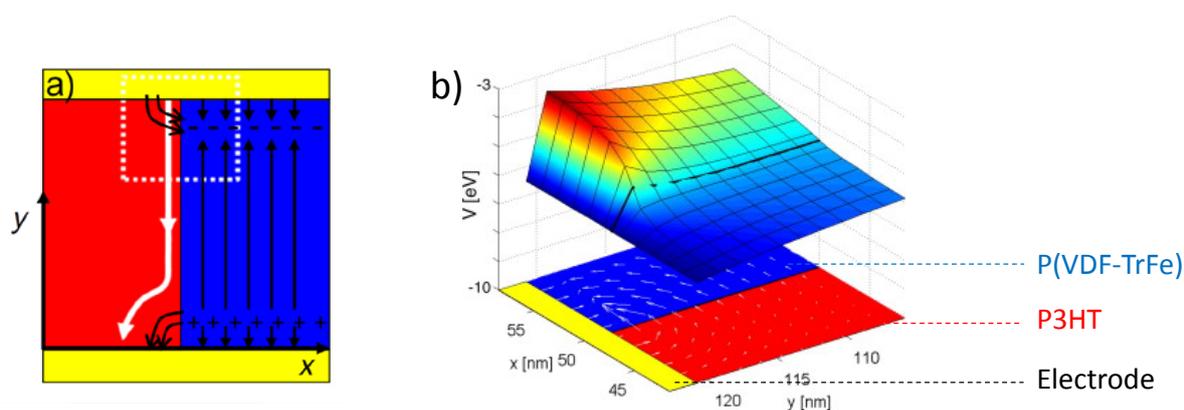
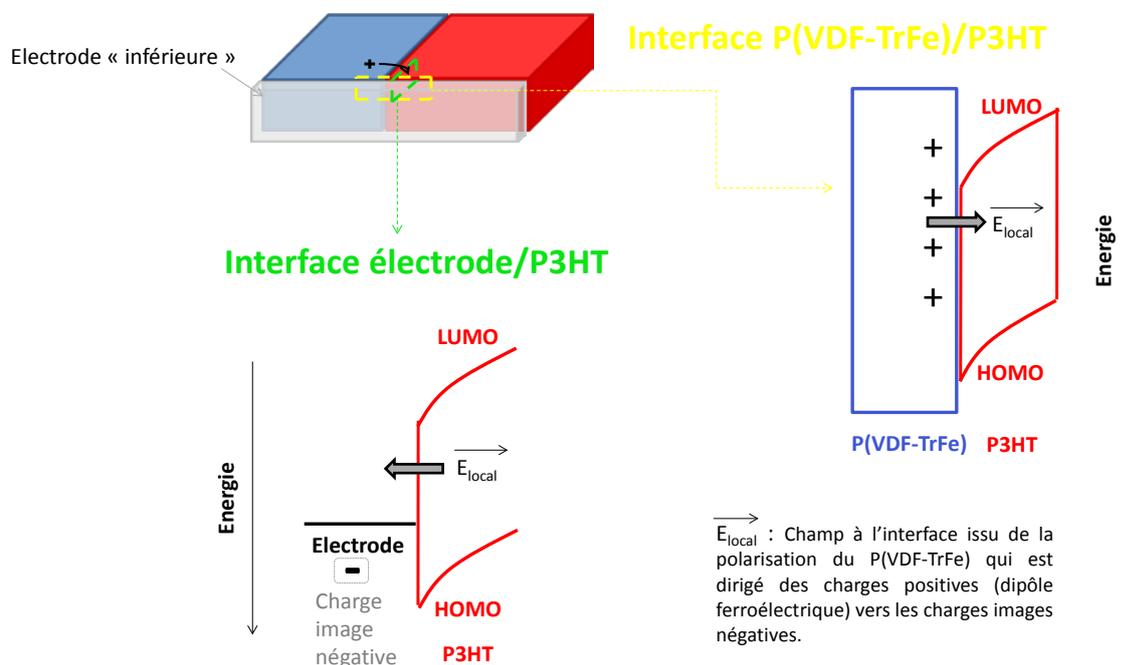


Figure 2-10. a) Lignes de champ électrique dans le dispositif métal / 10 % P3HT – 90 % P(VDF-TrFe) / métal. b) Potentiel électrostatique (plan en 3D) et ligne de champ électrique à l'interface couche active/électrode (zoom de a. indiqué par l'encadré) [21].

a) Effet du champ ferroélectrique issu de  $V_{pol}(-40V)$  sur le P3HT



b) Effet du champ ferroélectrique issu de  $V_{pol}(+40V)$  sur le P3HT

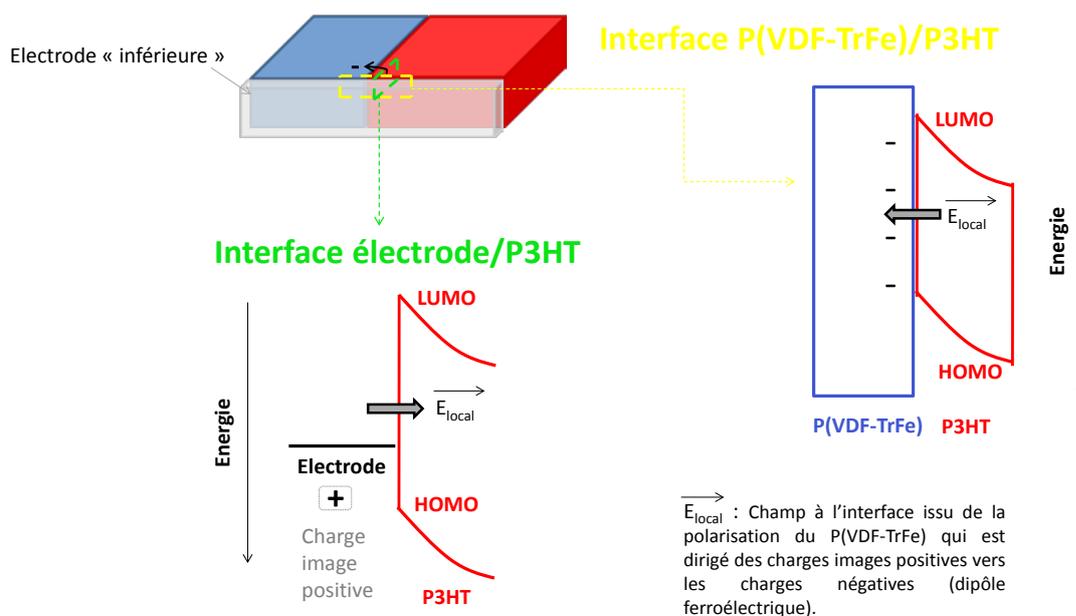


Figure 2-11. Effet du champ ferroélectrique sur les niveaux d'énergie du P3HT à l'interface P(VDF-TrFe)/P3HT et à l'interface électrode/P3HT avec a)  $V_{pol}(-40V)$  : « positive poling » b)  $V_{pol}(+40V)$  : « negative poling » qui correspondent à l'application de +/-40V sur l'électrode inférieure du dispositif. Schémas réalisés à partir de la Figure 2-10.

### Niveaux d'énergie du P3HT en fonction du champ ferroélectrique

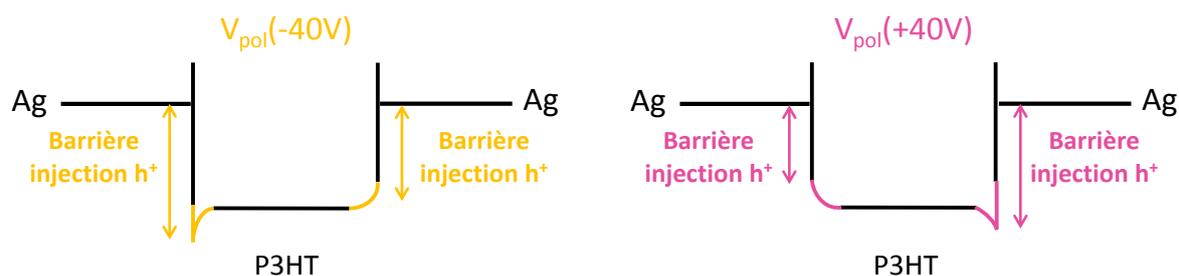


Figure 2-12. Effet du champ ferroélectrique sur la barrière d'injection ou d'extraction de trous aux contacts métal/P3HT. Schémas réalisés à partir de la Figure 2-11. Avec  $V_{pol}(-40V)$  : « positive poling »,  $V_{pol}(+40V)$  : « negative poling » qui correspondent à l'application de +/- 40V sur l'électrode inférieure du dispositif.

De manière générale, la connaissance des interfaces électrode/semi-conducteur est essentielle pour la compréhension du fonctionnement électrique d'une diode. En effet, la présence d'une forte ou d'une faible barrière à l'injection de charges engendre deux régimes de courant différents. Si le contact est ohmique, le courant est limité par la charge d'espace (SCLC : « Space charge limited current »), c'est-à-dire par les propriétés de transport du semi-conducteur. Si le contact est bloquant, le courant est limité par l'injection de charges de l'électrode vers le semi-conducteur (ILC : « Injection limited current »). Kemerink *et al.* [21] ont simulé le courant débité par les dispositifs contenant la couche active 10 % P3HT et 90 % P(VDF-TrFe) en variant le travail de sortie des électrodes et ont comparé ces résultats à ceux des dispositifs à base de P3HT seul. Ces travaux confirment les résultats publiés par Asadi *et al.* [26], l'état de polarisation du P(VDF-TrFe) qui diminue la barrière d'injection de trous engendre un régime de courant limité par la charge d'espace tandis que la polarisation opposée entraîne un courant limité par l'injection. L'ensemble de ces travaux rapporte que la barrière de potentiel maximale qui peut être rendue ohmique par le champ ferroélectrique est de l'ordre de 0,8 eV à 1,3 eV.

Enfin, cette simulation numérique rapporte que l'impact du champ ferroélectrique sur le P3HT dépend du diamètre des domaines du polymère semi-conducteur. Kemerink *et al.* prédisent qu'un diamètre inférieur à 50 nm engendrerait un impact important du champ ferroélectrique issu du volume qui inhiberait la conductivité du P3HT (ce champ s'oppose au transport des trous comme illustré en Figure 2-9.a.).

Ainsi, la couche active composée de 10 % P3HT – 90 % P(VDF-TrFe) présente deux régimes de courant distincts en fonction de l'état de polarisation du polymère ferroélectrique, avec un régime SCLC qui mène à des courants plus élevés que le régime ILC. Ces deux régimes

résultent de l'influence du champ ferroélectrique sur les propriétés d'injection de charges au contact P3HT/électrode. De plus, si une cathode en LiF/Al est utilisée, la barrière à l'injection de trous élevée limite l'effet de la polarisation entraînant ainsi un courant en inverse faible.

### 2.3 Etude des propriétés électriques des diodes à base de 10 % P3HT – 90 % P(VDF-TrFe)

Nous souhaitons déterminer le comportement électrique de la couche active composée de 10 % P3HT – 90 % P(VDF-TrFe) en fonction de l'architecture du dispositif, c'est-à-dire en modifiant la nature des matériaux de l'anode et de la cathode. Cette étude a été réalisée afin de vérifier l'influence de la polarisation du polymère ferroélectrique sur les propriétés d'injection de l'interface couche active/électrode. Pour cela, nous avons tout d'abord reproduit les expériences effectuées par Asadi *et al.* [19] en étudiant les caractéristiques J-V de la couche active insérée dans des structures symétriques et asymétriques. Ensuite, différents types d'anode et de cathode ont été étudiés pour déterminer l'impact de l'interface couche active/électrode sur les propriétés électriques du dispositif.

#### 2.3.1 Protocole expérimental : caractérisation J-V et polarisation du P(VDF-TrFe)

Les dispositifs anode / 10 % P3HT – 90 % P(VDF-TrFe) / cathode ont été réalisés en respectant le protocole décrit en Chapitre 1 (voir 1.2.1). Les électrodes ont été évaporées en phase gazeuse (E-beam) ou par évaporation thermique. La polarisation du P(VDF-TrFe) et les caractérisations en J-V ont été effectuées sous atmosphère inerte en respectant le protocole qui est illustré en Figure 2-13 tel que :

- $V_{pol}$  est la tension appliquée sur l'électrode d'ITO qui permet de polariser le P(VDF-TrFe) :  $V_{pol}(-40V)$  engendre une orientation des moments dipolaires du P(VDF-TrFe) vers l'anode.  $V_{pol}(+40V)$  entraîne une orientation des moments dipolaires du P(VDF-TrFe) vers la cathode, la cathode étant connectée à la masse (Figure 2-13.b).
- $V_{app}$  est la tension appliquée sur l'anode et varie de -5V à +5V par pas de 0,1V, la cathode étant connectée à la masse (Figure 2-13.c).

Remarque importante : D'après le protocole expérimental, l'injection de trous en sens direct ( $V_{app} > 0V$ ) s'effectue de l'anode (électrode inférieure) vers la couche active. Ainsi, en se référant à ce qui a été exposé précédemment,  $V_{pol}(+40V)$  tend à diminuer la barrière à l'injection de trous à ce contact et  $V_{pol}(-40V)$  tend à l'augmenter (voir 2.2.2 et Figure 2-11, Figure 2-12).

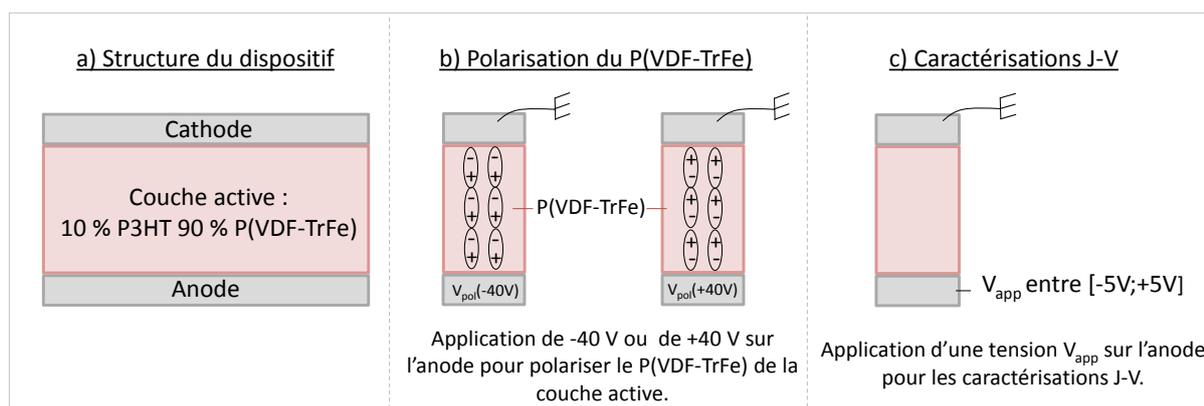


Figure 2-13. Schématisation (a) de la structure du dispositif et du protocole expérimental (b) de polarisation du P(VDF-TrFe) de la couche active et (c) des mesures de caractéristiques J-V des dispositifs.

### 2.3.2 Étude comparative avec l'état de l'art

Nous avons étudié le comportement électrique de la couche active composée de 10 % P3HT – 90 % P(VDF-TrFe) dans deux structures différentes : Cr/Ag/Cr // couche active // Ag et Cr/Ag/Cr // couche active // LiF/Al. Afin de promouvoir l'adhésion du P(VDF-TrFe) sur l'électrode d'Ag, une rugosité de surface a été induite par le dépôt d'une couche de Chrome (Cr) d'épaisseur 1 nm sur l'électrode d'Ag.

Le diagramme d'énergie et les caractérisations J-V des dispositifs sont présentés en Figure 2-14 et en Figure 2-15.

Il est à noter que pour distinguer les deux contacts électrodes « inférieure » et « supérieure » avec le P3HT nous adopterons la nomenclature suivante :

- Contact avec l'électrode « inférieure » : Ag/P3HT
- Contact avec l'électrode « supérieure » : P3HT/Ag et P3HT/LiF/Al.

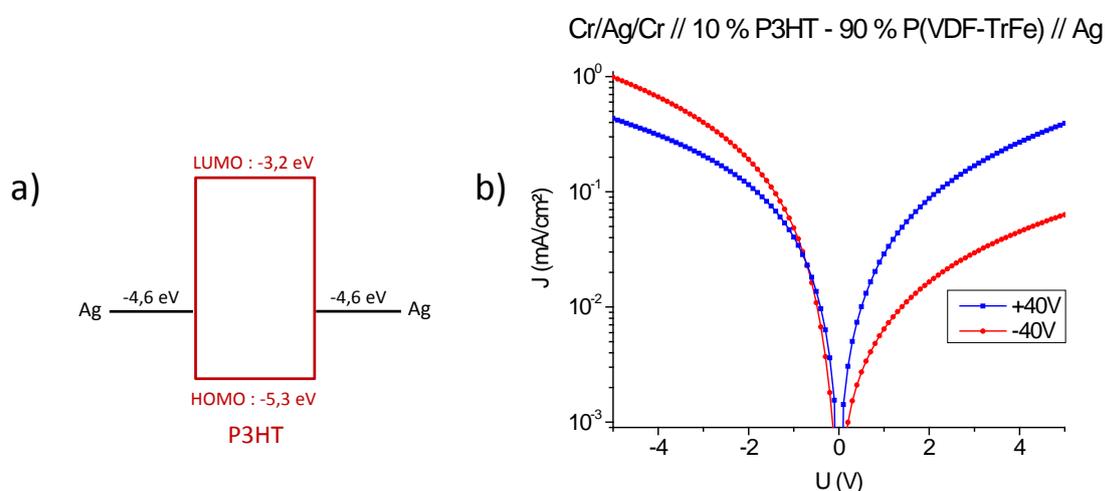


Figure 2-14. a) Diagramme d'énergie et b) caractérisation J-V du dispositif Cr/Ag/Cr // 10% P3HT – 90 % P(VDF-TrFe) // Ag.

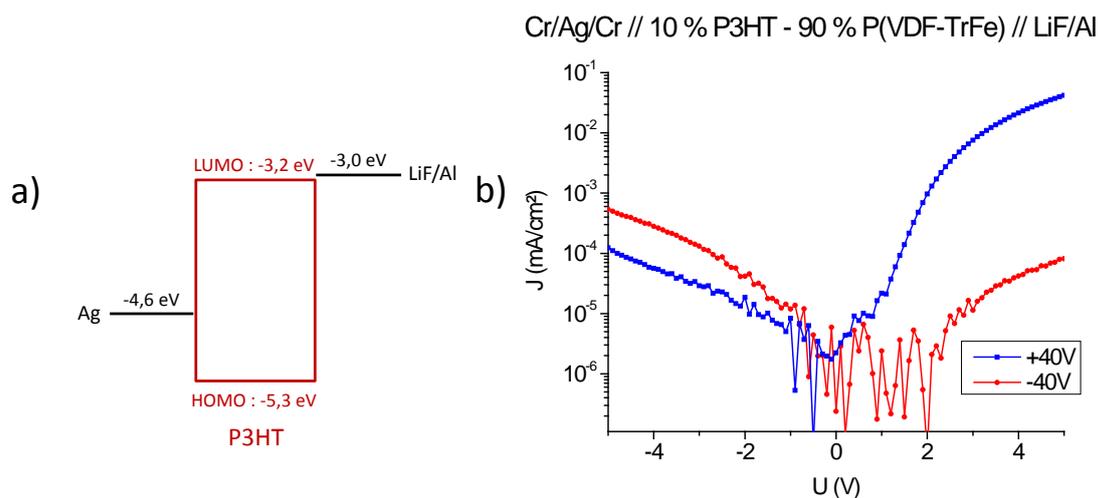


Figure 2-15. a) Diagramme d'énergie et b) caractérisation J-V du dispositif Cr/Ag/Cr // 10 % P3HT – 90 % P(VDF-TrFe) // LiF/Al. Couche de LiF d'épaisseur 0,7 nm.

- Cr/Ag/Cr // 10 % P3HT – 90 % P(VDF-TrFe) // Ag

En inverse ( $V_{app} < 0V$ ), nous observons tout d'abord que  $V_{pol}(-40V)$  engendre un courant plus élevé que  $V_{pol}(+40V)$ . En effet,  $V_{pol}(-40V)$  diminue la barrière à l'injection de trous au contact P3HT/Ag. En direct ( $V_{app} > 0V$ ), le comportement observé est opposé, c'est-à-dire que  $V_{pol}(+40V)$  entraîne la formation d'un contact ohmique Ag/P3HT (Figure 2-11 et Figure 2-12). Un courant plus faible est alors obtenu avec  $V_{pol}(-40V)$  où la barrière à l'injection de trous est plus élevée. Ces observations sont donc en accord avec les travaux rapportés par Asadi *et al.* [19]. Toutefois, le courant en inverse est étonnamment plus élevé, nous pourrions penser que ce comportement provient de la présence de Cr. Or, le Cr a un travail de sortie très proche de l'Ag ( $E_F(Cr) = -4,5 eV$  et  $E_F(Ag) = -4,6 eV$ ) donc la barrière à l'injection de trous entre les contacts Cr/Ag/Cr/P3HT et P3HT/Ag sont quasiment identiques, comme nous pouvons le remarquer sur les caractéristiques J-V des expériences effectuées par Asadi *et al.* [19] sur la même structure (Figure 2-8.a). Ainsi nous pouvons supposer que la présence de Cr ne peut expliquer ce comportement.

Nous considérons, comme Asadi *et al.* [19], que le courant du dispositif provient principalement du transport et de l'injection de trous, qui sont les porteurs de charges majoritaires du P3HT et qui ont la mobilité la plus élevée. Dans ce cas, un courant plus élevé en inverse qu'en direct implique une injection de trous plus importante au contact P3HT/Ag qu'au contact Ag/P3HT. Or, le dépôt de l'électrode d'Ag (électrode supérieure) est effectué sous vide par évaporation thermique. Il est possible que les atomes du métal diffusent dans la couche active, comme rapporté dans la littérature avec cette méthode de dépôt [27, 28]. Cette diffusion pourrait altérer les propriétés électroniques de l'interface couche active/Ag, ce qui,

par conséquent, pourrait diminuer la barrière de potentiel à l'injection de charges de ce contact. De plus, le rapport des courants en inverse entre  $V_{\text{pol}}(-40\text{V})$  et  $V_{\text{pol}}(+40\text{V})$  est plus faible (facteur 2) que celui obtenu en direct (facteur 40). Cela signifie que l'effet du champ ferroélectrique sur la modulation de la barrière d'injection est plus faible en inverse qu'en direct. Ce comportement pourrait provenir de la diminution de la barrière à l'injection de trous à l'interface P3HT/Ag probablement causée par la diffusion d'atomes de métal dans la couche active.

Nous pouvons également remarquer qu'avec  $V_{\text{pol}}(+40\text{V})$  la caractéristique J-V présente un comportement ohmique, alors qu'un comportement plus redresseur est observé avec  $V_{\text{pol}}(-40\text{V})$ . Avec  $V_{\text{pol}}(+40\text{V})$ , la polarisation du P(VDF-TrFe) favorise la formation d'un contact ohmique à l'interface Ag/P3HT du à la diminution de la barrière d'injection de trous (Figure 2-11 et Figure 2-12). En revanche, le contact ohmique P3HT/Ag ne peut s'expliquer par l'effet de la polarisation. En effet,  $V_{\text{pol}}(+40\text{V})$  tend à augmenter la barrière de potentiel à l'injection de trous à ce contact. La polarisation semble donc avoir un faible effet sur les propriétés électroniques de cette interface suggérant ainsi une altération de l'interface P3HT/Ag lors du dépôt du métal par évaporation thermique.

- Cr/Ag/Cr // 10 % P3HT – 90 % P(VDF-TrFe) // LiF/Al

Dans un premier temps, les caractéristiques J-V de ces dispositifs montrent qu'en inverse, la polarisation  $V_{\text{pol}}(-40\text{V})$  mène à des courants plus élevés que la polarisation  $V_{\text{pol}}(+40\text{V})$ . Ce comportement est opposé en sens direct. De plus, les courants en inverse sont diminués d'un facteur  $10^4$  par rapport à ceux obtenus avec une cathode en Ag. Cette diminution de courant en inverse provient de la barrière d'injection de trous importante au contact P3HT/LiF/Al. Cette barrière de potentiel pourrait également expliquer que les courants en direct obtenus soient plus faibles que ceux débités par un dispositif symétrique. Par ailleurs, le rapport des courants obtenus à +5V avec une électrode en LiF/Al est de  $10^3$  (facteur 40 pour le dispositif symétrique) ce qui est en accord avec les résultats obtenus par Asadi *et al.*

Ainsi, ces deux expériences nous ont permis de comprendre le comportement électrique de la couche active composée de 10 % P3HT – 90 % P(VDF-TrFe) et de comparer nos résultats à l'état de l'art [19]. Les caractéristiques J-V obtenues sont cohérentes avec les travaux rapportés dans la littérature. Lorsque la barrière d'injection de trous est trop grande, c'est-à-dire lors de l'utilisation d'une cathode en LiF/Al, le courant en inverse est faible. La polarisation du P(VDF-TrFe) a dans ce cas peu d'impact sur l'injection de trous et donc sur la

modulation du courant débité par la diode. En revanche, lorsque la barrière d'injection est en théorie de 0,7 eV (Ag), le champ ferroélectrique diminue ou augmente la barrière à l'injection de trous, en fonction de l'état de polarisation du P(VDF-TrFe).

Nous souhaitons approfondir cette étude en étudiant l'influence des interfaces couche active/électrode en variant la nature des électrodes utilisées. Cette étude est essentielle car elle servira de base à la compréhension des phénomènes étudiés en Chapitre 3.

### 2.3.3 Influence des contacts couche active/électrode

- Ag / 10 % P3HT – 90 % P(VDF-TrFe) / Al

Nous souhaitons dans un premier temps déterminer l'influence de la couche de LiF en étudiant le comportement J-V des dispositifs Cr/Ag/Cr // 10 % P3HT – 90 % P(VDF-TrFe) // Al (Figure 2-16.a.b) et en les comparant avec les résultats obtenus avec les dispositifs Cr/Ag/Cr // 10 % P3HT – 90 % P(VDF-TrFe) // LiF/Al (Figure 2-16.c). Les valeurs de courants à -5V et +5V et les tensions de seuils mesurées sont classifiées en Tableau 2-1.

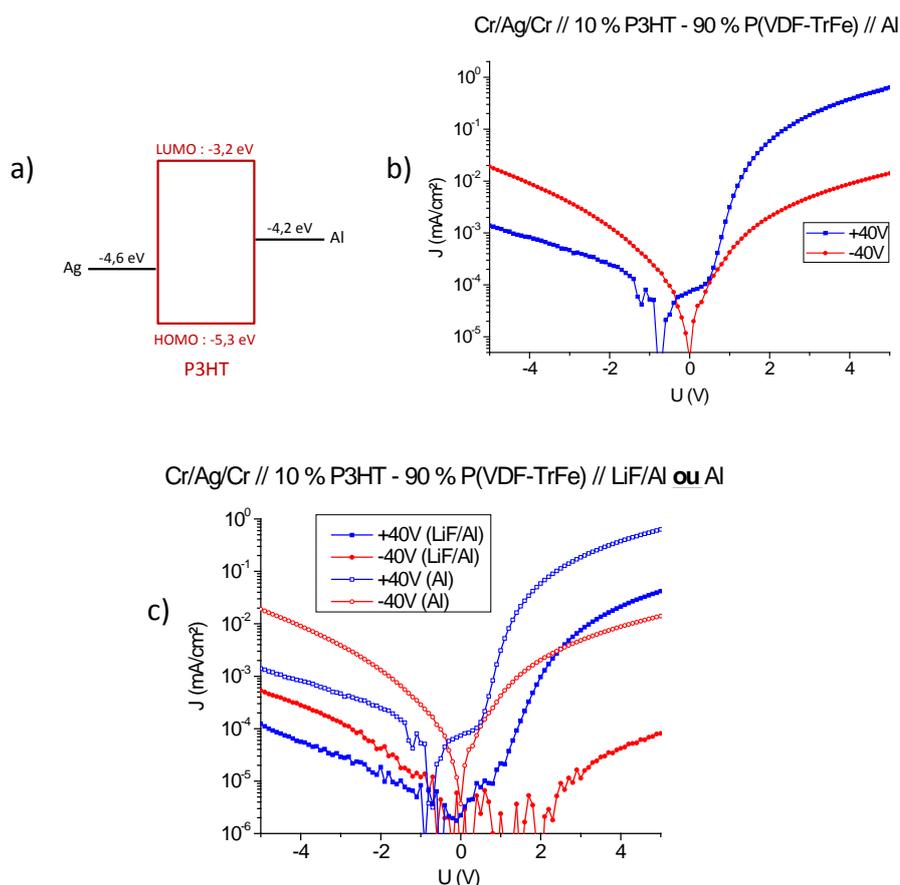


Tableau 2-1. Classification des valeurs du courant à -5V et +5V, avec  $V_{pol}(-40V)$  et  $V_{pol}(+40V)$  et  $V_s$  des dispositifs constitués d'une anode en Cr/Ag/Cr, d'une couche active 10 % P3HT – 90% P(VDF-TrFe) et d'une cathode en Ag, Al ou LiF/Al.

Polarisation	Anode Ag					
	Cathode Ag		Cathode Al		Cathode LiF/Al	
	-40V	+40V	-40V	+40V	-40V	+40V
$J_{-5V} (mA/cm^2)$	$9,9.10^{-1}$	$4,3.10^{-1}$	$1,9.10^{-2}$	$1,39.10^{-3}$	$5,35.10^{-4}$	$1,23.10^{-4}$
$J_{+5V} (mA/cm^2)$	$6,3.10^{-2}$	$3,9.10^{-1}$	$1,4.10^{-2}$	$6,3.10^{-1}$	$8,11.10^{-5}$	$4,18.10^{-2}$
$V_s$	-	-	0,40	0,52	1	1

Le courant en inverse obtenu avec  $V_{pol}(-40V)$  est plus élevé que celui généré avec  $V_{pol}(+40V)$ . En sens direct, ce comportement est opposé. Les courants sont en moyenne plus élevés quand une électrode en Al est utilisée car la barrière d'extraction ou d'injection de trous au contact P3HT/Al est plus faible que celle du contact P3HT/LiF/Al. Toutefois, nous pouvons remarquer que la tension de seuil ne varie pas en fonction de l'état de polarisation du P(VDF-TrFe) pour une électrode en LiF/Al avec  $V_s(-40V) = V_s(+40V) = 1 V$  (Tableau 2-1) tandis que pour une électrode en Al la valeur de  $V_s$  dépend de l'état de polarisation du P(VDF-TrFe) avec  $V_s(-40V) = 0,40 V$  et  $V_s(+40V) = 0,52 V$ .

- Ti // 10 % P3HT – 90 % P(VDF-TrFe) // Al et LiF/Al

Des dispositifs avec une anode en titane (Ti) ont été réalisés : Ti // 10 % P3HT – 90 % P(VDF-TrFe) // Al et LiF/Al. Le diagramme d'énergie des dispositifs et les caractéristiques J-V obtenues sont présentées en Figure 2-17.

Les caractéristiques J-V des dispositifs Ti // 10 % P3HT – 90 % P(VDF-TrFe) // Al sont symétriques avec  $V_{pol}(-40V)$  et  $V_{pol}(+40V)$ . En effet, un comportement redresseur est observé pour les deux états de polarisation. En inverse, le contact Al/P3HT est ohmique avec  $V_{pol}(-40V)$  et a un caractère redresseur avec  $V_{pol}(+40V)$ . En direct, le comportement opposé est observé. Ces observations sont cohérentes avec le diagramme d'énergie quasiment symétrique du dispositif.

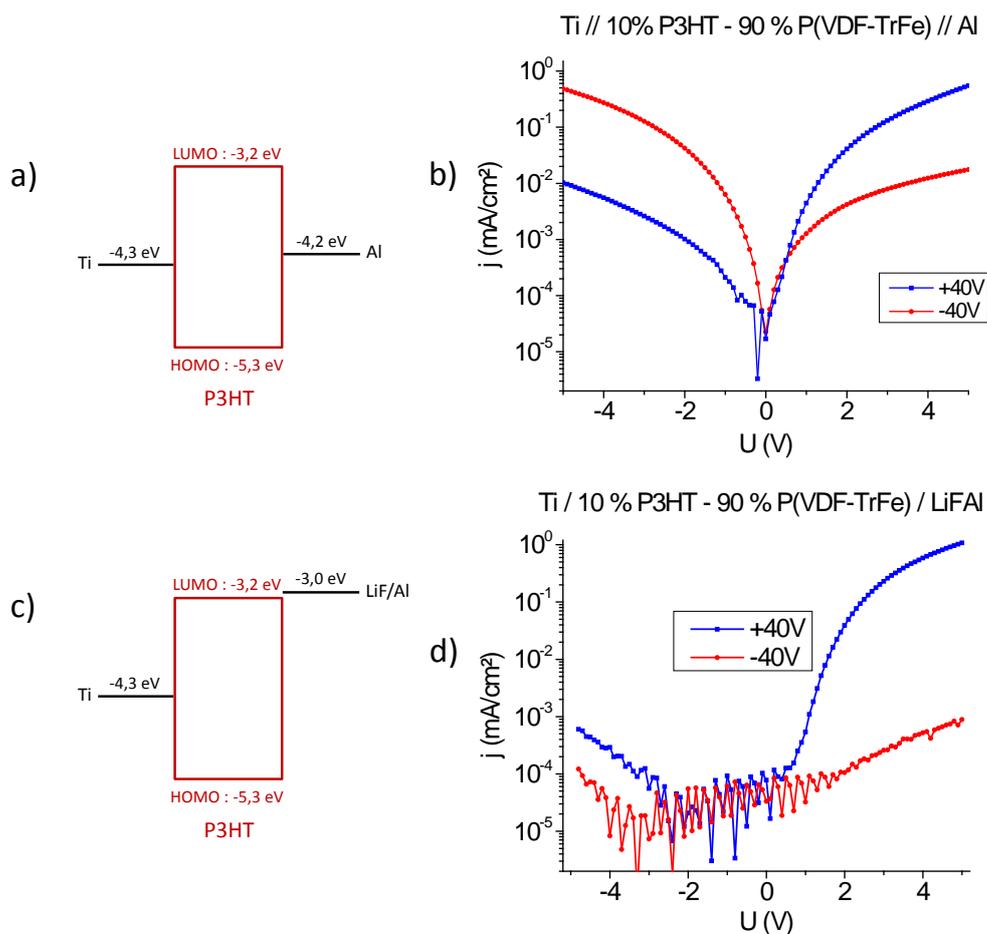


Figure 2-17. a) Diagramme d'énergie et b) caractérisation J-V du dispositif Ti // 10 % P3HT – 90 % P(VDF-TrFe) // Al. c) Diagramme d'énergie et d) caractérisation J-V du dispositif Ti // 10% P3HT – 90 % P(VDF-TrFe) // LiF/Al.

Avec les dispositifs Ti // 10 % P3HT – 90 % P(VDF-TrFe) // LiF/Al le courant en inverse diminue. En direct, les courants obtenus avec  $V_{\text{pol}}(+40\text{V})$  sont plus élevés d'un facteur  $10^3$  que les courants obtenus avec  $V_{\text{pol}}(-40\text{V})$ . Le comportement électrique de ces dispositifs est donc comparable à celui des structures Cr/Ag/Cr // 10 % P3HT – 90 % P(VDF-TrFe) // LiF/Al comme exposé en Figure 2-18. Toutefois, les courants en direct avec une anode en Ti sont plus élevés d'un facteur 10 par rapport à ceux obtenus avec une anode en Ag. De plus, bien que les valeurs de  $V_S$  avec  $V_{\text{pol}}(-40\text{V})$  et  $V_{\text{pol}}(+40\text{V})$  soient similaires avec une anode en Ag, celles obtenues avec une anode en Ti diffèrent entre les deux états de polarisation (Tableau 2-2).

Ti ou Ag // 10 % P3HT - 90 % P(VDF-TrFe) // LiF/Al

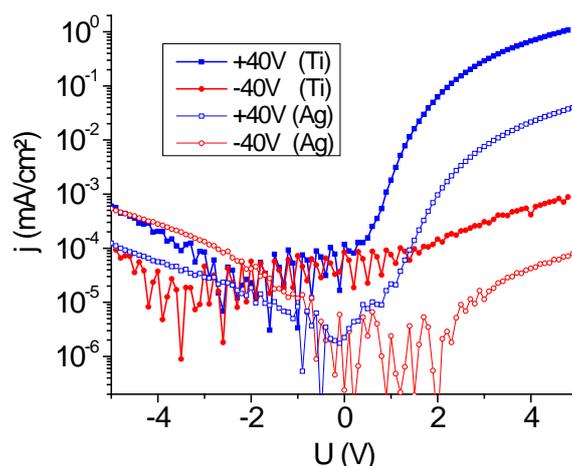


Figure 2-18. Comparaison des caractéristiques J-V des dispositifs

Ti // 10 % P3HT - 90 % P(VDF-TrFe) // LiF/Al et Ag // 10 % P3HT - 90 % P(VDF-TrFe) // LiF/Al.

Tableau 2-2. Comparaison des valeurs du courant à -5V et +5V, avec  $V_{pol}(-40V)$  et  $V_{pol}(+40V)$  et  $V_S$  des dispositifs constitués d'une anode en Ag ou Ti, d'une couche active 10 % P3HT - 90 % P(VDF-TrFe) et d'une cathode en LiF/Al.

	Anode Ag		Anode Ti	
	Cathode LiF/Al			
Polarisation	-40V	+40V	-40V	+40V
$J_{-5V} (mA/cm^2)$	$5,35 \cdot 10^{-4}$	$1,23 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$
$J_{+5V} (mA/cm^2)$	$8,11 \cdot 10^{-5}$	$4,18 \cdot 10^{-2}$	$9 \cdot 10^{-4}$	1
$V_S$	1	1	1	0,58

L'utilisation de ce type d'architecture (anode en Ti) permet de s'affranchir du dépôt successif de Cr/Ag/Cr. De plus, nous avons observé une diminution du nombre de court-circuits grâce à l'utilisation de cette anode. En effet, lors de la fabrication des dispositifs constitués d'une anode en Cr/Ag/Cr et d'une cathode en Al, le pourcentage de diodes en court-circuit était en moyenne de 30-35 % tandis que moins de 10 % des dispositifs fabriqués ici présentent des court-circuits. Ainsi l'utilisation d'une anode en titane permet de simplifier le procédé de fabrication des dispositifs tout en diminuant le nombre de court-circuits obtenus. Ces dispositifs sont donc potentiellement de meilleurs candidats pour une application de type mémoire que ceux réalisés avec une électrode d'Ag.

- ITO / 10 % P3HT - 90 % P(VDF-TrFe) / Al et LiF/Al

Des dispositifs ITO / 10 % P3HT - 90 % P(VDF-TrFe) / Al et LiF/Al ont été réalisés, l'ITO n'ayant pas subi de traitement particulier avant son utilisation. Ces résultats sont exposés en Figure 2-19 et les valeurs de courant à -5V et +5V ainsi que les tensions de seuil mesurées sont classifiées en Tableau 2-3.

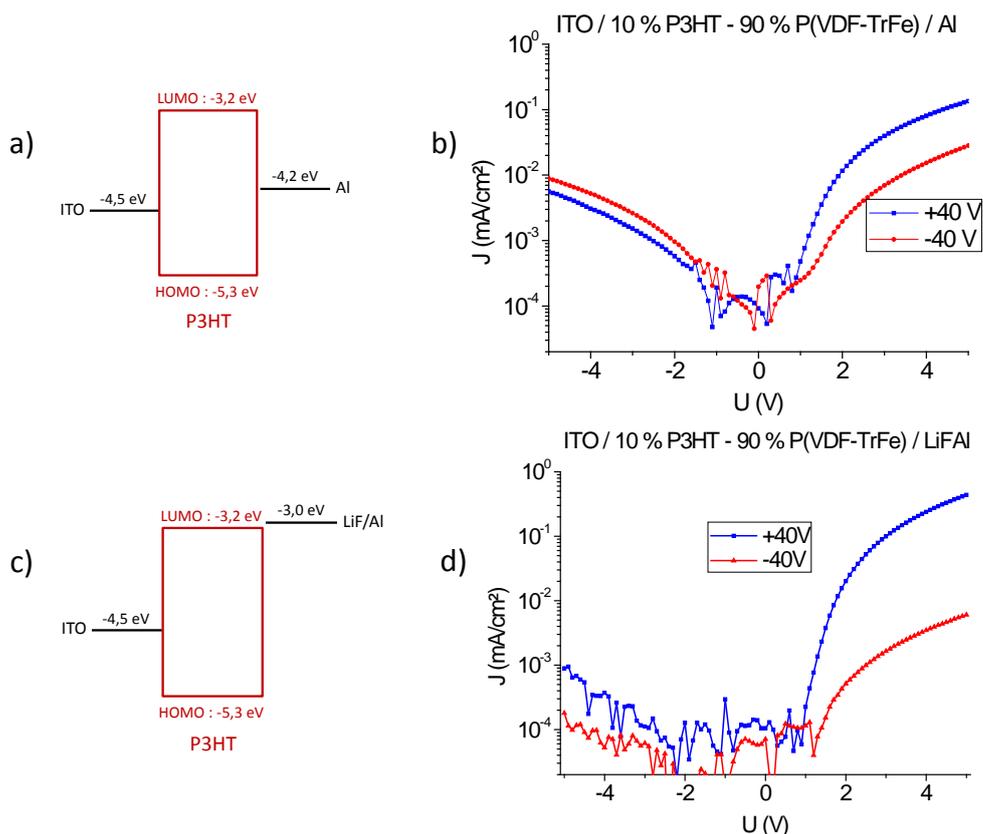


Figure 2-19. Diagramme d'énergie et caractérisation J-V des dispositifs

a) b) ITO // 10 % P3HT – 90 % P(VDF-TrFe) // Al et  
 c) d) ITO // 10 % P3HT – 90 % P(VDF-TrFe) // LiF/Al.

Tableau 2-3. Comparaison des valeurs du courant à -5V et +5V, avec  $V_{pol}(-40V)$  et  $V_{pol}(+40V)$  et  $V_S$  des dispositifs constitués d'une anode en ITO (sans traitement UV-Ozone), d'une couche active 10 % P3HT – 90 % P(VDF-TrFe) et d'une cathode en LiF/Al.

Polarisation	Anode ITO			
	Cathode Al		Cathode LiF/Al	
	-40V	+40V	-40V	+40V
$J_{-5V} (mA/cm^2)$	$8,8 \cdot 10^{-3}$	$5,6 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$9 \cdot 10^{-4}$
$J_{+5V} (mA/cm^2)$	$2,8 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-1}$	$6 \cdot 10^{-3}$	$4,4 \cdot 10^{-1}$
$V_S$	0,95	0,80	0,9	0,9

$V_{pol}(+40V)$  engendre les courants les plus élevés en direct et  $V_{pol}(-40V)$  les plus faibles. De plus, l'utilisation de LiF/Al diminue en moyenne les courants en inverse et les courants en direct (particulièrement avec  $V_{pol}(-40V)$ ), comme précédemment observé avec les dispositifs constitués d'une anode en Ag et d'une cathode en LiF/Al. Nous observons également que la tension de seuil diffère en fonction de la nature de la cathode. Avec l'utilisation de LiF/Al,  $V_S = 0,9 V$  pour les deux états de polarisation tandis que  $V_S$  est plus élevé pour  $V_{pol}(-40V)$  que pour  $V_{pol}(+40V)$  avec une cathode en Al (Tableau 2-3).

### 2.3.4 Modulation des propriétés d'injection

Nous avons précédemment observé que pour la structure ITO / couche active / Al,  $V_S$  varie en fonction de l'état de polarisation du P(VDF-TrFe) contrairement à la structure ITO / couche active / LiF/Al. De plus, avec une cathode en LiF/Al, la variation de la tension de seuil en fonction de l'état de polarisation du P(VDF-TrFe) est faible quand une anode en ITO ou en Ag est utilisée alors que cette variation est importante avec une anode en Ti (Tableau 2-2 et Tableau 2-3). Or, ces électrodes ont des travaux de sortie théoriquement comparables ( $\Phi_{Ag} = -4,6$  eV,  $\Phi_{ITO} = -4,5$  eV,  $\Phi_{Ti} = -4,3$  eV). Il semblerait donc que la modulation de la barrière à l'injection ou à l'extraction de trous par l'état de polarisation du P(VDF-TrFe) dépend de la nature de l'électrode et de son interaction avec la couche active.

Nous avons donc effectué des analyses C-V afin de comprendre ces observations. Les mesures effectuées sur les dispositifs ITO / 10 % P3HT – 90 % P(VDF-TrFe) / Al sont présentées en Figure 2-20 et comparées aux résultats précédemment obtenus pour les dispositifs contenant du P(VDF-TrFe) seul (voir 4.1.1.1).

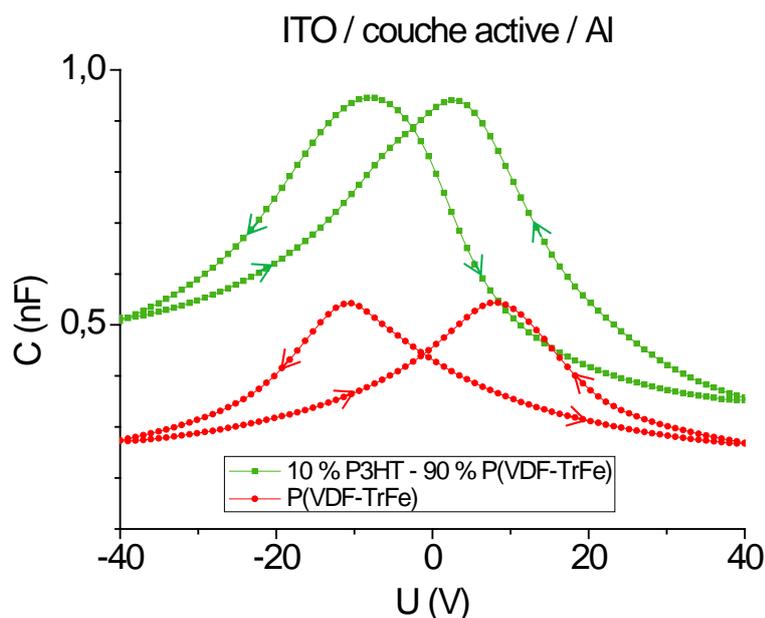


Figure 2-20. Comparaison des C-V du P(VDF-TrFe) et du mélange 10 % P3HT – 90 % P(VDF-TrFe) dans des dispositifs ITO / couche active / Al. AC = 100 mV,  $f = 1$  kHz. Epaisseur de film : 360 nm. Surface des électrodes : 2 mm<sup>2</sup>.

D'après les résultats obtenus, la capacité du mélange 10 % P3HT – 90 % P(VDF-TrFe) est supérieure à la capacité du P(VDF-TrFe) pur. Cette différence de capacité indique que la quantité de charges accumulées dans la structure ITO / 10 % P3HT – 90 % P(VDF-TrFe) / Al est supérieure à celle accumulée en absence de P3HT. De plus, nous observons un décalage des maxima ( $C_{max}$ ) vers des tensions plus basses en présence de P3HT suggérant une injection

et une accumulation de charges dans le P3HT, modulées par la polarisation du P(VDF-TrFe). D'après la mésostructure des films étudiée en Chapitre 1, le modèle équivalent de la structure ITO / 10 % P3HT – 90 % P(VDF-TrFe) / Al correspond à deux capacités en parallèle tel que :

$$C_{tot} = C_{P(VDF-TrFe)} + C_{P3HT} \quad (2.1)$$

avec  $C_{tot}$  la capacité totale mesurée,  $C_{P(VDF-TrFe)}$  la capacité liée au P(VDF-TrFe) et  $C_{P3HT}$  la capacité liée aux domaines de P3HT.

Pour faciliter l'exploitation des résultats et visualiser la capacité liée à la présence des domaines de P3HT (connectés et non connectés), nous avons soustrait la capacité du P(VDF-TrFe) (résultats extraits de la Figure 2-20, pour la même épaisseur de film et la même surface d'électrode) de la capacité totale ( $C_{tot} - C_{P(VDF-TrFe)}$ ). Ces résultats sont exposés en Figure 2-21.

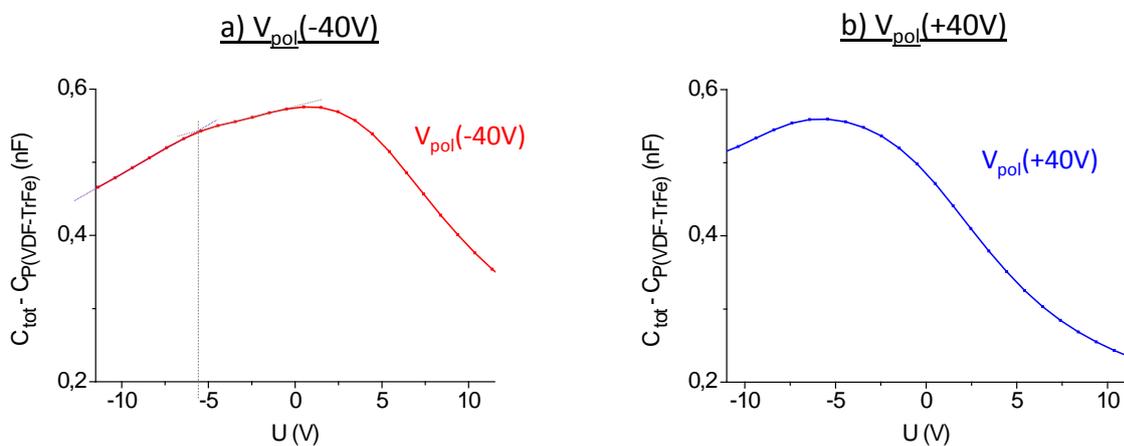


Figure 2-21. Variation de  $C_{tot} - C_{P(VDF-TrFe)}$  des dispositifs ITO / 10 % P3HT – 90 % P(VDF-TrFe) / Al en fonction de la tension appliquée pour l'état de polarisation a)  $V_{pol}(-40V)$  et b)  $V_{pol}(+40V)$ .

Cette analyse C-V permet d'observer l'effet de la polarisation du P(VDF-TrFe) sur l'accumulation de charges dans la structure ITO / 10 % P3HT – 90 % P(VDF-TrFe) / Al.

Avec  $V_{pol}(-40V)$ , la capacité atteint un maximum pour une tension appliquée de +0,5V et présente un épaulement à -6V. En effet, de 0V à -6V la capacité diminue faiblement et pour  $V_{app} > -6V$  une deuxième baisse plus importante est observée.

Avec  $V_{pol}(+40V)$ , le maximum de la capacité est situé à -5,4V.

Nous avons corrélé ces résultats avec les caractéristiques J-V des dispositifs en Figure 2-22 (valeur absolue de la densité de courant  $|j|$ ). Il est à noter que cette comparaison concerne des dispositifs de même structure, d'épaisseur de couche active de 360 nm et avec une cathode de 2 mm<sup>2</sup> de surface.

## Comparaison de la capacité liée aux domaines de P3HT avec le courant des dispositifs ITO / 10 % P3HT – 90 % P(VDF-TrFe) / Al

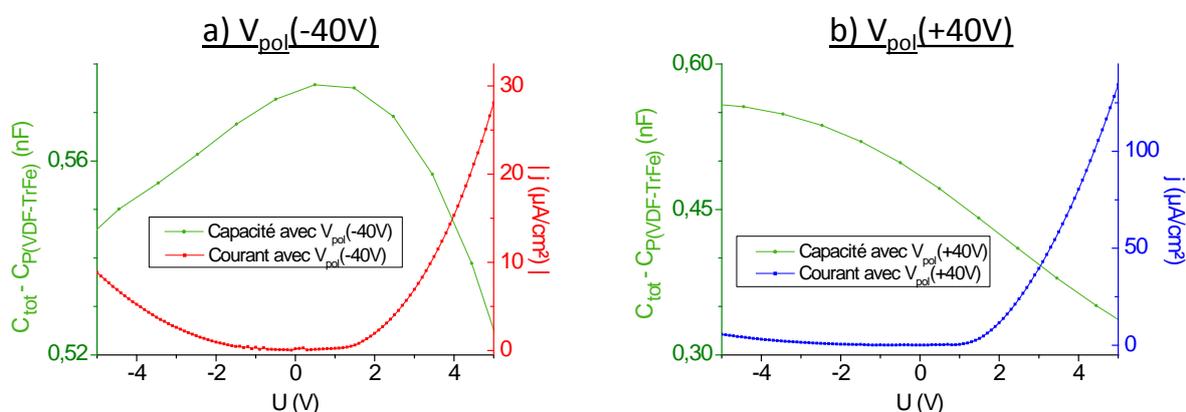


Figure 2-22. Comparaison des C-V et J-V (valeur absolue de la densité de courant  $|j|$ ) des dispositifs ITO / 10 % P3HT – 90 % P(VDF-TrFe) / Al pour l'état de polarisation a)  $V_{pol}(-40V)$  et b)  $V_{pol}(+40V)$ .

Pour  $V_{pol}(-40V)$  et en direct, la tension correspondant au maximum de la capacité est comparable à la tension de seuil (Tableau 2-3) : la chute de la capacité correspond donc à une injection de trous de l'ITO vers le P3HT. De 0V à -5V nous pouvons observer une diminution de la capacité et une augmentation du courant qui pourrait correspondre à l'injection de trous de l'Al vers le P3HT.

Pour  $V_{pol}(+40V)$ , la capacité observée en -5V est élevée et le courant faible. Le phénomène d'injection de trous de l'Al vers le P3HT s'effectue donc à des tensions supérieures à -5,4V (maximum de la capacité). En direct, la capacité diminue progressivement, il n'y a donc pas ou peu d'accumulation de charges et le courant augmente. Il semblerait donc que la barrière d'injection de trous à l'interface P3HT/ITO soit faible, favorisant ainsi le transport des charges dans la couche active.

Des caractérisations C-V ont été effectuées les dispositifs ITO / couche active / LiF/Al (Figure 2-23). Les deux maxima de la capacité sont situés à +0,5V pour  $V_{pol}(-40V)$  et -3,4V pour  $V_{pol}(+40V)$ .

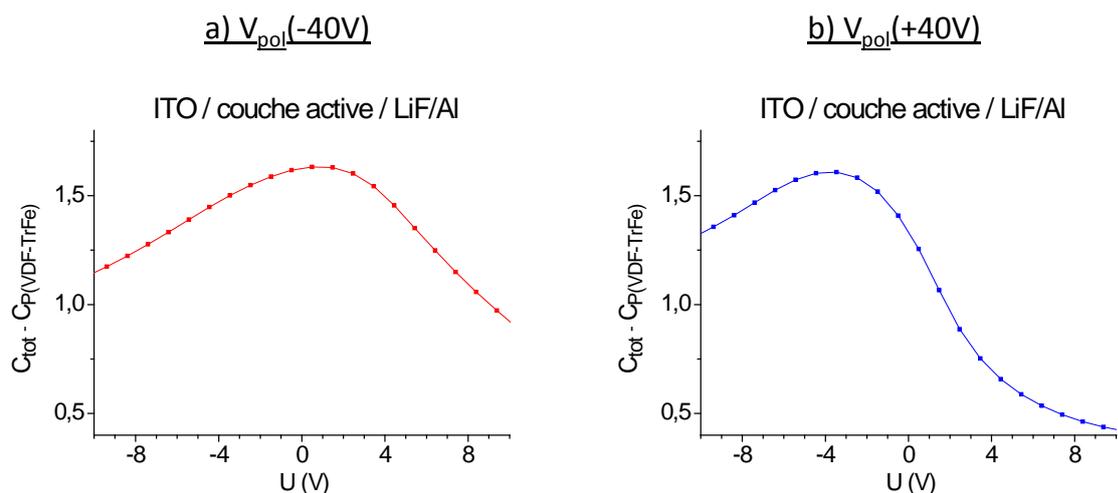


Figure 2-23. Variation de  $C_{tot} - C_{P(VDF-TrFe)}$  des dispositifs ITO / 10 % P3HT – 90 % P(VDF-TrFe) / LiF/Al en fonction de la tension appliquée.

D'après le diagramme de bande de la structure ITO/couche active/électrode (Figure 2-19), en inverse, l'injection de trous est limitée par la barrière de potentiel à l'interface couche active/électrode. Théoriquement, cette barrière est de 0,9 eV pour l'Al et de 2,3 eV pour le LiF/Al, l'injection de trous doit donc avoir lieu pour  $V_{app} > -0,9V$  pour l'Al et pour  $V_{app} > -2,3V$  pour le LiF/Al. Avec l'Al et pour  $V_{pol}(+40V)$ , une accumulation de charges s'opère de 0 à -5,4V donc l'injection de trous a lieu pour  $V_{app} > -5,4V$ . Avec le LiF/Al, l'injection de trous s'opère pour  $V_{app} > -3,4V$ . Le comportement électrique des deux interfaces est donc différent. Or, il a été rapporté dans la littérature [29-33] que les contacts matériau organique/métal peuvent soit donner lieu à un dipôle d'interface ou couche dipolaire (chute de la distribution du potentiel à l'interface) soit à une accumulation/déplétion de charges à ces interfaces (distribution plus large du potentiel aux interfaces). L'injection de trous au contact couche active//LiF/Al s'opère pour des tensions similaires à la barrière de potentiel théorique ce qui pourrait suggérer que l'injection est contrôlée par la barrière  $\Phi_{LiF/Al} - \Phi_{P3HT,HOMO}$ . Par conséquent, l'accumulation de charges serait distribuée localement à cette interface (dipôle à l'interface ou couche dipolaire au contact couche active//LiF/Al). L'injection de trous au contact couche active/Al s'opère à des tensions bien plus élevées que la barrière à l'injection de trous, et de plus à des tensions plus élevées qu'au contact couche active//LiF/Al. Ceci pourrait indiquer que l'accumulation de charges tend à se distribuer sur une plus grande épaisseur que pour le contact couche active//LiF/Al ; ce qui est caractéristique de la présence d'une zone de charge d'espace (ZCE). Or, différents auteurs ont rapporté qu'une ZCE négative peut être formée au contact P3HT/Al [34-38]. La présence d'une ZCE négative au contact couche active/Al pourrait donc expliquer la différence de tensions observées avec

$V_{pol}(+40V)$ . La charge de compensation de la polarisation du P(VDF-TrFe) négative  $Q^-$  avec  $V_{pol}(+40V)$  pourrait entraîner une augmentation de la ZCE, c'est-à-dire une distribution plus large des charges dans la couche active au niveau de l'interface couche active/Al. Avec  $V_{pol}(-40V)$ , la charge de compensation  $Q^+$  pourrait entraîner une accumulation de trous au contact P3HT/Al ce qui aurait tendance à réduire la ZCE (diminution de la largeur).

Nous avons précédemment remarqué (Figure 2-21) que pour  $V_{pol}(-40V)$  et en inverse, la capacité présente une première diminution de 0 à -6V (injection de trous P3HT/Al) et une deuxième pour des tensions supérieures à -6V. La première diminution n'est pas brutale (par rapport à  $V_{app}>0V$  pour ce même état de polarisation) ce qui pourrait suggérer que les charges injectées par l'électrode d'Al s'accumulent dans la couche active à proximité de l'interface ITO/couche active jusqu'à leur extraction partielle ou complète vers l'ITO (deuxième chute de la capacité  $V_{app}>-6V$ ). En effet,  $V_{pol}(-40V)$  conduit à la présence d'une charge de compensation  $Q^-$  sur l'ITO ce qui pourrait engendrer une barrière à l'extraction de trous qui entraînerait alors une accumulation de ces charges à l'interface ITO/couche active. La chute de la capacité pour  $V_{app}>0V$  avec  $V_{pol}(+40V)$  indique une faible accumulation de charges qui suggère que la barrière d'injection au contact ITO/couche active est faible.

Ainsi, les caractérisations C-V effectuées sur le dispositif ITO/couche active/Al confirment la représentation schématique de l'influence du champ ferroélectrique sur les niveaux d'énergie du P3HT exposée en Figure 2-12. Toutefois, d'après les résultats obtenus, la nature des contacts couche active/électrode doit être prise en compte en raison de la différence de comportement électrique des interfaces entre la couche active et l'ITO, l'Al ou le LiF/Al qui pourrait provenir d'une distribution de potentiel différente au niveau de ces interfaces. En effet, la structure ITO / 10 % P3HT – 90 % P(VDF-TrFe) / Al en théorie « quasi » symétrique ( $\Phi_{ITO} \sim \Phi_{Al}$ ) conduit à des maxima de capacité observés pour des tensions non symétriques (-5,4V ; +0,5V). Une schématisation de cette distribution de potentiel aux interfaces (correspondant à l'accumulation de charges observée sur les spectres C-V) a été suggérée en Figure 2-24.

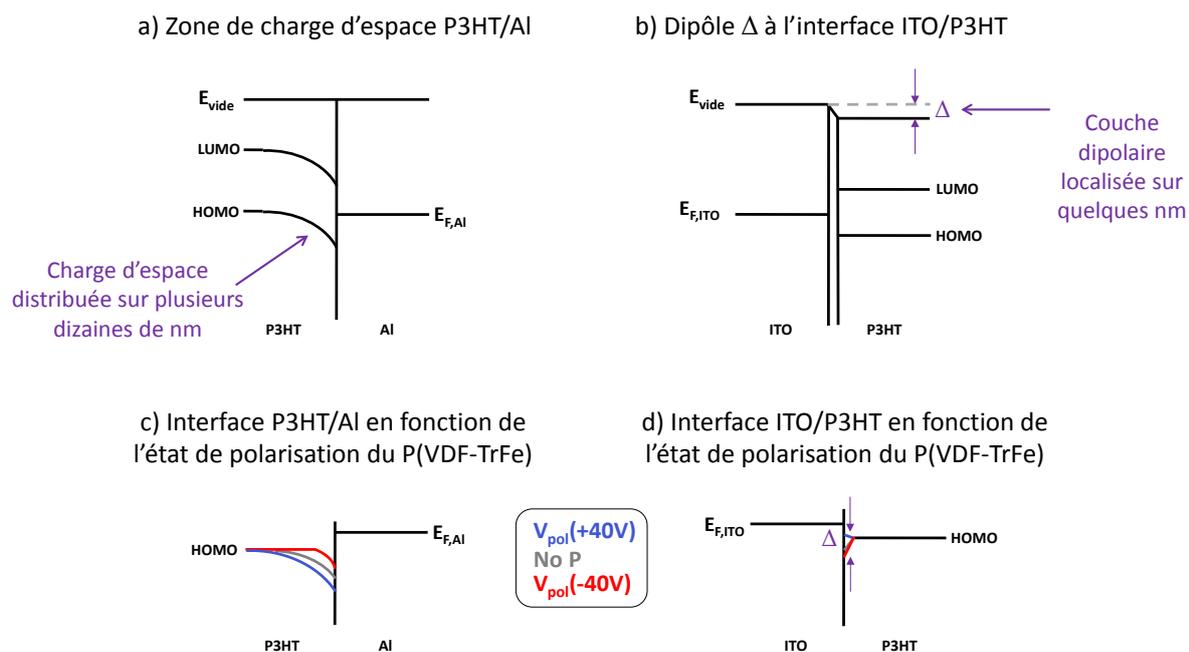


Figure 2-24. Schématisation de la distribution du potentiel aux interfaces a) P3HT/Al et b) ITO/P3HT avant polarisation du P(VDF-TrFe). Influence du champ ferroélectrique sur la distribution du potentiel aux interfaces c) P3HT/Al d) ITO/P3HT.

De plus, d'après ces résultats, la polarisation du P(VDF-TrFe) pourrait entraîner une accumulation des porteurs majoritaires aux interfaces couche active/électrode. Considérant la structure « quasi » symétrique, l'effet de la polarisation du P(VDF-TrFe) sur l'injection de trous devrait être en théorie similaire. Cependant le potentiel à appliquer pour injecter des trous de l'Al vers le P3HT ( $V_{pol}(+40V)$ ) est bien supérieur à celui nécessaire à l'injection de l'ITO vers le P3HT ( $V_{pol}(-40V)$ ). Ces résultats suggèrent que l'accumulation de charges à l'interface P3HT/Al avec  $V_{pol}(+40V)$  est importante, ce qui indique probablement la présence de pièges à cette interface. Or, les analyses de la capacité en fonction de la fréquence et de la température présentées en Chapitre 1 (voir 1.4) ont suggéré la présence de pièges profonds au sein du mélange P3HT/P(VDF-TrFe). Une étude C-V sous excitation optique présentée en Chapitre 3 permettra d'étudier ce phénomène plus en détails.

### 2.3.5 Rôle du champ ferroélectrique sur les propriétés d'injection

Les caractéristiques J-V des cellules ITO / 10 % P3HT – 90 % P(VDF-TrFe) / LiF/Al présentées en paragraphe (2.3.3) montrent que la polarisation du P(VDF-TrFe) module les propriétés d'injection du contact P3HT/électrode. Il a été précédemment observé (voir 1.4) que la température de Curie est de 93 °C dans le mélange P3HT/P(VDF-TrFe) préalablement polarisé. Nous allons donc étudier l'effet de la température sur les caractéristiques électriques

des dispositifs polarisés initialement afin d'observer l'effet de la dépolarisation du P(VDF-TrFe) sur les propriétés d'injection des dispositifs.

Il est important de noter que la polarisation est mesurée par l'intégration du courant en sortie du dispositif avec un circuit Sawyer-Tower (voir 4.1.2). Cette mesure requiert l'application d'un champ électrique plus élevé que le champ coercitif, le suivi de la polarisation rémanente en fonction de la température ne peut donc pas se faire avec cette technique car il est nécessaire de polariser l'échantillon pour en extraire la polarisation rémanente. Nous émettons donc l'hypothèse que la polarisation rémanente du dispositif devient nulle pour des températures supérieures à  $T_{\text{Curie}} = 93^{\circ}\text{C}$  (paramètre mesuré Chapitre 1).

Les dispositifs ITO / 10 % P3HT - 90 % P(VDF-TrFe) / LiF/Al ont préalablement été polarisés par l'application d'une tension de +40V sur l'anode (Figure 2-25.a). Les cellules ont été soumises à des températures allant de  $25^{\circ}\text{C}$  à  $140^{\circ}\text{C}$  et maintenues à chaque température pendant 5 minutes avant les mesures électriques effectuées en température.

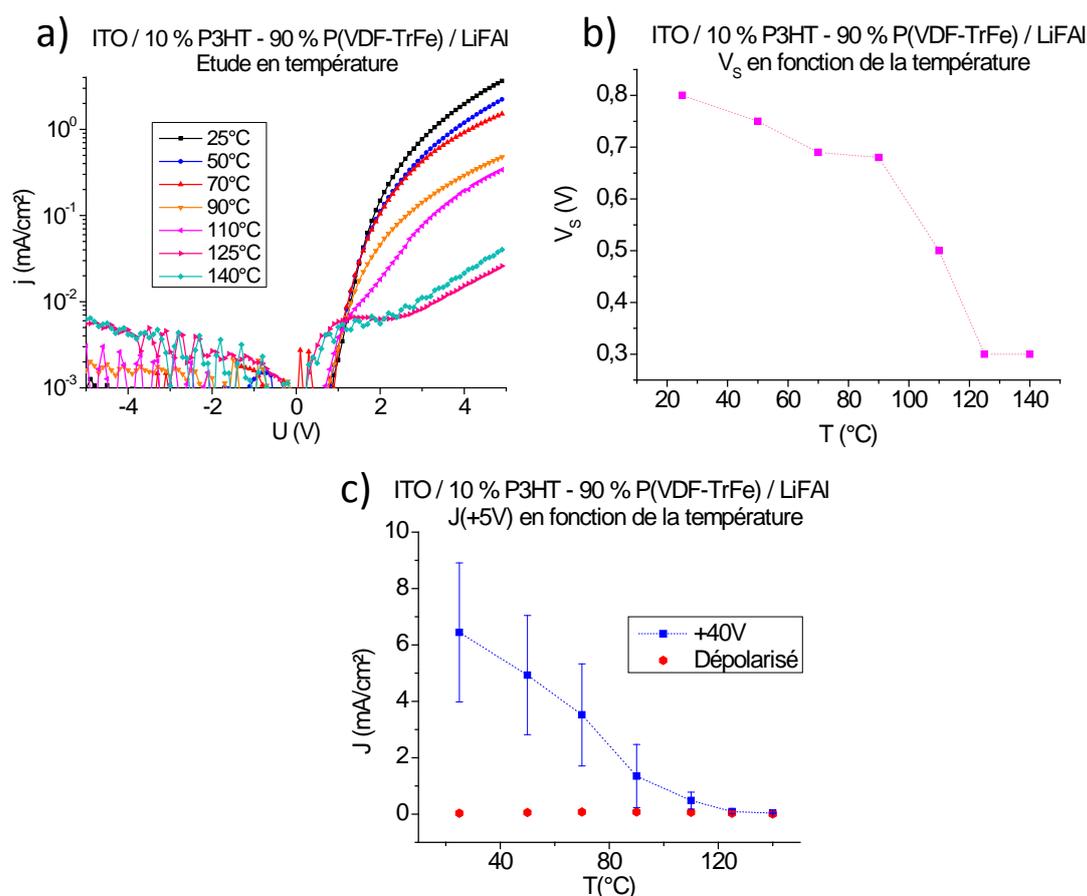


Figure 2-25. a) Caractéristiques J-V en fonction de la température d'exposition des dispositifs ITO / 10 % P3HT - 90 % P(VDF-TrFe) / LiF/Al préalablement polarisés en +40V.

b) Variation de  $V_s$  en fonction de la température (valeurs extraites de la Figure 2-25.a)

c) Variation du courant à +5V en fonction de la température (valeurs extraites de la Figure 2-25.a).

Les caractérisations J-V effectuées montrent tout d'abord que le courant en sens direct diminue quand la température augmente. Or, la conductivité d'un matériau semi-conducteur organique augmente avec la température [39], le comportement observé est donc fortement lié au P(VDF-TrFe) et particulièrement à la variation du champ ferroélectrique avec la température. En effet, l'état de polarisation +40V entraîne une accumulation de trous à l'interface ITO/P3HT ce qui tend à réduire la barrière de potentiel présente à ce contact, favorisant ainsi l'injection et l'extraction de trous à cette interface. Or, la dépolarisation du P(VDF-TrFe) lorsque la température augmente induit une diminution du champ rémanent. Par conséquent, la quantité de trous accumulée à l'interface ITO/P3HT diminue et la barrière de potentiel de ce contact augmente. L'injection de trous de l'ITO vers le P3HT est défavorisée et donc le courant débité par la diode est plus faible, comme observé en Figure 2-25.a. Cependant, la transition de Curie du P(VDF-TrFe) est du premier ordre, ce qui implique une variation discontinue de la polarisation rémanente avec la température ; c'est-à-dire qu'en théorie la polarisation rémanente est non nulle pour des températures inférieures à la température de Curie et est nulle pour des températures supérieures [40]. La diminution progressive et non discontinue du courant avec la hausse de la température peut provenir d'une vibration plus élevée des dipôles lorsque la température augmente, ce qui diminue l'impact du champ ferroélectrique rémanent du P(VDF-TrFe) sur le P3HT lorsque le matériau est chauffé. Toutefois, la dépolarisation du P(VDF-TrFe) au point de Curie se traduit par une chute abrupte de la tension de seuil pour des températures supérieures à 90°C, comme observé en Figure 2-25.b. Ce comportement démontre l'impact du champ ferroélectrique sur la barrière d'injection de trous au contact ITO/P3HT.

En sens inverse, le courant évolue peu en fonction de la température en raison de la barrière d'injection de trous élevée entre le LiF/Al et le P3HT.

Après exposition des dispositifs à une température de 140°C, les dispositifs ont été refroidis rapidement puis soumis à une nouvelle montée en température. Cette deuxième série de mesures en température a été réalisée afin d'observer si le recuit effectué lors de la première mesure a un impact sur les caractéristiques J-V de la diode. De plus, lors de ces mesures électriques supplémentaires, le courant de l'état non polarisé est caractérisé. En effet, en théorie, la chauffe effectuée à 140°C doit induire une dépolarisation complète du P(VDF-TrFe). Les valeurs du courant alors obtenues à +5V ont été représentées en fonction de la température et comparées aux valeurs du courant à +5V extraites des mesures précédentes sur les dispositifs pré-polarisés à +40V (Figure 2-25.c).

Les caractéristiques J-V obtenues après la deuxième chauffe montrent que, dans ce cas, le courant reste stationnaire. De plus, le courant généré par le dispositif pour des températures supérieures à la température de Curie est similaire pour les deux séries de mesures, ce qui confirme que le dispositif est dépolarisé après la première montée en température.

Ainsi, ces mesures en température permettent de démontrer qu'en présence d'une polarisation +40V du P(VDF-TrFe), la barrière d'injection de trous du contact ITO/P3HT diminue. En effet, à température ambiante, un régime de courant limité par la charge d'espace est observé et pour des températures supérieures à la température de Curie, le courant devient limité par l'injection. Ce comportement électrique est confirmé par la baisse abrupte de la tension de seuil quand les dispositifs sont soumis à des températures supérieures à la température de Curie. Cette variation de tension de seuil est donc directement liée à l'influence du champ ferroélectrique sur le contact ITO/couche active.

### 2.3.6 Influence de la composition de la couche active sur les propriétés d'injection et de transport

#### 2.3.6.1 Variation du ratio P3HT/P(VDF-TrFe)

Des solutions composées de 2,5 % à 40 % massique en P3HT ont été déposées à la tournette sur des substrats couverts d'une électrode en ITO, et une électrode en Al a ensuite été déposée sur ces couches actives (protocole expérimental : voir 1.2.5). Des caractérisations J-V ont été effectuées sur ces dispositifs et comparées en Figure 2-26. Les courants obtenus à +1V, -1V et les valeurs de tension de seuil sont répertoriées en Tableau 2-4.

Il est à noter que la gamme de tension appliquée est de -1V à +1V car l'interconnexion des domaines de P3HT (pour des compositions supérieures à 25 % P3HT, voir 1.2.5) entraîne des courants élevés si la tension imposée est trop grande, ce qui a pour conséquence d'entraîner un claquage des dispositifs. Cette gamme de tension ne permet pas de visualiser les régimes SCLC. En effet, le courant en direct en +1V est plus élevé avec  $V_{pol}(-20V)$  pour la couche active 10 % P3HT – 90 % P(VDF-TrFe) mais c'est  $V_{pol}(+20V)$  qui engendre les courants les plus élevés à +5V comme observé précédemment (voir 2.3.3). Nous ne discuterons donc pas de l'intensité des courants en direct pour ces raisons. De plus, la tension de polarisation a été diminuée par deux afin de garder un champ électrique de polarisation constant, l'épaisseur de ces couches actives étant de 160 nm (diminution de la concentration des polymères en solution en raison de la faible solubilité du P3HT dans le THF).

Le courant augmente en moyenne avec la fraction en P3HT des couches actives. Nous avons calculé l'écart maximal des  $V_S$  obtenues pour chaque état de polarisation entre les différentes compositions ( $\Delta V_{s \ll \text{max}} \gg$ ). Il apparaît que cet écart est plus faible pour l'état non polarisé par rapport aux états polarisés  $V_{\text{pol}}(+20\text{V})$  et  $V_{\text{pol}}(-20\text{V})$  tel que  $\Delta V_{s \ll \text{max}} \gg(\text{NoP}) = 0,07 \text{ V}$  ;  $\Delta V_{s \ll \text{max}} \gg(-20\text{V}) = 0,21 \text{ V}$  ;  $\Delta V_{s \ll \text{max}} \gg(+20\text{V}) = 0,25 \text{ V}$ . En effet, en théorie, la barrière à l'injection de charges pour l'état non polarisé dépend de la nature de l'électrode mais pas de la quantité de P3HT à l'interface avec cette électrode, ce qui explique la plus faible variation de tension de seuil en absence de polarisation du P(VDF-TrFe).

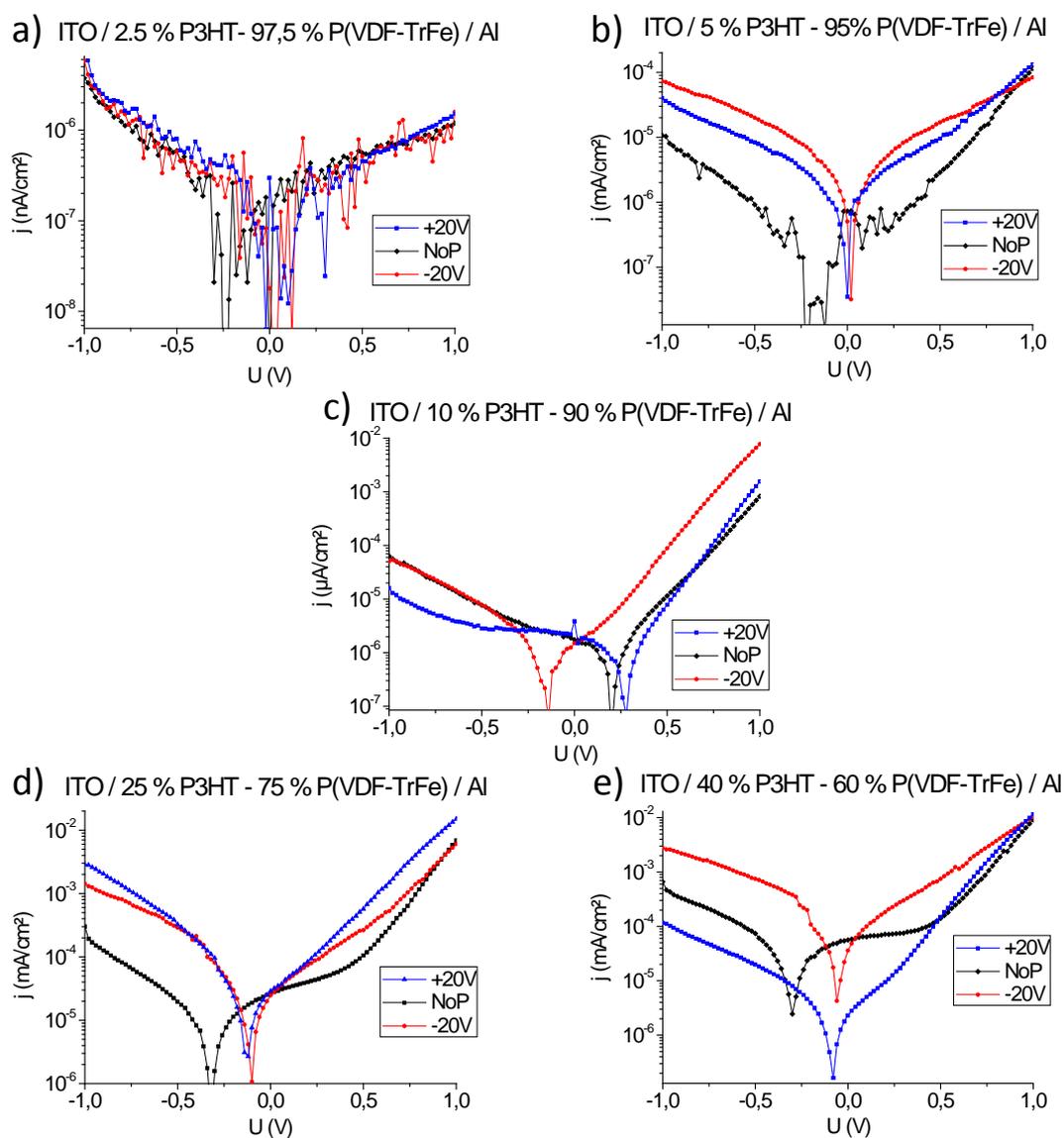


Figure 2-26. Evolution du courant des dispositifs ITO / couche active / Al en fonction de la composition en P3HT/P(VDF-TrFe) de la couche active : a) 2,5 % P3HT – 97,5 % P(VDF-TrFe) b) 5 % P3HT – 95 % P(VDF-TrFe) c) 10 % P3HT – 90 % P(VDF-TrFe) d) 25 % P3HT – 75 % P(VDF-TrFe) e) 40 % P3HT – 60 % P(VDF-TrFe).

Tableau 2-4. Courant à -1V et +1V et  $V_s$  en fonction de la composition en P3HT et P(VDF-TrFe) des dispositifs ITO / couche active / Al (% massique) et de l'état de polarisation du P(VDF-TrFe).

% P3HT	2,5 % P3HT			5 % P3HT			10 % P3HT		
	-20V	NoP	+20V	-20V	NoP	+20V	-20V	NoP	+20V
$J_{-1V}(\mu\text{A}/\text{cm}^2)$	-5,8	-3,8	-5,8	$-7,3 \cdot 10^1$	$-1,1 \cdot 10^1$	$-4,0 \cdot 10^1$	$-6,3 \cdot 10^1$	$-1,6 \cdot 10^1$	$-5,0 \cdot 10^1$
$J_{+1V}(\mu\text{A}/\text{cm}^2)$	1,1	1,2	1,5	$8,4 \cdot 10^1$	$1,10 \cdot 10^2$	$1,3 \cdot 10^2$	$8,2 \cdot 10^2$	$1,5 \cdot 10^3$	$7,7 \cdot 10^3$
$V_s(\text{V})$	0,60	0,55	0,70	0,56	0,53	0,65	0,39	0,48	0,52

% P3HT	10 % P3HT			25 % P3HT			40 % P3HT		
	-20V	NoP	+20V	-20V	NoP	+20V	-20V	NoP	+20V
$J_{-1V}(\mu\text{A}/\text{cm}^2)$	$-6,3 \cdot 10^1$	$-1,6 \cdot 10^1$	$-5,0 \cdot 10^1$	$-5,0 \cdot 10^1$	$-2,5 \cdot 10^2$	$-5,0 \cdot 10^1$	$-2,8 \cdot 10^3$	$-6,6 \cdot 10^2$	$-1,2 \cdot 10^2$
$J_{+1V}(\mu\text{A}/\text{cm}^2)$	$8,2 \cdot 10^2$	$1,5 \cdot 10^3$	$7,7 \cdot 10^3$	$7,7 \cdot 10^3$	$3,1 \cdot 10^3$	$4,6 \cdot 10^3$	$10 \cdot 10^3$	$9,1 \cdot 10^3$	$12 \cdot 10^3$
$V_s(\text{V})$	0,39	0,48	0,52	0,48	0,50	0,44	0,50	0,54	0,45

De 2,5 % P3HT à 10 % P3HT, nous observons une très nette diminution de  $V_s(+20V)$  et de  $V_s(-20V)$  et le courant n'augmente pas proportionnellement par rapport à la quantité de P3HT (Tableau 2-4). En effet, le courant en direct obtenu avec la couche active composée de 10 % P3HT est plus élevé d'un facteur  $10^3$  que le courant du dispositif composé de 2,5 % P3HT. Un écart de valeurs de courant est présent entre 5 % de P3HT et 10 % de P3HT (facteur compris entre 9 et 60). Cependant, il est moins important que l'écart entre les valeurs obtenues entre 2,5 % P3HT et 5 % P3HT (facteur compris entre 75 et 90), par rapport à la quantité de polymère semi-conducteur de ces dispositifs. Ces variations importantes de courant et l'augmentation de la tension de seuil quand la quantité en P3HT diminue indiquent une dégradation des propriétés de transport et d'injection de charges (faible injection et faible mobilité des trous). En effet, d'après Kemerink *et al.* [21], le champ ferroélectrique issu du volume (Figure 2-27) deviendrait prépondérant lorsque le diamètre des domaines de P3HT est trop faible (<50 nm). Or, ce champ ferroélectrique (pour  $V_{\text{poi}}(+20V)$ ) s'oppose au champ électrique appliqué ( $V_{\text{app}} > 0V$ ) lors de l'injection de trous de l'ITO vers le P3HT. Le champ ferroélectrique issu du volume inhiberait ainsi le transport des charges dans l'épaisseur de la couche active ce qui pourrait expliquer la chute du courant et l'augmentation de la tension de seuil observées, particulièrement quand la quantité de P3HT diminue de 5 % à 2,5 %. Ces résultats illustrent donc de manière expérimentale ce qui a été simulé numériquement par Kemerink *et al.*

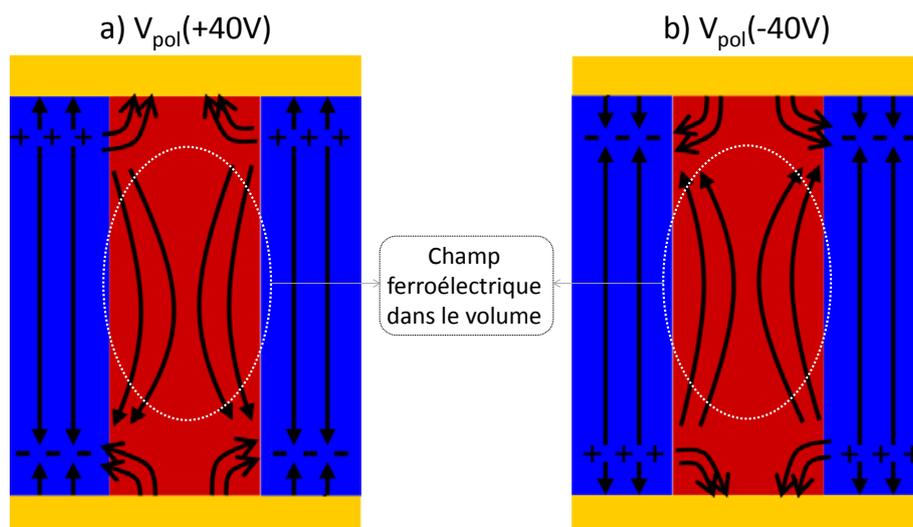


Figure 2-27. Schématisation du champ ferroélectrique dans le volume lors de la diminution du diamètre des domaines de P3HT. Adapté de [21].

De 10 % P3HT à 40 % P3HT, le courant à +1V augmente, de manière générale, proportionnellement à la quantité de P3HT de la couche active; l'influence du champ ferroélectrique du volume semble donc être moins présente. De plus, d'après la diminution de  $V_s(+20V)$  et la hausse de  $V_s(-20V)$ , le champ ferroélectrique à l'interface P3HT/ITO semble toujours avoir un rôle sur la modulation de la barrière d'injection. Toutefois, l'augmentation proportionnelle du courant avec la quantité de P3HT indique que l'influence du champ ferroélectrique est tout de même moins présente de 10 % à 40 % de P3HT. Cette diminution de l'impact du champ ferroélectrique est en accord avec les observations effectuées en Chapitre 1 (voir 1.2.5) sur la saturation de la surface efficace en P3HT (22 %) lorsque la fraction en P3HT est supérieure à 25 %. En effet, la modulation de la barrière d'injection a lieu à l'interface couche active/électrode et est donc limitée par la quantité surfacique de P3HT. De plus, ces résultats semblent indiquer que l'interconnexion des domaines de P3HT observée pour les compositions en 25 % et en 40 % de P3HT n'engendre pas une hausse significative de courant en direct dans la gamme de tension utilisée. Toutefois, il a été observé que cette interconnexion engendre des courants plus élevés quand le régime SCLC est atteint ( $V_{app} > +1V$ ) ce qui pourrait alors provenir d'un meilleur transport de charges.

Ainsi, nous avons étudié l'influence de la composition en P3HT et en P(VDF-TrFe) des couches actives sur leur génération de courant et relié la morphologie de la couche active au comportement électrique des dispositifs. Pour augmenter l'effet du champ ferroélectrique sur la barrière d'injection de trous P3HT/électrode, il serait nécessaire d'avoir une morphologie équivalente à celle de la couche active composée de 10 % de P3HT avec un nombre de

cyndres de polymère semi-conducteur plus important afin d'accroître la quantité d'interface P3HT/P(VDF-TrFe)/électrode.

### 2.3.6.2 Ajout du P3HT-*b*-PMMA

Nous avons vu en Chapitre 1 (voir 1.3) que l'ajout du copolymère à bloc P3HT-*b*-PMMA dans la couche active améliore la cristallisation du P3HT, augmente la densité des domaines de P3HT et diminue leur taille, ce qui laisse penser qu'il pourrait avoir une influence sur le comportement électrique de la couche active. Nous avons donc effectué des caractérisations J-V sur la couche active composée de 10 % P3HT et 90 % P(VDF-TrFe) avec ajout de 0,5 % massique de P3HT-*b*-PMMA. Cette quantité de copolymère paraît être faible mais reste élevée par rapport à la quantité de P3HT qui représente seulement 10 % en masse des polymères en solution. En effet, l'ajout de 0,5 % massique de copolymère représente un pourcentage de 5 % massique par rapport à la quantité de P3HT de la couche active.

Des dispositifs Cr/Ag/Cr // 10 % P3HT – 90 % P(VDF-TrFe) // LiF/Al dont la couche active contient 0,5 % massique de P3HT-*b*-PMMA ont été réalisés. Les caractérisations J-V des dispositifs ont été effectuées avant et après recuit de la couche active. Les résultats sont présentés en Figure 2-28 et les valeurs de courant à -5V, +5V et les tensions de seuil sont répertoriées en Tableau 2-5. Il est à noter que la couche active sans additif et sans recuit thermique mène à des dispositifs qui ne sont pas stables (claquages aux faibles tensions et donc impossibilité de polariser le P(VDF-TrFe)).

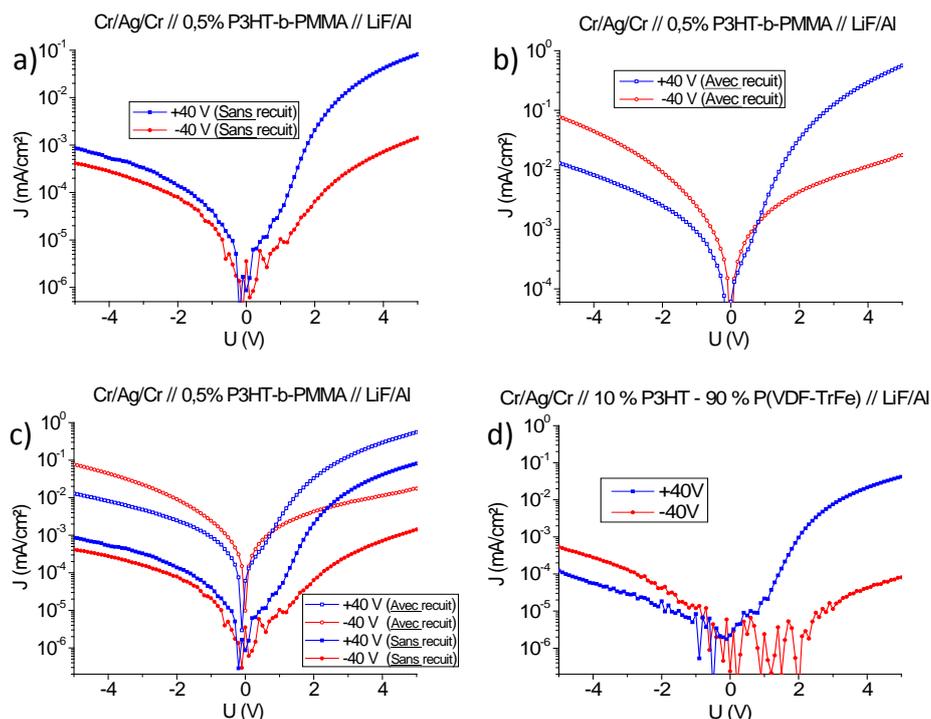


Figure 2-28. Caractéristiques J-V des dispositifs Cr/Ag/Cr // 10 % P3HT – 90 % P(VDF-TrFe) // LiF/Al avec 0,5 % P3HT-*b*-PMMA a) sans recuit b) avec recuit. c) Comparaison des caractéristiques J-V des dispositifs avec 0,5 % P3HT-*b*-PMMA avec et sans traitement thermique. d) Caractéristiques J-V des dispositifs Cr/Ag/Cr // 10 % P3HT – 90 % P(VDF-TrFe) // LiF/Al sans P3HT-*b*-PMMA.

Sans recuit, les caractéristiques J-V montrent que l’ajout de 0,5 % P3HT-*b*-PMMA entraîne des courants plus élevés, particulièrement en sens direct. En revanche, les tensions de seuil sont similaires à celles obtenues en absence d’additif.

Avec recuit, le courant est plus élevé par rapport aux autres dispositifs (sans copolymère ou avec copolymère et sans recuit) en sens direct et en sens inverse. De plus, les tensions de seuil sont plus faibles (Tableau 2-5).

Tableau 2-5. Classification des valeurs du courant à -5V et +5V, avec  $V_{\text{poi}}(-40\text{V})$  et  $V_{\text{poi}}(+40\text{V})$  et  $V_S$  des dispositifs Cr/Ag/Cr // 10 % P3HT – 90 % P(VDF-TrFe) // LiF/Al avec ou sans ajout de P3HT-*b*-PMMA dans la couche active et en présence ou en absence de traitement thermique de la couche active.

	Cr/Ag/Cr // 10 % P3HT – 90 % P(VDF-TrFe) / LiF/Al					
	Sans P3HT- <i>b</i> -PMMA		0,5 % P3HT- <i>b</i> -PMMA Sans Recuit		0,5 % P3HT- <i>b</i> -PMMA Avec Recuit	
Polarisation	-40V	+40V	-40V	+40V	-40V	+40V
$j_{-5\text{V}}(\text{mA}/\text{cm}^2)$	$5,35 \cdot 10^{-4}$	$1,23 \cdot 10^{-4}$	$4,2 \cdot 10^{-4}$	$8,5 \cdot 10^{-4}$	$7,7 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$
$j_{+5\text{V}}(\text{mA}/\text{cm}^2)$	$8,11 \cdot 10^{-5}$	$4,18 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$8,5 \cdot 10^{-2}$	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$5,6 \cdot 10^{-1}$
$V_S$ (V)	1	1	1	1	0,55	0,55

Sans recuit : d'après l'étude effectuée en Chapitre 1 (voir 1.3) le diamètre des domaines de P3HT diminue légèrement avec 0,5 % P3HT-*b*-PMMA (de 610 nm à 570 nm), cette faible variation de mésostructure ne peut donc expliquer l'augmentation importante de courant observée en direct. Il est alors nécessaire de considérer l'influence du copolymère sur la cristallisation du P(VDF-TrFe) et du P3HT.

D'une part, le taux de cristallisation et la quantité de phase LT du P(VDF-TrFe) dans la couche active sans additif est plus faible sans recuit thermique mais nous avons démontré que la phase LT est tout de même présente, bien qu'en quantité faible. De plus il a été rapporté dans la littérature [41] que le mélange de PMMA avec du PVDF a pour effet d'augmenter la proportion en phase  $\beta$  de l'homopolymère ferroélectrique. Par analogie, il serait donc possible que l'interaction du PMMA du copolymère à blocs avec le P(VDF-TrFe) entraîne une quantité plus importante de phase LT sans recuit thermique. Ces hypothèses pourraient alors expliquer que la polarisation du P(VDF-TrFe) soit rendue possible avec additif et sans recuit thermique.

D'autre part, le taux de cristallisation du P3HT est en théorie plus faible sans traitement thermique, le transport des charges doit ainsi être défavorisé par rapport à celui du P3HT ayant subi un traitement thermique. Or, les courants obtenus sans traitement thermique et avec 0,5 % P3HT-*b*-PMMA sont supérieurs à ceux obtenus sans additif et avec traitement thermique de la couche active. Ces résultats (et la diminution de la température de cristallisation du P3HT en présence d'additif) pourraient donc signifier que le P3HT-*b*-PMMA favorise la cristallisation du P3HT ce qui améliore le transport des charges (augmentation de la mobilité des charges [42]).

Avec recuit : la taille des domaines de P3HT est similaire entre la couche active sans additif et la couche active avec additif (430 nm et 420 nm), l'augmentation générale de courant ne peut donc provenir de la mésostructure. En revanche, nous avons démontré que le taux de cristallisation du P3HT est nettement amélioré en présence de copolymère ce qui pourrait expliquer que les courants générés soient plus élevés en direct. Toutefois, en absence d'additif, nous avons démontré que l'utilisation d'une électrode en LiF/Al permet de diminuer les courants en inverse (grande barrière d'injection au contact P3HT//LiF/Al). Or, en présence de copolymère et avec recuit de la couche active, les courants en inverse sont élevés. De plus, la tension de seuil chute dans ces mêmes conditions (Tableau 2-5). Il semblerait donc que l'interface P3HT/LiF/Al soit modifiée en présence de copolymère et particulièrement après recuit de la couche active. En effet, les courants en inverse avec additif et sans recuit

thermique ne présentent pas une telle augmentation et la tension de seuil n'est pas modifiée. L'augmentation des courants de fuite et la chute de la tension de seuil (qui est en partie liée à la distribution du champ interne aux interfaces couche active/électrode) pourraient donc provenir de la migration du copolymère à proximité des interfaces couche active/électrode grâce à l'énergie thermique apportée lors du recuit.

Ainsi, le copolymère P3HT-*b*-PMMA améliore les propriétés de transport du P3HT et pourrait induire une plus grande quantité de phase LT dans le polymère ferroélectrique ce qui expliquerait que la couche active soit polarisable sans recuit. De plus, l'augmentation des courants de fuite et la variation de  $V_S$  semblent indiquer que le copolymère migre aux interfaces lors du recuit

### 2.4 Conclusion

Nous avons démontré que le courant débité par les dispositifs constitués de la couche active 10 % P3HT – 90 % P(VDF-TrFe) varie en fonction de l'état de polarisation du polymère ferroélectrique. En effet, le champ ferroélectrique module la barrière à l'injection de trous aux contacts P3HT/électrode ce qui a pour conséquence de modifier les propriétés d'injection de ces interfaces. De plus, il semblerait que la modulation de la barrière à l'injection par la polarisation du P(VDF-TrFe) dépend fortement de la nature de l'électrode et de son interaction avec la couche active.

L'influence de la mesostructure de la couche active sur le courant généré a été étudiée en variant la composition de la couche active. Il apparaît qu'un diamètre optimal de domaines de P3HT existe quant aux propriétés d'injection et de transport de la couche active. Finalement, le comportement électrique de la couche active en présence de P3HT-*b*-PMMA a été corrélé avec les résultats obtenus en Chapitre 1, ce copolymère améliore la cristallisation du P3HT, le courant débité par les dispositifs est de ce fait augmenté.

L'ensemble des résultats obtenus suggère que la couche active composée de 10 % P3HT – 90 % P(VDF-TrFe) pourrait être utilisée dans une architecture crossbar en vue d'une application pour le stockage d'informations. Le comportement redresseur des dispositifs Ti / 10 % P3HT – 90 % P(VDF-TrFe) / LiF/Al et la modulation des propriétés d'injection par le champ ferroélectrique pourrait permettre de réaliser une mémoire organique non volatile.

Lors de ces travaux nous avons particulièrement étudié les dispositifs ITO / 10 % P3HT – 90 % P(VDF-TrFe) / Al et LiF/Al car ceux-ci seront utilisés en Chapitre 3 pour des applications photovoltaïques. Il apparaît que la nature du contact ITO/couche active ou couche active/Al a un impact sur le phénomène d'injection de charges. Cette étude constitue la base de la compréhension des phénomènes qui seront observés lors de l'éclairement de la couche active.

Références :

1. Ling, Q.-D., et al., *Polymer electronic memories: Materials, devices and mechanisms*. Progress in Polymer Science, 2008. **33**(10): p. 917-978.
2. Sekitani, T., et al., *Organic Nonvolatile Memory Transistors for Flexible Sensor Arrays*. Science, 2009. **326**(5959): p. 1516-1519.
3. Naber, R.C.G., et al., *Organic Nonvolatile Memory Devices Based on Ferroelectricity*. Advanced Materials, 2010. **22**(9): p. 933-945.
4. Scott, J.C. and L.D. Bozano, *Nonvolatile Memory Elements Based on Organic Materials*. Advanced Materials, 2007. **19**: p. 1452-1463.
5. Scott, J.F., ed. *Ferroelectric Memories*. Springer Series in Advanced Microelectronics 3. 2000, Springer Berlin Heidelberg.
6. Gudesen, H., G. Leistad, and P.-E. Nordal, *Dispositifs de traitement de données ferroélectrique*. 1999.
7. Thompson, M., et al., *Matrice passive rémanente et son procédé d'affichage*. 2002: WO0225665.
8. Leistad, H.G.G.P.E.N.I., *Electrically addressable passive device, method for electrical addressing of the same and uses of the device and the method*, in US 6055180 1998.
9. Sheng Teng Hsu, W.-W.Z., *Electrically programmable resistance cross point memory*, in US6531371. 2003.
10. Hu, Z., et al., *Regular arrays of highly ordered ferroelectric polymer nanostructures for non-volatile low-voltage memories*. Nat Mater, 2009. **8**(1): p. 62-67.
11. Rodriguez, B.J., et al., *Nanoscale polarization manipulation and imaging of ferroelectric Langmuir-Blodgett polymer films*. Applied Physics Letters, 2007. **90**(12): p. 122904.
12. Ishiwara, H., T. Shimamura, and E. Tokumitsu, *Proposal of a Single-Transistor-Cell-Type Ferroelectric Memory Using an SOI Structure and Experimental Study on the Interference Problem in the Write Operation*. Japanese Journal of Applied Physics, 1997. **36**(Part 1, No. 3B): p. 1655.
13. Saiki, H. and E. Tokumitsu, *Data Retention and Readout Degradation Properties of Pt/Sr0.7Sm0.07Bi2.2Ta2O9/HfO2/Si Structure Ferroelectric-Gate Field Effect Transistors*. Japanese Journal of Applied Physic, 2007. **46**(1): p. 261.
14. Zheng, C., et al., *Mémoire ferroélectrique et procédé de fonctionnement*. 2002: WO 2001069602 A3.
15. Sekitani, T., et al., *Printed Nonvolatile Memory for a Sheet-Type Communication System*. Electron Devices, IEEE Transactions on, 2009. **56**(5): p. 1027-1035.
16. Scott, J.C., *Is there an Immortal Memory ?* Science, 2004. **304**: p. 62.
17. Asadi, K., et al., *Crossbar memory array of organic bistable rectifying diodes for nonvolatile data storage*. Applied Physics Letters, 2010. **97**(19): p. 193308.
18. Asadi, K., et al., *Organic ferroelectric opto-electronic memories*. Materials Today, 2011. **14**(12): p. 592-599.
19. Asadi, K., et al., *Organic non-volatile memories from ferroelectric phase-separated blends*. Nat Mater, 2008. **7**(7): p. 547-550.
20. Shyam S. Pandey, et al., *Regioregularity vs Regiorandomness: Effect on Photocarrier Transport in Poly(3-hexylthiophene)*. Japanese Journal of Applied Physics, 2000. **39**(2A): p. L94.
21. Kemerink, M., et al., *The operational mechanism of ferroelectric-driven organic resistive switches*. Organic Electronics, 2012. **13**(1): p. 147-152.
22. Lévy, F., ed. *Physique et technologie des semiconducteurs*. ed. P.p.e.u. romandes. 1995: Lausanne.
23. Echenique, P.M. and J.B. Pendry, *The existence and detection of Rydberg states at surfaces*. Journal of Physics C: Solid State Physics, 1978. **11**(10): p. 2065.

24. Fauster Th. , S.W., *Two-photon photoemission spectroscopy of image states*. Photonic Probes of Surfaces. P. Halevi, Ed. (Elsevier, Amsterdam), 1995: p. 347-411.
25. Shumay, I.L., et al., *Lifetimes of image-potential states on Cu(100) and Ag(100) measured by femtosecond time-resolved two-photon photoemission*. Physical Review B, 1998. **58**(20): p. 13974-13981.
26. Asadi, K., et al., *Tunable Injection Barrier in Organic Resistive Switches Based on Phase-Separated Ferroelectric–Semiconductor Blends*. Advanced Functional Materials, 2009. **19**(19): p. 3173-3178.
27. Koch, N., et al., *Lack of thermodynamic equilibrium in conjugated organic molecular thin films*. Physical Review B, 2003. **67**(19): p. 195330.
28. Scharnberg, M., et al., *Radiotracer measurements as a sensitive tool for the detection of metal penetration in molecular-based organic electronics*. Applied Physics Letters, 2005. **86**(2): p. 024104.
29. Bürgi, L., et al., *Close look at charge carrier injection in polymer field-effect transistors*. Journal of Applied Physics, 2003. **94**(9): p. 6129-6137.
30. Tal, O., et al., *Measurement of interface potential change and space charge region across metal/organic/metal structures using Kelvin probe force microscopy*. Applied Physics Letters, 2004. **85**(18): p. 4148-4150.
31. Olthof, S., et al., *Photoelectron spectroscopy study of systematically varied doping concentrations in an organic semiconductor layer using a molecular p-dopant*. Journal of Applied Physics, 2009. **106**(10): p. 103711.
32. Fahlman, M., et al., *Electronic structure of pristine and sodium-doped cyano-substituted poly(2,5-dihexyloxy-p-phenylenevinylene): A combined experimental and theoretical study*. The Journal of Chemical Physics, 1995. **102**(20): p. 8167-8174.
33. Tengstedt, C., et al., *Fermi-level pinning at conjugated polymer interfaces*. Applied Physics Letters, 2006. **88**(5): p. 053502.
34. Kaneto, K. and W. Takashima, *Fabrication and characteristics of Schottky diodes based on regioregular poly(3-hexylthiophene)/Al junction*. Current Applied Physics 1, 2001: p. 355.
35. Ujimoto, M., W. Takashima, and K. Kaneto, *Photo induced memory devices using conducting polymer, poly(3-hexylthiophene) thin films*. Thin Solid Films, 2006. **499**: p. 313.
36. Singh, V., et al., *Optical and Electrical Characterization of Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) Interface with Al and LiF*. Japanese Journal of Applied Physics, 2008. **47**(2): p. 1251.
37. Singh, V., et al., *Evidence of photoluminescence quenching in poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) due to injected charge carriers*. Synthetic Metals, 2008. **158**(7): p. 283-286.
38. Baier, F., et al., *A combined photoelectron spectroscopy and capacity–voltage investigation of the aluminum/oligothiophene interface*. Optical Materials, 1999. **12**(2–3): p. 285-290.
39. Chiguvare, Z., J. Parisi, and V. Dyakonov, *Current limiting mechanisms in indium-tin-oxide/poly3-hexylthiophene/aluminum thin film devices*. Journal of Applied Physics, 2003. **94**(4): p. 2440-2448.
40. Furukawa, T., *Ferroelectric properties of vinylidene fluoride copolymers*. Phase transitions, 1989. **18**: p. 143-211.
41. Li, M., et al., *Ferroelectric Phase Diagram of PVDF:PMMA*. Macromolecules, 2012. **45**(18): p. 7477-7485.
42. Deribew, D., et al., *Crystallization-Driven Enhancement in Photovoltaic Performance through Block Copolymer Incorporation into P3HT:PCBM Blends*. Macromolecules, 2013. **46**(8): p. 3015-3024.



---

## **Chapitre 3 : Application photovoltaïque basée sur la ferroélectricité et la semi-conductivité**

---



### 3 Application photovoltaïque basée sur la ferroélectricité et la semi-conductivité

3.1	Processus photovoltaïque : matériaux inorganiques et organiques .....	89
3.1.1	Origine du processus photovoltaïque .....	89
3.1.2	Les différentes structures de cellules photovoltaïques .....	90
3.1.3	Description de la caractéristique photovoltaïque .....	91
3.1.4	L'effet ferrophotovoltaïque .....	92
3.1.4.1	Dispositifs à base de matériaux ferroélectriques inorganiques .....	92
3.1.4.2	Matériaux ferroélectriques inorganiques combinés aux matériaux semi-conducteurs.....	93
3.1.5	L'effet photovoltaïque et matériaux organiques ferroélectriques .....	94
3.2	Etude du mélange P3HT-P(VDF-TrFe) pour le photovoltaïque .....	95
3.2.1	Protocole expérimental.....	96
3.2.2	Cellules directes : étude sous excitation.....	97
3.2.2.1	Etude de la génération de photocourant de la couche active constituée de 10 % P3HT – 90 % P(VDF-TrFe).....	97
3.2.2.2	Rôle du champ ferroélectrique dans la génération de photocourant.....	99
3.2.2.3	Impact de l'énergie des photons sur la photoconduction.....	101
3.2.2.4	Siège de la dissociation des excitons .....	104
3.2.2.5	Relation polarisation/rendement quantique .....	110
3.2.2.6	Excitation optique .....	113
3.2.2.7	Influence de la composition de la couche active sur la génération de photocourant.....	116
3.2.3	Hypothèse sur l'origine de la modulation des propriétés photoélectriques.....	121
3.2.4	Influence de l'architecture du dispositif : étude des propriétés intrinsèques de la couche active .....	125
3.3	Conclusion.....	130
	Références .....	132

Dans ce chapitre nous allons aborder l'utilisation d'un dépôt en film mince de P3HT et de P(VDF-TrFe) en vue de son utilisation dans une application photovoltaïque. Notre étude s'est focalisée plus particulièrement sur le P3HT qui est un polymère semi-conducteur couramment utilisé dans le domaine du photovoltaïque. En effet, il possède des propriétés optoélectroniques adaptées aux applications photovoltaïques car sa bande d'absorption correspond au spectre d'émission du soleil. L'étude réalisée en Chapitre 2 laisse supposer que la polarisation du polymère ferroélectrique peut modifier les propriétés photovoltaïques des dispositifs à base de P3HT. Nous souhaitons donc tirer profit de l'influence du champ ferroélectrique sur les propriétés photovoltaïques du P3HT afin d'utiliser le mélange constitué de 10 % P3HT – 90 % P(VDF-TrFe) pour une application photovoltaïque.

Dans ce chapitre, nous allons démontrer que le mélange P3HT/P(VDF-TrFe) présente des propriétés optoélectroniques qui dépendent de l'état de polarisation du P(VDF-TrFe). Nous essaierons de déterminer l'origine du lien entre l'orientation du champ ferroélectrique et le comportement électrique de la couche active sous éclairage. Pour cela, différentes architectures de dispositifs contenant la couche active 10 % P3HT – 90 % P(VDF-TrFe) ont été étudiées. Enfin, l'influence de la composition de la couche active (variation du rapport P3HT/P(VDF-TrFe), ajout de P3HT-b-PMMA comme additif) sur ses propriétés électroniques sous éclairage sera analysée et corrélée aux observations de la mésostructure et de la semi-cristallinité des polymères effectuées en Chapitre 1.

### 3 Application photovoltaïque basée sur la ferroélectricité et la semi-conductivité

#### 3.1 Processus photovoltaïque : matériaux inorganiques et organiques

##### 3.1.1 Origine du processus photovoltaïque

La conversion de l'énergie solaire en énergie électrique est appelée effet photovoltaïque. Ce phénomène a été découvert par Alexandre Edmond Becquerel en 1839 [1]. Dans la suite de ce chapitre, nous aborderons la notion de génération de courant photovoltaïque par des matériaux inorganiques et organiques. Les phénomènes mis en jeu au cours du processus photovoltaïque pour ces matériaux diffèrent :

- Dans le cadre des matériaux inorganiques, l'absorption d'un photon d'énergie  $h\nu$  correspond à la transition électronique d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction, ce processus entraîne la formation d'un exciton de Wannier. Cette absorption de photons intervient si l'énergie des photons est supérieure au gap (différence d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction) du matériau. L'énergie de liaison de cet exciton est inférieure à l'énergie thermique  $kT$  à température ambiante ( $E(kT) = 0,025$  eV), c'est-à-dire que l'énergie thermique est suffisante pour dissocier les excitons en porteurs libres dans les semi-conducteurs inorganiques. Les cellules solaires à base de silicium (Si) génèrent donc directement des charges libres [2]. Ces porteurs, sous l'influence du champ électrique interne, sont transportés par le matériau semi-conducteur vers les électrodes pour y être collectés.
- L'absorption de photons par les matériaux semi-conducteurs organiques correspond à la transition électronique d'un électron de l'orbitale moléculaire HOMO vers l'orbitale moléculaire LUMO. Cette absorption de photons intervient si le rayonnement lumineux appartient à la bande d'absorption du matériau. Ce processus laisse un trou dans le niveau HOMO, la paire électron-trou résultante fortement liée ( $\sim 0,1$  à  $0,7$  eV [3, 4]) et localisée est appelée exciton de Frenkel. Ces excitons ne peuvent être dissociés spontanément en raison de la forte attraction coulombienne entre l'électron et le trou qui est supérieure à l'énergie thermique à température ambiante. Un champ électrique supplémentaire est alors nécessaire pour dissocier les excitons. Une fois générés dans les matériaux semi-conducteur organiques, les excitons diffusent vers une interface où un champ électrique est présent afin de dissocier les charges liées. Les charges libres résultantes sont transportées vers les électrodes correspondantes afin d'y être collectées.

### 3.1.2 Les différentes structures de cellules photovoltaïques

Les premières études concernant le domaine du photovoltaïque ont été essentiellement basées sur l'utilisation de silicium comme matériau actif avec un rendement de 4 % [5, 6]. Dans les années 90, l'utilisation de semi-conducteurs inorganiques à gap direct tels que l'arséniure de gallium (GaAs), le tellure de cadmium (CdTe) et l'association en couches du phosphore d'indium gallium (GaInP), du GaAs et du germanium (Ge) a permis d'augmenter le rendement photovoltaïque pour atteindre et même dépasser les 25 % [7].

La technologie du photovoltaïque inorganique est maîtrisée, le rendement de ces cellules est élevé, mais leur coût de fabrication est important. En effet, la mise en œuvre des semi-conducteurs inorganiques nécessite un processus technologique complexe et coûteux, ce qui représente une des principales limites à leur utilisation dans le domaine du photovoltaïque. Des recherches ont été effectuées dans l'optique de réduire les coûts de fabrication avec notamment l'utilisation de matériaux tels que le dioxyde de Titane (TiO<sub>2</sub>) [8, 9], cependant ces électrolytes liquides complexifient la fabrication de cellules solaires.

L'utilisation de matériaux organiques dans le domaine du photovoltaïque a débuté en 1959 avec des études sur le cristal d'anthracène [10] (Figure 3-1). L'effet photovoltaïque a été mis en évidence en insérant une monocouche d'anthracène entre deux électrodes métalliques. Toutefois, les rendements de ce type de dispositif appelé « monocouche » sont généralement inférieurs à 1 % en raison du siège de la dissociation des excitons principalement localisé aux interfaces couche active/électrode [11-13].

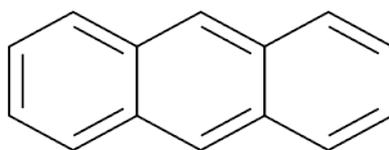


Figure 3-1. Molécule d'anthracène.

En 1986, Tang *et al.* [14] ont effectué les premiers travaux sur un dispositif photovoltaïque composé de deux matériaux organiques superposés. Cette étape constitue une avancée majeure dans le domaine avec un rendement de conversion énergétique record de 1 % [14]. Ce type de structure, appelée structure à hétérojonction, est constituée d'un matériau donneur d'électrons et d'un matériau accepteur d'électrons. Après création des excitons dans le matériau donneur d'électrons, les paires électrons-trous diffusent à l'interface des deux matériaux pour y être dissociées par le champ électrique local présent à cette interface, comme représenté en Figure 3-2.

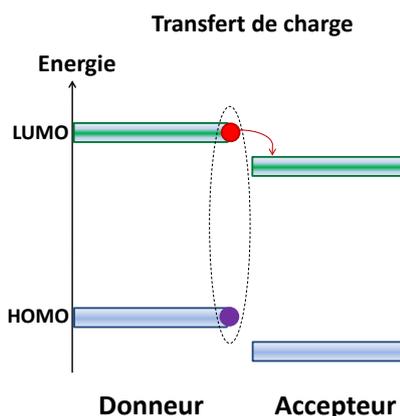


Figure 3-2. Dissociation d'un exciton à l'interface donneur/accepteur : diagramme de bande d'énergie du matériau donneur et accepteur d'électrons et transfert de charge entre ces deux matériaux.

Yu *et al.* [15] ont démontré que l'augmentation de la quantité d'interface entre les deux matériaux, en modifiant la morphologie de la couche active, permet d'atteindre un rendement photovoltaïque de 2,9 %. Un exemple classique [16] (Figure 3-3) repose sur l'utilisation d'un mélange de matériaux semi-conducteurs de type *p* (donneur), tel que le P3HT, et de type *n* (accepteur), tel que le [6,6]-phényl-C61-butanoate de méthyle (PCBM).

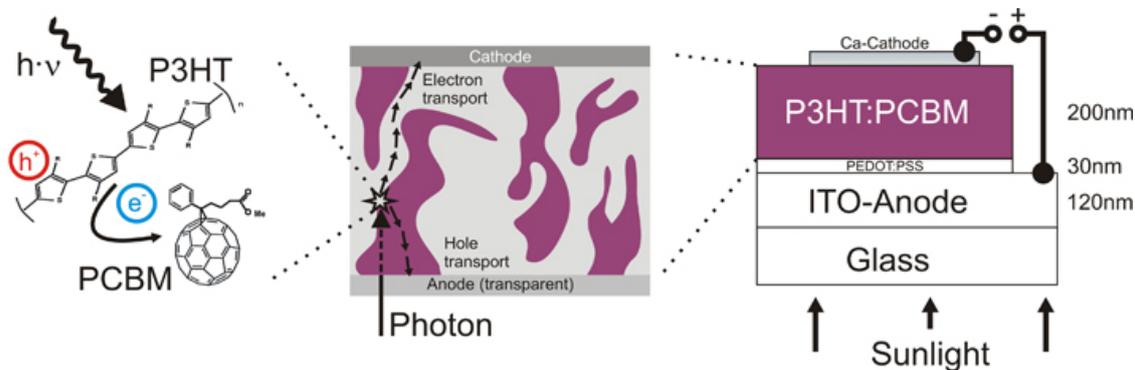


Figure 3-3. Cellule organique photovoltaïque : dispositif comprenant une anode (ITO et PEDOT-PSS), une couche active (mélange de P3HT-PCBM) et une cathode (Al). [17]

### 3.1.3 Description de la caractéristique photovoltaïque

Plusieurs paramètres permettent d'appréhender les performances des cellules photovoltaïques, ils sont déterminés à partir des caractéristiques J-V des cellules soumises à une illumination (Figure 3-4). Lorsque la tension appliquée à la cellule est nulle, un courant de court-circuit ( $I_{CC}$ ) est généré. La tension de circuit ouvert ( $V_{CO}$ ) correspond à la différence de potentiel présente aux bornes de la cellule sous éclairage et en circuit ouvert.

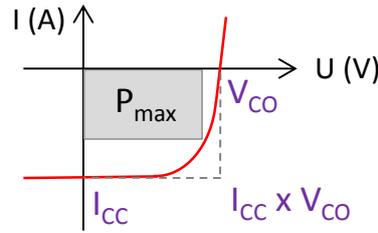


Figure 3-4. Caractéristiques I-V d'une cellule photovoltaïque sous éclairement.

Le facteur de forme ( $FF$ ) rend compte de la courbure de la caractéristique I-V tel que :

$$FF = \frac{P_{max}}{I_{CC} \cdot V_{CO}} = \frac{I_{pm} \cdot V_{pm}}{I_{CC} \cdot V_{CO}} \quad (3.1)$$

avec  $P_{max}$  la puissance maximale émise par la cellule qui correspond au produit du courant maximal  $I_{pm}$  et de la tension maximale  $V_{pm}$  de la cellule. La puissance fournie par la cellule sera d'autant plus grande que le facteur de forme ( $FF$ ) se rapproche de 1.

Le rendement de conversion énergétique  $\eta$  est défini comme le rapport entre la puissance maximale délivrée par la cellule  $P_{max}$  et la puissance optique incidente  $P_{in}$  ( $1000 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ ) :

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{FF \cdot J_{CC} \cdot V_{CO}}{P_{in}} \quad (3.2)$$

### 3.1.4 L'effet ferrophotovoltaïque

#### 3.1.4.1 Dispositifs à base de matériaux ferroélectriques inorganiques

Les études menées par Fridkin *et al.* [18, 19] ont démontré que l'éclairage de matériaux inorganiques ferroélectriques engendre la création d'un photocourant, ce phénomène est alors appelé effet photovoltaïque anormal (« anomalous photovoltaic effect »). Les caractéristiques courant-tension sous éclairage du niobate de lithium ( $\text{LiNbO}_3$ ) [18, 20-24] ou des oxydes de plomb [25, 26] apportent la preuve que ces matériaux génèrent un photocourant, bien que celui-ci soit faible (de l'ordre du  $\text{nA/cm}^2$ ), inhérent à la faible conductivité de ces matériaux. La faible bande interdite du ferrite de bismuth ( $\text{BiFeO}_3$ ) (2.7 eV [27]), comparée aux autres ferroélectriques ( $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$ ) ou aux céramiques de zirconate titanate de plomb ( $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ) appelées PZT, ont fait de lui un meilleur candidat dans ce domaine. Récemment, Yang *et al.* [28] ont ainsi reporté que les oxydes de  $\text{BiFeO}_3$  sont capables de générer un courant photovoltaïque plus élevé, de l'ordre du  $\text{mA/cm}^2$ . De plus, l'intensité du courant photogénéré peut être optimisée en contrôlant la structure des domaines ferroélectriques du matériau [29] et son sens dépend de l'état de polarisation du matériau ferroélectrique comme schématisé en Figure 3-5 [29-32].

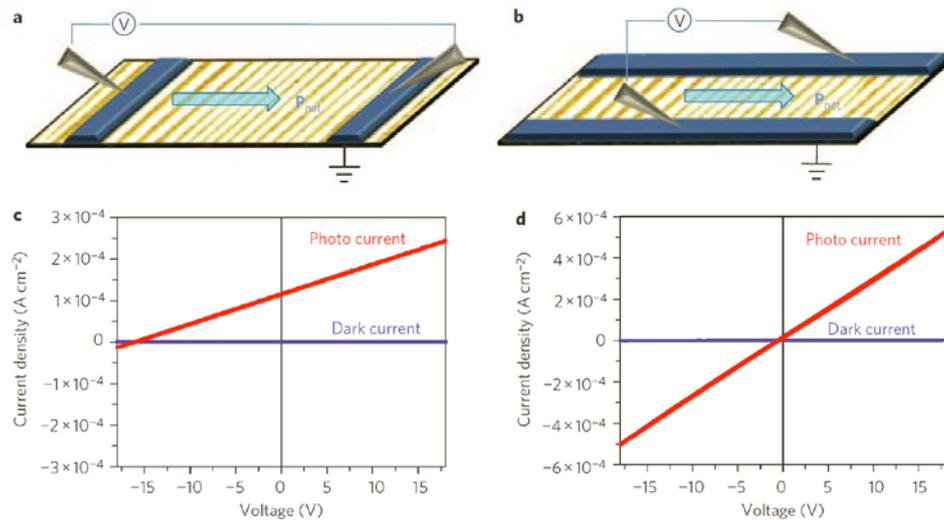


Figure 3-5. Photocourant selon l'orientation des domaines ferroélectriques [29].

Seidel *et al.* [33] ont proposé une explication sur l'origine de cet effet photovoltaïque ; ils supposent que la séparation des charges s'effectue au niveau des joints de grains séparant les différents domaines ferroélectriques [33, 34] grâce à la présence d'une zone de charge d'espace (ZCE). Les murs de domaines agissent ainsi comme des nanogénérateurs de courant. D'autre part, il est intéressant de noter que Kundys *et al.* [35] ont reporté une variation de la taille des cristaux de BiFeO<sub>3</sub> sous éclaircissement tandis que Zeches *et al.* [36] ont observé un changement de phase du BiFeO<sub>3</sub> de rhomboédrique à tétragonal, sous l'effet d'un champ électrique. Cet effet photostrictif et ce changement de phase en fonction du champ électrique appliqué ouvre ainsi la possibilité de combiner des fonctionnalités mécaniques, magnétiques, électriques et optiques pour de futurs dispositifs électroniques.

#### 3.1.4.2 Matériaux ferroélectriques inorganiques combinés aux matériaux semi-conducteurs

Les matériaux ferroélectriques inorganiques possèdent une conductivité plus élevée que celle des matériaux ferroélectriques organiques. Cependant, cette conductivité reste faible et elle engendre donc la création d'un photocourant peu élevé sous éclaircissement. De récentes études montrent qu'il est possible d'associer un matériau semi-conducteur avec un matériau ferroélectrique afin de promouvoir la création d'un photocourant. Cao *et al.* [37] ont reporté que l'insertion d'un film d'oxyde de cuivre de type *n* (Cu<sub>2</sub>O) entre un film de PZT et une cathode en platine (Pt) permet d'atteindre un rendement de 0,57 % avec un courant de court-circuit de 4,80 mA/cm<sup>2</sup>.

Ainsi, plusieurs investigations doivent encore être menées sur les matériaux photoferroélectriques afin de mieux comprendre l'origine du photocourant, cette voie

semblant particulièrement prometteuse [38]. Kim *et al.* ont notamment étudié l'influence de l'insertion d'un film ferroélectrique dans des cellules photovoltaïques inorganiques [39], cette voie étant désormais exploitée dans les cellules solaires organiques, comme détaillé dans le paragraphe suivant.

### 3.1.5 L'effet photovoltaïque et matériaux organiques ferroélectriques

Récemment, Yuan *et al.* [40] et Yang *et al.* [41] ont étudié l'influence de l'insertion d'un film de P(VDF-TrFe) dans des cellules photovoltaïques à base de P3HT et de PCBM. Lors de ces expériences, un film de P(VDF-TrFe) 70/30 a été inséré entre la couche active et les électrodes [40] ou entre un film de P3HT et un film de PCBM [41] (Figure 3-6). Il a été rapporté dans ces travaux que l'insertion d'un composant ferroélectrique au sein d'une cellule organique photovoltaïque permet d'améliorer l'efficacité de l'étape de dissociation des excitons en amplifiant le champ interne responsable de cette dissociation ; le rendement de conversion énergétique est ainsi amélioré de 1-2 % à 4-5 %.

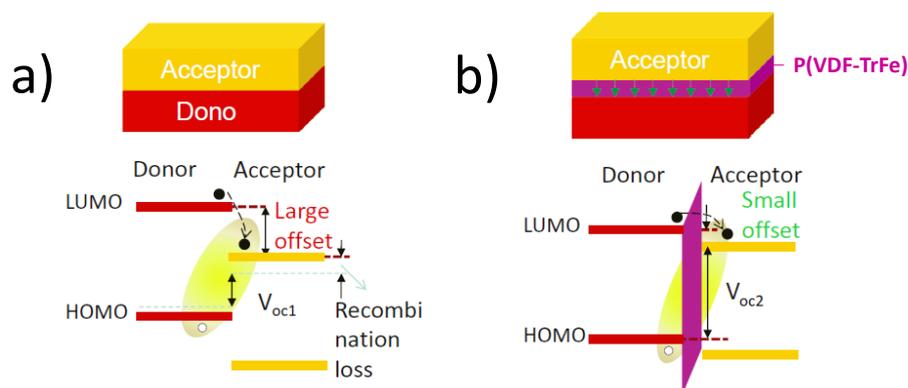


Figure 3-6. a) Cellule photovoltaïque bicouche contenant un film de P3HT (« donateur ») et un film de PCBM (« accepteur ») et diagramme d'énergie à l'interface des deux matériaux. b) Insertion d'un film de P(VDF-TrFe) de 1,7 nm d'épaisseur entre un film de PCBM et un film de P3HT ; impact du polymère ferroélectrique sur le diagramme d'énergie aux interfaces organiques. [41]

Nalwa *et al.* [42] ont effectué des recherches similaires mais en mélangeant directement le P(VDF-TrFe) avec le P3HT et le PCBM. La couche active résultante présente une augmentation du rendement de conversion énergétique de 2,5 % à 3,9 % par rapport à celle composée uniquement du mélange P3HT:PCBM. Les auteurs ont émis l'hypothèse que l'amélioration des performances du dispositif photovoltaïque est inhérente à l'influence du champ ferroélectrique rémanent dans le volume de la couche active. Toutefois, pour qu'un matériau ferroélectrique reste polarisé, il est nécessaire que des charges opposées aux dipôles ferroélectriques soient présentes aux interfaces afin de stabiliser l'état de polarisation [43, 44]. Cette compensation de la polarisation a été observée lors de la mise en contact d'un matériau

ferroélectrique avec un métal. Toutefois, une absence de compensation de charges lorsqu'un matériau ferroélectrique est en contact avec un matériau semi-conducteur a également été démontrée [43-45]. Ainsi, si l'on se réfère aux travaux cités précédemment, l'état de polarisation du P(VDF-TrFe) ne pourrait être compensé dans le volume de la couche active P3HT/PCBM/P(VDF-TrFe). L'origine et l'interprétation de l'augmentation des performances photovoltaïques observée restent alors ouvertes.

Ainsi, les recherches actuelles sur l'utilisation de la ferroélectricité dans le domaine du photovoltaïque organique portent sur la capacité du polymère ferroélectrique P(VDF-TrFe) à amplifier le champ électrique interne de manière à rendre plus efficace la dissociation des excitons. Bien que quelques incertitudes soient présentes [46] sur l'origine de l'amélioration des performances des dispositifs photovoltaïques contenant une couche de P(VDF-TrFe), cette voie semble prometteuse aux vues des brevets et des publications récentes dans ce domaine [47, 48].

### 3.2 Etude du mélange P3HT-P(VDF-TrFe) pour le photovoltaïque

Plusieurs voies ont été envisagées pour améliorer les performances des cellules photovoltaïques organiques. Certaines études portent sur l'augmentation de la quantité d'interface entre les matériaux donneurs et accepteurs d'électrons utilisés afin d'amplifier le nombre d'excitons dissociés [49]. D'autres visent à élargir la bande d'absorption des matériaux vers des longueurs d'ondes plus grandes, en modifiant leur structure chimique [50-52], et d'autres jouent sur la structure du dispositif (cellules tandem [53, 54]). Nous avons décidé d'aborder cette problématique différemment, c'est-à-dire de tirer profit du champ ferroélectrique issu du P(VDF-TrFe) pour promouvoir la dissociation des excitons créés dans le P3HT.

Il est important de distinguer cette approche de celle abordée pour les matériaux ferroélectriques inorganiques (voir 3.1.4.1). En effet, étant donné que les polymères sont en moyenne beaucoup moins conducteurs que leurs homologues inorganiques, et particulièrement les matériaux ferroélectriques organiques qui sont isolants, il est nécessaire d'ajouter une contribution conductrice à ces matériaux pour observer la création d'un photocourant. Un polymère semi-conducteur, le P3HT, est ainsi mélangé au P(VDF-TrFe) afin de rendre possible la création d'un photocourant via l'absorption de photons, la création d'excitons, leur dissociation en charges libres et le transport des charges résultantes vers les électrodes. Cette combinaison de propriétés complémentaires est difficilement envisageable

pour les matériaux inorganiques car les matériaux organiques présentent l'avantage de pouvoir être mis en forme aisément (recuit, utilisation de copolymères à blocs, cf. Chapitre 1).

### 3.2.1 Protocole expérimental

Les dispositifs ITO / 10 % P3HT - 90 % P(VDF-TrFe) / Al et ITO / 10 % P3HT - 90 % P(VDF-TrFe) / LiF/Al ont été réalisés en respectant le protocole décrit en Chapitre 1 (1.2.1). L'électrode supérieure en Al (80 nm) ou en LiF/Al (1nm LiF, 80 nm Al) sont évaporées en phase gazeuse (E-beam). Les dispositifs ont été caractérisés en boîte à gants (atmosphère inerte,  $N_2$ ) sous excitation optique avec :

- une diode électroluminescente (LED) verte : son spectre d'émission (500-550 nm, puissance incidente de  $35 \text{ mW.cm}^{-2}$ ) correspond aux gammes de longueurs d'ondes où l'absorption du mélange P(VDF-TrFe)/P3HT est maximale (voir 3.2.2.4, Figure 3-20).
- un simulateur solaire : Atlas Solar cell test 575 calibré à un éclairement (AM1.5) sous une puissance incidente de  $100 \text{ mW.cm}^{-2}$ .

La polarisation du P(VDF-TrFe) et les caractérisations J-V ont été effectuées en respectant le protocole qui est illustré en Figure 3-7 tel que :

- $V_{\text{pol}}$  est la tension appliquée sur l'électrode d'ITO qui permet de polariser le P(VDF-TrFe) :  $V_{\text{pol}}(-40\text{V})$  engendre une orientation des moments dipolaires du P(VDF-TrFe) vers l'ITO.  $V_{\text{pol}}(+40\text{V})$  entraîne une orientation des moments dipolaires du P(VDF-TrFe) vers la cathode, la cathode étant connectée à la masse (Figure 3-7.b).
- $V_{\text{app}}$  est la tension appliquée sur l'électrode d'ITO, cette tension est variée de -5V à +5V par pas de 0,1V, la cathode étant connectée à la masse (Figure 3-7.c).

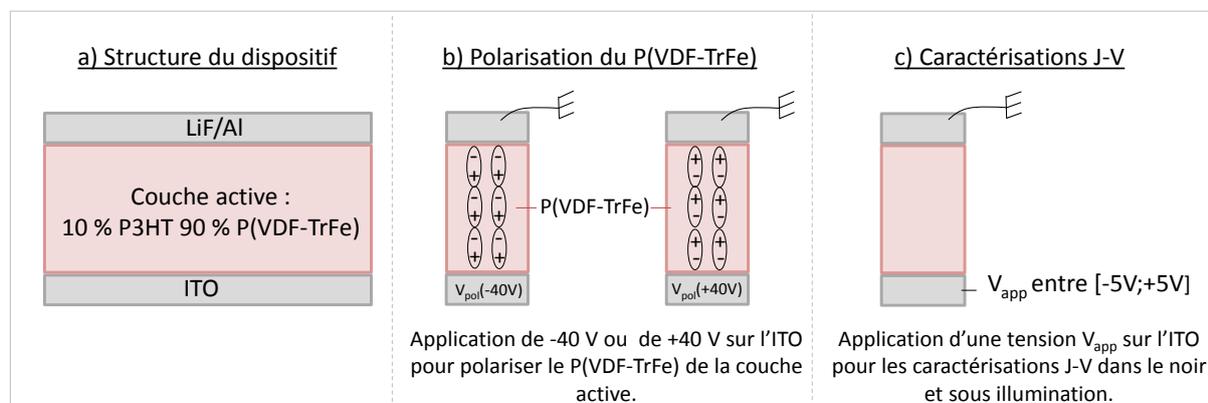


Figure 3-7. Schématisation (a) de la structure du dispositif et du protocole expérimental (b) de polarisation du P(VDF-TrFe) de la couche active et (c) de mesures des caractéristiques J-V des dispositifs.

Les caractéristiques J-V ont été mesurées à la fois dans le noir et sous illumination pour l'ensemble des dispositifs étudiés. Par la suite, les valeurs de  $J_{CC}$  reportées correspondront à la densité de courant débitée sous illumination en condition de court-circuit. Nous nommerons ce courant, le courant photovoltaïque, car il est obtenu en absence de champ électrique appliqué. Nous appellerons photocourant le courant additionnel débité sous éclairage en présence d'un champ électrique extérieur. Ainsi le photocourant correspond à la soustraction du courant dans le noir au courant sous illumination :

$$j_{\text{photocourant}} = j_{\text{illumination}} - j_{\text{noir}} \quad (3.3)$$

Le photocourant provient donc de la génération de charges sous excitation optique. Pour plus de clarté, nous présenterons pour chaque dispositif étudié les caractéristiques J-V sous illumination et le photocourant, et ce, en fonction de l'état de polarisation du P(VDF-TrFe). Les courants dans le noir de ces dispositifs sont déjà présentés et discutés en Chapitre 2 (voir 2.3.3). Il est également important de noter que le rôle du champ ferroélectrique ne sera discuté en détails qu'en paragraphe (3.2.3). Les expériences présentées dans le paragraphe suivant permettent de mieux appréhender le fonctionnement du dispositif dans son ensemble et d'établir s'il existe un lien entre l'état de polarisation du P(VDF-TrFe) et les caractéristiques J-V obtenues sous illumination.

### 3.2.2 Cellules directes : étude sous excitation

#### 3.2.2.1 Etude de la génération de photocourant de la couche active constituée de 10 % P3HT – 90 % P(VDF-TrFe)

Les cellules dites directes sont composées ici d'une électrode collectrice de trous (anode) en ITO et d'une électrode collectrice d'électrons (cathode) en LiF/Al. Des caractérisations J-V sous éclairage (LED verte) ont été effectuées sur les dispositifs ITO / 10 % P3HT – 90 % P(VDF-TrFe) / LiF/Al. Le diagramme d'énergie de ces dispositifs est présenté en Figure 3-8, les caractérisations J-V sont présentées en échelle logarithmique en Figure 3-9 et en échelle linéaire en Figure 3-10. Cela permettra de distinguer l'intensité des courants dans le noir et sous illumination en sens direct (échelle linéaire) et en sens inverse (échelle logarithmique). Le courant dans le noir (Figure 3-9.a, Figure 3-10.a), le courant sous illumination (Figure 3-9.b, Figure 3-10.b), et le photocourant (Figure 3-9.c, Figure 3-10.c) sont chacun illustrés pour plus de clarté.

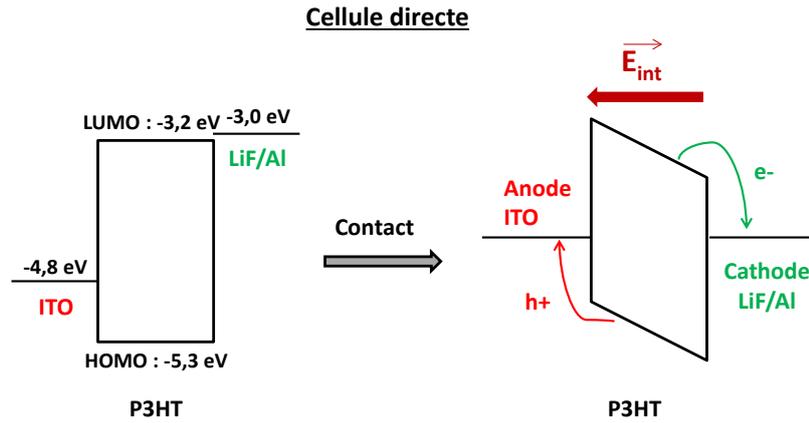


Figure 3-8. Cellule directe : diagramme d'énergie avant et après contact.

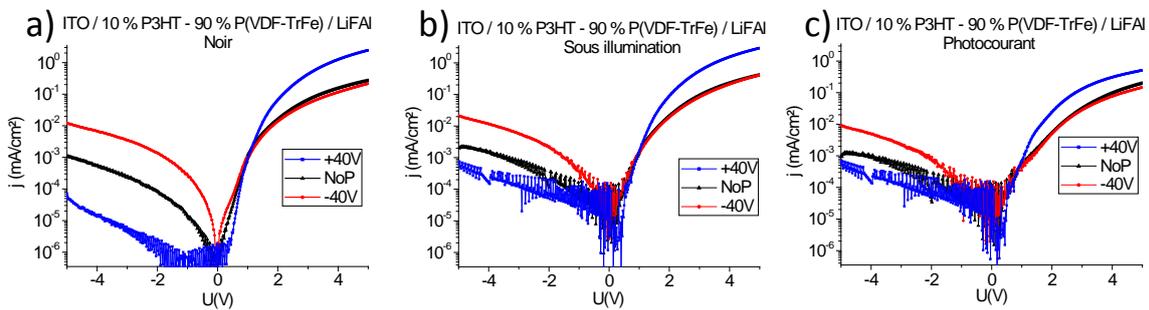


Figure 3-9. Représentation en échelle logarithmique des caractéristiques J-V des dispositifs ITO / 10 % P3HT - 90 % P(VDF-TrFe) / LiF/Al : a) dans le noir, b) sous éclaircissement et c) variation du photocourant. Utilisation d'une LED verte pour ces mesures. Epaisseur 360 nm.

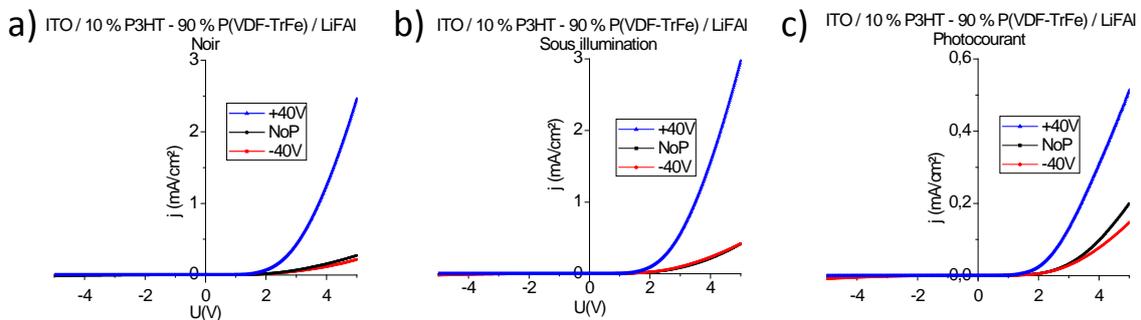


Figure 3-10. Représentation en échelle linéaire des caractéristiques J-V des dispositifs ITO / 10 % P3HT - 90 % P(VDF-TrFe) / LiF/Al : a) dans le noir, b) sous éclaircissement et c) variation du photocourant. Utilisation d'une LED verte pour ces mesures. Epaisseur 360 nm.

Dans le noir, nous pouvons remarquer que la caractéristique J-V de l'état non polarisé est stable et est comprise entre les deux états de polarisation en inverse ( $V_{app} < 0V$ ) ou en direct ( $V_{app} > 0V$ ). Comme expliqué en Chapitre 2, en direct,  $V_{pol}(+40V)$  tend à diminuer la barrière à l'injection de trous au contact ITO/P3HT tandis que  $V_{pol}(-40V)$  tend à l'augmenter. En inverse, le comportement opposé est obtenu.

Sous illumination, nous observons que les dispositifs débitent un courant additionnel qui, de plus, est fonction de l'état de polarisation du P(VDF-TrFe). En inverse, le photocourant est plus élevé pour  $V_{pol}(-40V)$  que pour  $V_{pol}(+40V)$ . En direct, le comportement opposé est

observé (Valeurs de la densité de photocourant à  $-5V$ ,  $J_{photo-5V}$ , et  $+5V$ ,  $J_{photo+5V}$ , répertoriées en Tableau 3-1). L'état non polarisé présente des valeurs de photocourant comprises entre  $V_{pol}(+40V)$  et  $V_{pol}(-40V)$ . De plus, le photocourant est en moyenne plus élevé en sens direct.

Tableau 3-1. Valeurs moyennes du photocourant à  $-5V$  ( $J_{photo-5V}$ ), à  $+5V$  ( $J_{photo+5V}$ ) résultant des deux états de polarisation  $-40 V$  et  $+40 V$  du P(VDF-TrFe) et de l'état non polarisé. Ces valeurs sont présentées pour les dispositifs ITO / 10 % P3HT - 90 % P(VDF-TrFe) / LiF/Al.

	ITO / 10 % P3HT - 90 % P(VDF-TrFe) / LiF/Al		
Polarisation	-40V	NoP	+40V
$J_{photo-5V}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$-9,4.10^{-4}$	$-9,4.10^{-3}$	$-5,8.10^{-4}$
$J_{photo+5V}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$1,99.10^{-1}$	$1,48.10^{-1}$	$5,10.10^{-1}$

Ainsi, les résultats obtenus démontrent que les dispositifs ITO / 10 % P3HT – 90 % P(VDF-TrFe) / LiF/Al génèrent un photocourant qui est modulé par l'état de polarisation du P(VDF-TrFe). Afin de confirmer le lien qui existe entre l'état de polarisation du polymère ferroélectrique et le comportement de la couche active sous éclairage, nous avons étudié par la suite le comportement électrique de la cellule en température.

### 3.2.2.2 Rôle du champ ferroélectrique dans la génération de photocourant

Afin d'étudier le rôle du champ ferroélectrique sur la génération de photocourant, des mesures en température des caractéristiques J-V ont été effectuées sous excitation optique (LED verte) selon le protocole expérimental détaillé en Chapitre 2 (voir 2.3.5). Ces mesures ont été réalisées sur les dispositifs ITO / 10 % P3HT – 90 % P(VDF-TrFe) / LiF/Al (pré-polarisés à  $+40V$ ) notamment pour des températures supérieures à la température de Curie. En effet, le P(VDF-TrFe) se dépolarise pour des températures supérieures à la température de Curie ( $T_{Curie}=93^{\circ}C$  dans ces conditions, voir 1.4). Les résultats sont exposés en Figure 3-11.

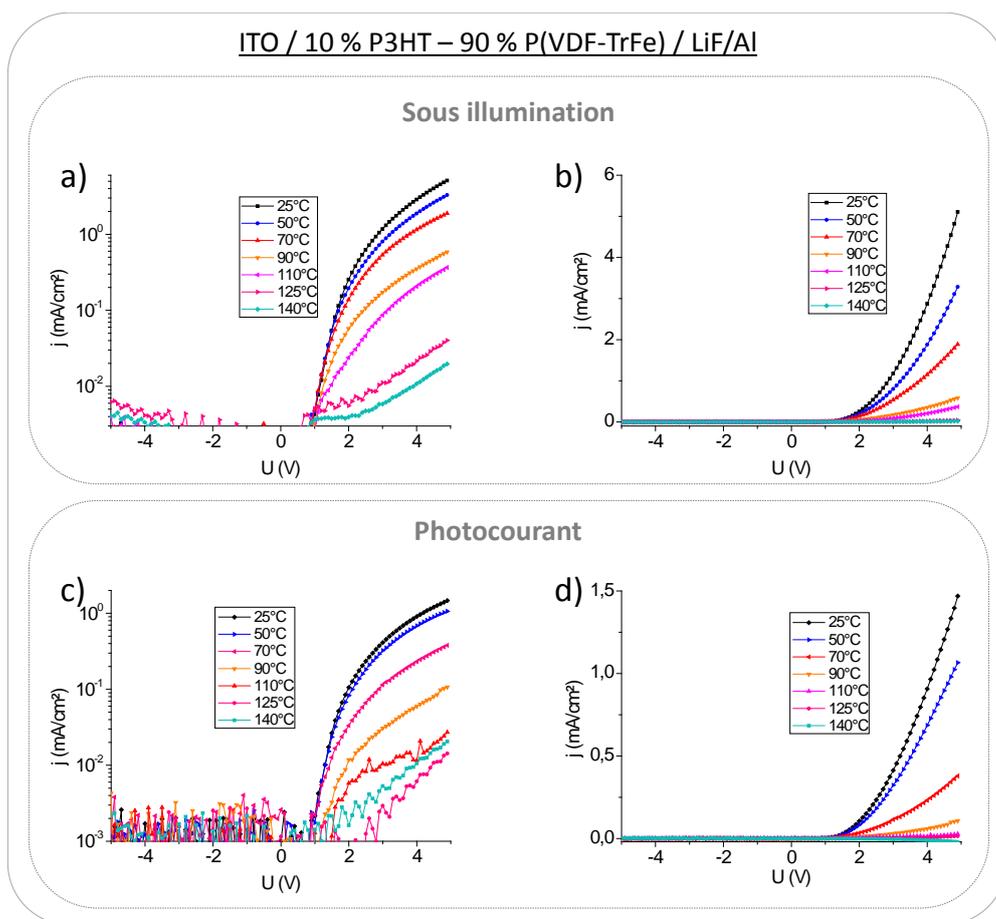


Figure 3-11. Caractéristiques J-V sous illumination (a,b) et du photocourant (c,d) en fonction de la température d'exposition des dispositifs ITO / 10 % P3HT - 90 % P(VDF-TrFe) / LiF/Al préalablement polarisés en +40V. a)c) échelle logarithmique, b)d) échelle linéaire.

D'après les résultats obtenus, le courant sous illumination, et par conséquent le photocourant diminuent en sens direct lorsque la température augmente. Ce comportement indique clairement un lien entre l'intensité de la polarisation rémanente du P(VDF-TrFe) et le courant additionnel débité par le dispositif sous éclairage. De plus, l'intensité du photocourant chute fortement pour des températures supérieures à 90°C, c'est à dire pour des températures supérieures à la température de Curie du P(VDF-TrFe) dans le mélange ( $T_{\text{Curie}} = 93^{\circ}\text{C}$ ).

Nous avons effectué une deuxième montée en température afin d'observer l'évolution du photocourant après dépolarisation du P(VDF-TrFe). Les valeurs du photocourant extraites à +5V lors de cette deuxième montée en température ont été comparées à celles des dispositifs prépolarisés à +40V et tracées en Figure 3-12 en fonction de la température.

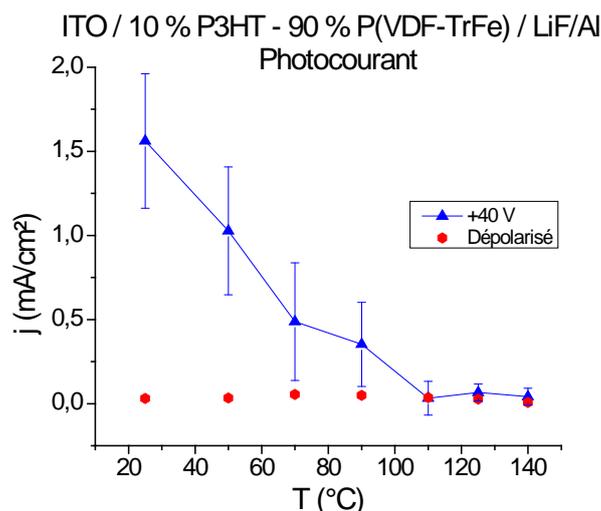


Figure 3-12. Variation du photocourant à +5V (valeurs extraites de la Figure 3-11.c) en fonction de la température appliquée au dispositif ITO / 10 % P3HT - 90 % P(VDF-TrFe) / LiF/Al et de l'état de polarisation du P(VDF-TrFe).

Lors de la deuxième montée en température, le photocourant +5V varie peu. Il devient comparable au photocourant du dispositif prépolarisé pour des températures supérieures à 110°C. Pour s'assurer que cette baisse de courant n'est pas liée à une dégradation possible du dispositif suite aux montées en température (possible diffusion d'atomes des électrodes dans la couche active), nous avons polarisé à nouveau le dispositif et mesuré ses caractéristiques J-V à température ambiante. Les résultats alors obtenus sont comparables à ceux observés avant l'exposition en température de la diode, le dispositif ne semble donc pas être dégradé par la montée en température effectuée lors de ces caractérisations J-V.

Ainsi, le photocourant des dispositifs ITO / 10 % P3HT - 90 % P(VDF-TrFe) / LiF/Al diminue lorsque la température augmente et notamment pour des températures supérieures à la température de Curie. Ces résultats démontrent que l'intensité du photocourant est fortement liée à l'état de polarisation du polymère ferroélectrique.

Cependant, pour que ces dispositifs puissent être qualifiés de cellules photovoltaïques, il est nécessaire qu'un courant sous illumination soit débité en condition de court-circuit ( $J_{CC}$ ). Ce paramètre n'a pas été précédemment discuté car les mesures effectuées montrent que ce courant est faible et très bruité. Nous avons donc décidé par la suite de tester ces dispositifs en utilisant un simulateur solaire qui reproduit plus fidèlement le spectre d'émission du soleil.

### 3.2.2.3 Impact de l'énergie des photons sur la photoconduction

Les dispositifs ITO / 10 % P3HT - 90 % P(VDF-TrFe) / LiF/Al ont été caractérisés sous éclairage avec une LED verte et avec un simulateur solaire. Les résultats obtenus sont représentés en Figure 3-13.

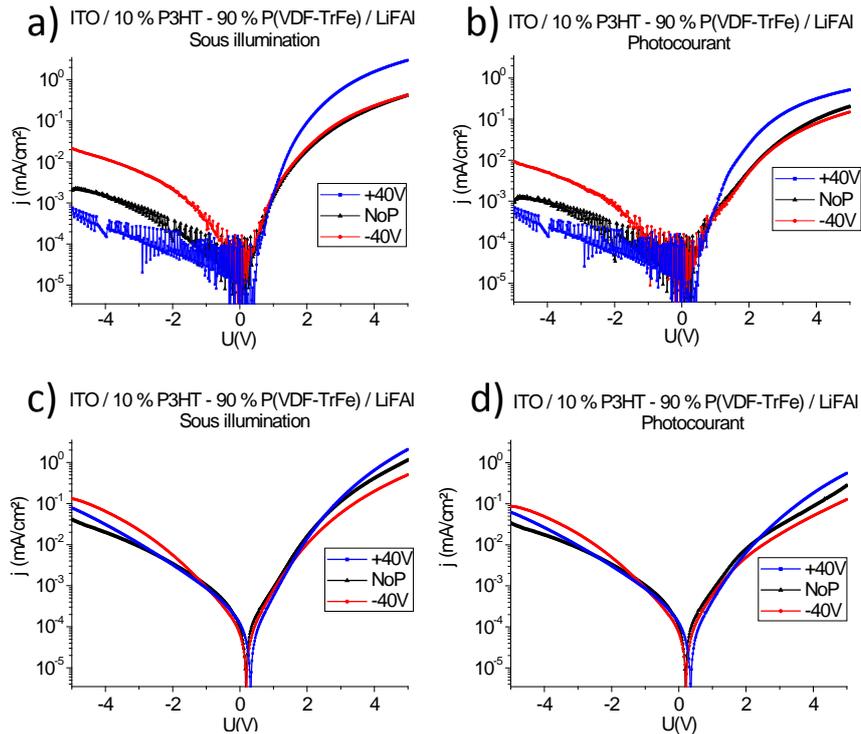


Figure 3-13. Comparaison des caractéristiques J-V des dispositifs ITO / 10 % P3HT - 90 % P(VDF-TrFe) / LiFAI exposés à une LED verte (a. sous illumination, b. photocourant) et exposés au simulateur solaire (c. sous illumination, d. photocourant).

Sous illumination et en sens inverse, les caractéristiques J-V des dispositifs exposés au rayonnement du simulateur solaire montrent que les courants sont plus élevés que lors d'une exposition à la LED verte. Pour faciliter la comparaison des résultats, les valeurs du photocourant à -5V et +5V, pour les deux expositions, ont été répertoriées en Tableau 3-2. Le rapport de ces valeurs en -5V est proche d'un facteur  $10^3$  avec  $V_{pol}(-40V)$  et  $V_{pol}(+40V)$  et est plus faible pour l'état non polarisé. En effet, la puissance lumineuse du simulateur solaire est plus élevée que celle de la LED, ce qui, d'une part, peut expliquer l'augmentation du photocourant. D'autre part, la gamme d'émission de longueurs d'onde des deux sources lumineuses diffère, l'augmentation de photocourant observée lors de l'exposition au simulateur solaire pourrait alors également s'expliquer par l'absorption de la couche active dans une plus large gamme de longueurs d'onde lorsque  $V_{app} < 0V$ .

En sens direct, la différence de photocourant est nettement moins marquée. Il est alors possible que l'absorption de la couche active soit décalée vers les plus grandes longueurs d'onde de la bande d'absorption du P3HT avec  $V_{app} > 0V$ . Ceci pourrait conduire à une plus faible différence de photocourant lors de l'exposition aux deux sources lumineuses. Ces observations seront corrélées par la suite aux résultats présentés en paragraphe (3.2.2.5) pour

y être discutées car ces caractérisations J-V ne permettent pas d'apporter des arguments solides au raisonnement.

Tableau 3-2. Valeurs moyennes du photocourant à -5V ( $J_{\text{photo-5V}}$ ), à +5V ( $J_{\text{photo+5V}}$ ) du  $J_{CC}$  et du  $V_{CO}$  résultant des deux états de polarisation -40 V et +40 V du P(VDF-TrFe) et de l'état non polarisé. Ces valeurs sont obtenues pour les dispositifs ITO / 10 % P3HT - 90 % P(VDF-TrFe) / LiF/Al exposés à une source lumineuse (LED verte et simulateur solaire).

Source lumineuse	ITO / 10 % P3HT - 90 % P(VDF-TrFe) / LiF/Al					
	LED			Simulateur Solaire		
	-40V	NoP	+40V	-40V	NoP	+40V
$J_{\text{photo-5V}}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	-0,094	-9,4	-0,058	-85	-33	-61
$J_{\text{photo+5V}}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	199	148	510	125	277	558
$J_{CC}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	-	-	-	-0,066	-0,097	-0,120
$V_{CO}$ (V)	-	-	-	0,17	0,19	0,31

Afin de déterminer les  $J_{CC}$  et  $V_{CO}$ , un zoom autour de 0V des caractéristiques J-V des dispositifs exposés au rayonnement du simulateur solaire a été effectué en Figure 3-14. Le courant dans le noir (Figure 3-14.a.), autour de 0V, a été représenté avec la même échelle que le courant sous illumination, (Figure 3-14.b.), pour montrer que les courants de fuites sont négligeables par rapport au courant sous illumination. Les  $J_{CC}$  et  $V_{CO}$  obtenus dépendent de l'état de polarisation du P(VDF-TrFe), ces valeurs étant répertoriées en Tableau 3-2. Il apparaît que le  $J_{CC}$  et le  $V_{CO}$  avec  $V_{\text{pol}}(+40\text{V})$  sont les plus élevés, tandis qu'avec  $V_{\text{pol}}(-40\text{V})$ , le  $J_{CC}$  généré est le plus faible et le  $V_{CO}$  est légèrement inférieur à celui de l'état non polarisé.

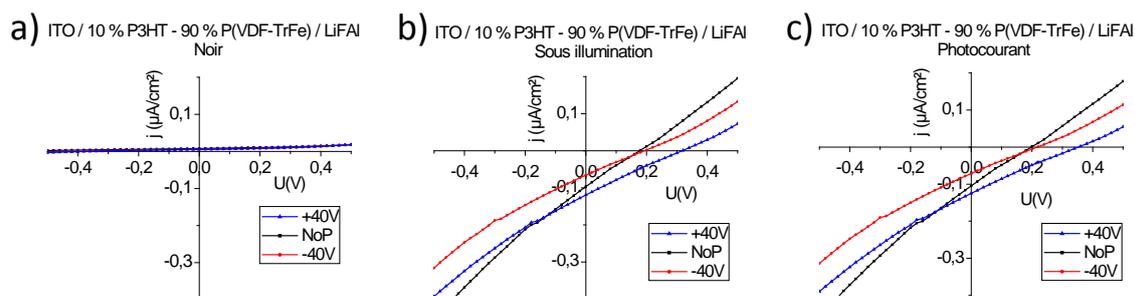


Figure 3-14. Caractéristiques J-V des dispositifs ITO / 10 % P3HT - 90 % P(VDF-TrFe) / LiF/Al a) dans le noir, b) sous illumination et c) photocourant (simulateur solaire).

Les dispositifs utilisés sont constitués d'une cathode en LiF/Al que nous souhaitons remplacer par de l'aluminium. En effet le lithium ( $\text{Li}^+$ ) est un ion susceptible de migrer en fonction des champs électriques élevés auxquels le dispositif est soumis pendant la polarisation du P(VDF-TrFe) [55]. Nous voulons donc nous assurer que le phénomène observé sous illumination ne provient pas d'artefacts liés à la présence du lithium. De plus, nous avons constaté en Chapitre

2 (voir 2.3.4) que l'effet du champ ferroélectrique sur les propriétés d'injection des contacts couche active/électrode dépend fortement de la nature des électrodes et de leur interaction avec la couche active. Nous souhaitons donc étudier les performances photovoltaïques des dispositifs avec une cathode en Al. Cette étude permettra de déterminer l'influence des contacts couche active/électrode (distribution du champ à ces interfaces) sur le processus photoélectrique induit par le champ ferroélectrique du P(VDF-TrFe).

#### 3.2.2.4 Siège de la dissociation des excitons

L'influence du champ interne ( $V_s$ ) sur la génération de photocourant de la couche active a dans un premier temps été étudiée en modifiant la nature de la cathode. Pour cela nous avons comparé les caractéristiques J-V sous illumination des dispositifs constitués d'une cathode en Al ou en LiF/Al, les travaux de sortie de ces deux électrodes étant différents.

Dans un second temps, cette étude a été réalisée en faisant varier l'épaisseur de la couche active pour une même structure ITO / couche active / Al.

- Influence des électrodes sur la génération de photocourant

Des dispositifs ITO / 10 % P3HT - 90 % P(VDF-TrFe) / Al (Figure 3-15) ont été caractérisés dans le noir et sous illumination (simulateur solaire) pour être comparés aux résultats obtenus avec les dispositifs constitués d'une cathode en LiF/Al. Les caractérisations J-V effectuées sur ces cellules sont représentées en Figure 3-16. Il est à noter que les courants dans le noir de ces deux dispositifs sont déjà discutés en Chapitre 2 (2.3.3).

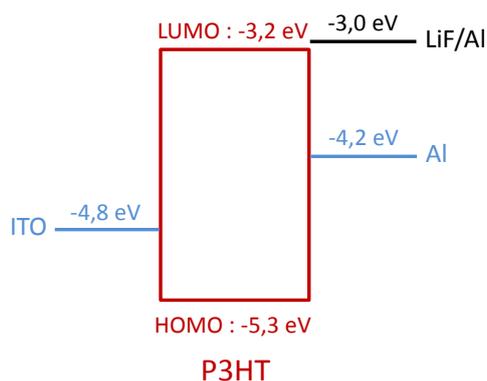


Figure 3-15. Diagramme d'énergie du dispositif ITO / 10 % P3HT - 90 % P(VDF-TrFe) / Al et LiF/Al.

Sous illumination et en sens inverse, le photocourant obtenu avec  $V_{pol}(+40V)$  est le plus élevé avec une cathode en Al et le plus faible avec une électrode en LiF/Al. Ces valeurs sont répertoriées en Tableau 3-3 pour plus de lisibilité.

En sens direct, les photocourants résultants des différents états de polarisation, avec une cathode en Al ou en LiF/Al, sont comparables (Figure 3-16.b.d). Le photocourant le plus élevé est obtenu avec  $V_{pol}(+40V)$  pour les deux dispositifs avec des valeurs moyennes de  $0,56 \pm 0,05 \text{ mA/cm}^2$  et de  $0,48 \pm 0,05 \text{ mA/cm}^2$  pour la cathode en LiF/Al et en Al respectivement. Les  $J_{CC}$  des dispositifs avec une cathode en LiF/Al sont en moyenne plus élevés que ceux obtenus avec les dispositifs disposant d'une cathode en Al. Les deux types de cellules présentent un  $J_{CC}$  le plus élevé avec  $V_{pol}(+40V)$  tandis que le  $J_{CC}$  obtenu avec  $V_{pol}(-40V)$  est le plus faible. L'augmentation moyenne du photocourant observé en présence d'une couche de LiF pourrait provenir de la plus faible barrière à l'extraction d'électrons au contact couche active/LiF/Al [56]. En effet, d'après le diagramme d'énergie du dispositif (Figure 3-15) le contact couche active/LiF/Al est ohmique favorisant l'extraction des électrons de la couche active vers la cathode.

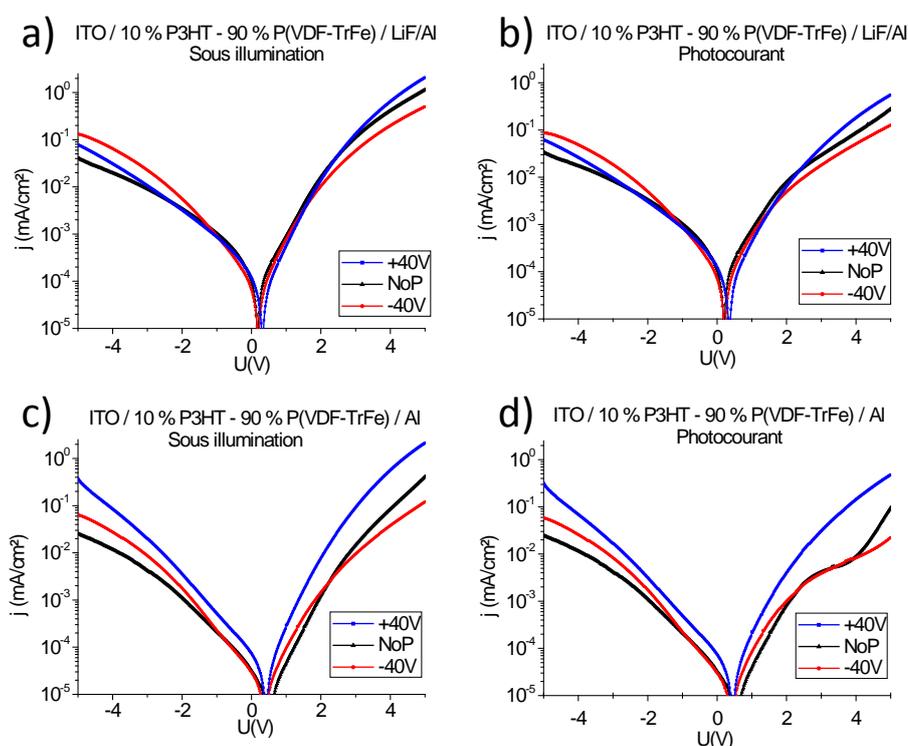


Figure 3-16. Caractéristiques J-V des dispositifs ITO / 10 % P3HT - 90 % P(VDF-TrFe) / LiF/Al et ITO / 10 % P3HT - 90 % P(VDF-TrFe) / Al : a) c) sous éclairage et b) d) photocourant. Utilisation d'un simulateur solaire.

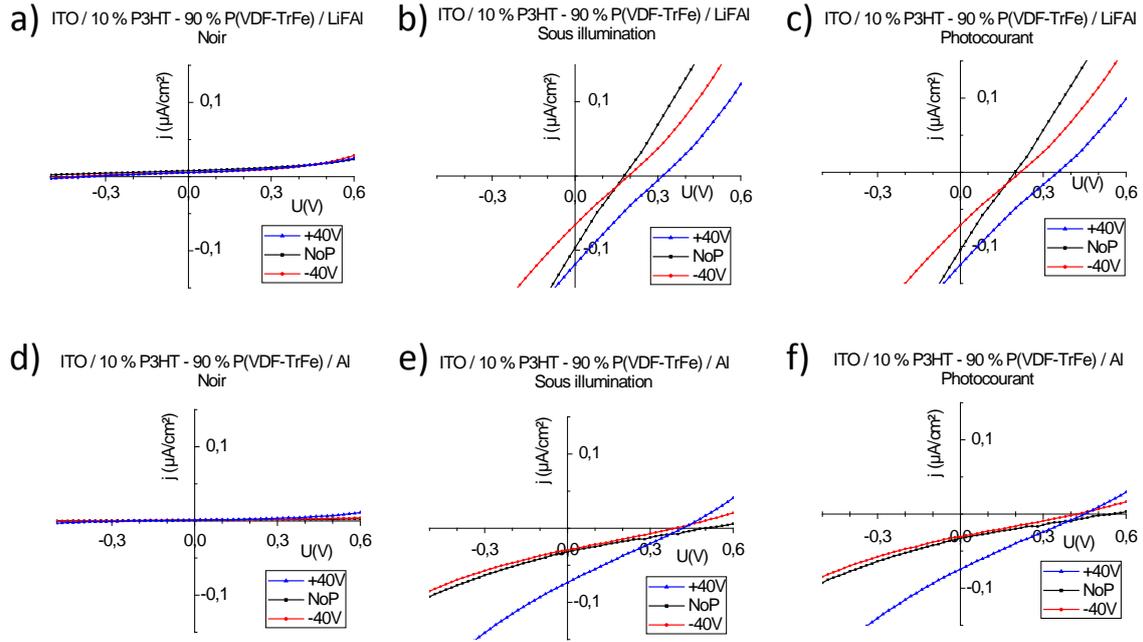


Figure 3-17. Caractéristiques J-V des dispositifs ITO / 10 % P3HT - 90 % P(VDF-TrFe) / LiF/Al et ITO / 10 % P3HT - 90 % P(VDF-TrFe) / Al : a) d) dans le noir et b) e) sous éclairage et c) f) représentent le photocourant. Utilisation d'un simulateur solaire.

Pour le cas non polarisé, le  $V_{CO}$  des dispositifs avec une cathode d'Al ( $V_{CO} = 0,49$  V) est en moyenne plus élevé que celui des dispositifs avec une cathode de LiF/Al ( $V_{CO} = 0,19$  V). De plus, nous pouvons constater que le  $J_{CC}$  obtenu avec un dispositif constitué d'une cathode de LiF/Al est plus élevé qu'avec une cathode d'Al. Ces résultats suggèrent donc que la présence d'une monocouche de LiF modifie les propriétés photoélectriques de la structure ITO / couche active / Al. Or, il a été démontré que la présence d'une couche de LiF tend à modifier la distribution électronique aux interfaces couche active/Al (couche dipolaire [56-59]) ce qui favorise le transfert d'électrons entre la couche organique et la cathode. Les résultats obtenus pourraient alors indiquer que le processus de photogénération de charges serait localisé aux interfaces couche active/électrode.

Par ailleurs, l'application d'une tension négative induit un champ électrique qui est dirigé dans le même sens que le champ électrique interne, le courant résultant est alors appelé courant de dérive (voir 2.2.1). Lors de l'application d'une tension positive, le champ électrique externe génère un courant de diffusion qui s'oppose au courant de dérive. Ainsi, en théorie, lorsque  $0 < V_{app} < V_S$  le photocourant reste négatif mais diminue en valeur absolue car le courant de diffusion s'oppose au courant de dérive et le champ électrique ressenti par la couche active diminue et devient nul pour  $V_{app} = V_S$ . Le photocourant s'annulerait donc à cette tension (en toute rigueur il s'annule à la tension dite de compensation  $V_0$  qui diffère en général du  $V_S$  [60], ce point n'est pas détaillé ici pour faciliter la suite de la discussion). Ainsi,

si l'on considère que le champ interne est distribué uniformément dans le volume de la couche active et qu'il est suffisant pour dissocier les excitons, une augmentation de champ interne devrait conduire à une augmentation du  $V_{CO}$  [61]. Or, si l'on se réfère aux travaux rapportés dans la littérature sur les structures monocouches (un matériau semi-conducteur entre deux électrodes), l'intensité du champ interne ne serait pas suffisante pour permettre la dissociation des excitons dans le volume du matériau semi-conducteur [10, 62-65]. En théorie, le champ interne  $V_S$  est plus faible pour les cellules avec une cathode en Al ( $\Phi_{ITO} - \Phi_{Al} < \Phi_{ITO} - \Phi_{LiF/Al}$ ) et nous avons observé que le  $V_{CO}$  est plus élevé avec une cathode en Al. Ainsi, ces résultats pourraient indiquer que le champ interne n'est pas distribué uniformément dans le volume et que la dissociation des excitons s'effectuerait majoritairement aux interfaces couche active/électrode.

Tableau 3-3. Valeurs moyennes du photocourant à -5V ( $J_{photo-5V}$ ), à +5V ( $J_{photo+5V}$ ), du  $J_{CC}$  et du  $V_{CO}$  résultants des deux états de polarisation -40 V et +40 V du P(VDF-TrFe) et de l'état non polarisé. Ces valeurs sont présentées pour les dispositifs ITO / 10 % P3HT - 90 % P(VDF-TrFe) / LiF/Al et ITO / 10 % P3HT - 90 % P(VDF-TrFe) / Al.

Polarisation	Cathode LiF/Al			Cathode Al		
	-40V	NoP	+40V	-40V	NoP	+40V
$J_{photo-5V}$ ( $\mu A/cm^2$ )	-85	-33	-61	-58	-25	-320
$J_{photo+5V}$ ( $\mu A/cm^2$ )	125	277	558	22	97	475
$J_{CC}$ ( $\mu A/cm^2$ )	-0,066	-0,097	-0,120	-0,030	-0,032	-0,073
$V_{CO}$ (V)	0,17	0,19	0,31	0,39	0,49	0,41

- Influence de l'épaisseur de la couche active sur la génération de photocourant

Deux épaisseurs de couche active (160 nm et 360 nm) ont été utilisées dans une structure ITO / 10 % P3HT – 90 % P(VDF-TrFe) / Al. Pour une comparaison rigoureuse des résultats, les mesures de courant sont présentées en fonction du champ électrique appliqué au dispositif, (en effet l'application d'une tension quelconque représente un champ électrique environ deux fois plus élevé lorsque l'épaisseur de la couche active est de 160 nm par rapport à celle de 360 nm). Pour ces mêmes raisons, la tension appliquée lors de la polarisation du dispositif dont la couche active a une épaisseur de 160 nm est diminuée par deux (ici +/- 20 V au lieu de +/- 40 V). Le comportement électrique des dispositifs est représenté en Figure 3-18 et un zoom de ces mesures a été effectué en Figure 3-19 pour observer le  $J_{CC}$  et  $V_{CO}$ .

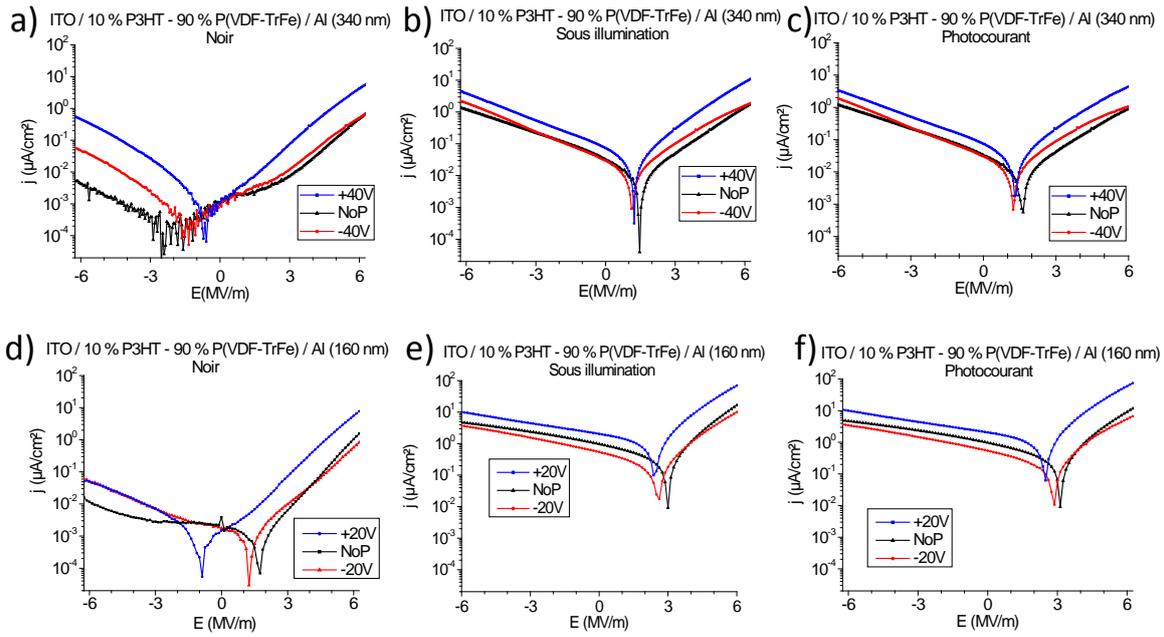


Figure 3-18. Courant a)d) dans le noir, b)e) sous illumination et c)f) photocourant en fonction du champ électrique appliqué aux dispositifs ITO / 10 % P3HT - 90% P(VDF-TrFe) / Al et de l'état de polarisation du P(VDF-TrFe). a)b)c) sont obtenus à partir d'une couche active de 360 nm d'épaisseur, d)e)f) à partir d'une épaisseur de 160 nm.

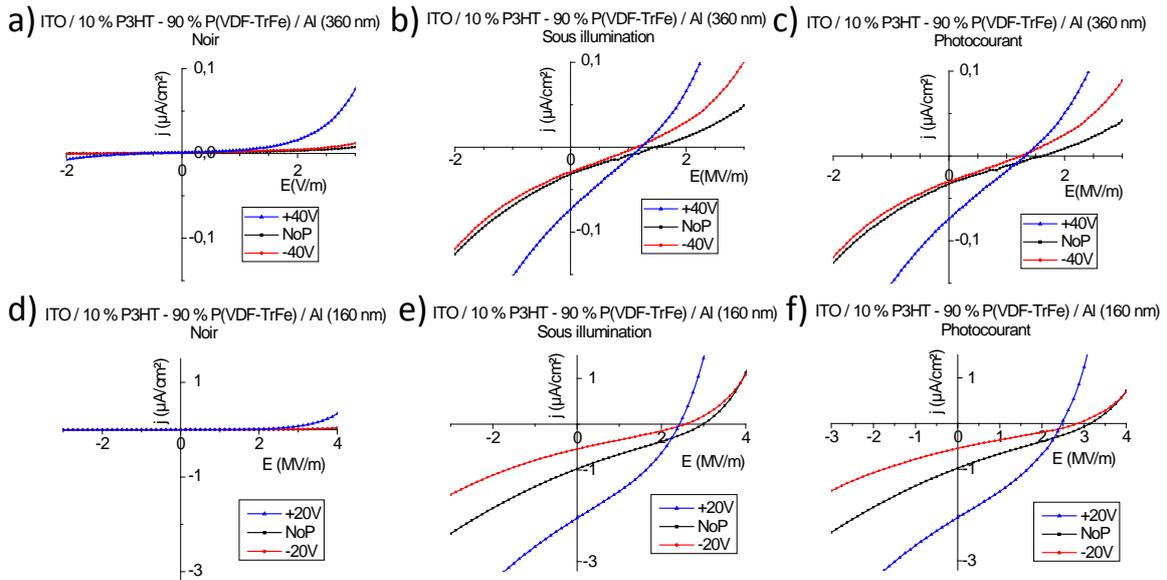


Figure 3-19. Zoom de la Figure 3-18 autour de 0V. Courant a)d) dans le noir, b)e) sous illumination et c)f) photocourant en fonction du champ électrique appliqué aux dispositifs ITO / 10 % P3HT - 90% P(VDF-TrFe) / Al et de l'état de polarisation du P(VDF-TrFe). a)b)c) sont obtenus à partir d'une couche active de 360 nm d'épaisseur, d)e)f) à partir d'une épaisseur de 160 nm.

Dans le noir et en absence de polarisation, le courant augmente de manière conséquente (Tableau 3-4, Figure 3-18). Or, les observations effectuées par C-AFM en Chapitre 1 (voir 1.2.4) ont montré que le nombre de domaines de P3HT « connectés » augmente quand l'épaisseur de la couche active varie de 360 nm à 160 nm. Ainsi, la variation de la

mésostructure pourrait expliquer que les courants dans le noir générés soient plus élevés pour la couche active de 160 nm.

Tableau 3-4. Valeurs moyennes du courant dans le noir à  $-6\text{MV/m}$  ( $J_{\text{noir}-6\text{MV/m}}$ ) et à  $+6\text{MV/m}$  ( $J_{\text{noir}+6\text{MV/m}}$ ), du photocourant à  $-6\text{MV/m}$  ( $J_{\text{photo}-6\text{MV/m}}$ ) et à  $+6\text{MV/m}$  ( $J_{\text{photo}+6\text{MV/m}}$ ), du  $J_{CC}$  et du  $V_{CO}$  en fonction de l'état de polarisation du P(VDF-TrFe) et de l'épaisseur de la couche active des dispositifs ITO / 10 % P3HT - 90 % P(VDF-TrFe) / Al.

Epaisseur de la couche active	360 nm			160 nm		
	-40V	NoP	+40V	-20V	NoP	+20V
$J_{\text{noir}-6\text{MV/m}}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	-0,057	-0,005	-0,55	-0,06	-0,016	-0,05
$J_{\text{noir}+6\text{MV/m}}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	0,64	0,65	5,42	0,82	1,55	7,70
$J_{\text{photo}-6\text{MV/m}}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	-2,1	-1,34	-3,92	-3,68	-4,95	-10,7
$J_{\text{photo}+6\text{MV/m}}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	1,21	1,09	5,28	6,69	11,7	74,1
$J_{CC}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	-0,030	-0,032	-0,073	-0,52	-0,98	-2
$V_{CO}$ (V)	0,39	0,49	0,41	0,41	0,47	0,39

Sous illumination, le photocourant généré est en moyenne plus élevé en sens direct et en sens inverse pour la couche active de 160 nm d'épaisseur. En moyenne, la différence de photocourant entre les deux dispositifs est d'un facteur minimum de 17, ce qui est bien plus élevé que l'augmentation du champ interne (théorique) d'un facteur 2 entre les deux couches actives. De plus, la diminution de l'épaisseur de la couche active a pour effet de diminuer son absorbance comme illustré en Figure 3-20, ce qui est en contradiction avec les résultats obtenus.

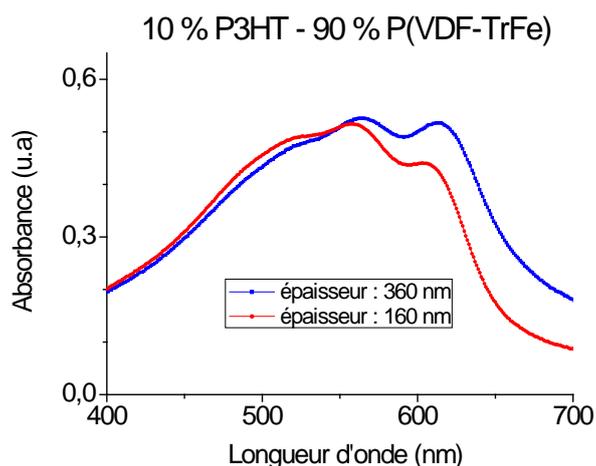


Figure 3-20. Spectre d'absorption de la couche active 10 % P3HT – 90 % P(VDF-TrFe) en fonction de l'épaisseur de la couche active.

Nous pouvons également observer que les dispositifs réalisés avec la couche active de 160 nm d'épaisseur présentent un comportement redresseur plus marqué sous illumination après

polarisation du P(VDF-TrFe) à +20V (Figure 3-19.e). D'après l'étude menée en Chapitre 2 (voir 2.3.3 et 2.3.6) et les travaux effectués par Kemerink *et al.* [66], l'effet du champ ferroélectrique sur le comportement électrique de la couche active est localisé aux interfaces P(VDF-TrFe)/P3HT/électrode. Or, nous avons démontré que le champ ferroélectrique modifie l'intensité du photocourant émis par la couche active (voir 3.2.2.1 et 3.2.2.2). Il est donc probable que l'influence du champ ferroélectrique sur les propriétés photovoltaïques du P3HT soit également localisée aux interfaces P(VDF-TrFe)/P3HT/électrode. De plus, nous avons observé que la quantité d'interface P3HT/P(VDF-TrFe) augmente quand l'épaisseur de la couche active diminue (voir 1.2.4). L'augmentation des photocourants avec la diminution de l'épaisseur de la couche active pourrait donc provenir d'une plus grande quantité d'interface entre les deux polymères avec une plus grande quantité de plots de P3HT connectés dans ces mêmes conditions.

D'autre part, si le champ interne est réparti uniformément dans le volume, une diminution de l'épaisseur de la couche active devrait conduire en théorie à un champ interne plus élevé, ce qui devrait se manifester par l'obtention de  $V_{CO}$  plus élevés. D'après les études rapportées dans la littérature par Loufty *et al.* [67], une absence de variation du  $V_{CO}$  avec la réduction de l'épaisseur de la couche active dans une structure monocouche indique que la dissociation des excitons est localisée aux interfaces matériau semi-conducteur/électrode. Ainsi, d'après nos observations et si l'on se réfère aux phénomènes observés dans des structures monocouches, les résultats obtenus suggèrent que la dissociation des excitons serait localisée aux interfaces couche active/électrode.

Ainsi, le comportement électrique des dispositifs obtenu lors de la variation de la nature de la cathode et de l'épaisseur de la couche active laisse suggérer que le siège de la dissociation des excitons est localisé aux interfaces du P3HT avec le P(VDF-TrFe) et les électrodes. Avant de discuter plus en détails de l'origine de la variation du photocourant en fonction de l'état de polarisation du P(VDF-TrFe), il nous paraît pertinent d'étudier préalablement l'impact du champ ferroélectrique sur l'efficacité de la dissociation des excitons.

#### 3.2.2.5 Relation polarisation/rendement quantique

L'efficacité de la dissociation des excitons d'une cellule photovoltaïque peut être mesurée par une technique appelée rendement de conversion de photon incident en courant (IPCE : « Incident-Photon-to-Electron Conversion Efficiency »), également nommée rendement quantique externe (EQE : « external quantum efficiency »). Lors de cette expérience, le

nombre de charges électroniques collectées par rapport au nombre de photons incidents est mesuré et le rapport de ces deux valeurs représente le rendement quantique du dispositif. Ce calcul permet d'évaluer l'efficacité de la dissociation des excitons. En effet, le nombre de charges collectées sous éclairage correspond au nombre d'excitons dissociés efficacement, c'est-à-dire au nombre d'excitons créés et non recombinés.

Les dispositifs ITO / 10 % P3HT – 90 % P(VDF-TrFe) / Al avec une épaisseur de couche active de 160 nm ont été soumis à des mesures de rendement quantique effectuées en condition de court-circuit, avant polarisation du P(VDF-TrFe) et après polarisation à -20V, +15V et +20V. Les résultats obtenus sont présentés en Figure 3-21.a.

### IPCE : ITO / 10 % P3HT – 90 % P(VDF-TrFe) / Al

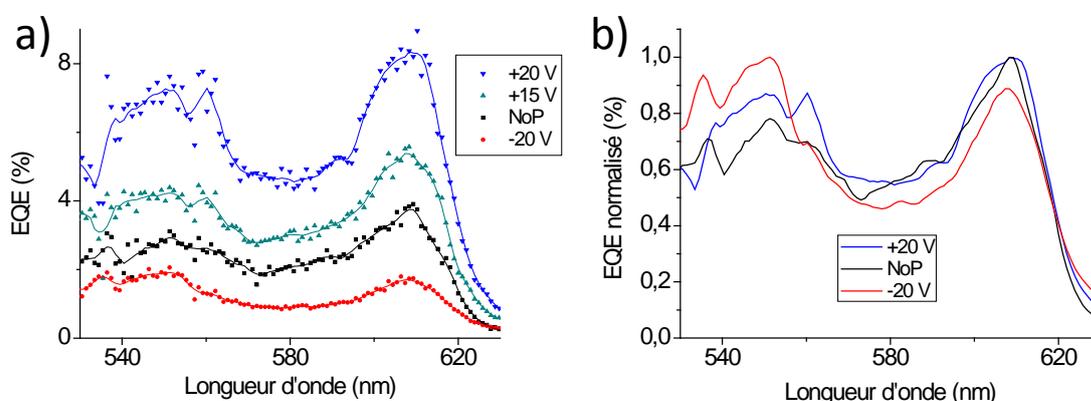


Figure 3-21. a) Rendement quantique externe des dispositifs ITO / 10 % P3HT – 90 % P(VDF-TrFe) / Al en condition de court-circuit. b) Normalisation du rendement quantique en prenant pour référence les valeurs maximales de rendement quantique de chaque courbe.

D'après les résultats obtenus, le rendement quantique des dispositifs augmente avec une polarisation de +20V (8,4 % maximum à 608 nm), est plus faible avec une polarisation de -20 V (1,9 % maximum à 551 nm) et l'état non polarisé engendre un rendement quantique maximum de 3,7 % à 608 nm, compris entre  $V_{pol}(+20V)$  et  $V_{pol}(-20V)$ . Il est intéressant de noter que la tension appliquée lors de la polarisation est importante vis-à-vis du rendement quantique. En effet, pour une polarisation de +15 V, le rendement quantique maximal est de 5,3 % à 608 nm ce qui est inférieur aux résultats obtenus après application de +20V. Ce comportement corrobore les observations présentées en Annexe (voir 4.1.2.1) où la polarisation rémanente du P(VDF-TrFe) augmente lors de l'application de champs électriques plus élevés. Ces résultats confirment également que le processus photoélectrique observé dans les dispositifs est fortement lié à la polarisation du P(VDF-TrFe).

Ainsi, l'état de polarisation +20V engendre le rendement quantique le plus élevé dans l'ensemble du spectre, tandis que l'état de polarisation -20 V présente le rendement quantique

le plus faible. Ces informations sont cohérentes avec la variation du  $J_{CC}$  observée en Figure 3-19.e.

Il est important de noter que les faibles valeurs de rendement quantique obtenues pour ces dispositifs sont relatives à la faible surface active capable d'absorber les photons émis, qui correspond ici au 10 % volumique de P3HT dans le mélange. La valeur maximale de l'EQE du dispositif normalisée par la quantité de matériau actif pourrait donc être estimée à environ 84 %. En effet, c'est le nombre de photons incidents qui est pris en compte lors de cette mesure et non le nombre de photons absorbés par le matériau. Une technique de rendement quantique interne (IQE : « internal quantum efficiency ») permettrait de comparer le nombre de photons absorbés avec le nombre d'excitons dissociés et ainsi le rendement du dispositif pourrait être calculée de manière plus précise.

L'EQE effectuée permet également d'observer si l'état de polarisation du P(VDF-TrFe) induit un décalage de longueur d'onde du rendement quantique maximal. Afin d'observer ce décalage, nous avons normalisé le rendement quantique des dispositifs par rapport à la valeur maximale obtenue dans chaque cas comme présenté en Figure 3-21.b. Nous pouvons observer que le maximum d'EQE de la polarisation -20V est décalé vers les plus faibles longueurs d'ondes ( $530 \text{ nm} < \lambda < 560 \text{ nm}$ ) par rapport à l'état non polarisé. Avec l'état de polarisation +20V, le spectre EQE obtenu est plus large au niveau des deux maxima d'EQE, par rapport à l'état non polarisé. Ce décalage et cet étalement du spectre en fonction de l'état de polarisation du P(VDF-TrFe) indique une influence du champ ferroélectrique sur la dissociation d'excitons.

En paragraphe (3.2.2.3) nous avons évoqué la possibilité d'un décalage de l'absorption de la couche active en fonction de la tension appliquée au dispositif et de l'état de polarisation du P(VDF-TrFe). La polarisation -20V implique une orientation des moments dipolaires du P(VDF-TrFe) vers l'anode, ce qui est également le cas des dipôles du P3HT lorsqu'une tension négative est appliquée sur l'ITO. En effet lorsqu'un matériau diélectrique est soumis à un champ électrique, ses moments dipolaires s'alignent soit dans le sens opposé du champ électrique appliqué, soit dans le même sens, modifiant ainsi sa distribution électronique. Il est ainsi possible qu'en sens inverse, l'orientation des dipôles du P3HT induit un abaissement de ses niveaux d'énergie (effet Stark) qui décale son absorption vers les longueurs d'ondes plus faibles (bleu). L'effet de ce décalage aura une incidence d'autant plus grande sur le photocourant si la gamme de longueur d'onde du bleu est présente dans le spectre d'émission

de la source lumineuse auquel la couche active est exposée. Ceci est le cas pour le simulateur solaire alors que la LED émet principalement dans le vert. L'hypothèse formulée ci-dessus pourrait donc expliquer l'augmentation importante du photocourant en sens inverse lorsque les dispositifs sont exposés au rayonnement du simulateur solaire. En sens direct, une augmentation du photocourant après exposition au simulateur solaire avait également été observée mais cette différence est plus faible qu'en sens inverse. En effet, l'état de polarisation +20V du P(VDF-TrFe) engendre un décalage de l'EQE vers les longueurs d'ondes plus élevées ce qui signifie que l'absorption y est plus importante que pour l'état de polarisation -20V. L'orientation des dipôles du P3HT résultante de l'application d'une tension positive sur l'ITO impliquerait une augmentation de ses niveaux d'énergie et donc un décalage de l'absorption vers les longueurs d'ondes plus élevées. Ainsi, la présence de longueurs d'ondes correspondantes au bleu du spectre d'émission du simulateur solaire pourrait avoir un impact moins important en sens direct puisque l'absorption y est moindre. Cette hypothèse pourrait expliquer la plus faible différence de photocourant observée en sens direct entre les deux sources lumineuses. Il serait nécessaire d'effectuer un spectre EQE en appliquant une tension négative et une tension positive afin de confirmer ces propos.

Ainsi, les résultats obtenus montrent que le rendement quantique est plus important après polarisation +20V du P(VDF-TrFe) et est plus faible après une polarisation de -20V. De plus, le décalage et l'étalement des spectres d'EQE en fonction de l'état de polarisation du P(VDF-TrFe) montrent que le champ ferroélectrique a une influence sur la dissociation des excitons. Ces observations sont en accord avec les caractéristiques J-V obtenues précédemment en fonction de l'état de polarisation du P(VDF-TrFe). Toutefois, le nombre d'excitons créés de ceux qui sont dissociés ne peuvent être distingués par cette mesure. Une augmentation du rendement quantique peut donc correspondre à une augmentation du nombre d'excitons créés, une augmentation de leur taux de dissociation ou une diminution de leur taux de recombinaison. Nous avons donc effectué des analyses C-V sous illumination afin d'essayer de distinguer le phénomène de recombinaison du phénomène de dissociation.

#### 3.2.2.6 Excitation optique

L'étude C-V sous excitation optique des dispositifs ITO / 10 % P3HT – 90 % P(VDF-TrFe) / Al a été réalisée avec la LED verte. Les C-V dans le noir sont comparées aux C-V réalisées sous excitation optique en Figure 3-22.a. Nous avons représenté en Figure 3-22.b la variation

de la photocapacité  $\Delta C$  qui est définie comme la différence entre la capacité mesurée sous excitation optique et la capacité mesurée dans le noir telle que  $\Delta C = C_{illumination} - C_{noir}$ .

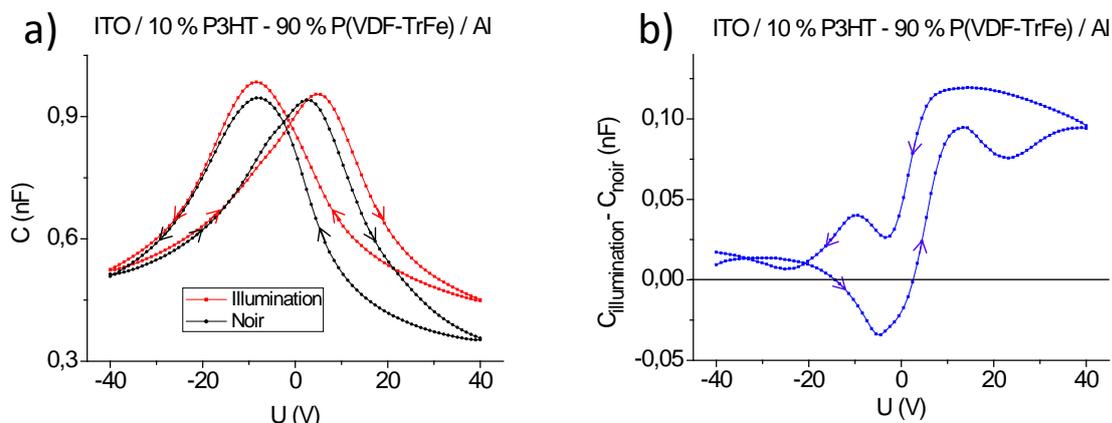


Figure 3-22. a) Mesures C-V effectuées sur le dispositif ITO / 10 % P3HT – 90 % P(VDF-TrFe) / Al dans le noir et sous excitation optique. b) Variation de la photocapacité  $\Delta C$ .

Il est important de noter que la photocapacité des dispositifs ITO / P(VDF-TrFe) / Al soumise à la même source lumineuse est négative (détaillé en 4.1.3.2). En effet, le P(VDF-TrFe) n'absorbe pas dans la gamme d'émission de la source lumineuse. Dans ces conditions, l'excitation optique permet alors de relaxer des charges piégées aux interfaces P(VDF-TrFe)/électrode.

La photocapacité du mélange 10 % P3HT – 90 % P(VDF-TrFe) est positive avec  $V_{pol}(+40V)$  dans la gamme de tension étudiée alors qu'avec  $V_{pol}(-40V)$ , une photocapacité négative est observée pour  $-14 V < V_{app} < 3V$ . Ces analyses C-V ont été comparées aux caractéristiques J-V de ces mêmes dispositifs en Figure 3-23.

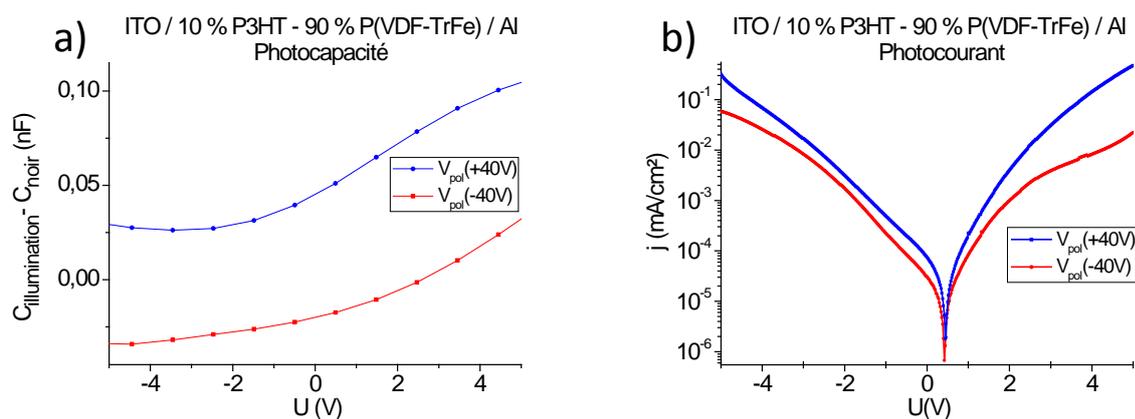


Figure 3-23. Comparaison de la photocapacité et des caractéristiques J-V des dispositifs ITO / 10 % P3HT – 90 % P(VDF-TrFe) / Al en fonction de l'état de polarisation du P(VDF-TrFe).

De  $-5V$  à  $+5V$  la photocapacité et le photocourant avec  $V_{pol}(+40V)$  sont supérieurs aux valeurs obtenues avec  $V_{pol}(-40V)$ .

Une photocapacité positive signifie que la quantité de charges stockées par la couche active augmente sous éclairage ce qui suggère que des charges sont créées sous excitation optique [68-70]. Or, le spectre d'émission de la source lumineuse utilisée correspond à la gamme d'absorption du P3HT. Par conséquent, l'absorption de photons par le P3HT entraîne la formation d'excitons. Ces excitons peuvent interagir avec les pièges présents dans la couche active (que nous avons identifiés avec les analyses capacité-fréquence en Chapitre 1, voir 1.4). En effet, un piège est associé à une variation locale de la distribution électronique dans le gap de la couche active [71]. Le champ électrique résultant dépend de l'état de remplissage des pièges. Ce champ localisé peut être suffisant pour favoriser le processus de dissociation des excitons ; si les pièges sont vides, ils peuvent être le centre d'une dissociation d'excitons. Une dissociation assistée par les pièges entraîne une augmentation de la densité de charges accumulées dans la couche active et par conséquent une augmentation de la capacité sous éclairage (photocapacité positive). En revanche, si les pièges sont entièrement ou partiellement pleins, la recombinaison des excitons peut apporter l'énergie nécessaire à une relaxation des charges accumulées. Ainsi une diminution de la capacité sous illumination (photocapacité négative) peut être associée à une diminution de la densité de charges accumulées dans la couche active par recombinaison des excitons. La dissociation des excitons et leur recombinaison sont donc deux phénomènes qui sont en compétition. La photogénération de charges observée dans les dispositifs pourrait donc provenir de l'interaction exciton-pièges ; c'est-à-dire de la dissociation des excitons par les pièges (effet photovoltaïque) et de la relaxation de charges accumulées assistée par la recombinaison des excitons (effet photoconductif).

Ainsi, en inverse et en condition de court-circuit, la photocapacité positive obtenue avec  $V_{pol}(+40V)$  suggère que le taux de dissociation est supérieur au taux de recombinaison. En revanche, la capacité optique négative obtenue avec  $V_{pol}(-40V)$  pourrait signifier que le nombre de charges relaxées (par recombinaison d'excitons ou directement par absorption de photons) est supérieur au nombre de charges photogénérées par dissociation. Cela laisse suggérer que le photocourant observé pour  $V_{pol}(-40V)$  pourrait être principalement associé à une photogénération de charges assistée par recombinaison des excitons. Pour  $V_{pol}(+40V)$ , la photocapacité est positive ce qui pourrait provenir d'une photogénération de charges par dissociation d'excitons. Dans ce cas, le photocourant observé pourrait provenir majoritairement de la photogénération de charges par dissociation. En direct, la photocapacité augmente lors de l'injection de charges, il semblerait donc que ces phénomènes soient liés.

Des hypothèses sur l'origine des différences de comportement électrique de la couche active sous illumination en fonction de l'état de polarisation du P(VDF-TrFe) seront discutées en paragraphe (3.2.3).

### 3.2.2.7 Influence de la composition de la couche active sur la génération de photocourant

- Influence du ratio P3HT/P(VDF-TrFe) de la couche active

Des caractérisations J-V sous illumination (simulateur solaire) ont été effectuées sur des dispositifs composés de 2,5 % à 40 % de P3HT. Ces dispositifs ont été réalisés en respectant le protocole expérimental exposé en Chapitre 2 (voir 2.3.6.1). Le courant sous illumination et le photocourant de ces dispositifs sont comparés en Figure 3-24 et en Figure 3-25.

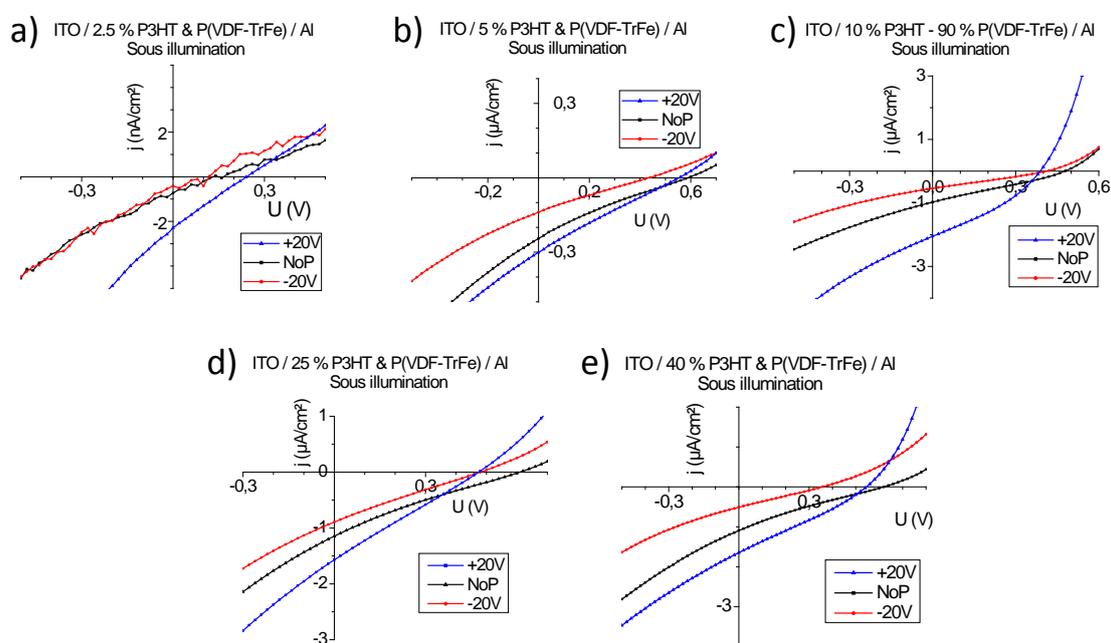


Figure 3-24. Caractéristiques J-V sous illumination des dispositifs ITO / couche active / Al en fonction de la composition en P3HT/P(VDF-TrFe) de la couche active :  
 a) 2,5 % P3HT – 97,5 % P(VDF-TrFe) b) 5 % P3HT – 95 % P(VDF-TrFe)  
 c) 10 % P3HT – 90 % P(VDF-TrFe) d) 25 % P3HT – 75 % P(VDF-TrFe)  
 e) 40 % P3HT – 60 % P(VDF-TrFe).

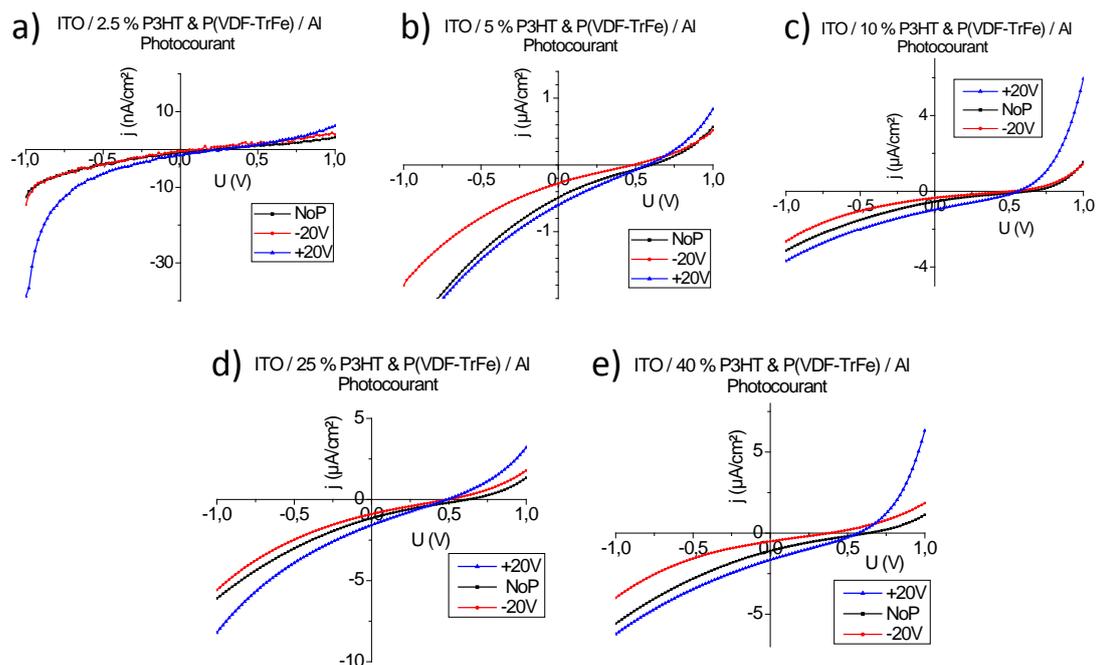


Figure 3-25. Photocourant des dispositifs ITO / couche active / Al en fonction de la composition en P3HT/P(VDF-TrFe) de la couche active :

a) 2,5 % P3HT – 97,5 % P(VDF-TrFe) b) 5 % P3HT – 95 % P(VDF-TrFe)  
 c) 10 % P3HT – 90 % P(VDF-TrFe) d) 25 % P3HT – 75 % P(VDF-TrFe)  
 e) 40 % P3HT – 60 % P(VDF-TrFe).

Sous éclaircissement, les photocourants augmentent avec la composition en P3HT de la couche active, notamment en sens direct. Cette évolution est également valable en condition de court-circuit où le  $J_{CC}$  augmente avec la quantité de P3HT. Les variations du  $J_{CC}$  et du  $V_{CO}$  sont illustrées en Figure 3-26. Le  $V_{CO}$  est relativement constant pour les différents ratios de P3HT/P(VDF-TrFe) excepté pour le dispositif contenant 2,5 % de P3HT qui présente des  $V_{CO}$  faibles. De plus, ce dispositif débite un photocourant particulièrement faible autour de 0V où le signal est par conséquent fortement bruité.

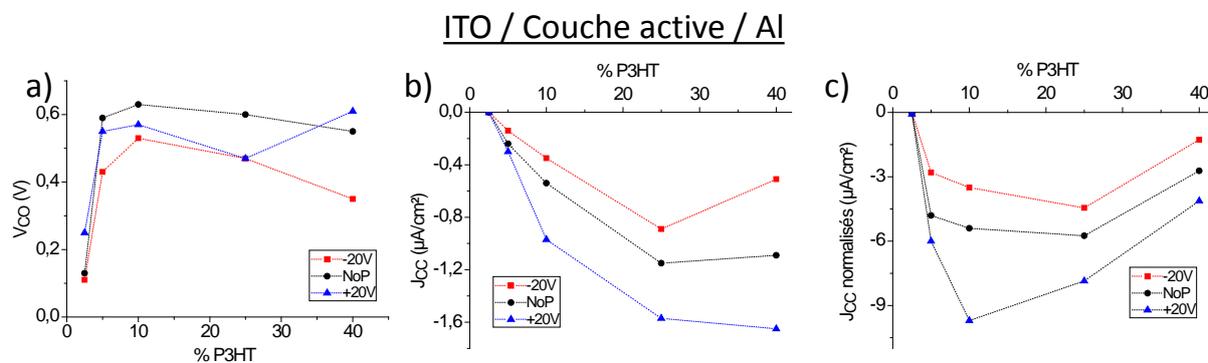


Figure 3-26. Comparaison des  $V_{CO}$ ,  $J_{CC}$  et  $J_{CC}$  normalisés en fonction de la fraction massique en P3HT. Caractérisations J-V effectuées sur des dispositifs ITO / couche active / Al.

Nous avons précédemment observé (3.2.2.4) que la taille des domaines de P3HT a une influence sur la génération de photocourant de la couche active, nous souhaitons confirmer ici ce comportement. Pour chaque composition P3HT/P(VDF-TrFe) testée, nous avons normalisé (par rapport à la fraction massique de P3HT) les  $J_{CC}$  générés par les dispositifs. Les résultats de ces calculs, présentés en Figure 3-26.c, montrent que la couche active composée de 10 % de P3HT mène au courant de court-circuit le plus élevé par rapport à la quantité de P3HT qu'elle contient. Il semblerait ainsi qu'une taille trop faible de domaines de P3HT tendrait à réduire les performances photoélectriques des dispositifs. En revanche, une taille trop élevée de domaines de P3HT réduirait l'effet de la polarisation du P(VDF-TrFe) sur les propriétés d'injection et de collecte des charges, et donc diminuerait l'efficacité de la dissociation des excitons aux interfaces couche active/électrode.

Ainsi, d'après ces résultats, la morphologie obtenue avec la couche active composée de 10 % de P3HT s'avère la plus adaptée pour la réalisation de dispositifs photoélectriques. Cette mesostructure permet d'accroître la quantité d'interface P3HT/P(VDF-TrFe) favorisant ainsi l'effet de la polarisation du P(VDF-TrFe) sur les propriétés photoélectriques du P3HT. Ces conclusions sont en accord avec celles effectuées lors de l'étude de l'influence de l'épaisseur de la couche active sur la génération de photocourant (3.2.2.4).

- Influence de l'addition de P3HT-*b*-PMMA dans la couche active

L'influence du copolymère P3HT-*b*-PMMA sur le comportement électrique de la couche active composée de 10 % de P3HT et 90 % de P(VDF-TrFe) a déjà été étudié en Chapitre 2 (2.3.6.2). Nous avons alors observé que des dispositifs stables sans recuit peuvent être obtenus grâce à ce copolymère. Ces résultats ont été reliés à la meilleure cristallisation du P3HT (et probablement du P(VDF-TrFe)) et à la plus grande quantité d'interface P3HT/P(VDF-TrFe) induite par l'ajout de ce copolymère.

Les caractéristiques J-V dans le noir des dispositifs ITO / couche active / Al contenant 0,5 % massique de P3HT-*b*-PMMA étudiés ici ne seront donc pas discutées en détails. Les photocourants obtenus et les courants sous illumination (simulateur solaire) sont présentés en Figure 3-27 et Figure 3-28, la variation du  $J_{CC}$  et du  $V_{CO}$  sont illustrées en Figure 3-29.

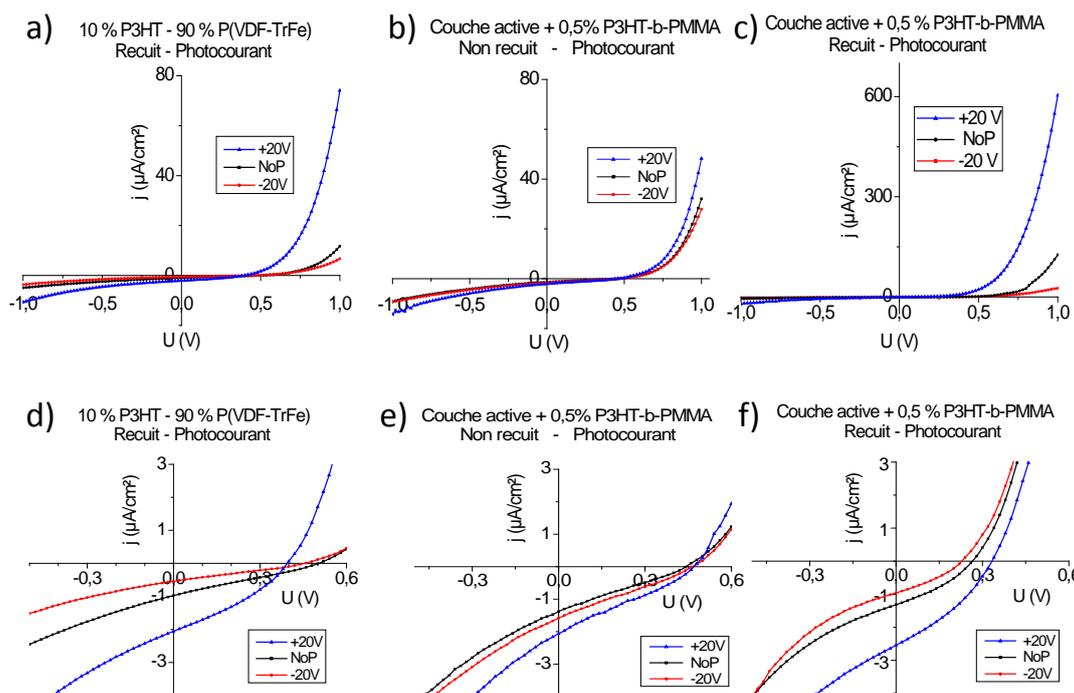


Figure 3-27. Influence du P3HT-*b*-PMMA et du traitement thermique sur le photocourant des dispositifs ITO / 10 % P3HT - 90 % P(VDF-TrFe) / Al. a) 0 % P3HT-*b*-PMMA, avec recuit b) ajout de 0,5 % P3HT-*b*-PMMA, sans recuit c) 0,5 % P3HT-*b*-PMMA, avec recuit.

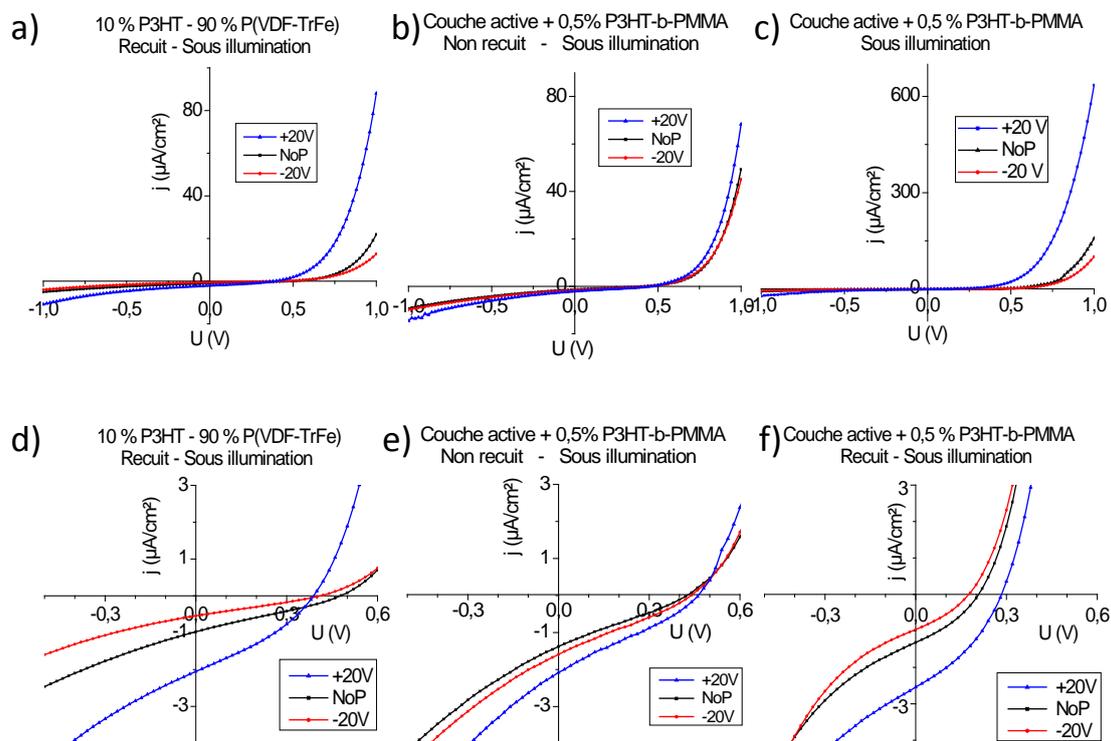


Figure 3-28. Influence du P3HT-*b*-PMMA et du traitement thermique sur le courant sous illumination des dispositifs ITO / 10 % P3HT - 90 % P(VDF-TrFe) / Al. a) 0 % P3HT-*b*-PMMA, avec recuit b) ajout de 0,5 % P3HT-*b*-PMMA, sans recuit c) 0,5 % P3HT-*b*-PMMA, avec recuit.

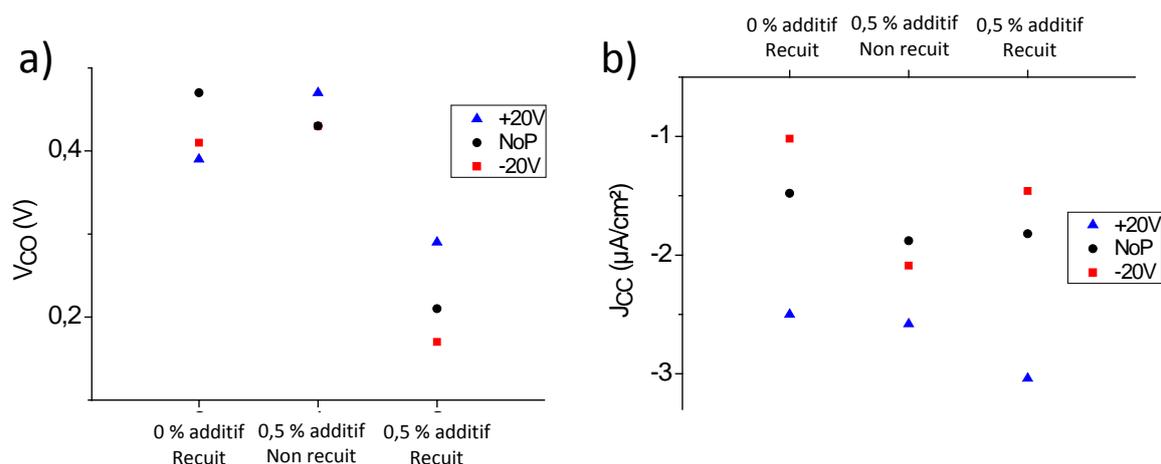


Figure 3-29. Influence du P3HT-*b*-PMMA et du traitement thermique sur les a)  $V_{CO}$  et b)  $J_{CC}$  des dispositifs ITO / 10 % P3HT - 90 % P(VDF-TrFe) / Al.

Sans recuit, les  $J_{CC}$  et les  $V_{CO}$  sont en moyenne plus élevés que pour la couche active sans copolymère ayant subi un traitement thermique, mais le photocourant à -1V et +1 V est en moyenne plus faible. Avec recuit, nous observons une hausse significative du photocourant et des  $J_{CC}$  tandis que les  $V_{CO}$  sont plus faibles que pour la couche active sans additif avec recuit thermique.

En présence de 0,5 % d'additif et avec recuit de la couche active, les photocourants sont plus élevés qu'en absence d'additif. Or, la mesostructure n'est apparemment pas modifiée dans ces conditions (voir 1.3.1). Ces résultats semblent indiquer, comme en Chapitre 2, que la hausse significative des performances des cellules provient d'une meilleure cristallisation du P3HT en présence de P3HT-*b*-PMMA. En revanche, l'augmentation des photocourants avec 0,5 % d'additif après traitement thermique, en comparaison de la couche active avec 0,5 % d'additif sans traitement thermique, peut également provenir de la modification de la mesostructure. En effet, la quantité d'interface P3HT/P(VDF-TrFe) augmente après traitement thermique ce qui signifie que la zone active qui permet la génération de photocourant est augmentée avec le recuit.

Il est à noter que les  $V_{CO}$  chutent en présence de P3HT-*b*-PMMA avec recuit thermique, contrairement aux valeurs obtenues avec additif et sans traitement thermique. La chute du  $V_{CO}$  en présence de P3HT-*b*-PMMA semblerait être liée à une modification de la distribution du champ interne aux interfaces. Cette diminution pourrait provenir des courants de fuite plus élevés dans ces conditions (voir 2.3.6.2) car, de manière générale, la présence de fuites a pour conséquence d'engendrer une diminution du  $V_{CO}$  [72]. Ces résultats semblent confirmer que le

processus photoélectrique engendré par la polarisation du P(VDF-TrFe) est localisé à proximité des interfaces couche active/électrode.

Ainsi, l'addition du copolymère P3HT-*b*-PMMA permet d'augmenter en moyenne l'intensité des photocourants émis par la couche active 10 % P3HT – 90 % P(VDF-TrFe). De plus, en présence de cet additif, les dispositifs débitent un photocourant sans traitement thermique. Le recuit de la couche active avec 0,5 de % P3HT-*b*-PMMA entraîne une hausse significative des photocourants mais une baisse des  $V_{CO}$  a été observée.

### 3.2.3 Hypothèse sur l'origine de la modulation des propriétés photoélectriques

Les analyses J-V sous illumination réalisées sur les dispositifs ITO / 10 % P3HT – 90 % P(VDF-TrFe) / LiF/Al ou Al ont démontré que la couche active génère un photocourant dont l'intensité dépend de l'état de polarisation du P(VDF-TrFe). Ces résultats ont été confirmés par les caractérisations J-V sous illumination et en température.

La variation de la composition de la couche active (fraction en P3HT, ajout de P3HT-*b*-PMMA) a permis de mettre en exergue le rôle des interfaces P3HT/P(VDF-TrFe) sur le photocourant généré. De plus, nous avons étudié le comportement électrique de la couche active en variant son épaisseur et le travail de sortie de la cathode. D'après les résultats obtenus, le siège de la dissociation des excitons serait localisé à l'interface de la couche active avec les électrodes.

Ainsi, d'après l'ensemble de ces résultats, la zone active responsable de la génération de photocourant pourrait se situer à proximité des interfaces du P3HT et du P(VDF-TrFe) avec les électrodes.

Nous avons par la suite étudié l'impact du champ ferroélectrique sur la dissociation des excitons. Les résultats obtenus ont montré qu'en condition de court-circuit le rendement quantique avec  $V_{pol}(+40V)$  est plus important que celui obtenu avec  $V_{pol}(-40V)$ . Toutefois la technique d'IPCE utilisée ne permet pas de distinguer le taux d'excitons dissociés du taux d'excitons recombinés. C'est pourquoi des analyses de photocapacité en fonction de la tension et de l'état de polarisation du P(VDF-TrFe) ont été réalisées. En inverse, une photocapacité positive a été obtenue avec  $V_{pol}(+40V)$  ce qui suggère que des charges sont photogénérées par dissociation d'excitons (effet photovoltaïque).  $V_{pol}(-40V)$  entraîne au contraire une photocapacité négative qui pourrait être issue d'un taux de recombinaison important. Le photocourant observé pourrait être issu d'une photogénération de charges assistée par des recombinaisons (effet photoconductif).

**Rappel :** Etant donné que le courant dans les dispositifs à base de P3HT est dominé par le transport des trous, nous raisonnerons par la suite donc sur les propriétés d'injection ou d'extraction de trous dans la structure ITO/couche active/Al.

Avec  $V_{pol}(+40V)$ , nous avons précédemment observé (voir 2.3.4) qu'une barrière de potentiel est présente à l'interface P3HT/Al. De plus,  $V_{pol}(+40V)$  tend à réduire la barrière à l'injection ou à l'extraction de trous à l'interface ITO/couche active. Or, en inverse et en condition de court-circuit, la quantité de charges stockées augmente sous l'effet de l'éclairement (Figure 3-30.b). Cette accumulation de charges ne peut en théorie s'opérer qu'au contact Al/P3HT où une barrière de potentiel est présente (ITO/P3HT : contact ohmique). Ainsi pour  $V_{app} \leq 0V$  et avec  $V_{pol}(+40V)$ , le taux de dissociation serait supérieur au taux de recombinaison des excitons. De plus, le siège de la dissociation des excitons semblerait être localisé à l'interface couche active/Al.

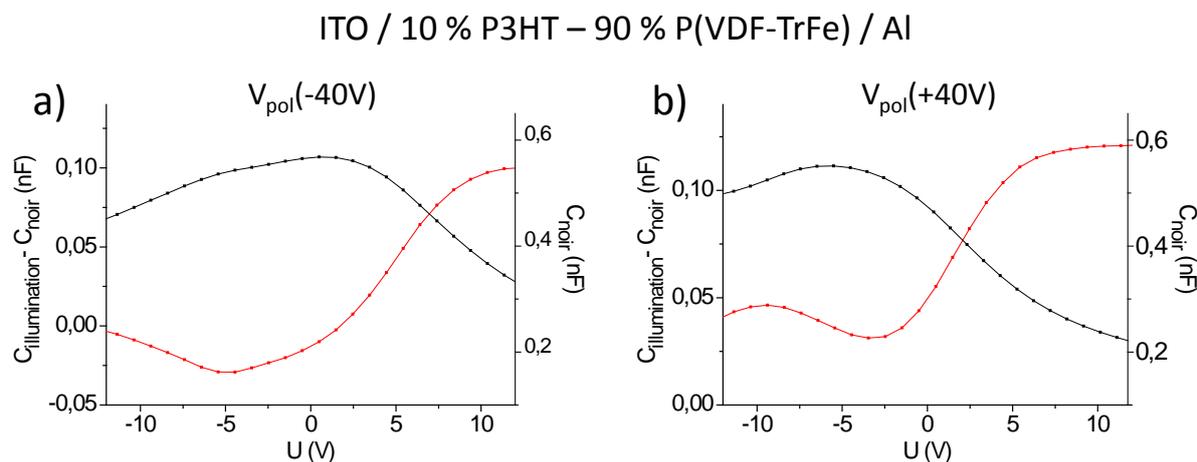


Figure 3-30. Comparaison des C-V dans le noir et sous excitation optique de la couche active 10 % P3HT – 90 % P(VDF-TrFe) en fonction de l'état de polarisation du polymère ferroélectrique : a)  $V_{pol}(-40V)$  et b)  $V_{pol}(+40V)$ .

Avec  $V_{pol}(-40V)$ , les analyses C-V et J-V effectuées dans le noir en Chapitre 2 (voir 2.3.4) ont montré qu'une barrière à l'injection ou à l'extraction de charges est présente au contact ITO/P3HT alors que la barrière de potentiel au contact P3HT/Al tend à diminuer. Nous avons alors suggéré qu'une accumulation de trous à l'interface ITO/P3HT s'opère pour  $0V < V_{app} < -6V$ . Or, la photocapacité est négative dans cette gamme de tension ce qui signifie que la quantité de charges accumulées dans la couche active diminue sous éclaircissement (Figure 3-30.a). Ces résultats pourraient donc signifier que les trous accumulés à l'interface ITO/P3HT sont relaxés sous illumination grâce à l'énergie apportée par la recombinaison des excitons. Le photocourant ainsi observé serait lié à la génération de charges assistée par la recombinaison des excitons à l'interface ITO/P3HT.

Le photocourant en inverse observé pour  $V_{\text{pol}}(+40\text{V})$  et  $V_{\text{pol}}(-40\text{V})$  sur les caractéristiques J-V pourrait alors avoir une origine différente, comme schématisé en Figure 3-31 et Figure 3-32. Avec  $V_{\text{pol}}(-40\text{V})$ , l'accumulation de trous dans la couche active à proximité du contact avec l'ITO tend à favoriser le processus de recombinaison d'excitons. Tandis qu'avec  $V_{\text{pol}}(+40\text{V})$  l'accumulation de trous dans la couche active à proximité de l'interface avec Al tend à favoriser le processus de dissociation des excitons.

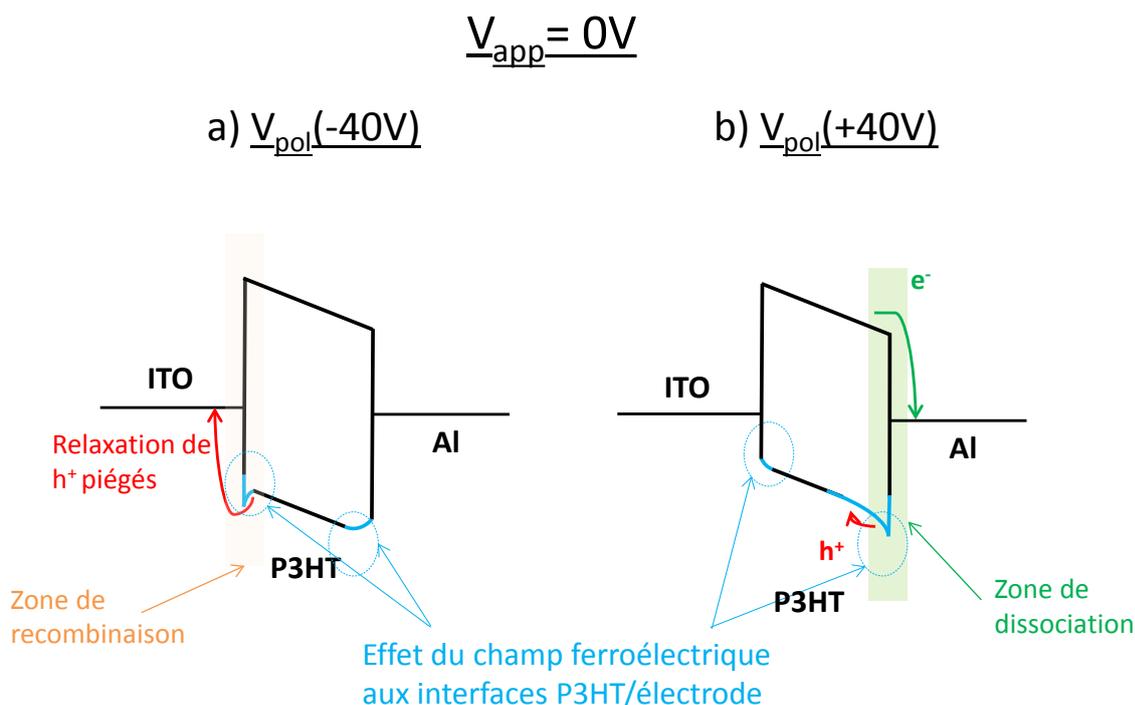


Figure 3-31. Schématisation de l'effet du champ ferroélectrique a)  $V_{\text{pol}}(-40\text{V})$  b)  $V_{\text{pol}}(+40\text{V})$  sur les niveaux d'énergie du P3HT et conséquences éventuelles sur la génération de photocourant en condition de court-circuit.

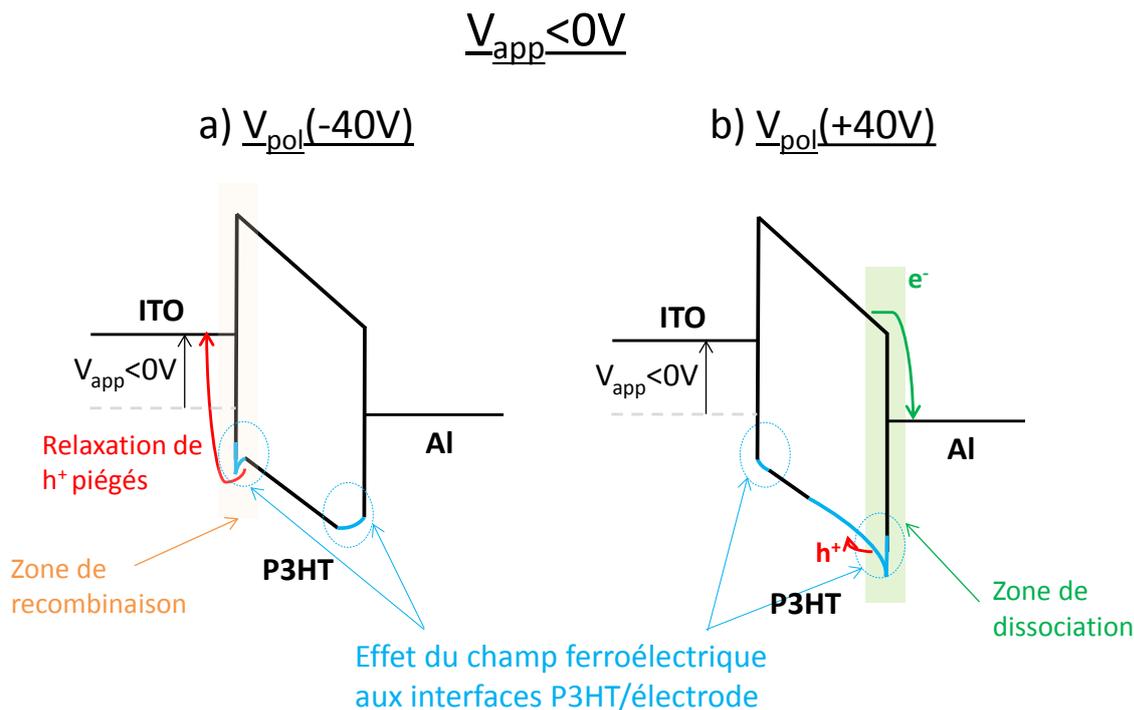


Figure 3-32. Schématisation de l'effet du champ ferroélectrique a)  $V_{pol}(-40V)$  b)  $V_{pol}(+40V)$  sur les niveaux d'énergie du P3HT et conséquences éventuelles sur la génération de photocourant en inverse.

En direct, nous avons observé que la photopolarisation obtenue avec les deux états de polarisation devient positive lors du phénomène d'injection, il semblerait donc qu'il y ait un lien entre ces deux phénomènes. Nos résultats corroborent les observations effectuées par Singh *et al.* qui ont rapporté que l'injection de charges dans un dispositif ITO/P3HT/Al engendre une extinction (« quenching ») importante de la photoluminescence [73]. Wehenkel *et al.* [74] ont effectué une simulation numérique pour étudier plus précisément l'influence des charges injectées sur la génération de photocourant dans les cellules solaires organiques. Ils ont démontré que l'injection de charges est améliorée sous illumination, d'autant plus quand la mobilité des porteurs de charges diffère ( $\mu_e \ll \mu_h$ ). Ils considèrent que la recombinaison des charges injectées avec les charges dissociées qui s'opère dans la couche active engendre une accumulation de charges photogénérées, notamment des électrons photogénérés (due à leur faible mobilité) qui restent plus longtemps dans la couche active que les trous photogénérés, extraits rapidement. Ce déséquilibre de charges est alors compensé par une injection supplémentaire de trous.

En sens direct, la polarisation  $V_{pol}(+40V)$  du P(VDF-TrFe) favorise l'injection de trous de l'ITO vers le P3HT ce qui entraîne une accumulation de trous à l'interface du P3HT avec l'Al. Cette accumulation de trous dans la couche active semble donc jouer un rôle dans le processus de dissociation d'excitons entraînant ainsi la présence de charges photogénérées et

donc un photocourant plus important en direct. A l'opposé, le champ ferroélectrique issu de l'état de polarisation  $V_{pol}(-40V)$  tend à augmenter la barrière de potentiel à l'interface ITO/couche active. Cette barrière limite l'injection de charges et par conséquent la densité de charges accumulées dans la couche active à l'interface avec l'Al. Ceci pourrait expliquer que le photocourant en direct soit plus faible qu'avec  $V_{pol}(+40V)$ .

Ainsi, cette interprétation semble confirmer les résultats obtenus en Chapitre 2. En effet, la modulation des propriétés électroniques des interfaces couche active/électrode par le champ ferroélectrique est fortement liée à la nature du contact et à son interaction avec la couche active. Sans polarisation du P(VDF-TrFe), les champs électriques présents aux interfaces ITO/couche active et couche active/Al entraînent la génération d'un photocourant. La polarisation du P(VDF-TrFe) engendre un champ ferroélectrique qui pourrait modifier la distribution des niveaux d'énergie du P3HT aux interfaces couche active/électrode ce qui aurait pour conséquence de moduler le photocourant des dispositifs. En direct, l'injection de trous tend à favoriser la photogénération de charges. En inverse et en condition de court-circuit, l'étape d'extraction de trous apparaît comme étant une étape potentiellement limitante quant au processus de génération de charges libres sous éclairage. Nous avons donc décidé de finaliser cette étude en incorporant la couche active dans une structure qui facilite en théorie l'extraction de charges pour en observer les conséquences sur le photocourant.

### 3.2.4 Influence de l'architecture du dispositif : étude des propriétés intrinsèques de la couche active

D'après les travaux rapportés dans la littérature, l'utilisation des structures dites « inverses » permet d'améliorer les performances des cellules solaires tout en diminuant leur dégradation [51, 75]. En effet, de manière générale, la cathode doit avoir un travail de sortie élevé pour que la barrière d'extraction d'électrons avec le matériau actif soit faible. Cependant, leurs matériaux constitutifs sont généralement le LiF ou le Ca qui s'oxydent très facilement. L'utilisation de la structure dite inverse est réalisée à partir de couches d'oxydes métalliques qui permettent de favoriser l'extraction de charges et de s'affranchir de l'utilisation d'électrodes fortement réactives.

L'architecture de la structure dite inverse utilisée par la suite est constituée d'une cathode en ITO recouverte d'oxyde de Titane ( $TiO_x$ ) et d'une anode en trioxyde de molybdène ( $MoO_3$ ) recouverte d'une couche d'Ag, comme illustré en Figure 3-33.

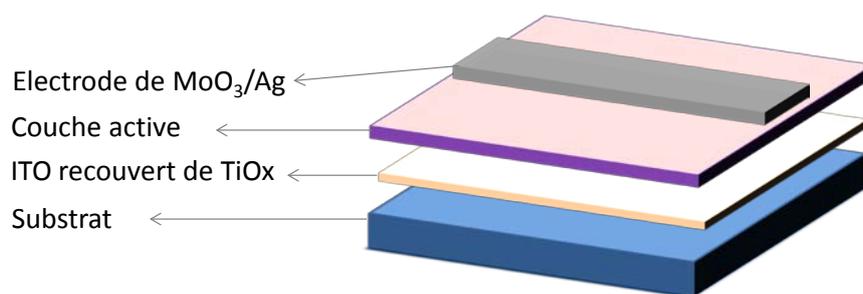


Figure 3-33. Schématisation du dispositif ITO / TiOx / 10 % P3HT – 90 % P(VDF-TrFe) / MoO<sub>3</sub> / Ag.

Le TiOx est un matériau semi-conducteur transparent dans le domaine du visible et de l'infrarouge qui permet une collecte des électrons tout en bloquant le transport des trous vers l'ITO. Le MoO<sub>3</sub> est un oxyde qui améliore le transport des trous vers la cathode. L'utilisation de couche bloquante d'électrons ou de trous permet d'améliorer les performances des cellules photovoltaïques [51, 75] grâce au confinement des excitons près des interfaces. De plus, le dépôt de ces matériaux entre la couche active et le métal peut réduire la diffusion des atomes de métal dans la couche active et peut donc limiter la formation de court-circuits [72].

Le diagramme d'énergie du dispositif ITO/TiOx/couche active/MoO<sub>3</sub>/Ag est présenté en Figure 3-34.

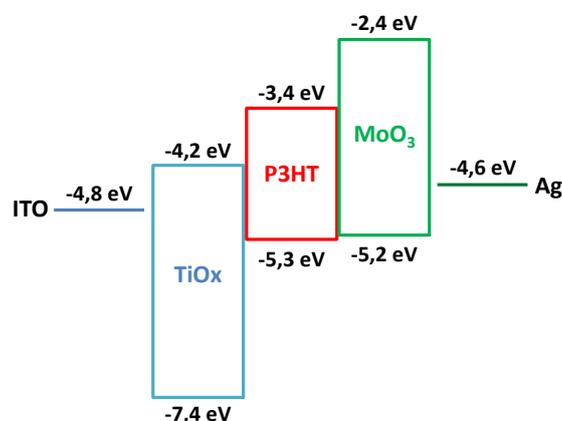


Figure 3-34. Diagramme d'énergie du dispositif ITO / TiOx / 10 % P3HT - 90% P(VDF-TrFe) / MoO<sub>3</sub> / Ag.

**Remarque importante :** L'inversion de la cathode et de l'anode des cellules inverses se traduit par un changement de sens du courant. Les trous sont désormais collectés sur l'électrode en MoO<sub>3</sub>/Ag et les électrons sur l'électrode en ITO/TiOx. Le courant dans le noir et sous illumination de ces dispositifs ont donc été mesurés en inversant les câbles BNC, comme représenté en Figure 3-35. La tension est appliquée sur l'électrode en Ag tandis que l'électrode d'ITO est maintenue à la masse. Nous avons fait ce choix pour comparer plus facilement le courant en direct et en inverse des deux types de structures. En revanche, nous conservons le même protocole de polarisation qu'auparavant c'est-à-dire que la tension de

polarisation +/-20V est appliquée sur l'électrode d'ITO comme illustré en Figure 3-35.b afin de supprimer l'éventualité que le protocole de polarisation influe sur les résultats obtenus.

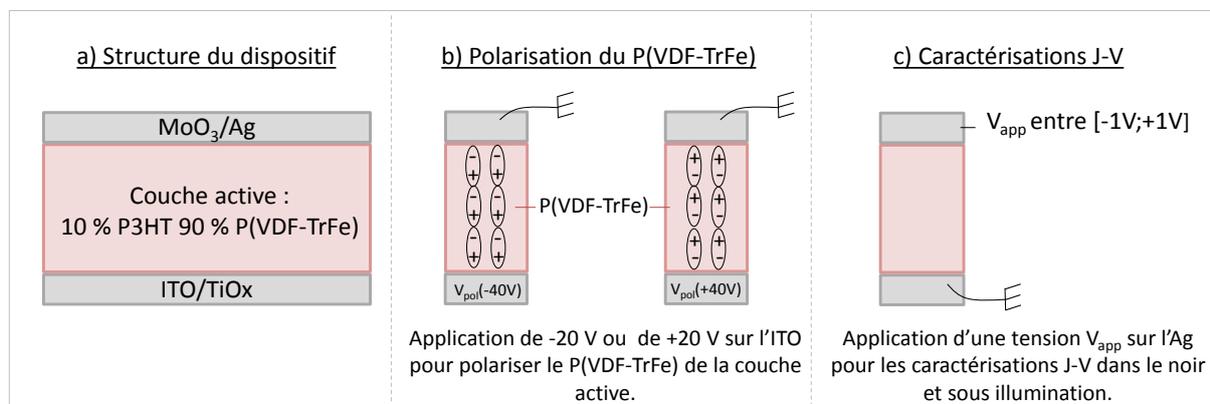


Figure 3-35 Schématisation (a) de la structure du dispositif et du protocole expérimental (b) de polarisation du P(VDF-TrFe) de la couche active et (c) des mesures des caractéristiques J-V.

Les caractéristiques J-V des dispositifs dans le noir et sous illumination sont présentées en Figure 3-36. Les valeurs du courant dans le noir et du photocourant à -1V et +1V ainsi que les  $J_{CC}$  et  $V_{CO}$  sont répertoriés en Tableau 3-5.

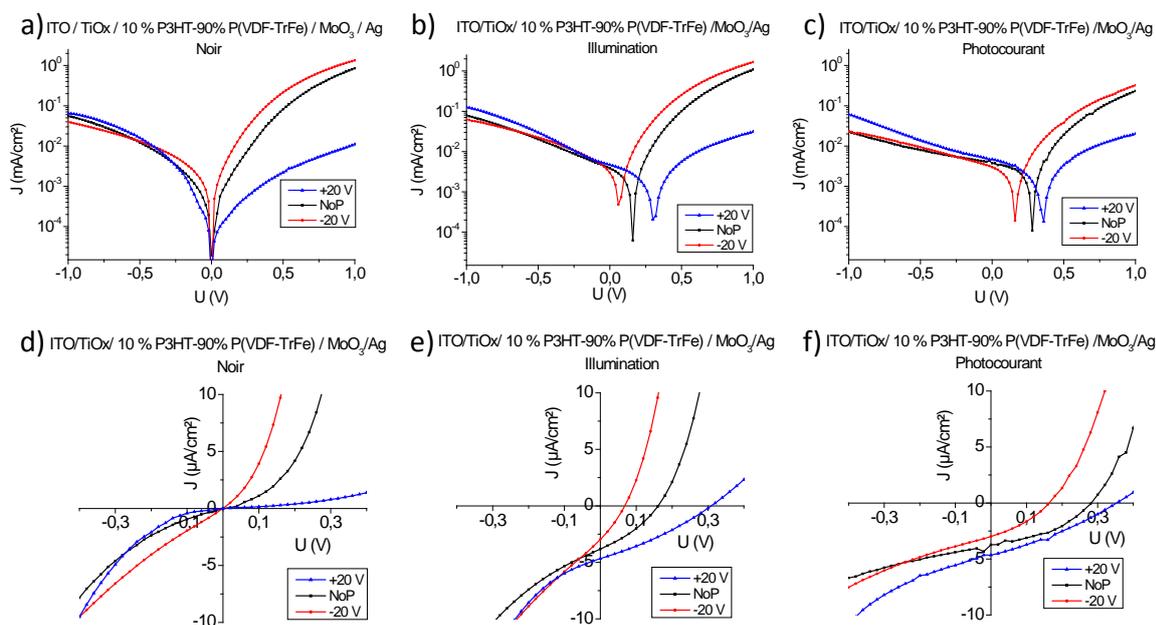


Figure 3-36. Caractérisation J-V des dispositifs ITO/TiOx / 10 % P3HT - 90 % P(VDF-TrFe) / MoO<sub>3</sub>/Ag a) b) dans le noir, c) d) sous éclairciment et e) f) représentent le photocourant.

Dans le noir, les courants en inverse et en direct obtenus sont en moyenne plus élevés que ceux observés avec une structure directe (comparaison des valeurs en Tableau 3-5).

Pour  $V_{app} < 0V$ , le courant obtenu avec  $V_{pol}(+20V)$  est supérieur à celui observé avec  $V_{pol}(-20V)$  et l'état non polarisé présente des valeurs de courant comprises entre les deux. Par analogie avec les structures directes, la barrière d'injection de trous entre l'ITO et le P3HT

diminue avec  $V_{\text{pol}}(+20\text{V})$  ce qui entraîne un courant dans le noir plus élevé pour cet état de polarisation. Les courants en inverse élevés obtenus pourraient provenir d'une injection de trous au contact  $\text{TiOx}/\text{P3HT}$  par effet tunnel (le  $\text{TiOx}$  s'oppose en théorie à l'extraction de trous).

Pour  $V_{\text{app}} > 0\text{V}$ , le courant obtenu avec  $V_{\text{pol}}(-20\text{V})$  est supérieur à celui observé avec  $V_{\text{pol}}(+20\text{V})$  et le courant avant polarisation est compris entre les deux. En direct, l'injection de trous s'effectue de l'Ag vers le P3HT et  $V_{\text{pol}}(-20\text{V})$  diminue la barrière de potentiel à cette interface ce qui pourrait expliquer que le courant obtenu soit plus élevé pour cet état de polarisation. A l'opposé, le courant débité avec  $V_{\text{pol}}(+20\text{V})$  est nettement plus faible car le champ ferroélectrique issu de cet état de polarisation tend à augmenter la barrière à l'injection et à l'extraction de charges aux contacts couche active/Ag.

Sous illumination, les photocourants sont plus élevés que ceux obtenus avec les cellules directes (Tableau 3-5).

En condition de court-circuit et sans polarisation du P(VDF-TrFe), le photocourant est supérieur à celui des cellules directes. En effet, la présence de  $\text{TiOx}$  facilite le transport des électrons vers l'ITO et le  $\text{MoO}_3$  l'extraction de trous vers l'Ag ce qui pourrait réduire le nombre de pertes de charges par recombinaison. De plus la présence de ces couches isolantes aurait pour effet de confiner les excitons près des interfaces ce qui augmente de manière générale les performances photovoltaïques [51, 75]. Les travaux publiés par Park et *al.* [76], rapportent que l'interface  $\text{TiOx}/\text{P3HT}$  forme une hétérojonction où la dissociation des excitons se produit.

En condition de court-circuit et avec polarisation du P(VDF-TrFe), le  $J_{\text{CC}}$  et le  $V_{\text{CO}}$  obtenus avec  $V_{\text{pol}}(+20\text{V})$  sont supérieurs à ceux obtenus avec  $V_{\text{pol}}(-20\text{V})$ . Par ailleurs, les  $V_{\text{CO}}$  obtenus sont plus faibles que ceux observés avec les cellules directes. Cette chute de  $V_{\text{CO}}$  pourrait provenir des courants de fuite plus élevés obtenus avec la structure inverse qui pourraient alors avoir pour conséquence de diminuer le  $V_{\text{CO}}$  [72].

En sens inverse, nous observons la même tendance qu'en condition de court-circuit c'est-à-dire que le photocourant avec  $V_{\text{pol}}(+20\text{V})$  est supérieur à celui obtenu avec  $V_{\text{pol}}(-20\text{V})$ .

En sens direct, le photocourant avec  $V_{\text{pol}}(-20\text{V})$  est supérieur à celui obtenu avec  $V_{\text{pol}}(+20\text{V})$ .

Tableau 3-5. Comparaison des valeurs de courant dans le noir à -1V ( $J_{\text{noir-1V}}$ ) et à +1V ( $J_{\text{noir+1V}}$ ), du photocourant à -1V ( $J_{\text{photo-1V}}$ ) et à +1V ( $J_{\text{photo+1V}}$ ), du  $J_{CC}$  et du  $V_{CO}$  résultants des deux états de polarisation -20 V et +20 V du P(VDF-TrFe) et de l'état non polarisé, pour les dispositifs ITO / 10 % P3HT - 90 % P(VDF-TrFe) / Al (cellules directes) et les dispositifs ITO/TiOx/ 10 % P3HT - 90 % P(VDF-TrFe) / MoO<sub>3</sub>/Ag (cellules inverses) comprenant une couche active de 160 nm.

Polarisation	Cellules directes			Cellules inverses		
	-20V	NoP	+20V	-20V	NoP	+20V
$J_{\text{noir-1V}}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	-0,06	-0,016	-0,05	-40	-55	-65
$J_{\text{noir+1V}}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	0,82	1,55	7,70	1340	850	11
$J_{\text{photo-1V}}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	-3,68	-4,95	-10,7	-22	-23	-61
$J_{\text{photo+1V}}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	6,69	11,7	74,1	320	232	20
$J_{CC}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	-0,52	-0,98	-2	-3	-3,8	-4,7
$V_{CO}$ (V)	0,41	0,47	0,39	0,07	0,17	0,31

Comparaison du comportement électrique de la couche active dans les structures « directes » et « inverses » :

- **Pour  $V_{app} \leq 0V$  :** Dans les structures dites « directes », nous avons précédemment observé que le photocourant et le  $J_{CC}$  avec  $V_{pol}(-20V)$  sont inférieurs aux valeurs obtenues avec  $V_{pol}(+20V)$  ou sans polarisation du P(VDF-TrFe). Cette tendance pourrait provenir d'un taux de recombinaison important en raison de la présence d'une barrière à l'extraction de charges à l'interface ITO/couche active.

Dans les structures dites « inverses », nous observons que le photocourant et le  $J_{CC}$  avec  $V_{pol}(+20V)$  sont supérieures à ceux obtenus avec  $V_{pol}(-20V)$ . Si l'on se réfère à la structure directe ces résultats sont surprenants car l'inversion de l'architecture du dispositif devrait engendrer un comportement opposé (c'est-à-dire un photocourant plus élevé avec  $V_{pol}(-20V)$  qu'avec  $V_{pol}(+20V)$ ). Le comportement photoélectrique des deux structures diffère donc.

Dans la structure directe nous avons vu que l'étape d'extraction de charges serait limitante avec  $V_{pol}(-20V)$ . Il est alors possible que la faible barrière à l'extraction de charges dans la structure inverse facilite l'extraction des charges photogénérées ce qui pourrait expliquer que le photocourant obtenu avec  $V_{pol}(+20V)$  soit supérieur à celui généré avec  $V_{pol}(-20V)$ . De plus, d'après les études effectuées par Park et *al.* [76], une hétérojonction serait présente au contact TiOx/P3HT. Or, le champ ferroélectrique issu de  $V_{pol}(+20V)$  pourrait augmenter le champ électrique présent à cette interface, ce qui pourrait expliquer la hausse de photocourant dans ces conditions. Un indicateur de la diminution du taux de recombinaison serait les plus grands photocourants et  $J_{CC}$  obtenus avec  $V_{pol}(-20V)$  dans les structures inverses (qui sont les

plus faibles pour cette structure) par rapport aux valeurs observées avec  $V_{\text{pol}}(+20\text{V})$  dans les structures directes (qui sont les plus élevés pour cette structure).

- **Pour  $V_{\text{app}} \geq 0\text{V}$**  : pour la structure « inverse », le photocourant généré avec  $V_{\text{pol}}(-20\text{V})$  est supérieur à celui obtenu avec  $V_{\text{pol}}(+20\text{V})$ . Or, le champ ferroélectrique issu de la polarisation  $V_{\text{pol}}(-20\text{V})$  permet de diminuer la barrière d'injection de trous de l'Ag vers le P3HT. Ainsi, comme pour les cellules directes, le phénomène d'injection prédominerait dans la génération de photocourant et ce serait donc l'état de polarisation qui favoriserait l'injection de charges (et leur accumulation dans la couche active) qui engendrerait les photocourants les plus élevés.

Ainsi, l'influence du champ ferroélectrique sur la génération de photocourant est similaire en sens direct lorsque la couche active est insérée dans une structure dite directe ou inverse. Il apparaît qu'en sens inverse ou en condition de court-circuit, l'étape d'extraction qui serait limitante pour les cellules directes soit améliorée dans les structures inverses grâce à la présence de  $\text{TiO}_x$  et de  $\text{MoO}_3$  qui facilitent l'extraction de charges. L'utilisation de structures inverses permettrait donc de tirer profit de l'augmentation du taux de dissociation sous l'effet du champ ferroélectrique en diminuant les pertes par recombinaison, ce qui pourrait expliquer que les photocourants obtenus soient plus élevés.

### 3.3 Conclusion

Ainsi, nous avons démontré que la couche active composée de 10 % P3HT – 90 % P(VDF-TrFe) présente des propriétés photoélectriques. De plus, le photocourant débité par les dispositifs ITO / 10 % P3HT – 90 % P(VDF-TrFe) / Al ou LiF/Al dépend de l'état de polarisation du polymère ferroélectrique.

Nous avons ensuite étudié l'influence de la mésostructure de la couche active (ajout P3HT-*b*-PMMA, ratio P3HT/P(VDF-TrFe)) sur les propriétés électriques des dispositifs sous éclairage. Il apparaît que les interfaces du P3HT avec le P(VDF-TrFe) semblent jouer un rôle important quant à l'intensité du photocourant observé. Ceci a été confirmé en variant l'épaisseur de la couche active ou la nature de la cathode (Al ou LiF/Al) ; le siège de la dissociation des excitons semble être localisé aux interfaces couche active/électrode.

Les analyses sous excitation lumineuse semblent confirmer les observations effectuées en Chapitre 2 ; le champ ferroélectrique induit une accumulation de charges aux interfaces couche active/électrode en modulant la distribution des états électroniques du P3HT. Or, les

études effectuées par spectroscopie d'impédance semblent indiquer que l'accumulation de charges joue un rôle prépondérant dans le processus photoélectrique des dispositifs. L'origine du photocourant des dispositifs à base de P3HT/P(VDF-TrFe) serait donc fortement liée à la photogénération de charges par dissociation et recombinaison des excitons ; cette photogénération étant modulée par l'accumulation de charges induite par la polarisation du P(VDF-TrFe).

Enfin, nous avons inséré la couche active dans une structure dite « inverse » qui possède des couches d'oxydes métalliques facilitant l'extraction de charges ; les performances photoélectriques sont améliorées. Il semblerait ainsi que cette structure permette de tirer profit de l'augmentation du taux de dissociation sous l'effet du champ ferroélectrique tout en diminuant les pertes par recombinaison ; elle semblerait donc être la plus adaptée pour des applications photovoltaïques ou de photoconduction. Des études complémentaires seraient nécessaires pour comprendre plus en profondeur les processus optoélectroniques observés.

Références :

1. Becquerel, A.E., *Mémoire sur les effets électriques produits sous l'influence des rayons solaires*, in *C.R Acad. Sci.* 1839. p. 9:561-567.
2. Tamor, M.A. and J.P. Wolfe, *Drift and Diffusion of Free Excitons in Si*. Physical Review Letters, 1980. **44**(25): p. 1703-1706.
3. Geoghegan, M. and G. Hadziioannou, eds. *Polymer Electronics*. 2013, Oxford University Press.
4. Deibel, C., et al., *Energetics of excited states in the conjugated polymer poly(3-hexylthiophene)*. Physical Review B, 2010. **81**(8): p. 085202.
5. Chapin, D.M., C.S. Fuller, and G.L. Pearson, *A New Silicon p-n Junction Photocell for Converting Solar Radiation into Electrical Power*. Journal of Applied Physics, 1954. **25**(5): p. 676-677.
6. Prince, M.B., *Silicon Solar Energy Converters*. Journal of Applied Physics, 1955. **26**(5): p. 534-540.
7. Chung, B.C., et al., *27.6% efficiency (1 sun, air mass 1.5) monolithic Al[sub 0.37]Ga[sub 0.63]As/GaAs two-junction cascade solar cell with prismatic cover glass*. Applied Physics Letters, 1989. **55**(17): p. 1741-1743.
8. O'Regan, B. and M. Gratzel, *A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films*. Nature, 1991. **353**(6346): p. 737-740.
9. Gratzel, M., *Photoelectrochemical cells*. Nature, 2001. **414**(6861): p. 338-344.
10. Kallmann, H. and M. Pope, *Photovoltaic Effect in Organic Crystals*. The Journal of Chemical Physics, 1959. **30**(2): p. 585-586.
11. Nelson, J., *Organic photovoltaic films*. Current Opinion in Solid State and Materials Science, 2002. **6**(1): p. 87-95.
12. Ghosh, A.K. and T. Feng, *Merocyanine organic solar cells*. Journal of Applied Physics, 1978. **49**(12): p. 5982-5989.
13. De Bettignies, R., *Cellules photovoltaïques organiques dérivées de nouveaux systèmes conjugués*, in *Ecole doctorale de Physique*. 2003, Université d'Angers: Angers.
14. Tang, C.W., *Two-layer organic photovoltaic cell*. Applied Physics Letters, 1986. **48**(2): p. 183-185.
15. Yu, G., et al., *Polymer Photovoltaic Cells: Enhanced Efficiencies via a Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions*. Science, 1995. **270**(5243): p. 1789-1791.
16. Ma, W., et al., *Thermally Stable, Efficient Polymer Solar Cells with Nanoscale Control of the Interpenetrating Network Morphology*. Advanced Functional Materials, 2005. **15**(10): p. 1617-1622.
17. Karlsruhe Institut für Technologie. [https://www.tvt.kit.edu/21\\_152.php](https://www.tvt.kit.edu/21_152.php).
18. Fridkin, V.M. and B.N. Popov, *Anomalous photovoltaic effect in ferroelectrics*. Soviet Physics Uspekhi, 1978. **21**(12): p. 981.
19. Fridkin, V.M. and B.N. Popov, *The anomalous photovoltaic effect and photoconductivity in ferroelectrics*. Ferroelectrics, 1978. **21**(1): p. 611-613.
20. Glass, A.M., D.v.d. Linde, and T.J. Negran, *High-voltage bulk photovoltaic effect and the photorefractive process in LiNbO<sub>3</sub>*. Applied Physics Letters, 1974. **25**(4): p. 233-235.
21. Dalba, G., et al., *Giant Bulk Photovoltaic Effect under Linearly Polarized X-Ray Synchrotron Radiation*. Physical Review Letters, 1995. **74**(6): p. 988-991.
22. Garcia-Cabanes, A. and J.M. Cabrera, *Spectral dependence of photovoltaic currents in non-congruent LiNbO<sub>3</sub>*. Journal of Physics: Condensed Matter, 1993. **5**(14): p. 2267-2276.

23. Simon, M., et al., *The bulk photovoltaic effect of photorefractive LiNbO<sub>3</sub>:Fe crystals at high light intensities*. Journal Of Physics D: Applied Physics, 1997. **30**(1): p. 144.
24. Kang, B., et al., *Measurements of photovoltaic constant and photoconductivity in Ce,Mn:LiNbO<sub>3</sub> crystal*. Optics Communications, 2006. **266**(1): p. 203-206.
25. Poosanaas, P., et al., *Influence of sample thickness on the performance of photostrictive ceramics*. Journal of Applied Physics, 1998. **84**(3): p. 1508-1512.
26. Yang, Y.S., et al., *Schottky barrier effects in the photocurrent of sol-gel derived lead zirconate titanate thin film capacitors*. Applied Physics Letters, 2000. **76**(6): p. 774-776.
27. Ihlefeld, J.F., et al., *Optical band gap of BiFeO<sub>3</sub> grown by molecular-beam epitaxy*. Applied Physics Letters, 2008. **92**(14): p. 142908.
28. Yang, S.Y., et al., *Photovoltaic effects in BiFeO<sub>3</sub>*. Applied Physics Letters, 2009. **95**: p. 062909.
29. Yang, S.Y., et al., *Above-bandgap voltages from ferroelectric photovoltaic devices*. Nat Nano, 2010. **5**(2): p. 143-147.
30. Ji, W., K. Yao, and Y.C. Liang, *Bulk Photovoltaic Effect at Visible Wavelength in Epitaxial Ferroelectric BiFeO<sub>3</sub> Thin Films*. Advanced Materials, 2010. **22**(15): p. 1763-1766.
31. T. Choi, S.L., Y. J. Choi, V. Kiryukhin, S.-W. Cheong, *Switchable Ferroelectric Diode and Photovoltaic Effect in BiFeO<sub>3</sub>*. Science, 2009. **324**(5923): p. 63.
32. Sangwook, C., C. Taekjib, and L. Seongsu, *Ferroelectric diode and photovoltaic devices and methods*. 2011: WO 2011/100551.
33. Seidel, J., et al., *Efficient Photovoltaic Current Generation at Ferroelectric Domain Walls*. Physical Review Letters, 2011. **107**(12): p. 126805.
34. Huang, H., *Solar energy: Ferroelectric photovoltaics*. Nat Photon, 2010. **4**(3): p. 134-135.
35. Kundys, B., et al., *Light-induced size changes in BiFeO<sub>3</sub> crystals*. Nat Mater, 2010. **9**(10): p. 803-805.
36. Zeches, R.J., et al., *A Strain-Driven Morphotropic Phase Boundary in BiFeO<sub>3</sub>*. Science, 2009. **326**(5955): p. 977-980.
37. Cao, D., et al., *High-Efficiency Ferroelectric-Film Solar Cells with an n-type Cu<sub>2</sub>O Cathode Buffer Layer*. Nano Letters, 2012. **12**(6): p. 2803-2809.
38. Kreisel, J., M. Alexe, and P.A. Thomas, *A photoferroelectric material is more than the sum of its parts*. Nat Mater, 2012. **11**(4): p. 260-260.
39. Kim, J., D.-S. Kim, and S.-H. Lee, *Solar cell using ferroelectric material*. 2003: US6639143.
40. Yuan, Y., et al., *Efficiency enhancement in organic solar cells with ferroelectric polymers*. Nat Mater, 2011. **10**(4): p. 296-302.
41. Yang, B., et al., *Tuning the Energy Level Offset between Donor and Acceptor with Ferroelectric Dipole Layers for Increased Efficiency in Bilayer Organic Photovoltaic Cells*. Advanced Materials, 2012. **24**(11): p. 1455-1460.
42. Nalwa, K.S., et al., *Enhanced charge separation in organic photovoltaic films doped with ferroelectric dipoles*. Energy & Environmental Science, 2012. **5**(5): p. 7042-7049.
43. Wurfel, P., I.P. Batra, and J.T. Jacobs, *Polarization Instability in Thin Ferroelectric Films*. Physical Review Letters, 1973. **30**(24): p. 1218-1221.
44. Wurfel, P. and I.P. Batra, *Depolarization-Field-Induced Instability in Thin Ferroelectric Films—Experiment and Theory*. Physical Review B, 1973. **8**(11): p. 5126-5133.

45. Asadi, K.W., J. ; Blom, P.W.M. ; de Leeuw, D.M., *Retention Time and Depolarization in Organic Nonvolatile Memories Based on Ferroelectric Semiconductor Phase-Separated Blends*. IEEE TRANSACTIONS ON ELECTRON DEVICES, 2010. **57**(12): p. 3466-3471.
46. Asadi, K., et al., *Origin of the efficiency enhancement in ferroelectric functionalized organic solar cells*. Applied Physics Letters, 2011. **98**(18): p. 183301.
47. Boxberg, F., N. Søndergaard, and H.Q. Xu, *Photovoltaics with Piezoelectric Core-Shell Nanowires*. Nano Letters, 2010. **10**(4): p. 1108-1112.
48. Yevgeni, P., *Photovoltaic device on polarizable materials*. 2010: WO2010/131254A1.
49. Campo, B.J., et al., *Ester-functionalized poly(3-alkylthiophene) copolymers: Synthesis, physicochemical characterization and performance in bulk heterojunction organic solar cells*. Organic Electronics, 2013. **14**(2): p. 523-534.
50. Boudreault, P.-L.T., A. Najari, and M. Leclerc, *Processable Low-Bandgap Polymers for Photovoltaic Applications†*. Chemistry of Materials, 2010. **23**(3): p. 456-469.
51. Jhuo, H.-J., et al., *Review on the Recent Progress in Low Band Gap Conjugated Polymers for Bulk Hetero-junction Polymer Solar Cells*. Journal of the Chinese Chemical Society, 2013. **61**(1): p. 115-126.
52. Winder, C. and N.S. Sariciftci, *Low bandgap polymers for photon harvesting in bulk heterojunction solar cells*. Journal of Materials Chemistry, 2004. **14**(7): p. 1077-1086.
53. Kim, J.Y., et al., *Efficient Tandem Polymer Solar Cells Fabricated by All-Solution Processing*. Science, 2007. **317**(5835): p. 222-225.
54. Gevaerts, V.S., et al., *Solution Processed Polymer Tandem Solar Cell Using Efficient Small and Wide bandgap Polymer:Fullerene Blends*. Advanced Materials, 2012. **24**(16): p. 2130-2134.
55. Youssef, J., *Apport des couches interfaciales à base d'oxyde de Zinc déposé par pulvérisation dans les performances des cellules photovoltaïques organiques compatibles avec des substrats flexibles*. 2012, Université de Strasbourg: Strasbourg. p. p. 86.
56. Zhao, S.-H., et al., *Efficiency enhancement caused by using LiF to change electronic structures in polymer photovoltaics*. Thin Solid Films, 2013. **545**(0): p. 361-364.
57. Brabec, C.J., et al., *Effect of LiF/metal electrodes on the performance of plastic solar cells*. Applied Physics Letters, 2002. **80**(7): p. 1288-1290.
58. Singh, V., et al., *Optical and Electrical Characterization of Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) Interface with Al and LiF*. Japanese Journal of Applied Physics, 2008. **47**(2): p. 1251.
59. Singh, V., et al., *A comparative study of Al and LiF:Al interfaces with poly (3-hexylthiophene) using bias dependent photoluminescence technique*. Organic Electronics, 2008. **9**(5): p. 790-796.
60. Malliaras, G.G., et al., *Photovoltaic measurement of the built-in potential in organic light emitting diodes and photodiodes*. Journal of Applied Physics, 1998. **84**(3): p. 1583-1587.
61. Gregg, B.A., *Excitonic Solar Cells*. The Journal of Physical Chemistry B, 2003. **107**(20): p. 4688-4698.
62. Song, Q.L., et al., *Exciton dissociation at the indium tin oxide-N,N'-Bis(naphthalen-1-yl)-N,N'-bis(phenyl) benzidine interface: A transient photovoltage study*. Applied Physics Letters, 2006. **88**(23): p. 232101.
63. Harrison, M.G., J. Grüner, and G.C.W. Spencer, *Analysis of the photocurrent action spectra of MEH-PPV polymer photodiodes*. Physical Review B, 1997. **55**(12): p. 7831-7849.

64. Kaneto, K. and W. Takashima, *Fabrication and characteristics of Schottky diodes based on regioregular poly(3-hexylthiophene)/Al junction*. *Current Applied Physics* 1, 2001: p. 355.
65. Ujimoto, M., W. Takashima, and K. Kaneto, *Photo induced memory devices using conducting polymer, poly(3-hexylthiophene) thin films*. *Thin Solid Films*, 2006. **499**: p. 313.
66. Kemerink, M., et al., *The operational mechanism of ferroelectric-driven organic resistive switches*. *Organic Electronics*, 2012. **13**(1): p. 147-152.
67. Loutfy, R.O., et al., *Phthalocyanine organic solar cells: Indium/x-metal free phthalocyanine Schottky barriers*. *Journal of Applied Physics*, 1981. **52**(8): p. 5218-5230.
68. Kirchartz, T., et al., *Sensitivity of the Mott–Schottky Analysis in Organic Solar Cells*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012. **116**(14): p. 7672-7680.
69. Chen, B., et al., *Effects of bulk and interfacial charge accumulation on fill factor in organic solar cells*. *Applied Physics Letters*, 2013. **102**(19): p. 193302.
70. Garcia-Belmonte, G., et al., *Simultaneous determination of carrier lifetime and electron density-of-states in P3HT:PCBM organic solar cells under illumination by impedance spectroscopy*. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2010. **94**(2): p. 366-375.
71. Renaud, C., *Etude des défauts électriquement actifs dans les dispositifs à base de matériaux organiques*. 2008, Université de Nantes.
72. J. C. Bernède, A.G., L. Cattin, F. R. Diaz, M. Morsli and M. A. del Valle, ed. *Organic Solar Cells Performances Improvement Induced by Interface Buffer Layers*. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, ed. R.D. Rugesu. 2010.
73. Singh, V., et al., *Evidence of photoluminescence quenching in poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) due to injected charge carriers*. *Synthetic Metals*, 2008. **158**(7): p. 283-286.
74. Wehenkel, D.J., et al., *Influence of injected charge carriers on photocurrents in polymer solar cells*. *Physical Review B*, 2012. **85**: p. 125203.
75. Kim, J.Y., et al., *New Architecture for High-Efficiency Polymer Photovoltaic Cells Using Solution-Based Titanium Oxide as an Optical Spacer*. *Advanced Materials*, 2006. **18**(5): p. 572-576.
76. Park, Y.R., et al., *Investigations of the polymer alignment, the nonradiative resonant energy transfer, and the photovoltaic response of poly(3-hexylthiophene)/TiO<sub>2</sub> hybrid solar cells*. *Journal of Applied Physics*, 2010. **108**(4): p. 044508.



---

---

## **Conclusion générale**

---

---



Au cours de ces travaux de thèse, nous avons étudié la mésostructure et le comportement électrique/photoélectrique d'une couche active organique composée d'un matériau ferroélectrique et d'un matériau semi-conducteur. Cette manière unique d'associer les propriétés de semi-conductivité et de ferroélectricité au sein d'une seule couche active ouvre la voie à de nombreuses applications telles que le stockage d'informations ou le domaine du photovoltaïque que nous avons exploré.

Ce travail a débuté par l'étude de la morphologie et de la semi-cristallinité du mélange P3HT/P(VDF-TrFe) en film mince. La mésostructure de la surface et du volume de la couche active constituée de 10 % P3HT – 90 % P(VDF-TrFe) a été analysée ; le P3HT est organisé sous forme de cylindres dispersés dans une matrice de P(VDF-TrFe). Le diamètre et le nombre de ces cylindres sont affectés par le recuit de la couche active, son épaisseur ou la part respective des matériaux. De plus, nous avons observé que l'utilisation de P3HT-*b*-PMMA permet d'augmenter la quantité d'interface P3HT/P(VDF-TrFe) et d'améliorer le taux de cristallisation du P3HT. Par ailleurs, nous avons démontré que le mélange 10 % P3HT – 90 % P(VDF-TrFe) présente à la fois un comportement semi-conducteur et ferroélectrique, présentant ainsi un intérêt particulier pour l'intégration de cette couche active dans des dispositifs électroniques.

Nous avons donc réalisé des dispositifs à partir de films minces composés du mélange P3HT/P(VDF-TrFe). Nos études se sont d'abord focalisées sur la couche active constituée de 10 % P3HT – 90 % P(VDF-TrFe). Le courant débité par les dispositifs dépend de l'état de polarisation du P(VDF-TrFe). Les études en température ont permis de mettre en évidence le rôle de la polarisation du P(VDF-TrFe) sur les propriétés d'injection et d'extraction de charges aux interfaces couche active/électrode. La corrélation de l'ensemble des résultats obtenus avec la variation de la mésostructure dans ces conditions ont permis de déterminer l'importance des interfaces P3HT/P(VDF-TrFe) avec les électrodes dans le processus d'injection de charges. En effet, le champ ferroélectrique semble entraîner une modification locale des niveaux d'énergie du P3HT qui engendrerait la formation d'un contact couche active/électrode présentant un comportement ohmique ou bloquant selon l'état de polarisation du P(VDF-TrFe). De plus, la modulation des propriétés électroniques aux interfaces semble être fortement liée à la nature du contact. Les études menées suggèrent que l'état de polarisation tend à moduler l'accumulation de charges dans la couche active à proximité des contacts avec les électrodes et l'interaction des électrodes avec la couche active semblerait

jouer un rôle prépondérant sur cet effet. Les résultats montrent ainsi un effet « mémoire » c'est-à-dire la modulation d'un état passant/bloquant par le champ ferroélectrique. Le mélange P3HT/P(VDF-TrFe) pourrait donc être utilisé comme couche active pour une application visant le stockage d'informations.

Des études concernant l'effet de la polarisation du P(VDF-TrFe) sur la photogénération de charges dans les dispositifs à base de P3HT ont été menées. Nous avons démontré que, sous excitation optique, les dispositifs débitent un courant additionnel qui est fonction de l'état de polarisation du P(VDF-TrFe). De plus, les études en température ont montré que l'intensité du photocourant débité par les dispositifs est étroitement liée à l'état de polarisation du P(VDF-TrFe). D'autre part, l'effet de l'ajout de P3HT-*b*-PMMA ou la variation de la composition en P3HT/P(VDF-TrFe) sur les propriétés photoélectriques de la couche active tendent à confirmer le rôle de la mesostructure sur les mécanismes mis en jeu. Les études préliminaires par spectroscopie d'impédance semblent suggérer que les phénomènes photoélectriques observés seraient liés à la modulation de la densité de charges dans la couche active sous l'effet de la polarisation. Ces études confirment l'effet « mémoire » du P(VDF-TrFe) (modulation des propriétés d'injection par le champ ferroélectrique) rapporté dans la littérature. En effet, selon l'orientation du champ ferroélectrique, l'efficacité de la dissociation des excitons augmente ou diminue. Le rôle de la ferroélectricité sur les mécanismes photoélectriques est complexe et nécessite des travaux plus approfondis pour être plus maîtrisés. Ces résultats se distinguent des travaux rapportés dans la littérature qui utilisent des matériaux ferroélectriques inorganiques ou qui incorporent le P(VDF-TrFe) dans une structure à hétérojonction. Cependant, bien que modestes, ces résultats laissent entrevoir une application potentielle des mésostructures P3HT/P(VDF-TrFe) pour la conversion d'énergie optique.

A court terme, une des suites logiques de ce travail serait de varier la composition ou la fraction molaire en polymère du P3HT-*b*-PMMA afin d'en observer les conséquences sur la morphologie pour optimiser le diamètre des cylindres de P3HT. La synthèse et l'utilisation de copolymère P3HT-*b*-P(VDF-TrFe) pourrait permettre de directement contrôler la mésostructure de la couche active afin d'en augmenter son potentiel.

Par ailleurs, seuls deux domaines d'applications ont été explorés. Or, l'association de la semi-conductivité à la ferroélectricité est également utilisée pour la réalisation d'OLED ou de transistors ferroélectriques à effet de champ. De plus, les dispositifs que nous avons

réalisés ont la capacité de stocker des informations mais également de générer un photocourant. Ces dispositifs pourraient donc permettre de fabriquer des mémoires organiques non volatiles capables d'être autonomes en énergie. Le P(VDF-TrFe) étant piézoélectrique, pourrait permettre à cette couche active de transformer à la fois l'énergie mécanique et l'énergie lumineuse en électricité. La combinaison de la ferroélectricité à la semi-conductivité ouvre donc la voie à de nombreuses possibilités et pourrait éventuellement conduire à un nouveau domaine de compétences : « the organic ferrotronic ».



---

---

## **Chapitre 4 : Annexe**

---

---



## 4 Annexes : Caractérisation du P(VDF-TrFe) et méthodes expérimentales

4.1	Caractérisation des propriétés ferroélectriques du P(VDF-TrFe) .....	142
4.1.1	Caractérisation de la permittivité du P(VDF-TrFe) .....	142
4.1.1.1	Effet du champ électrique appliqué .....	142
4.1.1.2	Analyse fréquentielle .....	143
4.1.1.3	Effet de la température .....	144
4.1.2	Caractérisation de la polarisation du P(VDF-TrFe) .....	148
4.1.2.1	Etude en fonction du champ électrique appliqué .....	149
4.1.2.2	Analyse fréquentielle .....	151
4.1.3	Effet de la structure du dispositif sur les propriétés ferroélectriques du P(VDF-TrFe).....	153
4.1.3.1	Influence du champ interne sur la tension coercitive du P(VDF-TrFe)....	155
4.1.3.2	Injection et accumulation de charges .....	157
4.1.3.3	Analyse du comportement ferroélectrique du P(VDF-TrFe) dans une structure ITO / P(VDF-TrFe) / LiF/Al .....	162
4.2	Techniques et protocoles utilisés.....	165
4.2.1	Protocole de fabrication des dispositifs.....	165
4.2.2	Techniques d'analyse des films.....	166
4.2.3	Techniques d'analyses chimiques .....	167
4.2.4	Techniques d'analyses physiques.....	167
	Références .....	169

## 4 Annexes : Caractérisation du P(VDF-TrFe) et méthodes expérimentales

### 4.1 Caractérisation des propriétés ferroélectriques du P(VDF-TrFe)

Le P(VDF-TrFe) a été incorporé dans un dispositif de type condensateur pour effectuer la caractérisation des propriétés ferroélectriques. Nous avons choisi la structure ITO / P(VDF-TrFe) / Al car elle a été notamment utilisée dans les études photoélectriques en Chapitre 3.

#### 4.1.1 Caractérisation de la permittivité du P(VDF-TrFe)

##### 4.1.1.1 Effet du champ électrique appliqué

La capacité  $C$  d'un matériau représente le nombre de charges qu'il est capable de stocker. Elle est proportionnelle à la permittivité relative  $\epsilon'_r$  du matériau ainsi qu'à la géométrie du dispositif :

$$C = \epsilon_0 \epsilon'_r \frac{S}{h} \quad (4.1)$$

avec  $S$  la surface des électrodes,  $h$  l'épaisseur du matériau entre les deux électrodes et  $\epsilon_0$  la permittivité du vide. La permittivité diélectrique ( $\epsilon_r^*(\omega)$ ), qui est un paramètre complexe permettant de décrire la réponse d'un milieu soumis à un champ électrique, dépend de la fréquence du signal électrique appliqué. Au niveau microscopique, elle est liée à la polarisabilité des molécules ou des atomes constituant le milieu. On définit l'angle de perte  $\tan(\delta)$  qui permet de comparer l'énergie dissipée ( $\epsilon''_r(\omega)$ ) à l'énergie accumulée ( $\epsilon'_r(\omega)$ ) dans le matériau diélectrique :

$$\epsilon_r^*(\omega) = \epsilon'_r(\omega) - j\epsilon''_r(\omega) \quad (4.2)$$

$$\tan(\delta) = \frac{\epsilon''_r}{\epsilon'_r} \quad (4.3)$$

Les mesures de capacité ont été effectuées sur les dispositifs ITO / P(VDF-TrFe) 70/30 / Al en fonction du champ électrique appliqué, l'électrode d'Al étant connectée à la masse.

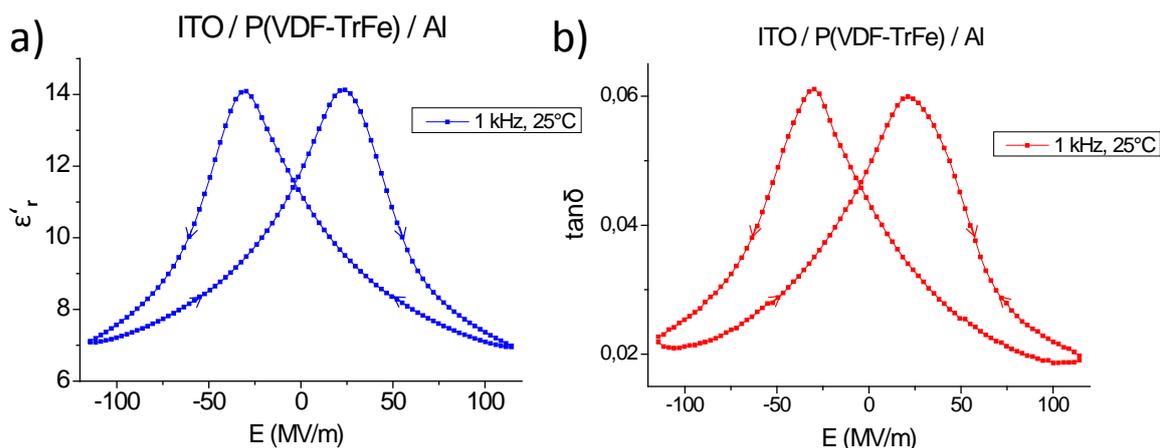


Figure 4-1. Comportement diélectrique du P(VDF-TrFe) 70/30 sous forme de film de 360 nm d'épaisseur dans un dispositif ITO / P(VDF-TrFe) / Al. AC = 100mV, f = 1kHz. a) Partie réelle de la permittivité et b)  $\tan(\delta)$  en fonction du champ électrique appliqué.

La variation de la permittivité en fonction du champ appliqué a la forme caractéristique « papillon » attendue pour les matériaux ferroélectriques (Figure 4-1). Si l'on fait varier le champ électrique de -110 MV/m à +110 MV/m, la permittivité augmente et présente un maximum puis diminue à nouveau. Ce maximum est obtenu pour un champ électrique appliqué équivalent au champ coercitif du matériau ( $E_C^+ = 24$  MV/m). Il correspond au renversement de la polarisation du P(VDF-TrFe) et donc à la rotation des dipôles autour des liaisons carbone-carbone des chaînes de polymères. Si l'on applique désormais un champ électrique de +110 MV/m à -110 MV/m, le renversement de la polarisation se traduit par un maximum de la permittivité au champ coercitif négatif ( $E_C^- = -29$  MV/m). L'origine de la différence des valeurs de champs coercitifs observée ( $E_C^+ \neq E_C^-$ ) sera mise en relation avec la structure du dispositif utilisée en paragraphe (4.1.3).

#### 4.1.1.2 Analyse fréquentielle

Les mesures de permittivité ont été effectuées dans une gamme de fréquences allant de 100 mHz à 1 MHz (Figure 4-2). En effet, la variation de la permittivité a différentes origines selon la gamme de fréquences utilisée. Si elle est mesurée pour des fréquences inférieures à 100 mHz, ce sont les relaxations de charges liées aux impuretés ou aux charges d'espace qui vont dominer le signal en sortie. Si la mesure est effectuée pour des fréquences supérieures à 1 MHz, ce sont les vibrations d'éléments de plus faibles dimensions qui seront analysées, telle que les dipôles permanents du matériau.

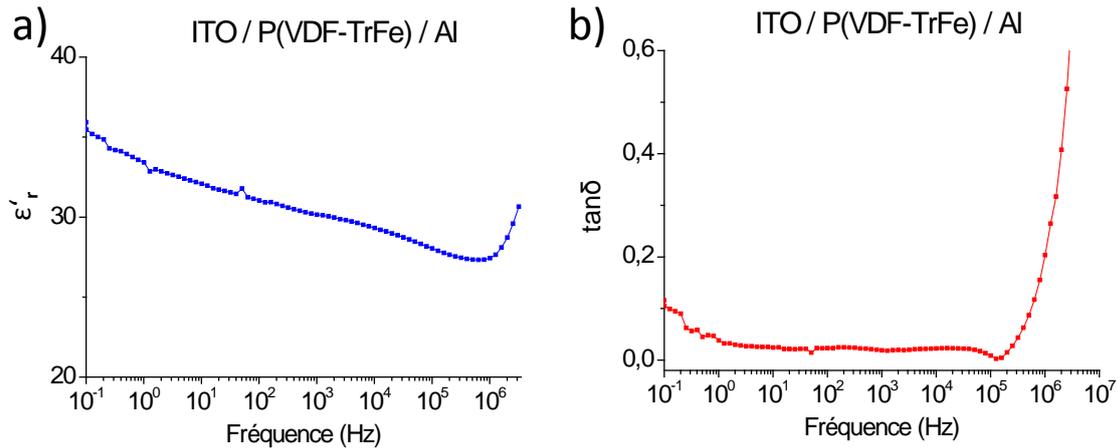


Figure 4-2. Mesure de la permittivité a) partie réelle et b)  $\tan(\delta)$  du P(VDF-TrFe) 70/30 en fonction de la fréquence. DC = 0V, AC = 100 mV. Electrode d'Al connectée à la masse.

Les résultats obtenus sont en accord avec ceux de la littérature, la permittivité présente peu de variations de 1 Hz jusqu'à 10<sup>6</sup> Hz ( $\epsilon'_r \sim 30-35$ ), bien que sa valeur soit plus élevée, ce qui peut provenir de la nature des électrodes utilisées [1, 2].  $\tan(\delta)$  augmente rapidement pour des fréquences supérieures à 10<sup>5</sup> Hz, ce qui correspond au début de l'interaction des dipôles internes avec le champ sinusoïdal AC = 100 mV imposé. En effet, lorsque la fréquence augmente, les dipôles C-F vibrent selon le signal auquel ils sont soumis et entraînent une augmentation des pertes diélectriques, c'est-à-dire une augmentation de  $\tan(\delta)$ .

Une légère augmentation de  $\tan(\delta)$  est également observée vers les basses fréquences (<1 Hz). Ce comportement reflète généralement la présence d'impuretés qui induisent une conductivité intrinsèque au matériau (contribution DC) et entraînent une augmentation des pertes diélectriques aux basses fréquences. La valeur de permittivité du P(VDF-TrFe) à ces fréquences peut varier selon le type de polymérisation utilisée [3] pour synthétiser le polymère ferroélectrique. Une polymérisation en émulsion apporte plus d'impuretés à cause de l'utilisation de tensio-actifs comme stabilisant lors de l'étape de synthèse. La polymérisation en suspension, utilisée pour la synthèse du copolymère étudié ici, permet d'obtenir un polymère plus pur, réduisant ainsi la conductivité de celui-ci aux basses fréquences. L'étape de lavage du polymère après la synthèse a également un rôle déterminant quant au taux résiduel d'impuretés.

#### 4.1.1.3 Effet de la température

Les matériaux ferroélectriques présentent une transition thermique caractéristique puisque pour des températures supérieures à la température de Curie les dipôles des domaines ferroélectriques sont orientés aléatoirement ; le matériau est alors paraélectrique. Cette

transition peut être observée pour les matériaux ferroélectriques organiques, par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) ou par mesure de l'impédance complexe en fonction de la température. Cette seconde méthode d'analyse a l'avantage d'être effectuée sur un dispositif dont la structure ITO/polymère/Al a été utilisée pour les études présentées en Chapitre 2 et en Chapitre 3. Les phénomènes d'interaction matériau / électrode et l'influence de la mise en forme du matériau sont donc pris en compte lors de ce type de mesure, ce qui n'est pas le cas en DSC.

#### Effet de la température sur la permittivité

Un signal sinusoïdal de faible amplitude (DC = 0,1 V et AC = 0,5 V) a été appliqué aux dispositifs ITO / P(VDF-TrFe) / Al avec des températures allant de 25°C à 140°C (1°C/min) pour la chauffe et la même gamme de température a été utilisée lors du refroidissement. Le P(VDF-TrFe) a préalablement été polarisé par l'application de +40V sur l'ITO.

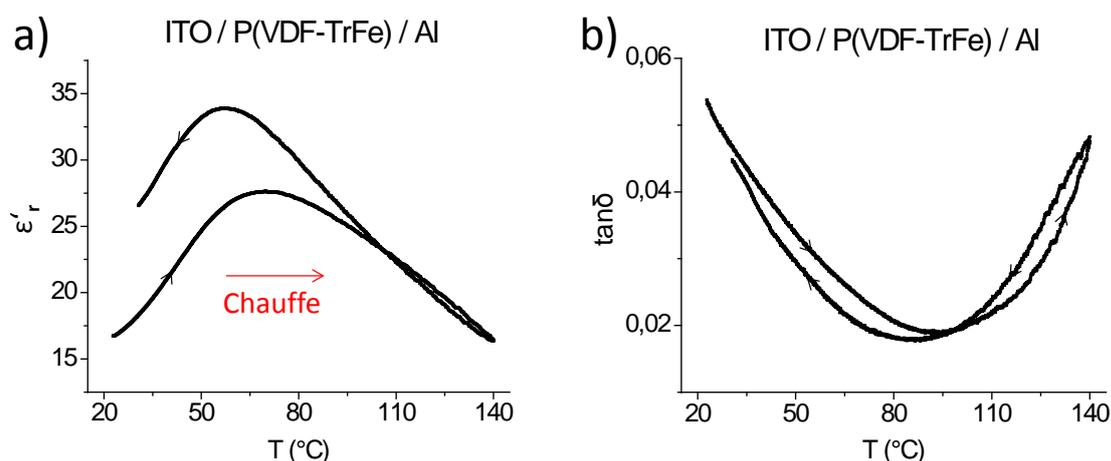


Figure 4-3. Variation de la permittivité a) partie réelle et b)  $\tan(\delta)$  du P(VDF-TrFe) 70/30 avec la température. DC = 100 mV, AC = 500 mV,  $f = 1$  kHz. P(VDF-TrFe) polarisé préalablement (+40V sur l'ITO). Electrode d'Al connectée à la masse.

Le maximum de  $\epsilon'_r$  observé aux alentours des 70-75°C lors de la montée en température (Figure 4-3) correspond à la transition d'un état ferroélectrique à un état paraélectrique, provoqué par le changement de conformation des chaînes de P(VDF-TrFe) (conversion de la phase LT en phase HT). Les résultats obtenus sont en accord avec ceux rapportés dans la littérature par Furukawa *et al.* [20] et Matsushige *et al.* [1, 4]. La faible augmentation de  $\tan(\delta)$  aux hautes températures ( $\tan(\delta) = 0,05$  à 140°C) peut s'expliquer par la présence d'impuretés au sein du matériau [3, 5] (ce qui est en accord avec l'augmentation des pertes diélectriques observée lors de l'étude aux basses fréquences) ou par le début de la fusion des petites chaînes polymères.

Lors du refroidissement, la permittivité augmente jusqu'à 55°C et diminue à nouveau, c'est la transition paraélectrique à ferroélectrique. Une deuxième chauffe a été effectuée (DC = 100 mV, AC = 500 mV, f = 1 kHz) (Figure 4-4).

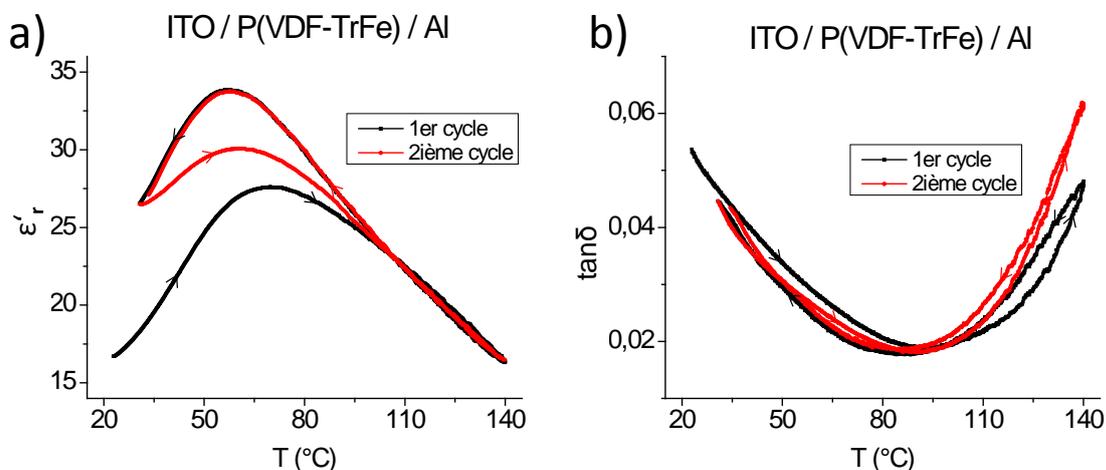


Figure 4-4. Mesure de la permittivité a) partie réelle et b)  $\tan(\delta)$  du P(VDF-TrFe) 70/30 avec la température. 2 cycles de chauffe / refroidissement sont effectués.

DC = 100 mV, AC = 500 mV, f = 1kHz. Electrode d'Al connectée à la masse.

Les courbes de refroidissement se superposent, ce qui permet d'affirmer que le phénomène thermique est réversible. De plus, ceci montre que la relaxation de la permittivité s'effectue à des températures différentes lors de la chauffe et du refroidissement, que ce soit pour le premier ou le deuxième cycle. Le maximum de la permittivité se produit à des températures plus élevées lors de la chauffe que pour le refroidissement. Les valeurs de la permittivité à 25°C à la fin des deux cycles de refroidissement sont très proches et plus élevées que celle obtenue avant la première chauffe. Ainsi la valeur de la permittivité initiale dépend de l'orientation initiale des dipôles. La valeur de la température du Curie est également affectée par ce phénomène car la température de Curie endothermique lors de la première chauffe ( $T_{\text{Curie}} = 73^\circ\text{C}$ ) est supérieure à celle de la deuxième chauffe ( $T_{\text{Curie}} = 63^\circ\text{C}$ ). Les résultats présentés en Figure 4-3 dépendent donc de la polarisation préalable de l'échantillon. Celle-ci permet de réduire le nombre de défauts et augmente ainsi la valeur de la température de Curie.

#### Caractérisation thermique du P(VDF-TrFe) par DSC

Le P(VDF-TrFe), sous forme de poudre, est soumis à un cycle de chauffe/refroidissement/chauffe dans une enceinte de  $-70^\circ\text{C}$  à  $200^\circ\text{C}$  à une vitesse de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ .

Deux pics endothermiques sont observés lors de la chauffe de l'échantillon et deux pics exothermiques lors du refroidissement (Figure 4-5). Le pic endothermique à  $152^\circ\text{C}$

correspond à la fusion des chaînes de polymères tandis que le pic exothermique à 138°C représente la cristallisation du P(VDF-TrFe).

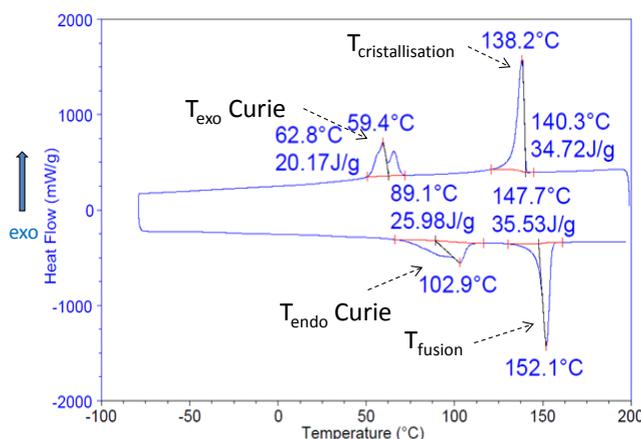


Figure 4-5. DSC du P(VDF-TrFe) 70/30 (poudre). 5°C/min.

Le premier pic observé durant la chauffe, s'étalant de 89°C à 110°C, correspond à la transition ferroélectrique à paraélectrique endothermique. Inversement, le pic exothermique observé lors du refroidissement entre 50°C et 70°C correspond à la transition d'un état paraélectrique vers un état ferroélectrique. Un épaulement du signal est observé au niveau de la température de Curie endothermique tandis que deux maxima distincts sont présents autour de la transition exothermique. La présence de cet épaulement ou de ces deux maxima peuvent provenir de la coexistence de la phase HT et de la phase LT aux transitions ferroélectriques du P(VDF-TrFe) [6-10]. Il est également possible que la phase CL soit présente dans le P(VDF-TrFe) étudié.

Les températures de transition déterminées avec cette technique d'analyse présentent les mêmes positions relatives qu'en spectroscopie d'impédance : la transition ferroélectrique à paraélectrique apparaît pour des températures plus élevées que la transition paraélectrique à ferroélectrique. Cependant, bien que les informations apportées par ces deux techniques de caractérisation soient cohérentes, les valeurs des transitions mesurées varient d'une technique à l'autre. En effet, il semblerait que les transitions thermiques observées soient en partie liées à la mise en forme du matériau, c'est-à-dire s'il est sous forme de poudre ou en couche mince.

#### Influence du recuit du P(VDF-TrFe)

Les propriétés ferroélectriques du P(VDF-TrFe) sont fortement liées aux domaines ferroélectriques et donc à la cristallisation du polymère. Nous avons étudié l'influence du recuit d'un film de P(VDF-TrFe) 70/30 par DSC sur ses transitions thermiques en chauffe et en refroidissement. Pour cette étude, un film de P(VDF-TrFe) sans recuit préalable et un film recuit pendant 2h à 140°C ont été analysés et comparés (Figure 4-6).

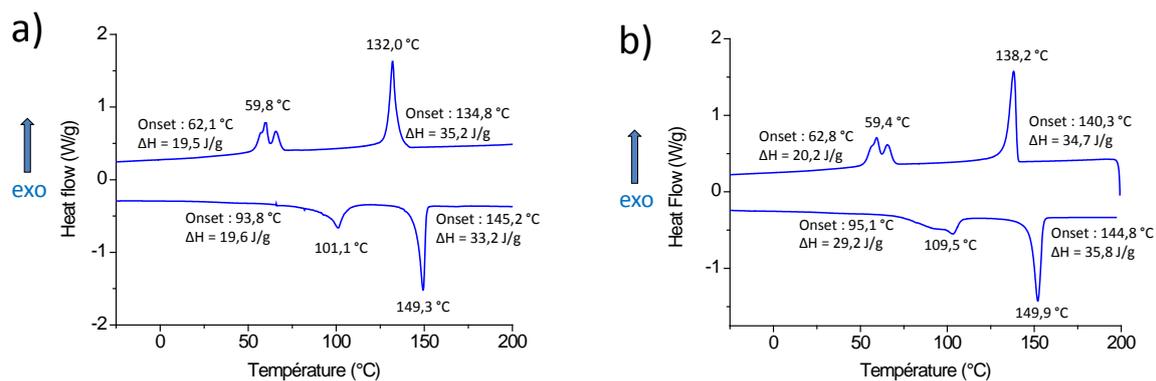


Figure 4-6. Influence du recuit d'un film de P(VDF-TrFe) 70/30 observé par DSC. a) Non recuit. b) Recuit à 140°C pendant 2h.

Les thermogrammes obtenus montrent tout d'abord que la température de Curie endothermique, la température de cristallisation et la température de fusion augmentent lorsqu'un recuit est effectué. Cette augmentation est particulièrement marquée pour les températures de cristallisation et de Curie endothermique puisqu'elles sont de 6,2°C et 8,4°C respectivement. La variation de la température de Curie exothermique semble non significative, ce qui est en accord avec les observations rapportées dans la littérature [1, 11]. Une étude effectuée par Stack *et al.* [11] montre que le traitement thermique subi par les copolymères de P(VDF-TrFe) influence leurs transitions thermiques, que ce soit la température de Curie (endothermique), la température de cristallisation ou la température de fusion. Lors de ces travaux, Stack *et al.* décrivent que l'augmentation de la température de recuit entraîne une augmentation de la température de fusion. Ils attribuent ce phénomène à la plus grande stabilité des cristallites formées à haute température. Ainsi, le recuit effectué sur le film de P(VDF-TrFe) 70/30 promeut la cristallisation du polymère. L'augmentation des températures de transition observées après recuit de l'échantillon s'explique donc par une plus grande stabilité des cristallites formées à haute température, celles-ci sont plus ordonnées qu'en absence de recuit. Les résultats que nous avons observés lors de la comparaison des analyses DSC effectuées sur un film de P(VDF-TrFe) recuit et non recuit sont donc en accord avec la littérature [11].

#### 4.1.2 Caractérisation de la polarisation du P(VDF-TrFe)

La polarisation, qui s'exprime en C/m<sup>2</sup>, est proportionnelle à la quantité de charges accumulées à la surface des électrodes. Elle peut être mesurée avec un circuit Sawyer-Tower [12-14]. L'intégration du courant mesuré (en fonction du temps et du champ électrique imposé) permet de remonter à la valeur du déplacement diélectrique  $D$  et à la polarisation du matériau  $P$  telle que :

$$P = \int_t \frac{U}{R \cdot S_{\text{électrodes}}} dt \quad (4.4)$$

Ici, nous considérons que le déplacement diélectrique  $D$  est équivalent à la polarisation  $P$  du matériau car la ferroélectricité est le phénomène prédominant [1].

#### 4.1.2.1 Etude en fonction du champ électrique appliqué

Les mesures de courant effectuées sur les dispositifs ITO / P(VDF-TrFe) / Al avec le circuit Sawyer-Tower sont représentées en Figure 4-7.a, l'électrode d'Al étant connectée à la masse. Deux maxima de courant sont observés autour du champ coercitif (Tableau 4-1), ils correspondent au déplacement des charges des électrodes du dispositif vers le circuit extérieur pour pouvoir compenser le changement d'état de polarisation qui survient à ce champ électrique appliqué. La polarisation se calcule par intégration de ce courant, le résultat de ce traitement de données est tracé en Figure 4-7.b.

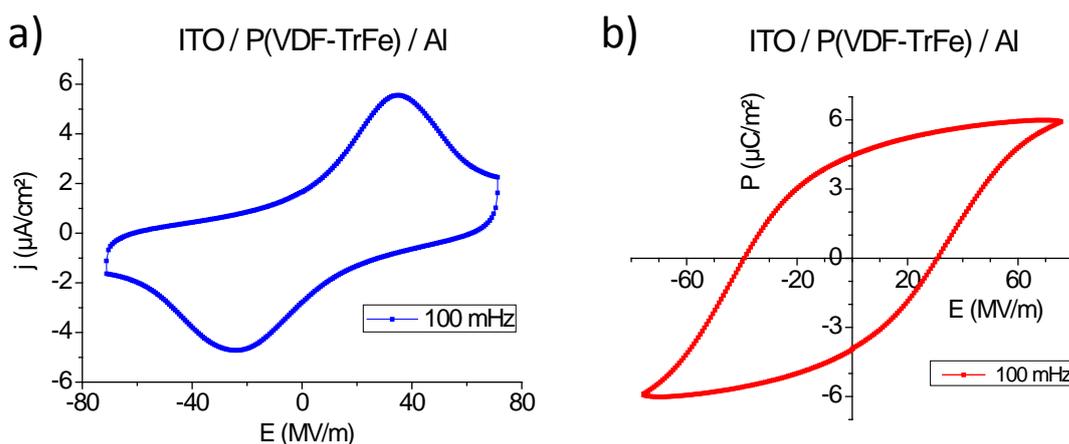


Figure 4-7. a) Courant du dispositif ITO/P(VDF-TrFe)/Al mesuré avec un circuit Sawyer-Tower.  $f = 100$  mHz, AC = [-25V ; +25V]. b) Hystérésis de polarisation du P(VDF-TrFe) dans ces mêmes conditions. Electrode d'Al connectée à la masse.

L'hystérésis de polarisation obtenue présente plusieurs caractéristiques. Tout d'abord deux maxima de polarisation sont observés à des champs élevés (polarisation saturante), ils correspondent au maximum de dipôles orientés dans la même direction et le même sens que le champ électrique appliqué. Les deux états stables de polarisation (polarisation rémanente) correspondent aux valeurs de la polarisation pour un champ appliqué nul.

Les caractéristiques ferroélectriques obtenues lors de la mesure de l'hystérésis de polarisation du P(VDF-TrFe) sont classées en Tableau 4-1. Les valeurs du champ coercitif et de la polarisation rémanente ne sont pas symétriques à cause de la structure du dispositif, nous reviendrons sur ce point plus en détails en paragraphe (4.1.3).

Les valeurs obtenues sont proches de celles rapportées dans la littérature [1, 15], bien qu'inférieures de 10 % à 20 %. Nous attribuons ces différences à la limite de tension appliquée au dispositif car le champ coercitif observé (maximum 40 MV/m) est également plus faible que celui-ci observé dans la littérature (de l'ordre de 50-70 MV/m). En effet, au cours de ces mesures, nous avons utilisé un générateur qui ne permet pas de délivrer une tension supérieure à +/-25 V. Des films plus fins ont été réalisés (100 nm contre 360 nm pour les résultats exposés) mais les analyses C-V n'ont pu être effectuées sur ces couches minces en raison des phénomènes de claquage.

Tableau 4-1. Classification des caractéristiques de l'hystérésis de polarisation du P(VDF-TrFe) 70/30.

Paramètres	$E_C^+$ (MV/m)	$P_S^+$ ( $\mu\text{C}/\text{m}^2$ )	$P_r^+$ ( $\mu\text{C}/\text{m}^2$ )	$E_C^-$ (MV/m)	$P_S^-$ ( $\mu\text{C}/\text{m}^2$ )	$P_r^-$ ( $\mu\text{C}/\text{m}^2$ )
Valeurs	30	6	4,5	-40	-6	-4

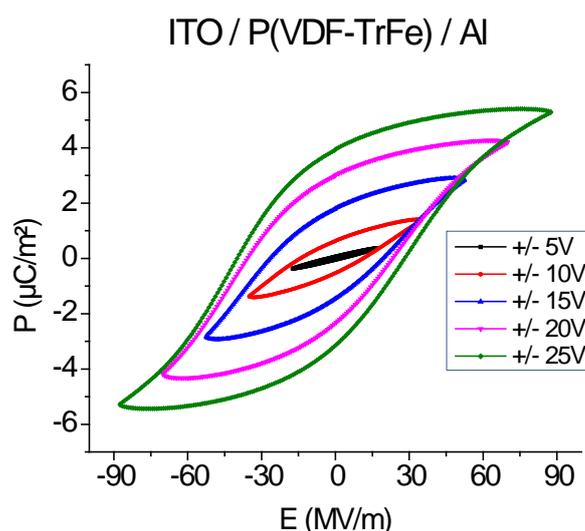


Figure 4-8. Hystérésis de polarisation du P(VDF-TrFe) 70/30 mesurée avec le dispositif ITO / P(VDF-TrFe) / Al .  $f = 100$  mHz, AC = 5V, 10V, 15V, 20V, 25V. Electrode d'Al connectée à la masse.

La mesure de la polarisation a été effectuée avec plusieurs amplitudes de champs électriques appliqués, ce qui nous a permis d'observer que le comportement de la polarisation diffère selon le cycle de tension auquel le matériau est soumis. Si le champ électrique est faible (ici  $E < 20 \text{ MV}\cdot\text{m}^{-1}$ ), la polarisation varie linéairement avec la tension imposée (Figure 4-8). Ce ne sont que pour des champs suffisamment importants qu'une hystérésis de polarisation apparaît. Plus le champ électrique est grand, plus le nombre de dipôles du matériau ferroélectrique s'alignant dans la même direction que le champ électrique imposé est important. Théoriquement, l'hystérésis de polarisation ne devrait apparaître que pour des champs électriques supérieurs au champ coercitif (pour le P(VDF-TrFe) 70/30,  $E_C = 50\text{-}70 \text{ MV}\cdot\text{m}^{-1}$ ).

Cependant, les mesures effectuées révèlent que le comportement n'est pas abrupt : l'hystérésis de polarisation apparaît pour des champs électriques inférieurs au champ coercitif. Cette dernière s'élargit et augmente en amplitude au fur et à mesure que le champ électrique maximum appliqué augmente. Ce comportement résulte du fait que la mesure n'est pas effectuée sur un monocristal mais sur un film de polymère contenant de nombreux domaines ferroélectriques dispersés par des zones amorphes. Le même phénomène est observé pour les matériaux inorganiques dont les joints de grains séparant les domaines ferroélectriques peuvent être comparés aux zones amorphes.

Ces caractéristiques ferroélectriques mesurées ont été représentées en fonction du champ électrique maximum appliqué en Figure 4-9.

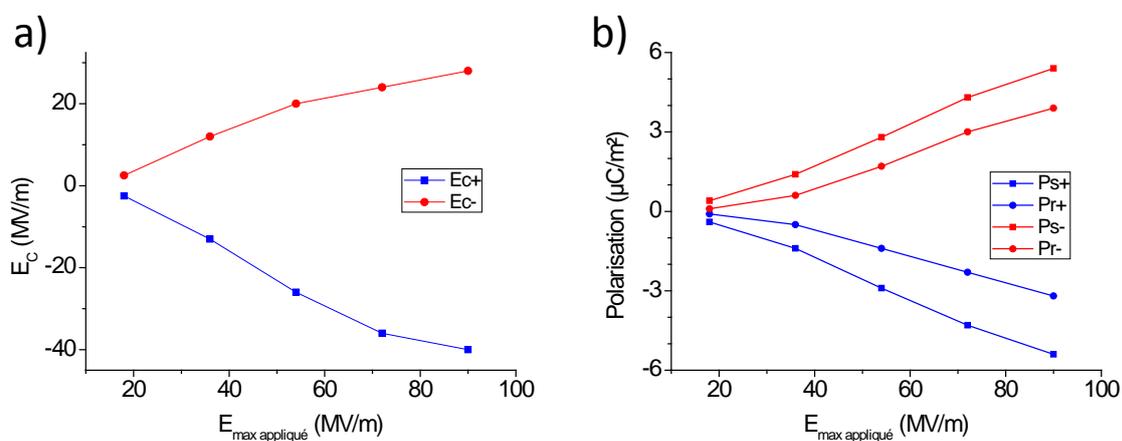


Figure 4-9. Variation a) du champ coercitif et b) des polarisations rémanentes et saturantes en fonction de l'amplitude maximale du champ électrique appliqué au dispositif ITO / P(VDF-TrFe) / Al.

Les polarisations rémanente et saturante ainsi que le champ coercitif augmentent donc avec l'amplitude du signal appliqué à l'échantillon. Une saturation du champ coercitif commence à apparaître de 70 MV/m à 90 MV/m, ce qui confirme qu'il serait nécessaire d'appliquer un champ électrique de plus grande amplitude afin d'observer une saturation des polarisations rémanentes et saturantes.

#### 4.1.2.2 Analyse fréquentielle

Le cycle de polarisation des dispositifs ITO / P(VDF-TrFe) / Al a été mesuré en fonction de la fréquence du signal appliqué (10 mHz à 1 kHz). Les résultats sont exposés en Figure 4-10.

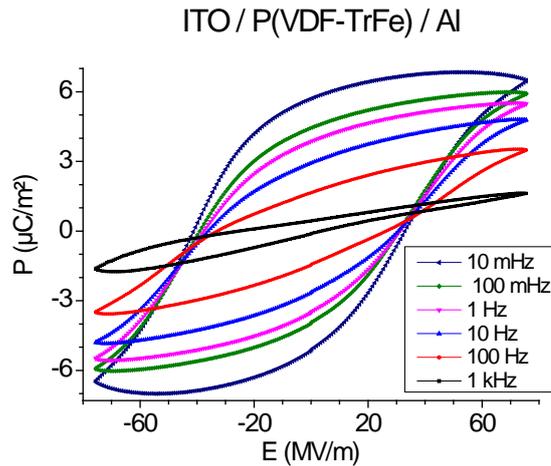


Figure 4-10. Hystérésis de polarisation du P(VDF-TrFe) 70/30 à différentes fréquences. AC = [-25V ; +25V]. Electrode d'Al connectée à la masse.

La polarisation saturante et la polarisation rémanente augmentent lorsque la fréquence du signal imposé diminue. De plus, aux champs électriques élevés, une saturation de la polarisation plus importante est observée pour la plus basse fréquence utilisée. Le phénomène de polarisation, que ce soit la valeur du champ nécessaire au renversement de la polarisation, celle de la polarisation rémanente ou celle de la polarisation saturante, dépend donc de la fréquence du signal appliqué (Figure 4-11). Si la fréquence est faible, les dipôles ont le temps nécessaire pour effectuer une rotation autour des chaînes carbonées, les polarisations saturantes et rémanentes sont élevées. En revanche si la fréquence imposée est trop élevée, le phénomène lié au mécanisme de nucléation-croissance n'a pas le temps de s'établir, les dipôles n'ont pas le temps de s'orienter, les polarisations rémanentes et saturantes sont quasi-nulles.

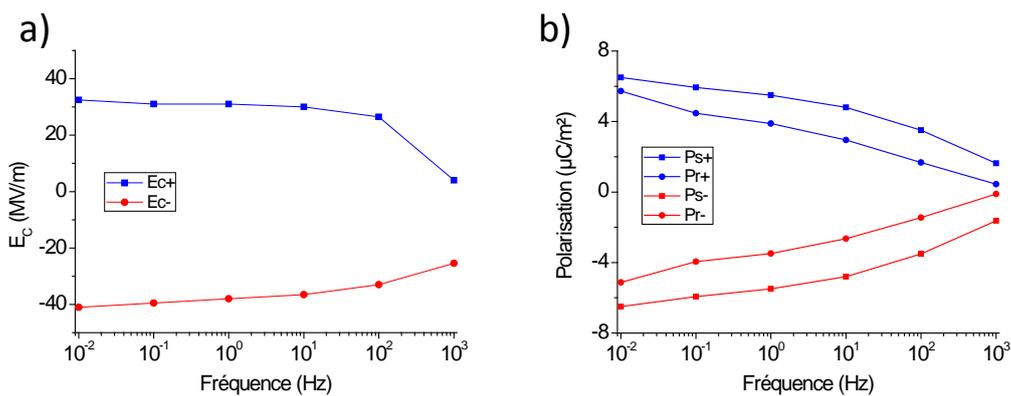


Figure 4-11. Variation a) du champ coercitif et b) de la polarisation rémanente et saturante en fonction de la fréquence du signal appliqué au dispositif ITO / P(VDF-TrFe) / Al.

Ainsi, il est nécessaire que la fréquence de polarisation du P(VDF-TrFe) (dans le dispositif étudié) soit inférieure à  $10^1$  Hz afin d'optimiser les valeurs des polarisations rémanentes et saturantes.

#### 4.1.3 Effet de la structure du dispositif sur les propriétés ferroélectriques du P(VDF-TrFe)

Nous avons précédemment constaté (4.1.1.1) que le champ coercitif du P(VDF-TrFe) mesuré dans la structure ITO / P(VDF-TrFe) / Al (par spectroscopie d'impédance) est asymétrique et plus faible ( $\|\vec{E}_C^+\| = 24 \text{ MV/m}$ ,  $\|\vec{E}_C^-\| = -30 \text{ MV/m}$ ) que les valeurs rapportées dans la littérature ( $\|\vec{E}_C^\pm\| = 50 \text{ MV/m}$ ).

La compensation du champ ferroélectrique par des charges issues des électrodes est responsable du champ de dépolarisation  $\vec{E}_{dep}$  [16, 17]. Dans le cas idéal, les charges de compensation de la polarisation sont localisées sur les électrodes mais, en réalité, ces charges sont la plupart du temps distribuées dans une épaisseur  $di$  du matériau comme représenté en Figure 4-12.

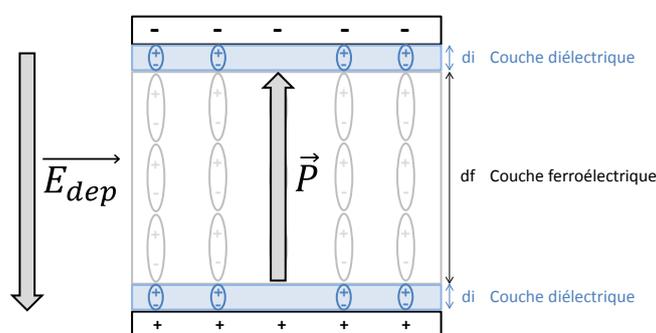


Figure 4-12. Schématisation d'un condensateur métal / P(VDF-TrFe) / métal comprenant une couche ferroélectrique (dipôles permanents) d'épaisseur  $df$  et deux couches diélectriques d'épaisseur  $di$  situées entre la couche ferroélectrique et les électrodes.

La couche diélectrique peut provenir du caractère semi-cristallin du polymère, c'est-à-dire des zones amorphes qui ne présentent pas de dipôles permanents et/ou d'une réaction entre l'électrode et la couche active polarisée qui engendre la formation d'une couche diélectrique dite passive. Ce deuxième phénomène est essentiel à prendre en compte dans le cadre de notre étude. En effet, il a été démontré par de nombreux auteurs [15, 18-22] que la mise en contact du P(VDF-TrFe) avec une électrode d'Al entraîne la formation d'une couche de passivation suite à une réaction entre les deux matériaux.

La couche de passivation au contact Al/P(VDF-TrFe), dont l'épaisseur a été estimée à environ 4 nm [19, 20], a pour conséquence d'augmenter le temps de commutation de la polarisation. Toutefois il est important de noter que la polarisation saturante n'est à priori pas affectée par la présence d'une couche diélectrique [20]. Cette couche diélectrique entraîne la présence de trois capacités en série (Figure 4-12) telles que:

$$\frac{1}{C_{tot}} = \frac{1}{C_f} + \frac{2}{C_i} \quad (4.5)$$

avec  $C_{tot}$  la capacité de la structure métal/P(VDF-TrFe)/métal mesurée lors des caractérisations C-V,  $C_f$  la capacité liée à l'alignement des dipôles permanents ferroélectriques et  $C_i$  la capacité liée à la présence d'une couche passive. Les couches passives sont situées aux interfaces de la couche active avec les électrodes.

Afin de comprendre l'influence de la présence de couches passives sur les propriétés de renversement de la polarisation du P(VDF-TrFe), nous avons schématisé en Figure 4-13 la distribution des potentiels dans le matériau en absence et en présence de couches passives.

En l'absence de couche passive, le potentiel à appliquer pour renverser l'état de polarisation correspond à la tension coercitive  $V_C^\pm$  (propriété intrinsèque du matériau ferroélectrique) et le champ de dépolarisation s'étend dans l'épaisseur  $h$  de la couche active. En revanche, la présence de couches diélectriques aux interfaces P(VDF-TrFe)/métal induit une redistribution du champ de dépolarisation (Figure 4-13.b). Cette distribution de potentiel diminue la tension à appliquer ( $V_{Capp}^\pm$ ) nécessaire au renversement de la polarisation du P(VDF-TrFe) avec  $|V_C^\pm| > |V_{Capp}^\pm|$ . Ainsi, en présence de couches passives, la tension de renversement de la polarisation n'est pas uniquement liée aux propriétés ferroélectriques du matériau mais dépend également de la nature des couches diélectriques (épaisseur et interaction matériau/métal).

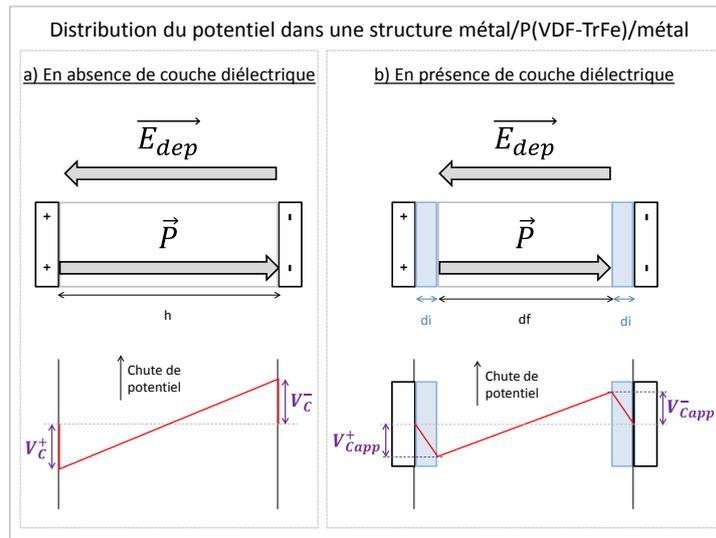


Figure 4-13. Schématisation de la distribution du potentiel et de la tension coercitive dans une structure métal / P(VDF-TrFe) / métal, a) en l'absence et b) en présence de couches passives aux interfaces. Le P(VDF-TrFe) est dans un même état de polarisation dans les deux cas.

Ainsi, les faibles champs coercitifs que nous avons obtenus pourraient provenir de la présence d'une couche passive entre l'électrode d'Al et le P(VDF-TrFe). Dans la littérature, cette chute

de performances n'a pas été observée en présence de métaux peu réactifs (Au) [23, 24] ou au contact d'une électrode organique (PEDOT-PSS) [22, 25, 26].

Nous pouvons donc exprimer les tensions coercitives mesurées  $V_{Capp}^{\pm}$  dans le dispositif ITO / P(VDF-TrFe) / Al en fonction de la tension coercitive du P(VDF-TrFe),  $V_C^{\pm}$ , et de la tension appliquée à la couche passive,  $V_{pass}^{\pm}$  :

$$V_{Capp}^{\pm} = V_C^{\pm} + V_{pass}^{\pm} \quad (4.6)$$

Or, il est important de noter que les tensions coercitives mesurées  $V_{Capp}^+ = 8,4$  V et  $V_{Capp}^- = -10,4$  V ne sont pas symétriques. Cette asymétrie des tensions de basculement  $V_{Capp}^{\pm}$  suggère que la chute de potentiel  $V_{pass}^{\pm}$  serait plus importante et/ou distribuée sur une épaisseur plus large à l'une des interfaces P(VDF-TrFe)/électrode. Ceci pourrait être interprété comme la présence d'un champ interne ( $\vec{E}_{int}$ ) qui s'oppose ou qui s'ajoute au champ électrique appliqué  $\vec{E}_{app}$  nécessaire au basculement de la polarisation. La différence de potentiel entre les deux électrodes (équivalente au champ interne) est alors définie par :

$$V_S = \frac{V_{Capp}^+ + |V_{Capp}^-|}{2} \quad (4.7)$$

La présence de ce champ interne est fortement liée à la formation de couches passives aux interfaces avec les électrodes. Après polarisation du polymère ferroélectrique, les charges provenant des dipôles permanents non compensés sont écrantées par celles présentes à la surface des électrodes. Ces charges sont spatialement séparées par la couche diélectrique, ce qui entraîne l'apparition d'un champ électrique  $\vec{E}_d$  parallèle à la polarisation  $\vec{P}$ . L'origine de ce champ interne pourrait donc être interprétée par le phénomène d'écrantage partiel aux interfaces P(VDF-TrFe)/électrode présent dans la couche passive. La différence des travaux de sortie des électrodes doit donc également être prise en compte dans l'influence du champ interne.

#### 4.1.3.1 Influence du champ interne sur la tension coercitive

La structure que nous avons utilisée est asymétrique car le travail de sortie de l'ITO ( $\Phi_{ITO} = -4,5$  eV) est supérieur à celui de l'Al ( $\Phi_{Al} = -4,2$  eV). John Simmons [30] a démontré en 1963 que l'insertion d'un matériau diélectrique dans une structure de type condensateur non symétrique entraîne la formation d'un champ interne dans le volume du diélectrique. Ce champ interne qui résulte de la différence des travaux de sortie des électrodes s'exprime tel que :

$$E_{BI} = \frac{\Phi_1 - \Phi_2}{eh} \quad (4.8)$$

$$V_{BI} = h \cdot E_{BI} \quad (4.9)$$

avec  $\Phi_1$  et  $\Phi_2$  les travaux de sortie des électrodes,  $e$  la charge électronique et  $h$  l'épaisseur du matériau diélectrique.  $V_{BI}$  est la tension équivalente au champ  $\vec{E}_{BI}$ .

La tension coercitive à appliquer pour renverser l'état de polarisation du P(VDF-TrFe),  $V_{Capp}^{\pm}$ , dépendrait donc de l'orientation du champ  $\vec{E}_{BI}$  par rapport au champ électrique appliqué [18, 27-29], comme illustré en Figure 4-14.  $\vec{E}_{BI}$  est dirigé dans le même sens que le champ électrique appliqué pour  $\vec{E}_{app} > \vec{0}$ . La tension  $V_{Capp}^+$  à appliquer pour polariser le P(VDF-TrFe) est donc inférieure à celle nécessaire quand le polymère ferroélectrique est dans une structure symétrique. En revanche pour  $\vec{E}_{app} < \vec{0}$  le champ électrique interne s'oppose au champ électrique appliqué, la tension minimale  $V_{Capp}^-$  à appliquer pour polariser le P(VDF-TrFe) est donc supérieure à celle d'une structure symétrique.

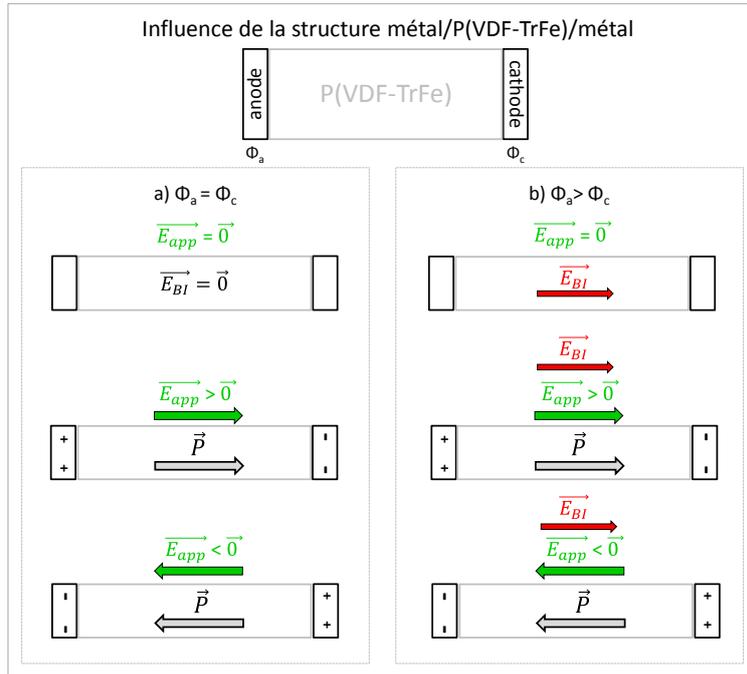


Figure 4-14. Schématisation des champs électriques participant au renversement de la polarisation du P(VDF-TrFe) dans une structure métal/polymère/métal, sans couche passive, et symétrique ( $\Phi_a = \Phi_c$ ) ou asymétrique ( $\Phi_a > \Phi_c$ ).

Ainsi avec l'équation (4.8) et (4.9), nous obtenons pour la structure étudiée :  $V_{BI} = 0,3$  eV. La valeur de la tension de seuil ( $V_S$ ), obtenue à partir des tensions appliquées  $V_{Capp}^{\pm}$  et de l'équation (4.7), est de  $V_S = 1$  eV ( $\neq V_{BI}$ ). La tension équivalente au champ interne ( $V_S$ ) et celle

équivalente à la différence des travaux de sortie des électrodes ( $V_{BI}$ ) sont différentes. Ainsi, bien que présent, le champ induit par la différence des travaux de sortie ne peut entièrement expliquer l'asymétrie des tensions de polarisation ( $V_{Capp}^{\pm}$ ) et du champ qui lui est associé.

#### 4.1.3.2 Injection et accumulation de charges

Lazareva *et al.* [31] ont démontré qu'une injection de charges peut se produire dans une structure asymétrique de type condensateur constituée de P(VDF-TrFe). Cette injection s'effectuerait sous l'effet du champ  $\vec{E}_d$  présent dans les couches passives situées aux interfaces du P(VDF-TrFe) avec les électrodes (Figure 4-15).

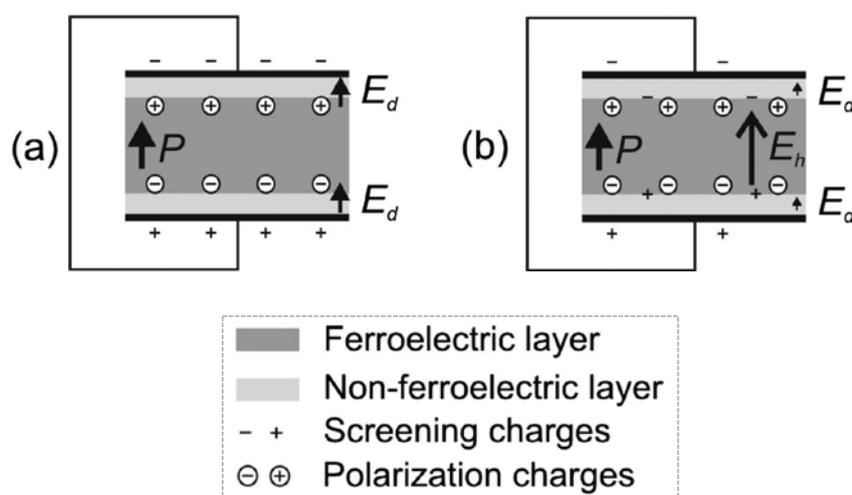


Figure 4-15. Schématisation du modèle d'écrantage dans une structure métal / P(VDF-TrFe) / métal.  
a) Séparation spatiale des charges après polarisation. b) Injection de charges des électrodes dans les couches passives. Extrait de [31].

D'après les estimations rapportées par ces auteurs, le champ électrique  $\vec{E}_d$  (Figure 4-15.a) serait suffisamment élevé pour permettre une injection de charges des électrodes vers la couche passive et une accumulation de charges à l'interface entre la couche passive et la couche polarisée. Ces charges piégées écrantent partiellement celles provenant des dipôles permanents du P(VDF-TrFe), diminuant ainsi la densité de charges accumulées aux électrodes et le champ électrique  $\vec{E}_d$  simultanément (Figure 4-15.b). La présence de ces charges piégées engendre donc la formation d'un champ électrique  $\vec{E}_h$  localisé dans la couche polarisée. Ce champ induit par les charges d'espace (charges piégées) participe au champ interne dans la couche et pourrait donc expliquer l'asymétrie des tensions  $V_{Capp}^{\pm}$  observée. En effet, le temps de relaxation des pièges est plus long (4.1.1.2) comparé au temps de relaxation dipolaire. Lazareva *et al.* considèrent donc que le champ électrique  $\vec{E}_h$  est préservé lors de l'application

d'un champ électrique opposé pour renverser la polarisation. Par conséquent, ce champ électrique induit par les charges piégées tend soit à s'ajouter, soit à s'opposer au champ appliqué nécessaire au basculement de la polarisation.

Ainsi, lorsqu'un contact P(VDF-TrFe)/Al est présent, une description complète du renversement de la polarisation du matériau ferroélectrique dans un condensateur doit prendre en compte une injection et une accumulation de charges dans les couches diélectriques. Zhang *et al.* [32] ont rapporté que l'effet Schottky prédomine dans le processus d'injection de charges d'une électrode vers le P(VDF-TrFe). D'après ces études, le P(VDF-TrFe) aurait un comportement de type *p*, c'est-à-dire que les charges injectées sont principalement des trous. Cette injection interviendrait majoritairement à l'interface du polymère avec l'électrode qui possède un travail de sortie le plus élevé.

Si nous corrélons ces informations au processus de polarisation du P(VDF-TrFe) dans la structure ITO / P(VDF-TrFe) / Al avec  $\Phi_{ITO} > \Phi_{Al}$ , une tension positive appliquée sur l'ITO entraînerait une injection et une accumulation de trous de l'ITO vers le P(VDF-TrFe) (et éventuellement une injection d'électrons de l'Al vers le P(VDF-TrFe)). Cette injection de charges se manifesterait alors par une augmentation des tensions négatives à appliquer pour polariser le P(VDF-TrFe) par rapport aux tensions positives nécessaires au renversement de la polarisation (Figure 4-15.b). Nos résultats indiquent que  $|V_{Capp}^-| > |V_{Capp}^+|$  ( $V_{Capp}^- = -10,4$  V ;  $V_{Capp}^+ = 8,4$  V). Les phénomènes d'injection et d'accumulation de charges (piégeage) pourraient donc expliquer la différence entre  $V_{Capp}^-$  et  $V_{Capp}^+$  plus élevée que la tension induite par la différence des travaux de sortie des électrodes.

La relaxation des charges libres (charge d'espace) et des charges liées (relaxation dipolaire) s'effectuent à des fréquences différentes. La polarisation de charge d'espace (charges piégées aux interfaces matériau/électrode) s'effectue pour des fréquences généralement inférieures à 10 Hz ce qui signifie que la fréquence de 1 kHz utilisée pour les mesures C-V ( $V_{Capp}^-$  et  $V_{Capp}^+$  mesurés) ne permet pas la relaxation de ces charges. Afin de confirmer la présence de charges piégées, il est nécessaire d'effectuer des mesures de permittivité en fréquence et température, particulièrement pour des fréquences inférieures à 10 Hz ce qui permettrait, en théorie, de relaxer les charges piégées. Pour mettre en évidence la présence de ces pièges nous avons effectués des mesures en fréquence et en température. En effet, en augmentant la température, le temps de relaxation des charges accumulées dans les pièges se décale vers des temps plus courts. Une énergie thermique supérieure à leur énergie d'activation favorise ainsi le

dépiégeage des charges et leur relaxation (processus de relaxation des charges thermiquement activé).

Mise en évidence de la présence de charges piégées par mesures diélectriques en température ou sous excitation optique :

Des mesures de permittivité en fréquence et en température ont été effectuées sur les dispositifs ITO / P(VDF-TrFe) / Al, les résultats sont présentés en Figure 4-16.

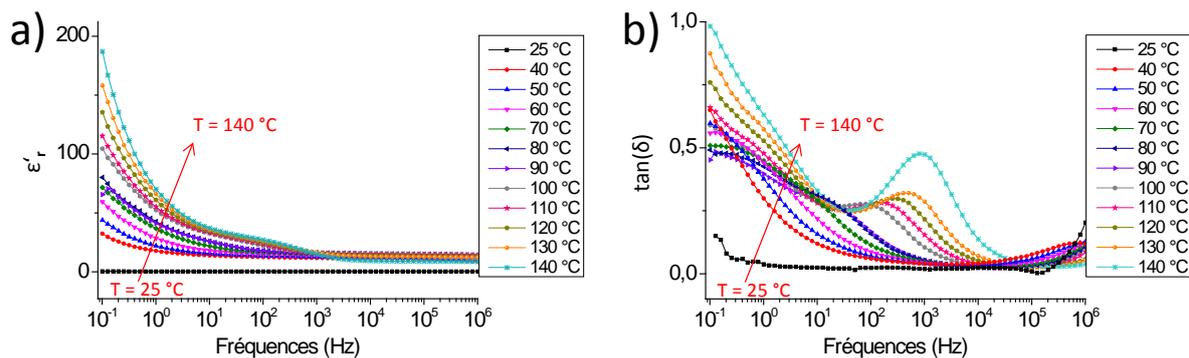


Figure 4-16. Variation de la permittivité du P(VDF-TrFe) dans une structure ITO / P(VDF-TrFe) / Al en fonction de la fréquence et de la température. a) Partie réelle de la permittivité b)  $\tan(\delta)$ . Electrode d'Al connectée à la masse.

A 25 °C,  $\epsilon_r'$  est faible aux basses fréquences et une légère hausse de  $\tan(\delta)$  est observée pour des fréquences inférieures à 10 Hz. Pour des températures supérieures à 40°C, nous observons une augmentation des pertes diélectriques qui se manifeste par l'augmentation de  $\tan(\delta)$ . Pour des  $T > 80^\circ\text{C}$ , un maximum de  $\tan(\delta)$  apparaît dans la gamme de fréquence 10 Hz-10kHz, indiquant la présence d'une relaxation de charges. Sous l'effet de la température, ce pic devient clairement visible et se décale vers des fréquences plus élevées. Ceci indique que la relaxation de charges relative à ces pertes diélectriques est thermiquement stimulée. Pour une température de 140°C, les pertes diélectriques (relatives à ce maximum) présentent une fréquence de relaxation autour de 1 kHz. D'après les informations rapportées dans la littérature [5] cette relaxation aux hautes fréquences serait issue des dipôles provenant des zones amorphes du P(VDF-TrFe).

D'autre part, pour 25°C et 40°C, nous pouvons remarquer une augmentation de  $\tan(\delta)$  aux hautes fréquences (~1 MHz). Ce maximum est caractéristique de la relaxation dipolaire responsable de la polarisation ferroélectrique du P(VDF-TrFe) [5]. L'amorce de ce maxima semble diminuer lorsque la température augmente et notamment pour des températures

supérieures à la température de Curie. Ces résultats semblent donc confirmer que cette relaxation est liée à la dépolarisation du P(VDF-TrFe).

La hausse des pertes diélectriques observée aux basses fréquences peut être attribuée aux impuretés présentes dans le P(VDF-TrFe) comme discuté en paragraphe (4.1.1.2). Toutefois, il est possible que cette hausse de  $\tan(\delta)$  résulte aussi de la relaxation de charges piégées aux basses fréquences si une injection de charges a lieu à l'interface P(VDF-TrFe)/électrode. Une dégradation du dispositif (diffusion d'Al dans P(VDF-TrFe)) peut également s'opérer à hautes températures. La limite en fréquence de l'appareil (10 mHz – 1MHz) ne permet pas d'étudier plus en détails les phénomènes liés aux charges d'espace. Une étude à très basse fréquence (1 $\mu$ Hz-1mHz) et à basse température ( $T < 20^\circ\text{C}$ ) permettrait d'identifier et de mettre clairement en évidence ce phénomène. Cependant, l'analyse effectuée permet de confirmer la dépolarisation thermiquement activée du P(VDF-TrFe) et d'indiquer la présence de charges piégées. Une étude de relaxation des charges optiquement stimulée permettrait de confirmer le phénomène de piégeage dans notre structure. En effet, une excitation optique (dont l'énergie est supérieure à l'énergie d'activation des pièges) peut favoriser le dépiégeage ou la relaxation des charges accumulées dans la structure. C'est pourquoi nous avons décidé d'effectuer des mesures C-V à température ambiante sous excitation optique afin de confirmer ou infirmer la présence de charges piégées.

Les caractérisations C-V sous excitation optique (LED verte) ont été effectuées sur les dispositifs ITO / P(VDF-TrFe) / Al à une fréquence de 1 kHz où les charges capturées par des pièges très profonds ( $> 1\text{eV}$ ) ne peuvent pas être relaxées sans apport d'énergie. Les résultats obtenus sont présentés en Figure 4-17.a. Nous avons représenté en Figure 4-17.b la variation de la photocapacité  $\Delta C$  qui est définie comme la différence entre la capacité mesurée sous excitation optique et la capacité mesurée dans le noir telle que  $\Delta C = C_{\text{illumination}} - C_{\text{noir}}$ .

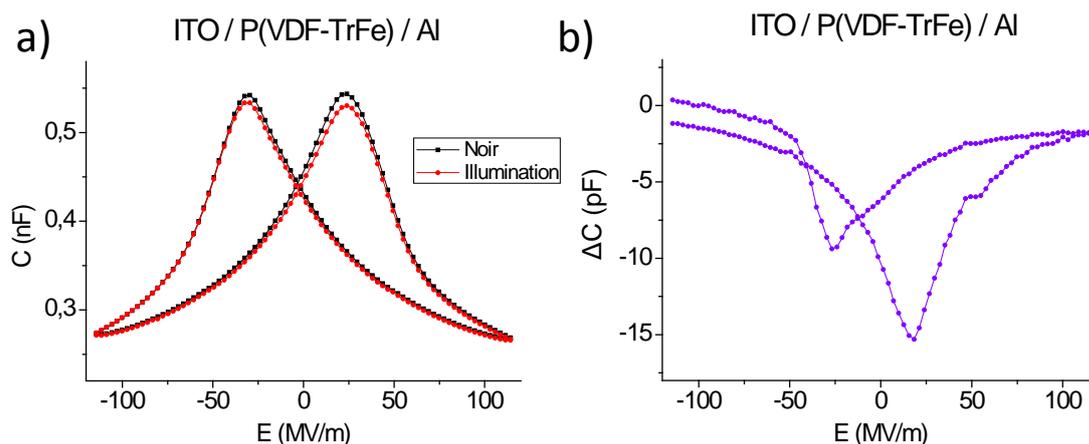


Figure 4-17. a) Caractéristiques C-V des dispositifs ITO / P(VDF-TrFe) / Al dans le noir et sous excitation optique (LED verte). b) Variation de la photocapacité  $\Delta C$  en fonction du champ électrique appliqué. Electrode d'Al connectée à la masse.

Les résultats obtenus montrent que la capacité diminue sous illumination. Or d'après les mesures d'absorption que nous avons effectuées, le P(VDF-TrFe) n'absorbe pas dans la gamme de longueurs d'onde émises par la source lumineuse utilisée. Une diminution de la capacité sous éclairage suggère que la quantité de charges stockées par le matériau diminue. Ces résultats pourraient signifier que, sous excitation optique, des charges piégées dans la structure sont relaxées (grâce à l'énergie apportée par l'excitation optique). Nous n'observons pas de décalage des tensions coercitives sous illumination, ce qui indique que l'excitation lumineuse n'engendre pas une injection de charges supplémentaire. De plus la photocapacité est nulle aux fortes tensions, les états de polarisation du P(VDF-TrFe) ne sont donc pas modifiés sous excitation optique.

La photocapacité présente deux minima. Or, la charge accumulée  $Q$  s'exprime telle que  $Q = \int C \cdot h \cdot dE$  ( $h$  est l'épaisseur du film et  $Q$  correspond donc à l'aire sous la courbe C-V). Des charges sont donc piégées lorsque  $\vec{E}_{app} > \vec{0}$ . Elles peuvent provenir d'une injection de trous de l'ITO vers le P(VDF-TrFe) et/ou d'électrons de l'Al vers le polymère ferroélectrique comme suggéré précédemment. Une photocapacité négative est également observée lorsque  $\vec{E}_{app} < \vec{0}$ . Ces charges peuvent provenir d'une injection d'électrons de l'ITO vers le P(VDF-TrFe) et/ou de trous de l'Al qui viennent s'accumuler dans la couche de polymère ferroélectrique. Toutefois, la quantité de charges piégées est plus faible que pour des tensions positives (photocapacité plus faible), ce qui pourrait expliquer que la tension coercitive négative mesurée soit plus élevée que la tension coercitive positive. Ces résultats semblent donc en accord avec les observations et les hypothèses émises au paragraphe précédent (4.1.3.2).

Ainsi, les différentes analyses effectuées ont permis de comprendre l'origine de la différence de champ coercitif mesuré lorsque le P(VDF-TrFe) est dans une structure ITO / P(VDF-TrFe) / Al par rapport aux résultats rapportés dans la littérature. Les plus faibles valeurs de champ coercitif proviennent de la présence d'une couche passive à l'interface Al/P(VDF-TrFe). Il est également possible qu'une telle couche soit présente à l'interface avec l'ITO. Le champ résultant de la différence de travaux de sortie des électrodes utilisées pourrait être en partie responsable de l'asymétrie des valeurs de champ coercitif observée. De plus, les mesures de spectroscopie d'impédance en fréquence et en température semblent indiquer la présence de charges piégées dans le film de P(VDF-TrFe). Les mesures de capacité effectuées en fonction du champ électrique appliqué sous excitation lumineuse semblent confirmer la présence de ces pièges. Il apparaît donc que l'application de tensions positives et négatives entraîne une injection de charges des électrodes vers le P(VDF-TrFe) pendant le processus de polarisation. Cette injection est plus importante pour des tensions positives, ce qui pourrait expliquer que la tension coercitive positive mesurée soit inférieure à la tension coercitive négative. Ainsi, l'asymétrie des champs coercitifs observée pourrait résulter de la présence d'un champ interne probablement liée à l'injection de charges et à leur accumulation dans une faible épaisseur du P(VDF-TrFe).

Nous avons décidé d'effectuer une étude similaire sur le dispositif ITO / P(VDF-TrFe) / LiF/Al car ce type de structure a été utilisée en Chapitre 2 et Chapitre 3, il a donc été préalablement nécessaire de comprendre les mécanismes mis en jeu lors de la polarisation du P(VDF-TrFe) dans cette structure.

#### 4.1.3.3 Analyse du comportement ferroélectrique du P(VDF-TrFe) dans une structure ITO / P(VDF-TrFe) / LiF/Al

Nous avons réalisé des mesures de permittivité en fonction du champ électrique appliqué sur les dispositifs ITO / P(VDF-TrFe) / LiF/Al.

Les résultats obtenus sont illustrés en Figure 4-18 et comparés aux résultats obtenus précédemment avec la structure ITO / P(VDF-TrFe) / Al en Tableau 4-2. L'électrode en LiF/Al est connectée à la masse.

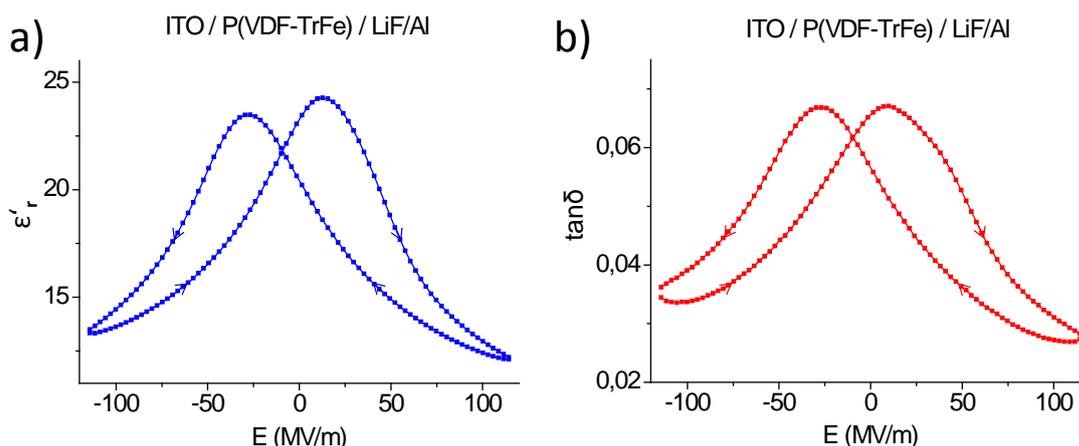


Figure 4-18. Comportement diélectrique du P(VDF-TrFe) dans un dispositif ITO / P(VDF-TrFe) / LiF/Al. AC = 100mV,  $f = 1$ kHz. a) Partie réelle de la permittivité et b)  $\tan(\delta)$  en fonction du champ électrique appliqué. Electrode de LiF/Al connectée à la masse.

Tableau 4-2. Tensions coercitives  $V_{Capp}^{\pm}$  et champs coercitifs  $\|\vec{E}_{Capp}^{\pm}\|$  mesurés sur des dispositifs ITO / P(VDF-TrFe) / LiF/Al et ITO / P(VDF-TrFe) / Al.

	$V_{Capp}^+$ (V)	$\ \vec{E}_{Capp}^+\ $ (MV/m)	$V_{Capp}^-$ (V)	$\ \vec{E}_{Capp}^-\ $ (MV/m)
ITO / P(VDF-TrFe) / Al	8,4	24	-10,4	-29,7
ITO / P(VDF-TrFe) / LiF/Al	4,4	12,7	-9,4	-26,8

Tout d'abord, les tensions coercitives  $V_{Capp}^+$  et  $V_{Capp}^-$  ne sont pas symétriques. La différence importante entre ces deux valeurs peut provenir de la présence d'un champ interne lié à l'asymétrie du dispositif. Ce champ interne étant dirigé de l'ITO vers le LiF/Al ( $\Phi_{LiF/Al} = -3$  eV  $<$   $\Phi_{ITO}$ ) la tension coercitive négative à appliquer pour polariser le P(VDF-TrFe) est donc supérieure à la tension coercitive positive, comme schématisé en Figure 4-14 pour le dispositif ITO / P(VDF-TrFe) / Al. Toutefois, ici  $\Delta\Phi = |\Phi_{ITO} - \Phi_{LiF/Al}| = 1,5$  V et  $\Delta(V_C^+ - V_C^-)/2 = 2,5$  V. La différence entre les valeurs  $V_C^+$  et  $V_C^-$  ne peut donc être uniquement liée à la présence d'un champ induit par la différence des travaux de sortie des électrodes.

Lee *et al.* [33] ont démontré que la compression mécanique d'un dispositif photovoltaïque constitué d'une couche en LiF permet d'augmenter ses performances. Ces auteurs suggèrent qu'une couche de LiF (1 nm) déposée sur un film de polymère présente des dipôles qui ne sont pas parfaitement alignés. D'après ces auteurs, la rugosité de surface de la couche organique pourrait être la cause de cette irrégularité. La pression mécanique appliquée au dispositif engendre alors une force motrice qui réduit les défauts d'alignement des dipôles  $Li^+F^-$  et donc augmente le champ interne.

Par analogie avec ces travaux, nous pensons que la polarisation du P(VDF-TrFe) pourrait améliorer l'alignement des dipôles de  $\text{Li}^+\text{F}^-$ . Nous avons schématisé en Figure 4-19 l'orientation des dipôles de  $\text{Li}^+\text{F}^-$  en fonction du champ électrique appliqué. A 0V, les dipôles de  $\text{Li}^+\text{F}^-$  possèdent un moment dipolaire total dirigé de la couche organique vers l'électrode, le champ électrique résultant est donc dirigé antiparallèlement. Pour  $\overrightarrow{E_{app}} > 0$  (tension positive sur ITO), le champ électrique issu de la couche dipolaire de  $\text{Li}^+\text{F}^-$  est dirigé parallèlement au champ ferroélectrique. En revanche, pour  $\overrightarrow{E_{app}} < 0$  (tension négative sur ITO), il est probable que les dipôles  $\text{Li}^+\text{F}^-$  se désorientent car le champ électrique appliqué et le champ ferroélectrique s'opposent au champ électrique provenant de ces dipôles. Ainsi, la tension à appliquer pour polariser le P(VDF-TrFe) doit être plus élevée en négatif qu'en positif, ce qui explique que dans notre cas que  $|V_{Capp}^-| > V_{Capp}^+$ . Pour des tensions positives l'alignement des dipôles de LiF serait maximal, l'épaisseur de la couche dipolaire (épaisseur sur laquelle le champ relatif aux dipôles  $\text{Li}^+\text{F}^-$  est distribué) pourrait donc être plus grande que lors de l'application de tensions négatives. Or la capacité est inversement proportionnelle à l'épaisseur de la couche diélectrique, ce phénomène pourrait donc expliquer les capacités plus élevées obtenues pour les tensions négatives ( $C = 5,2 \text{ nF}$  pour  $U = -40\text{V}$ ) que pour les tensions positives ( $C = 4,7 \text{ nF}$  pour  $U = +40\text{V}$ ).

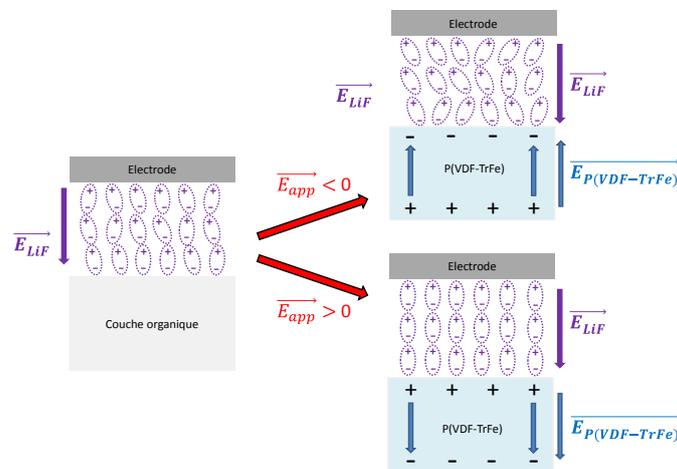


Figure 4-19. Schématisation de l'orientation des dipôles  $\text{Li}^+\text{F}^-$  en fonction de l'état de polarisation du P(VDF-TrFe).

Ainsi, avec une électrode en Al, la présence d'une couche de passivation entraîne la présence d'un champ interne induit par les phénomènes d'injection et d'accumulation de charges. Ce champ interne diminue le champ coercitif et semble être la cause de l'asymétrie des valeurs observées. Avec une électrode en LiF/Al, le plus grand décalage de champ coercitif pourrait

provenir de la nature dipolaire du  $\text{Li}^+\text{F}^-$ , ce qui accentuerait l'asymétrie des  $V_{\text{Capp}}^{\pm}$  résultants de la présence d'un champ interne.

## 4.2 Techniques et protocoles utilisés

### 4.2.1 Protocole de fabrication des dispositifs

- Cellules directes :

Pour la préparation des films minces, le P3HT synthétisé au LCPO par métathèse de Grignard [34, 35] ( $M_n=50\,000\text{ g.mol}^{-1}$ ,  $D=1,4$ , régiorégularité 99%) et le P(VDF-TrFe) fournit par Piezotech ( $M_n=110\,000\text{ g.mol}^{-1}$ ) sont cosolubilisés à  $55^\circ\text{C}$  dans du tétrahydrofurane (THF). La concentration des polymères en solution a été variée de  $10\text{ mg/mL}$  à  $40\text{ mg/mL}$  en fonction de l'épaisseur des films désirée.

Cette solution est déposée à la tournette sur un substrat de verre recouvert d'une électrode d'ITO ( $10\ \Omega.\text{sq}^{-1}$ , substrats provenant de la société Kintec à Hong-Kong) ou sur une électrode préalablement déposée sur un substrat de verre ( $15 \times 15\text{ mm}$ ). Les substrats sont préalablement nettoyés dans de l'acétone, de l'éthanol et de l'isopropanol sous ultrasons puis soumis à un traitement UV-Ozone pendant 25 min. Les films sont ensuite soumis à un recuit thermique sur plaque chauffante à  $140^\circ\text{C}$  pendant 2h. La réalisation des dispositifs se termine par le dépôt d'une électrode à l'aide d'un canon à électrons (EBPVD Electron Beam Physical Vapor Deposition, vide de  $10^{-7}\text{ mbar}$ ) ou avec un évaporateur thermique (MB20G de la société MBraun, vide de  $10^{-6}\text{ mbar}$ ). L'ensemble des dépôts sont effectués sous atmosphère inerte ( $\text{N}_2$ ). Il est à noter que quatre cellules ( $2\text{ mm}^2$ ) sont obtenues par substrat.

- Cellules inverses :

Seule l'intercalation des couches de  $\text{TiOx}$  et de  $\text{MoO}_3$  au cours du protocole de fabrication des cellules inverses diffère du protocole de fabrication des cellules directes.

La solution de  $\text{TiOx}$  est obtenue à partir d'un précurseur du titane (isopropoxide de titane IV) de chez Aldrich, dilué dans de l'éthanol absolu ( $0,05\text{ M}$ ) et stabilisé avec de l'acide chlorhydrique ( $\text{pH} = 1,9$ ). Cette solution est déposée à la tournette pour obtenir une épaisseur d'environ  $20\text{ nm}$ . Le film est laissé sous atmosphère ambiante pendant une heure pour atteindre la bonne stœchiométrie et un recuit à  $150^\circ\text{C}$  est effectué pendant 10 minutes sous atmosphère inerte.

Le  $\text{MoO}_3$  est déposé sur la couche active ( $10\text{ nm}$ ) par évaporation thermique avant le dépôt de l'électrode métallique en Ag.

#### 4.2.2 Techniques d'analyse des films

- TEM :

Les films à analyser ont été déposés sur une couche sacrificielle en poly(3,4-éthylènedioxythiophène)-poly(styrène sulfonate) (PEDOT-PSS) afin de pouvoir être observés par TEM sur une grille en cuivre (Agar Sci., Inc.). Les images TEM ont été effectuées au Bordeaux Imaging Center en utilisant un appareil Hitachi H-7650 opérant à 80 kV.

- AFM, PFM, KFM, C-AFM :

Ces différentes analyses ont été réalisées avec un appareil Dimension FastScan de chez Bruker. Chaque image consiste en 512 lignes et la vitesse de balayage a été variée de 2 à 4 Hz. Les pointes utilisées ont une raideur de 17 N/m et une fréquence de résonance de 1250 MHz.

La microscopie à force atomique (AFM) a été utilisée en modulation d'amplitude (mode « tapping »), le principe de fonctionnement de ce mode est basé sur la mise en contact non-permanente (c'est-à-dire fréquentielle) de la pointe AFM sur la surface des matériaux. Deux réponses sont alors obtenues, une réponse en phase et une en topographie.

La microscopie à force piézoélectrique (PFM) a été utilisée pour imager les domaines piézoélectriques. Le principe de mesure du PFM est basé sur l'effet piézoélectrique inverse : un signal alternatif est appliqué sur la pointe AFM pour créer une déformation locale de l'échantillon piézoélectrique. Grâce à cette technique la déformation de l'échantillon peut être mesurée selon le plan xy (plan du film) mais également selon l'axe z qui est normal au plan du film.

La microscopie à force kelvin (KFM) est une technique qui permet de mesurer la différence de potentiel locale  $U_{CPD}$  (CPD : contact potential difference) entre une pointe d'AFM conductrice et l'échantillon analysé tel que :

$$U_{CPD} = \frac{\Phi_{pointe} - \Phi_{échantillon}}{-e} \quad (4.10)$$

où  $\Phi_{pointe}$  et  $\Phi_{échantillon}$  sont les travaux de sortie de la pointe et de l'échantillon respectivement et  $e$  la charge électronique.

La conductivité d'un matériau peut-être mesurée par le module C-AFM où l'appareil d'AFM est doté d'une pointe conductrice. Lors de cette technique, une tension de +5V a été appliquée sur la pointe AFM, la réponse en courant du matériau est mesurée.

- GIRXD :

Les expériences de diffraction des rayons X (GIXRD) ont été effectuées à la station BM-26B de la ligne DUBBLE (Dutch-Belgian Beamline) à l'European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) situé à Grenoble (France). L'échantillon analysé présente une distance de 250 cm avec le détecteur Pilatus 1M utilisé. L'énergie du faisceau de rayons X incident est de 11 keV. Cette technique utilise un faisceau de rayons X de longueur d'onde  $\lambda$  qui est projeté sur le film de polymères avec un angle  $\theta$ . L'intensité diffractée  $I(q)$  est fonction de l'angle  $2\theta$  (faisceau incident et faisceau diffracté) et le vecteur de diffraction  $q$  est défini tel que :

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\theta \quad (4.11)$$

- Profilomètre :

L'épaisseur des films a été mesurée avec un appareil *Alpha-step IQ 500*.

#### 4.2.3 Techniques d'analyses chimiques

- Calorimétrie différentielle à balayage (DSC) :

Les thermogrammes de calorimétrie différentielle à balayage ont été obtenus avec un appareil de mesure DSC Q100 de TA, fonctionnant sous flux continu d'hélium ou d'azote. Un dizaine de mg des échantillons à analyser ont été introduits dans des capsules en aluminium, scellées avant analyse. Les cycles de températures et la vitesse de chauffe et de refroidissement ont été précédemment spécifiés pour chaque cas.

- Chromatographie d'exclusion stérique :

Les analyses ont été réalisées avec un appareil de mesure PL-GPC 50 Plus de Varian équipé de deux détecteurs intégrés : un détecteur UV et un détecteur par indice de réfraction. Cet appareil comprend une colonne TSKgel HXL TOSOH et la calibration est faite à partir de polystyrène de faible dispersité. Les mesures dans le THF ont été réalisées à 40°C avec un débit d'élution de 1 mL/min et en utilisant le trichlorobenzène comme marqueur.

#### 4.2.4 Techniques d'analyses physiques

- Caractérisations I-V :

Les caractéristiques I-V ont été effectuées avec un Keithley 4200 sous atmosphère inerte.

- Caractérisations diélectriques :

Les caractérisations diélectriques ont été réalisées avec un Solartron et un Impedance Analyzer 1260A de la compagnie Solartron Analytical. Ces appareils sont interfacés à un ordinateur avec le logiciel Smart.

- Mesure de la polarisation :

La polarisation a été mesurée avec un TF Analyzer 2000 de la compagnie Aixact (circuit Sawyer Tower).

Références :

1. Furukawa, T., *Ferroelectric properties of vinylidene fluoride copolymers*. Phase transitions, 1989. **18**: p. 143-211.
2. Maglione, M., *Cours de Master portant sur les matériaux diélectriques*. 2013: Université Bordeaux 1.
3. Mackey, M., et al., *Layer confinement effect on charge migration in polycarbonate/poly(vinylidene fluorid-co-hexafluoropropylene) multilayered films*. Journal of Applied Physics, 2012. **111**(11): p. 113702
4. Matsushige, K., S. Imada, and T. Takemura, *Temperature Effect on Ferroelectric Polarization Switching in Poly(vinylidene fluoride)*. Polym J, 1981. **13**(5): p. 493-499.
5. Yang, L., et al., *Novel polymer ferroelectric behavior via crystal isomorphism and the nanoconfinement effect*. Polymer, 2013. **54**(7): p. 1709-1728.
6. Kalbitz, R., *Stability of Polarization in Organic Ferroelectric Metal-Insulator-Semiconductor Structures*. 2011, University of Postdam: Postdam.
7. Kodama, H., Y. Takahashi, and T. Furukawa, *Effects of annealing on the structure and switching characteristics of VDF/TrFE copolymers*. Ferroelectrics, 1997. **203**(1): p. 433-455.
8. Nalwa, H.S., ed. *Ferroelectrics Polymers : chemistry, polymers and applications*. 1995, Taylor & Francis: New York.
9. Tashiro, K. and M. Kobayashi, *FTIR study on molecular orientation and ferroelectric phase transition in vacuum-evaporated and solution-cast thin films of vinylidene fluoride—trifluoroethylene copolymers: Effects of heat treatment and high-voltage poling*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy, 1994. **50**(8–9): p. 1573-1588.
10. Tashiro, K., et al., *Structural study on ferroelectric phase transition of vinylidene fluoride-trifluoroethylene copolymers (III) dependence of transitional behavior on VDF molar content*. Ferroelectrics, 1984. **57**(1): p. 297-326.
11. Stack, G.M. and R.Y. Ting, *Thermodynamic and morphological studies of the solid-state transition in copolymers of vinylidene fluoride and trifluoroethylene*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 1988. **26**(1): p. 55-64.
12. Sawyer, C.B. and C.H. Tower, *Rochelle Salt as a Dielectric*. Physical Review, 1930. **35**(3): p. 269-273.
13. Lavoisier, H.S., ed. *Diélectriques ferroélectriques intégrés sur silicium*. ed. E.e. Microélectronique. 2006.
14. Aline Bruna da Silva, et al., *Effect of drawing on the dielectric properties and polarization of pressed solution cast  $\beta$ -PVDF films*. Journal of Materials Science, 2010. **45**(15): p. 4206.
15. Mao, D., B.E. Gnade, and M.A. Quevedo-Lopez, *Ferroelectric Properties and Polarization Switching Kinetic of Poly (vinylidene fluoride-trifluoroethylene) Copolymer*. Ferroelectrics - Physical Effects. 2011.
16. Wurfel, P. and I.P. Batra, *Depolarization-Field-Induced Instability in Thin Ferroelectric Films—Experiment and Theory*. Physical Review B, 1973. **8**(11): p. 5126-5133.
17. Wurfel, P., I.P. Batra, and J.T. Jacobs, *Polarization Instability in Thin Ferroelectric Films*. Physical Review Letters, 1973. **30**(24): p. 1218-1221.
18. Furukawa, T., T. Nakajima, and Y. Takahashi, *Factors governing ferroelectric switching characteristics of thin VDF/TrFE copolymer films*. Dielectrics and Electrical Insulation, IEEE Transactions on, 2006. **13**(5): p. 1120-1131.

19. Saif, M.T.A., et al., *Effect of native Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the elastic response of nanoscale Al films*. Acta Materialia, 2002. **50**(11): p. 2779-2786.
20. Mabuchi, Y., et al., *Investigation on Thickness Effect of Ultrathin Vinylidene Fluoride/Trifluoroethylene Copolymer Films*. Japanese Journal of Applied Physics, 2011. **50**(9): p. 09NA05.
21. Henkel, K., I. Lazareva, and D. Schmeißer, *Electrical investigations on metal/ferroelectric/insulator/semiconductor structures using poly[vinylidene fluoride trifluoroethylene] as ferroelectric layer for organic nonvolatile memory applications*. Journal of Vacuum Science Technology B, 2009. **27**(1): p. 504-507.
22. Xu, H., et al., *Domain stabilization effect of interlayer on ferroelectric poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) copolymer ultrathin film*. Journal of Applied Physics, 2009. **105**(3): p. 034107.
23. Nakajima, T., et al., *Intrinsic Switching Characteristics of Ferroelectric Ultrathin Vinylidene Fluoride/Trifluoroethylene Copolymer Films Revealed Using Au Electrode*. Japanese Journal of Applied Physics, 2005. **44**(45): p. 1385.
24. Gysel, R., et al., *Restricted domain growth and polarization reversal kinetics in ferroelectric polymer thin films*. Journal of Applied Physics, 2008. **103**(8): p. 084120.
25. Naber, R.C.G., et al., *Low voltage switching of a spin cast ferroelectric polymer*. Applied Physics Letters, 2004. **85**(11): p. 2032-2034.
26. Müller, K., et al., *Microscopic and spectroscopic characterization of interfaces and dielectric layers for OFET devices*. physica status solidi (a), 2008. **205**(3): p. 600-611.
27. Mehta, R.R., B.D. Silverman, and J.T. Jacobs, *Depolarization fields in thin ferroelectric films*. Journal of Applied Physics, 1973. **44**(8): p. 3379-3385.
28. Liu, Y., et al., *Effect of a built-in electric field in asymmetric ferroelectric tunnel junctions*. Physical Review B, 2013. **88**(2): p. 024106.
29. Guo, D. and N. Setter, *Impact of Confinement-Induced Cooperative Molecular Orientation Change on the Ferroelectric Size Effect in Ultrathin P(VDF-TrFE) Films*. Macromolecules, 2013. **46**(5): p. 1883-1889.
30. Simmons, J.G., *Intrinsic Fields in Thin Insulating Films between Dissimilar Electrodes*. Physical Review Letters, 1963. **10**(1): p. 10.
31. Lazareva, I., et al., *Interface screening and imprint in poly(vinylidene fluoride/trifluoroethylene) ferroelectric field effect transistors*. Journal of Applied Physics, 2009. **105**(5): p. 054110-054110-5.
32. Xia, F. and Q.M. Zhang, *Schottky emission at the metal polymer interface and its effect on the polarization switching of ferroelectric poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) copolymer thin films*. Applied Physics Letters, 2004. **85**(10): p. 1719-1721.
33. Lee, S., et al., *Compression-Induced Open Circuit Voltage Increase in All-Polymer Solar Cells with Lithium Fluoride Nanolayers*. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2013. **1**(10): p. 1280-1285.
34. Loewe, R.S., S.M. Khersonsky, and R.D. McCullough, *A Simple Method to Prepare Head-to-Tail Coupled, Regioregular Poly(3-alkylthiophenes) Using Grignard Metathesis*. Advanced Materials, 1999. **11**(3): p. 250-253.
35. Jeffries-El, M., G. Sauvé, and R.D. McCullough, *In-Situ End-Group Functionalization of Regioregular Poly(3-alkylthiophene) Using the Grignard Metathesis Polymerization Method*. Advanced Materials, 2004. **16**(12): p. 1017-1019.