HAL
open science

Nouveaux nanomatériaux pour la fabrication d'électrodes flexibles transparentes

Anthony Cabos

To cite this version:

Anthony Cabos. Nouveaux nanomatériaux pour la fabrication d'électrodes flexibles transparentes. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Grenoble Alpes, 2017. Français. NNT : 2017GREAI116 . tel-01763643v2

HAL Id: tel-01763643

https://theses.hal.science/tel-01763643v2

Submitted on 30 May 2018

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.

Communauté UNIVERSITÉ Grenoble Alpes

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE LA COMMUNAUTE UNIVERSITE GRENOBLE ALPES

Spécialité : **2MGE : Matériaux, Mécanique, Génie civil, Electrochimie**

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

Anthony CABOS

Thèse dirigée par **Jean-Pierre SIMONATO**
Co-encadrée par **Caroline CELLE**

préparée au sein du **Laboratoire de Synthèse et d'Intégration des Nanomatériaux (CEA-LITEN)**
dans **l'École Doctorale I-MEP² – Ingénierie – Matériaux, Mécanique, Environnement, Energétique, Procédés, Production**

Nouveaux nanomatériaux pour la fabrication d'électrodes flexibles transparentes

Thèse soutenue publiquement le **« 5 octobre 2017 »**,
devant le jury composé de :

Monsieur Daniel BELLET
Professeur des universités, LMGP, Président du jury
Monsieur Abdou DJOUADI
Professeur des universités, Université de Nantes, Rapporteur
Monsieur Arnaud BRIOUDE
Professeur des universités, Université de Lyon 1, Rapporteur
Monsieur Eric LAFONTAINE
Responsable DGA – Matériaux, Chimie, Energie, DGA/DS/MRIS, Examinateur
Monsieur Jean-Pierre SIMONATO
Directeur de recherche, CEA Grenoble, Directeur de thèse
Madame Caroline CELLE
Ingénieur de recherche, CEA Grenoble, Co-encadrante de thèse

"We choose to go to the Moon in that decade, and do the other things, not because they are easy, because they are hard."

John Fitzgerald Kennedy (1917 - 1963)

Remerciements

Je commence ce manuscrit par la partie la plus difficile à rédiger, car énormément de choses se sont passées pendant ces trois dernières années. Elles ont été les plus riches de toute ma vie, et cela grâce à vous tous.

Je tiens à remercier tous les membres du jury d'avoir accepté ce rôle et d'avoir donné de leur temps sur mes travaux : tout d'abord, le président du jury M. Daniel Bellet, pour tous les échanges intéressants que nous avons eus, notamment au moment de la rédaction de la revue pour laquelle son savoir était précieux. Les deux rapporteurs : M. Arnaud Brioude et M. Abdou Djouadi, qui ont évalué le travail effectué ces dernières années et les retours qu'ils en ont faits. Je remercie la Direction Générale de l'Armement d'avoir cofinancé ma thèse, et en particulier M. Eric Lafontaine, membre du jury, qui m'a suivi durant ces trois années.

Je tiens à remercier mon directeur de thèse Jean-Pierre Simonato, de m'avoir fait confiance en m'acceptant dans ces trois années passionnantes. Je te remercie de ta présence, de tes conseils avisés et de ton exigence. Je n'ai jamais autant appris que durant ces trois années et c'est en grande partie grâce à toi, donc merci.

Mes remerciements vont bien entendu à mon encadrante, Caroline Celle, qui a toujours été à l'écoute et compréhensive. Ton relativisme et ton optimisme m'ont fait un bien fou, surtout au creux de la vague. J'ai également beaucoup appris à tes côtés, tu m'as permis de réaliser ce manuscrit, qui, malgré ses imperfections, me rend fier. Je te remercie pour ces trois belles années !

Je n'oublie pas tous ceux qui ont travaillé avec moi durant trois années. Merci à la team « nanofils » : Tristan Lescouet, Sakina Yahiaoui, Sonia De Sousa Nobre, Florence Masse, Lucie Ordronneau et plus particulièrement Bruno Laguitton et Thomas Fontecave qui ont pris beaucoup de leur temps pour m'aider, me conseiller et relire ce manuscrit. Je remercie également ceux qui m'ont aidé pour la partie vieillissement : Julia De Girolamo, Julie Herrbach et Louis Grenet. Anass Benayad avec qui j'ai réalisé les mesures et les analyses XPS et de microscopie Auger. Je veux également remercier Alexandre Montani, Nathalie Pélissier et plus particulièrement Laure Guetaz qui a pris beaucoup de temps pour l'observation des nanofils de cuivre au MET. Je n'oublie pas non plus Tony Maindron pour la réalisation de dépôt ALD, le LMGP, ainsi que David Muños-Rojas et Viet N'Guyen, pour avoir réalisé de nombreux dépôts d'alumine par SALD. Je remercie également Mélanie Lagrange pour ce long travail qu'a été cette revue... Je pense également à tous les autres membres du LSIN, du bâtiment E avec qui ça a toujours été un plaisir de discuter.

Je souhaite remercier particulièrement tous ceux qui ont été très présents ces trois dernières années. Alexandre, Djadidi, Etienne, Hugo, Lou, Magatte et Thomas, nous sommes à peu près arrivés en même temps (bon, il y a eu des arrivées et des départs), c'est difficile de trouver les bons mots pour vous dire à quel point je vous suis reconnaissant. J'ai beaucoup aimé travailler avec vous et surtout discuter, rire... Bref, simplement devenir

une bande d'amis soudés. Tous simplement merci d'être vous-même, si vous n'étiez pas là, je n'aurais jamais écrit ces lignes. Ça va me manquer de ne plus vous voir tous les jours, mais bon, on aura plein d'occasions de se revoir :-)

Je voudrais également remercier mes amis qui m'ont soutenu, qui ont fait l'effort d'essayer de comprendre ce que je leur disais. Désolé pour l'anaphore à la FH, je suis trop mauvais à l'écrit. Merci Flo, tu seras toujours une partie de moi, Maël ne peut pas avoir un meilleur parrain pour lui apprendre ce qu'il ne devrait jamais savoir ;), Marine, je suis ravi d'avoir fait ta connaissance et je n'oublierai jamais ces magnifiques nachos. Merci Brice, je ne sais pas ce que tu ne ferais pas pour un ami. Bouge pas, on arrive... C'était légendaire ! Merci Dam, ne change surtout pas !!! J'espère qu'on va bientôt se revoir sur Bordeaux, pour la pendaison de crémaillère mensuelle. Merci Rominou, pour tous ces délires et seul un pompier de Pourrières peut éteindre la flamme entre nous. Merci Chacha pour ta bonne humeur, ton soutien et de nous remettre dans le droit chemin. Merci Lö, d'être aussi déjantée et Maxime, c'est un plaisir de t'avoir rencontré. Merci Lulu, Jordy, P-A, la vache (pour rester poli) ça fait maintenant plus de 20 ans qu'on se connait ... (j'suis trop vieux). Merci Ghis, mon sanglier favori, j'espère qu'on se retrouvera souvent autour d'un Bar-Be-Cue hé hé. Je remercie Guevara qui a toujours été une source d'inspiration importante par sa sagesse. Rex, j'ai une pensée émue pour toi.

Merci à tous les copains d'école : BB, DP, Gros Lolo, Julie (c'est bizarre ton nom ! ?), Kuisto, La poutre, Mamie, Papy et Tibo, pour toutes ces bonnes soirées passées ensemble de Marseille à Paris. À bientôt pour le prochain Weicleubeuh.

Je veux également remercier ma famille, mes grands-parents, oncles et tantes, cousins, cousines. Rapha, tu me fais toujours autant rire, c'est toujours sympa d'être avec toi, je te souhaite le meilleur, t'es comme un frère pour moi. Christine et Loïc, merci d'avoir toujours été à l'écoute, pour votre gentillesse et votre soutien, Maël peut être fier de ses grands-parents, mais également de sa marraine Mélanie et de son marrain Thierry. Votre sympathie compte pour moi, et j'espère que vous allez compenser le parrain ... Merci Adeline, Adryen et Anaïs, restez adorables, et Maël aura les compagnons de jeu parfaits :-).

Merci à mon Papa et à ma Maman qui ont fait la personne que je suis aujourd'hui, qui m'ont toujours soutenu contre vents et marées. Chacun de vous m'a tellement apporté. Vous avez permis de réaliser cet objectif lointain de devenir docteur et vous m'avez autant soutenu moralement (ah la prépa ...) que financièrement (ah Centrale Marseille :-)). Même si on a tous bien changé depuis 3 ans, je vous aime et je vous aimerai toujours autant quoiqu'il arrive.

Généralement, on dit les femmes et les enfants d'abord mais je veux garder le meilleur pour la fin. Je remercie du fond de mon cœur Marlène, tu as toujours été d'un soutien sans faille durant ces trois années (et même avant ;-)), tu m'as supporté, surtout ces derniers mois ... La plus grande réussite de ces trois dernières années, c'est nous et la naissance de notre petit bout Maël. Notre petit ange, tu es tellement sage, tes souvenirs ont été ma plus grande motivation. Tu m'as laissé plein de temps pour écrire ce manuscrit, même si tu avais hâte de retrouver mes bras.

Liste des abréviations

3D : Tridimensionnel
AA : Acide ascorbique
AAG : Acide acétique glacial
AFM : Microscopie à force atomique
AgBr : Bromure d'argent
AgCl : Chlorure d'argent
$AgNO_3$: Nitrate d'argent
AgNF : Nanofils dargent
Al_2O_3 : Alumine
ALD : Dépôt par couche atomique
AlN : Nitrure d'aluminium
AM1.5 : Air Mass 1.5, spectre correspond à celui du soleil à travers l'atmosphère terrestre
Au : Or
AZO : Oxyde de zinc dopé aluminium
ButOH : Butanol
CAEO : Cycloaliphatique epoxyoligosiloxane
CES : Consumer electronics Show
CNT : Nanotube de carbone
CTAB : Bromure de cetyltriméthylammonium
Cu_2O : Oxyde de cuivre (+I)
$CuCl_2$: Chlorure de cuivre
$CuNO_3$: Nitrate de cuivre
CuO : Oxyde de cuivre (+II)
CuNF : Nanofils de cuivre
CuNF@Al_2O_3 : Nanofils de cuivre avec une gaine d'alumine
Cu@NiNF / CuNiNF : Nanofils de cuivre/nickel
CVD : Dépôt chimique en phase vapeur
DOX : bis-[1-éthyl(3-oxetanyl)]méthylether
EDA : Éthylènediamine
EDI / eau DI : eau diionisée
EDS : Analyse dispersive en énergie
EG : Éthylène glycol
FF : Facteur de forme
FFT : Transformée de Fourier rapide
FoM : Figure de mérite
FTO : Oxyde d'étain dopé au fluor
GZO : Oxyde de zinc dopé au gallium
H_2O_2 : Peroxyde d'hydrogène
H_2SO_4 : Acide sulfurique

HCl : Acide chlorhydrique
HDA : Hexadecylamine
HNO_3 : Acide nitrique
HR : Humidité relative
HRTEM : Microscopie électronique en transmission haute résolution
In_2O_3 : Oxyde d'indium
IPA : Isopropanol
ITO : Oxyde d'indium dopé à l'oxyde d'étain
LCD : Écrans à cristaux liquides
LEC : Cellule électrochimique
(O)LED : Diode électroluminescente (Organique)
MeOH : Méthanol
MEB : Microscopie électronique en balayage
MET : Microscopie électronique en transmission
N_2 : Azote
N_2H_2 : Hydrazine
NaBr : Bromure de sodium
NaCl : Chlorure de sodium
NaOH : Soude
$Ni(acac)_2$: Nickel acétylacetonate
$NiCl_2$: Chlorure de nickel
NiO : Oxyde nickel
(N)IR : (Proche) infrarouge
NP : Nanoparticule
$NiSO_4$: Sulfate de nickel
O_2 : Dioxygène
OCA : Optical clear adhesive
ODA : Octadecylamine
OLA : Oléylamine
P3HT : Poly(3-hexylthiophène-2,5-diyl)
PANi : polyaniline
PEDOT :OTf : poly(3,4-ethylenedioxythiophene) : trifluoromethanesulfonate
PEDOT :PSS : poly(3,4-ethylenedioxythiophene) :poly(styrenesulfonate)
PEN : Polyéthylène naphtalate
PEO : Poly(oxyde d'éthylène)
PMMA : poly(méthylmetacrylate)
PS : Polysiloxane
PU : Polyuréthane
(O)PV : Photovoltaïque (organique)
PVA : Alcool polyvinylique
PVD : Dépôt physique en phase vapeur
PVP : Polyvinylpyrrolidone
RMS : Moyenne quadratique (Root mean square)
SALD : Dépôt par couche atomique spatiale
SnO_2 : Oxyde d'étain
TiO_2 : Dioxyde de titane
UV : Ultraviolet
WVTR : Taux de transmission de la vapeur d'eau (Water Vapor Transmission Ratio)

XPS : Spectrométrie de photoélectrons X
ZnO : Oxyde de zinc

σ_{Op} : Conductivité optique
σ_{Dc} : Conductivité électrique
cP : Centipoise (1cP = viscosité de l'eau)
eV : Électron-volt
H : Haze (%)
R_{2p} : Résistance deux pointes (Ω)
$R_{\square}$: Résistance carrée ($\Omega/\square$)
t : Temps
T : Transparence (%)
T_d / T_{dif} : Transparence diffuse (%)
T_s / T_{spec} : Transparence spéculaire (%)
T_t / T_{tot} : Transparence totale (%)
Tr/min : Tours par minutes

Table des matières

Introduction **xv**

1 Etat de l'art des électrodes transparentes **1**
1.1 L'ITO et ses alternatives . . . 2
1.1.1 Le matériau de référence : l'oxyde d'indium dopé oxyde d'étain . . 2
1.1.2 Oxydes métalliques . . . 4
1.1.3 Les matériaux carbonés . . . 4
Les polymères conducteurs . . . 5
Le graphène . . . 5
Les nanotubes de carbone . . . 6
1.1.4 Les grilles métalliques . . . 7
1.1.5 Les nanofils métalliques . . . 8
1.1.6 Les matériaux hybrides . . . 11
1.2 La synthèse de nanofils métalliques . . . 13
1.2.1 Procédé de fabrication des nanofils d'argent par la synthèse polyol . 13
Croissance des nanofils d'argent . . . 13
Le rôle de la PVP . . . 14
La température de la synthèse . . . 15
Le rôle de l'agent nucléant . . . 15
1.2.2 La synthèse de nanofils de cuivre . . . 15
Les synthèses solvothermales . . . 15
Les synthèses hydrothermales . . . 17
Les autres synthèses de nanofils de cuivre . . . 19
1.2.3 Procédés de tri et lavage des nanofils métalliques . . . 20
1.3 Principe de fabrication et propriétés des électrodes flexibles transparentes . 22
1.3.1 Le dépôt des nanofils métalliques sur un substrat . . . 22
1.3.2 Caractéristiques physiques des électrodes à base de nanofils . . . 24
Propriétés électriques et optimisation . . . 24
Propriétés optiques . . . 25
Propriétés optoélectroniques . . . 28
Propriétés mécaniques des électrodes . . . 29
1.4 Stabilité des électrodes à base de nanofils métalliques . . . 31
1.4.1 Stabilité environnementale des réseaux . . . 31
Stabilité des nanofils d'argent . . . 31
Stabilité des nanofils de cuivre . . . 36
1.4.2 Stabilité en fonctionnement . . . 41
1.5 Intégration d'électrodes flexibles transparentes à base de nanofils . . . 43
1.5.1 Les dispositifs optoélectroniques . . . 43

Les cellules photovoltaïques 43
Les diodes électroluminescentes organiques (OLED) 45
1.5.2 Films chauffants transparents 46
1.5.3 Écrans tactiles et capteurs flexibles 46
1.5.4 Autres applications 47
1.6 Conclusion du chapitre 1 48

2 Réalisation d'électrodes flexibles transparentes à base de CuNF 49
2.1 Développement et optimisation de la synthèse de nanofils de cuivre 49
2.1.1 Synthèse solvothermale des nanofils de cuivre 49
2.1.2 Synthèse hydrothermale des nanofils de cuivre 54
Étude paramétrique de la synthèse hydrothermale 54
2.1.3 Développement du protocole de synthèse retenu 57
Extraction et lavage des CuNF par la synthèse hydrothermale . . . 60
Conservation des nanofils de cuivre 60
Activation des réseaux de nanofils de cuivre 61
2.2 Réalisation d'électrodes transparentes à base de nanofils de cuivre 65
2.2.1 Fabrication d'électrodes à base de CuNF avec un aérographe 65
2.2.2 Performances optiques et électriques des électrodes 66
2.2.3 Performances mécaniques des électrodes à base de nanofils de cuivre 69
2.3 Stabilité à l'air ambiant des électrodes flexibles transparentes 72
2.3.1 Synthèse solvothermale 72
2.3.2 Synthèse hydrothermale 73
2.4 Conclusion du chapitre 2 77

3 Optimisation de la stabilité des électrodes à base de nanofils de cuivre 79
3.1 Vieillissement des électrodes sous contraintes environnementales 79
3.1.1 Vieillissement sous air sec 80
3.1.2 Vieillissement sous soleil artificiel 83
3.1.3 Vieillissement sous forte humidité 85
3.2 Stratégies d'encapsulation des électrodes à base de nanofils de cuivre . . . 90
3.2.1 Vieillissement sous air sec 91
3.2.2 Vieillissement sous soleil artificiel 92
3.2.3 Vieillissement sous forte humidité 93
3.3 Stabilité en fonctionnement des électrodes à base de nanofils de cuivre . . . 96
3.3.1 Stabilité en température 97
3.3.2 Stabilité dans le temps 99
3.3.3 Application dans le domaine des films chauffants 100
3.4 Conclusion du chapitre 3 104

4 Amélioration de la stabilité des CuNF par une coquille protectrice 105
4.1 La fabrication d'électrodes à base de nanofils de cuivre/nickel 106
4.1.1 Synthèse de nanofils de cuivre/nickel par voie solvothermale 106
4.1.2 Électrodéposition de nickel sur des électrodes de nanofils de cuivre . 109
4.2 Stabilité des électrodes de cuivre/nickel 114
4.2.1 Stabilité sous air ambiant 114
4.2.2 Stabilité sous air sec 115
4.2.3 Stabilité sous soleil artificiel 116
4.2.4 Stabilité sous forte humidité 118

4.3 Stabilisation des électrodes avec une coquille en alumine 120
4.3.1 Fabrication de la coquille d'alumine 120
4.3.2 Stabilité des nanofils de cuivre@Al_2O_3 122
Stabilité sous forte humidité 122
Stabilité sous air sec 126
Stabilité sous soleil artificiel 128
Stabilité en fonctionnement 130
4.4 Conclusion du chapitre 4 133

Conclusion du manuscrit **135**

Liste des Figures **139**

Liste des Tableaux **142**

A Partie expérimentale **145**
A.1 Synthèse et purification des nanofils de cuivre 145
A.1.1 Protocole de la synthèse hydrothermale en autoclave 145
A.1.2 Protocole de la synthèse solvothermale des nanofils de cuivre 146
A.2 Dépôt des nanofils de cuivre sur un substrat transparent 148
A.3 Traitement acide solution des nanofils de cuivre 149
A.4 Le traitement acide plaque des électrodes transparentes 149
A.5 La réalisation d'une coquille de nickel par électrodéposition 150
A.6 Réalisation d'une coquille d'alumine par SALD 151
A.7 La mesure de la transparence et du facteur Haze 152
A.8 La mesure de la résistance carrée des électrodes 153
A.9 Microscopie électronique à balayage 155
A.10 Microscopie électronique à transmission 156
A.11 Spectroscopie de photoélectrons X 157
A.12 Microscopie à force atomique 159

Introduction

Le développement de la domotique, des énergies nouvelles, des moyens de communication et de l'internet des objets pousse l'électronique à entrer dans le quotidien des foyers. En effet, l'émergence des micro- et nanotechnologies a récemment permis de nombreuses innovations tels que le développement d'objets souples, flexibles, non plans comme les cellules solaires, les diodes électroluminescentes (LED) ou bien même dans les écrans tactiles des smartphones (Figure 1).

FIGURE 1 – Photos de nouveaux dispositifs exposés au CES 2017 à base d'électrodes flexibles et transparentes

Avec l'apparition de l'IPhone, puis de l'IPad, l'écran tactile est devenu la norme des interfaces homme-machine. Au-delà des couches actives, la plupart de ces dispositifs nécessite l'utilisation de couches conductrices et transparentes. L'oxyde d'indium dopé à l'oxyde d'étain (ITO) est le matériau qui domine actuellement le marché des électrodes transparentes. Néanmoins, des alternatives à base de matériaux carbonés ou bien de nanostructures métalliques émergent. Des études de marché ont été effectuées afin d'évaluer

leur potentiel de croissance (Figure 2 [1]).

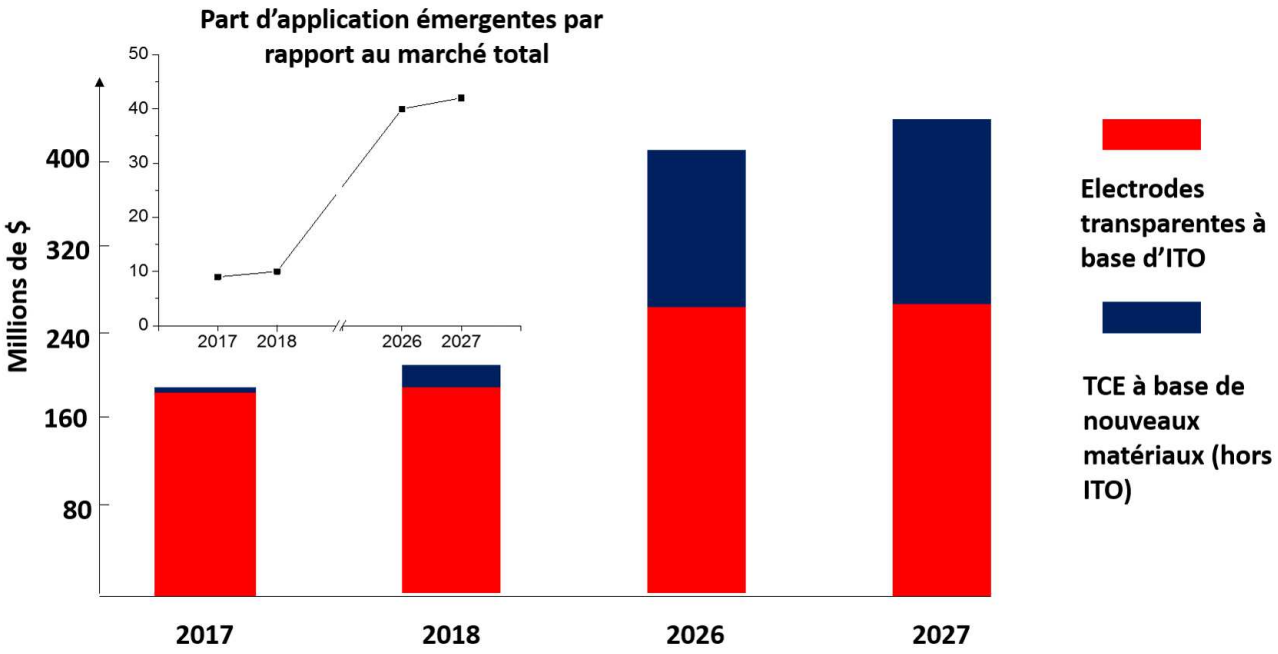


FIGURE 2 – Prévision de vente des électrodes transparentes à base d'ITO et de ses alternatives[1]

Les prévisions de marché prédisent que la part des électrodes transparentes alternatives à l'ITO ne va cesser de croitre pour atteindre dans une décennie environ 33 % du marché. À l'heure actuelle, le leader du marché des matériaux conducteurs et transparents, l'ITO, est composé à 90 % en masse d'oxyde d'indium soit 74 % en masse d'indium. Les critères optoélectroniques de ce matériau sont une transparence de 90 % et une résistance de surface de 20 Ω/□, ce qui en fait la référence des électrodes transparentes. Néanmoins, l'indium est un minerai dont l'approvisionnement est critique. En effet, la situation d'oligopole de la Chine [2] fait fluctuer de manière conséquente le prix du minerai. Des études mettent en évidence un risque sérieux de pénurie malgré la mise en place d'une filière de recyclage de l'indium. En effet, la demande mondiale en dispositifs avec des électrodes transparentes ne cesse d'évoluer avec 25 % d'augmentation en 2021 par rapport au 4 milliards de chiffre d'affaire d'aujourd'hui. Cette demande est répartie dans des domaines divers mais plus particulièrement dans les écrans (Figure 3 [3]).

1. IDTechEx : http ://www.idtechex.com/research/reports/transparent-conductive-films-tcf-2017-2027-forecasts-markets-technologies-000524.asp
2. CNRS : http ://ecoinfo.cnrs.fr/article282.html
3. InisghtMedia : http ://www.insightmedia.info/market-reports/transparent-conductor-markets-2014-2021/transparent-conductor-markets-2014-2021-detail/

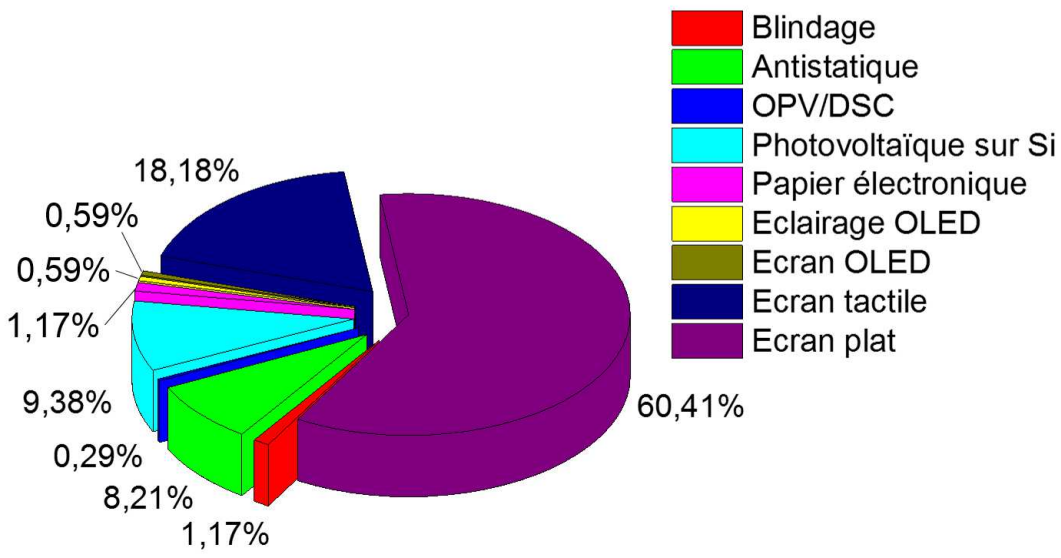


FIGURE 3 – Répartition des applications des électrodes transparentes [3]

Le développement d'électrodes flexibles transparentes mais également de l'électronique souple, a permis la réalisation de plusieurs prototypes. LG a exposé une télévision 4K OLED double face courbée au Consumer Electronics Show (CES) 2016 de Las Vegas ainsi qu'un écran enroulable. Samsung a, pour sa part, réalisé des vêtements intelligents, comme une ceinture, qui se chargent à l'énergie solaire (Figure 1). Pour réaliser ces nouveaux objets technologiques, le monde de la recherche s'est penché sur différentes solutions. Les principales alternatives à l'ITO sont les matériaux carbonés, tels que les nanotubes de carbone, le graphène, les polymères conducteurs, les grilles métalliques et le sujet de cette thèse : les nanofils métalliques.

Le principe de réalisation de ces électrodes est le dépôt d'objets à grand facteur de forme (diamètre fin et longueur élevée) sur un substrat transparent jusqu'à ce qu'un maillage métallique conducteur se forme. Le réseau conducteur ne recouvre qu'une faible surface du substrat, qui garde ainsi sa transparence. Différents métaux peuvent être utilisés pour la réalisation d'électrodes, tels que l'argent, le cuivre et ses alliages, l'or ou bien le nickel. Les électrodes à base de nanofils d'argent sont actuellement celles ayant la plus grande maturité technologique, elles possèdent de nombreux avantages comme :

— performances optoélectroniques au niveau de l'ITO,
— procédé en solution grand volume,
— procédé d'impression bas coût,
— conformable.

En effet, les performances de ces électrodes sont au niveau, si ce n'est au-dessus, des électrodes fabriquées avec de l'ITO. La stabilité à l'air de ces électrodes est de plusieurs années et il existe différentes techniques d'optimisation qui vont du recuit thermique au traitement chimique. Les nanofils de cuivre, quant à eux, permettent de réaliser des électrodes avec des performances similaires à l'argent, du fait de leur conductivité électrique proche. Cependant, la stabilité des performances de ces électrodes est limitée. La stabilité dans le temps des propriétés optoélectroniques élevées a été l'objectif principal de ma thèse. Ce manuscrit s'organisera autour de quatre chapitres.

Le premier chapitre donnera l'état de l'art des électrodes flexibles transparentes alter-

natives à l'ITO. Quels sont les matériaux les plus étudiés ? Quels sont les points forts de ces différentes voies ? Mais nous aborderons également l'association de ces matériaux afin de réaliser des électrodes hybrides en combinant leurs points forts. Nous argumenterons le choix de l'étude des nanofils métalliques, notamment ceux en argent et ceux en cuivre.

Le second chapitre abordera la fabrication des électrodes à base de nanofils de cuivre : les différents procédés de synthèse, de la croissance à l'échelle nanométrique jusqu'à l'extraction des nanofils seront détaillés. La méthode de purification utilisée sera décrite, que ce soit au niveau du lavage des nanofils ou bien des traitements post dépôt. L'impression des électrodes sur le substrat permettra d'évaluer les performances optoélectroniques des objets synthétisés et purifiés.

La stabilité des électrodes à base de nanofils de cuivre sera au centre du troisième chapitre. Les réseaux de nanofils de cuivre seront soumis à des vieillissements dans des conditions de stress environnementales variées (air sec, illumination et humidité). Différentes voies de protection des réseaux de nanofils de cuivre seront étudiées à travers l'utilisation de plusieurs barrières (vernis, OCA-barrière ...). Les facteurs responsables du vieillissement seront identifiés et limités, nous présenterons une 1ère intégration dans un dispositif chauffant transparent.

Enfin, la dernière partie traitera de l'optimisation de la stabilité des électrodes à nanofils de cuivre par la formation d'une coquille d'alumine par un nouveau procédé (SALD) autour de ceux-ci. Les atouts de cette technique seront étudiés tels que le dépôt conforme basse température et à pression atmosphérique. Le comportement dans les environnements cités précédemment sera également abordé afin de le comparer avec les résultats du chapitre précédent.

Pour finir nous tirerons les conclusions de ce travail et proposerons les perspectives à donner aux travaux présentés.

Chapitre 1

Etat de l'art des électrodes transparentes

Ce chapitre aura pour objectif d'identifier et de présenter les différentes voies d'élaboration pour fabriquer des électrodes flexibles transparentes et les comparer au matériau de référence actuel qui est l'ITO. Pour rappel, l'ITO est un matériau qui, de par sa fragilité, limite son usage dans les électrodes flexibles. Les solutions qui seront exposées dans ce manuscrit seront les plus prometteuses en termes de conduction électrique et en matière de transparence optique. Celles-ci présenteront des propriétés mécaniques compatibles avec la fabrication d'électrodes flexibles. Les voies et les coûts de fabrication seront également abordés.

Les critères qui sont utilisés pour comparer les diverses voies de substitution des électrodes transparentes sont la résistance carrée ($R_{\square}$), la transparence (T) et le haze (H). Le premier critère est une mesure de la résistance qui permet d'obtenir une résistance surfacique de couches minces, elle est mesurée en ohm par carré ($\Omega/\square$). Le second paramètre mesuré est relié à la capacité de l'électrode à laisser passer les photons et est mesuré avec un pourcentage. Cependant, les photons incidents peuvent être déviés de leur trajectoire lors de leur passage à travers le matériau. C'est ce que l'on appelle le haze. Ce-dernier quantifie la quantité de lumière diffuse à travers le substrat. Ce paramètre permet d'évaluer « le flou » induit par l'électrode. Ces critères seront détaillés dans le manuscrit dans lequel nous positionnerons les différentes voies d'élaboration d'électrodes par rapport à celle choisie : les électrodes à base de nanofils de cuivre.

L'ITO sera présenté dans ce chapitre afin de mieux le comparer aux nouvelles voies de fabrication d'électrodes transparentes. On pointera particulièrement l'intérêt des électrodes à base de nanofils métalliques par rapport à ses concurrents. On détaillera les différents procédés de synthèse des nanofils métalliques qui sont très variés, notamment en ce qui concerne les nanofils de cuivre. La conception de ces électrodes et leur caractérisation seront parties intégrantes de ce chapitre. De plus, on se focalisera sur le point essentiel de ce manuscrit qui est la stabilité de ces nanomatériaux dans des systèmes et des environnements différents. Enfin, on détaillera les différents dispositifs innovants qui ont déjà intégré ce type d'électrode ou bien sont susceptibles de les intégrer à court ou moyen terme.

1.1 L'ITO et ses alternatives

L'ITO est actuellement le matériau prédominant le marché des électrodes transparentes, cependant il reste un matériau rigide. De ce fait, en ce qui concerne les électrodes souples, cet oxyde métallique n'est pas compatible, d'où l'intérêt de le remplacer. Il existe aujourd'hui plusieurs alternatives telles que l'utilisation d'autres oxydes métalliques (l'oxyde d'étain dopé fluor (FTO), l'oxyde de zinc dopé aluminium (AZO)), les nanomatériaux carbonés, les polymères conducteurs, les grilles métalliques et les nanofils métalliques. Ces différents sujets sont plus ou moins étudiés par la communauté scientifique internationale, comme en atteste le graphique de la figure 1.1, répertoriant le nombre de publications dans ces voies.

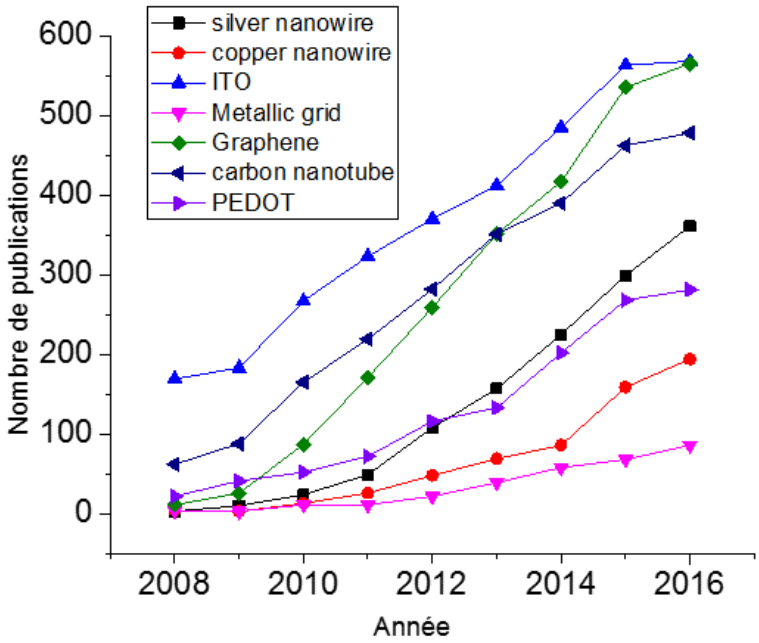


FIGURE 1.1 – Nombre de publications Scopus par an pour la recherche indiquée en légende

Ainsi on constate que l'ITO fait l'objet de nombreuses publications, cependant les matériaux carbonés à base de graphène ou bien de nanotubes de carbone sont les plus étudiés. Les solutions à base de nanofils métalliques sont de plus en plus publiées en vue des nouvelles possibilités en termes d'intégration qu'elles engendrent. Les solutions types nanogrilles métalliques ou bien les autres oxydes métalliques restent plus marginales.

1.1.1 Le matériau de référence : l'oxyde d'indium dopé oxyde d'étain

Comme annoncé précédemment, le marché des électrodes transparentes est dominé par l'oxyde d'indium dopé à l'oxyde d'étain (ITO). Il est classiquement composé à 90 % en masse d'oxyde d'indium (In_2O_3) et à 10 % d'oxyde d'étain (SnO_2). Ce-dernier est stable chimiquement et il présente des performances optoélectroniques remarquables, notamment

une résistance carrée inférieure à 20 Ω/□ et une transparence supérieure à 90 % avec des traitements antireflets. Le procédé standard de fabrication de l'ITO est réalisé par dépôt physique en phase vapeur (PVD). Cette méthode nécessite de travailler sous vide et à forte température, elle est donc coûteuse. De plus, selon l'UE [1], l'indium est un minerai critique avec un prix fluctuant. En effet, le prix de l'ITO est élevé, de l'ordre de 5$ [1] par mètre carré. Le haze de l'ITO commercial est aujourd'hui au niveau de 1-2 % [2]. Cependant, la fragilité de ce matériau ne permet pas de réaliser des électrodes flexibles transparentes. Ainsi plusieurs solutions sont envisagées afin d'outrepasser ce caractère inhérent à l'ITO. La stratégie est alors de modifier la mise en œuvre : au lieu de passer par une couche mince, on réalise des tapis de nanoparticules, nanofils ou bien de nanofibres d'ITO à l'image de Königer et al. [2] qui ont réalisé des électrodes flexibles transparentes à base de nanoparticules. Ils ont fabriqué des électrodes avec des performances optoélectroniques de 1250 Ω/□ à 50 % de transparence, qui sont très éloignées de celles que l'on peut atteindre avec une couche mince. Plus récemment, Naderi et al. [3] ont déposé par pulvérisation magnétique de l'ITO sur du PET : les performances sont au niveau des électrodes réalisées par PVD. D'autres équipes ont travaillé sur les nanofibres d'ITO [4] afin d'obtenir des électrodes flexibles avec des performances qui sont en dessous des standards attendus, c'est-à-dire une résistance 660 Ω/□ à 75 % de transparence à 550nm. La dernière solution [5] envisagée est de réaliser des couches plus minces d'environ 30 nm, afin de conférer plus de ductilité à l'ITO. Les performances sont davantage conformes à l'intégration dans des dispositifs : 81 Ω/□ à 80 % de transparence. Comme on peut le constater sur la figure 1.2, les couches moins épaisses voient leur résistance carrée stable malgré une flexion avec un rayon de courbure plus petit.

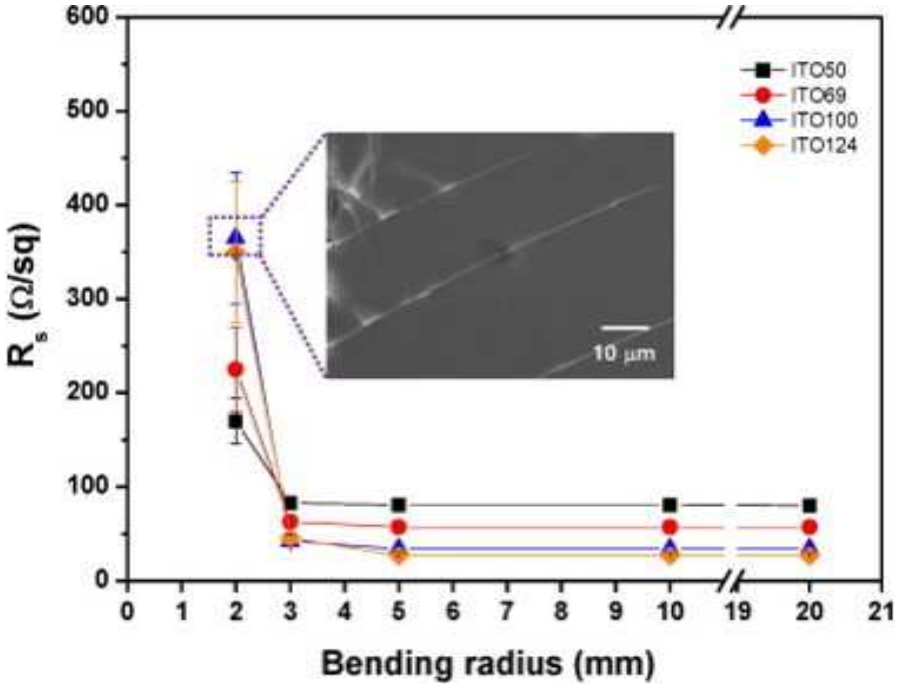


FIGURE 1.2 – Résistance carrée en fonction de la courbure et de l'épaisseur du film mince d'ITO respectivement 50 nm (en noir), 69 nm (en rouge), 100 nm (en bleu) et 124 nm (en orange) [4]

1. http ://ec.europa.eu/growth/sectors/raw-materials/specific-interest/critical/
2. http ://www.solems.com/oxydes-transparents-conducteurs

Ainsi on peut réaliser des électrodes transparentes flexibles à base d'oxyde d'indium dopé à l'oxyde d'étain. Cependant les performances sont altérées par cette nouvelle composition et ces électrodes nécessitent des développements supplémentaires afin d'obtenir la conduction et la transparence des électrodes de référence.

1.1.2 Oxydes métalliques

D'autres oxydes métalliques peuvent se substituer à l'ITO, particulièrement pour réaliser des électrodes flexibles transparentes sans indium. Il existe notamment l'oxyde d'étain dopé au fluor (FTO) ou bien l'oxyde de zinc dopé soit avec du gallium (GZO) ou bien avec de l'aluminium (AZO). Le FTO présente des performances optoélectroniques équivalentes à celles de l'ITO pouvant atteindre après recuit 25 Ω/□ à 85 % de transparence [6]. De plus, sa stabilité chimique en fait un concurrent sérieux à l'In_2O_3-SnO_2 car il s'affranchit de l'indium. Cependant il n'est pas flexible. D'autres oxydes métalliques présentent des performances compatibles avec des applications optoélectroniques comme l'AZO et le GZO. L'oxyde de zinc est un semi-conducteur avec un écart de bande entre 3 et 4 eV. Le dopage de type P de l'oxyde de zinc est nécessaire pour remonter la bande de conduction et ainsi diminuer le saut entre cette dernière et la bande de valence. Mais la flexibilité de ces oxydes n'est pas encore compatible pour la réalisation d'électrodes flexibles transparentes et leur stabilité n'est pas aussi élevée que l'ITO [7]. Cependant, ces oxydes sont également fragiles : ils nécessitent d'être manufacturés sous forme de nanoparticules [8] ou bien de nanofils [9] afin d'obtenir une électrode flexible transparente. Cependant les performances obtenues par des nanoparticules d'ITO sont relativement faibles, de l'ordre de 8000 Ω/□ pour 98 % de transparence [10] et 10 Ω/□ pour 80 % de transparence en ce qui concerne les nanofils d'ITO [11].

1.1.3 Les matériaux carbonés

Les matériaux carbonés sont de très bons conducteurs thermiques. De plus, ils sont transparents sous la forme d'une couche extrêmement fine, ce qui en fait un candidat potentiel à la réalisation d'électrodes transparentes. En outre, ils possèdent des propriétés mécaniques qui les rendent compatibles avec des dispositifs flexibles. Ces propriétés mécaniques et leur transparence sont dues à la faible quantité de matière [3], de l'ordre de 0.77 mg/m^2 qui est déployée dans ces dispositifs. Trois technologies principales, les nanotubes de carbone, les polymères conducteurs et le graphène (Figure 1.3), vont être discutées.

3. https ://www.graphenea.com/

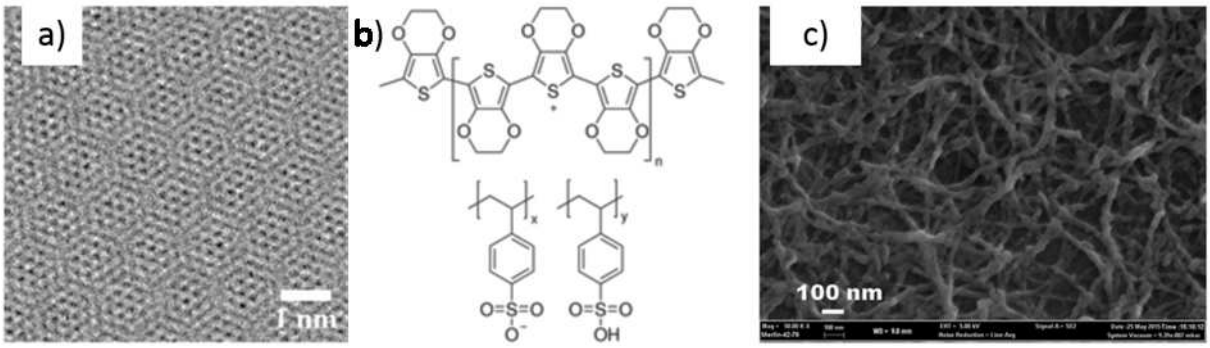


FIGURE 1.3 – a) Cliché TEM d'un feuillet de graphène [12], b) structure chimique d'une molécule de PEDOT :PSS, c) Cliché MEB d'une électrode à base de nanotubes de carbone [13]

Les polymères conducteurs

Les polymères sont couramment utilisés dans les dispositifs électroniques. En effet, il est possible de réaliser des matériaux diélectriques, semi-conducteurs ou bien conducteurs. Dans le cadre d'électrodes transparentes, les laboratoires ont concentré leurs efforts sur les polymères conducteurs. En outre, les polymères conjugués sont principalement étudiés car les électrons de leurs liaisons π peuvent se déplacer dans ces polymères et ainsi permettre le passage d'un courant électrique. Ils sont très recherchés dans l'électronique organique afin de réaliser des composants moins chers et flexibles. Le polyacétylène a été le premier étudié [14], d'autres ont également été approfondis comme la polyaniline (PANi) [15] ou le P3HT. Mais le poly(3,4-ethylenedioxythiophene) :poly(styrenesulfonate) (PEDOT :PSS) est actuellement celui qui est le plus utilisé en tant qu'électrode transparente de dispositifs optoélectroniques grâce à ses bonnes performances (environ 50 $\Omega/\square$ à 90 % de transparence à 550 nm) [16, 17]. Les meilleures performances actuelles sont réalisées avec un autre contre ion du PEDOT, le trifluoromethanesulfonate (OTf), qui, après plusieurs dopages, atteint une conductivité électrique supérieure à 5400 S.cm^{-1} [18]. Cependant les polymères conducteurs ont une durée de vie limitée [19], la résistance carrée augmente au moins de 50 % en 500 heures dans des conditions de vieillissement accélérées. De plus, les électrodes à base de PEDOT :PSS et OTf ont une légère teinte bleue qui peut limiter son champ d'application possible, notamment les écrans tactiles. Il reste néanmoins le polymère le plus prometteur avec des performances qui permettent son usage dans de nombreux dispositifs, à l'image des cellules solaires organiques (OPV) [20], des diodes électroluminescentes organiques (OLED) [21], des films chauffants, des transistors [22] ou bien des antennes [23] et du blindage [24].

Le graphène

Le graphène est l'un des matériaux les plus prometteurs dans la réalisation d'électrodes transparentes parmi ceux qui existent actuellement. Il a même permis l'obtention d'un prix Nobel à Andre Geim et Konstantin Novoselov en 2010 [25]. Le graphène est une couche bidimensionnelle de carbone selon un motif hexagonal. Dans cette configuration, il possède des propriétés de conduction électrique et thermique exceptionnelles. La mobilité des électrons peut atteindre jusqu'à 1000000 cm^2.V^{-1}.s^{-1} [26]. De plus, la transparence d'une monocouche est relativement faible, de l'ordre de 2.3 % [27].

En dépit de ces propriétés intrinsèques remarquables, il existe de nombreuses difficultés dans la réalisation de cette monocouche d'atomes de carbone. Il y a deux méthodes de fabrication de ce matériau : le graphène exfolié à partir du graphite et le graphène épitaxié par dépôt en phase vapeur. Cette deuxième méthode permet d'obtenir les conductivités les plus élevées. Cependant, cette voie de fabrication se réalise sous vide, couplée à une température élevée d'environ 1100 °C [28], elle implique donc un coût élevé. De plus, les surfaces réalisées par cette technique ne sont pas grandes, de l'ordre de quelques cm^2, et l'épaisseur extrêmement faible (environ 3Å) rend le matériau très difficile à manipuler. Il est nécessaire d'ajouter une couche sacrificielle de transfert, tel le poly(méthylmetacrylate) (PMMA) [12, 28] afin d'effectuer le transfert du graphène vers un dispositif. Grâce au dépôt chimique en phase vapeur, on atteint des performances de 30 Ω/□ à 90 % de transparence à 550nm [29], ce qui est comparable à l'ITO. De plus, le graphène est stable [30], contrairement à d'autres matériaux tels que les polymères conducteurs.

Les nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone, à l'image du graphène, sont une structure monocouche en forme de cylindre creux. La maille est hexagonale, ce qui permet également une très bonne conduction électrique et thermique [31]. Ses propriétés mécaniques sont également remarquables [13, 32], ce qui permet de les utiliser sous forme de réseau dans la réalisation d'électrodes flexibles. Le facteur de forme (FF), c'est-à-dire le rapport entre le diamètre et la longueur de ces objets, est très élevé (allant jusqu'à 185 000 000 [33]). Il est possible de réaliser ces nanotubes avec plusieurs feuillets de carbone que l'on nomme des nanotubes de carbone multicouches [31], mais la multiplication des couches ne permet pas d'obtenir de meilleures performances optoélectroniques [34]. Les nanotubes de carbone sont déposés aléatoirement sur une surface jusqu'à ce que les nanofils forment un réseau dit percolant.

La percolation est un principe mathématique qui a été introduit au milieu du XXe siècle par John Hammersley [35]. Ce principe étudie la transmission d'information à travers un milieu. Ce phénomène permet d'indiquer un seuil à partir duquel l'information est transmise ou non. En physique, il est notamment utilisé dans le cadre de la prévention des feux de forêt, où certaines routes permettent d'être sous le seuil de percolation et d'éviter la propagation des incendies. Dans le cadre des nanoobjets conducteurs à long facteur de forme, c'est la densité d'objets à partir de laquelle il y a une probabilité de 0.5 que ces objets forment un chemin entre les deux contacts électriques [36]. Si cette densité est atteinte, c'est-à-dire que le seuil de percolation est obtenu, l'électrode pourra être conductrice. La densité des éléments déposés doit être suffisamment élevée afin de percoler sur toute l'électrode, c'est ainsi qu'il est déposé une quantité d'objet égale à plusieurs fois le seuil de percolation. Ce-dernier dépend de la taille des objets déposés, particulièrement la longueur, mais aussi de la forme des objets (cylindres droits, courbés, cercles ou autre) [37]. Ainsi, la formation de chemin conducteur sur un substrat transparent permet de ne recouvrir qu'un faible pourcentage de sa surface, et de conserver alors la transparence de son support.

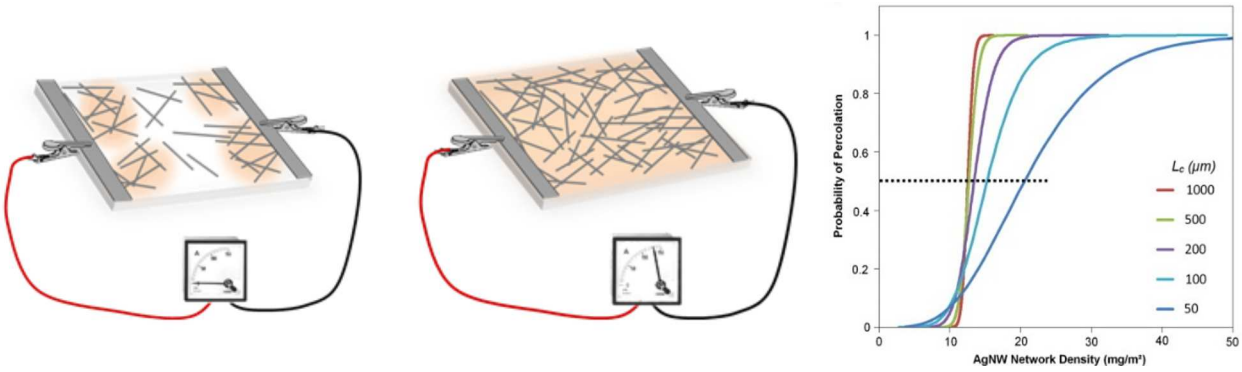


FIGURE 1.4 – Illustration d'un réseau d'objets nanométriques unidimensionnel a) non percolant b) percolant, c) Probabilité qu'un réseau percole en fonction de la densité de matière déposée et la longueur des nanofils (bleu foncé 50 μm ; cyan 100 μm ; violet 200 μm ; vert 500 μm et rouge 1000 μm) [36]

Les électrodes à base de nanotubes de carbone ont des performances dépendantes du nombre d'objets qui sont déposés. Une fois que le seuil de percolation est atteint, il est possible de moduler les performances des électrodes afin d'avoir le meilleur ratio conductivité/transparence. En effet, intuitivement, on comprend que plus on ajoute des nanotubes de carbone, plus on va augmenter la conductivité du réseau. Cependant, on ajoute de la matière, ce qui implique la diminution de la transparence [38]. Il existe différentes catégories de nanotubes selon leur chiralité : les nanotubes semi-conducteurs et les nanotubes métalliques. Ces derniers permettent d'obtenir des performances plus proches de l'ITO avec une résistance surfacique de 130 $\Omega/\square$ pour 80 % de transparence à 550nm [39]. Afin de comparer les performances des électrodes quel que soit le couple ($R_\square$;T), il existe des facteurs de mérite. Il en existe plusieurs qui donnent une valeur à chaque couple de performance. Les deux facteurs les plus communément utilisés sont le facteur de mérite de Haackes [40] et le rapport de la conductivité électrique sur la conductivité optique [41]. On détaillera plus tard dans le manuscrit les facteurs de comparaison des électrodes. Les électrodes à base de nanotubes de carbone sont déjà intégrées dans des dispositifs d'électronique souples [42], tels que les cellules solaires, les photodiodes ou bien les OLEDs. Néanmoins, il est plus souvent couplé avec un autre matériau comme le graphène [43, 44] pour atteindre des performances plus élevées, comme il sera abordé dans le paragraphe sur les matériaux hybrides.

1.1.4 Les grilles métalliques

Une alternative pour obtenir un réseau percolant est de fabriquer une grille structurée avec un matériau très conducteur comme un métal. En effet, un quadrillage permet de percoler en utilisant le moins de matière possible (Figure 1.5). Le motif est réalisé par des techniques physiques telles que la lithographie [45, 46, 47], la gravure chimique [48] ou l'impression [49, 50].

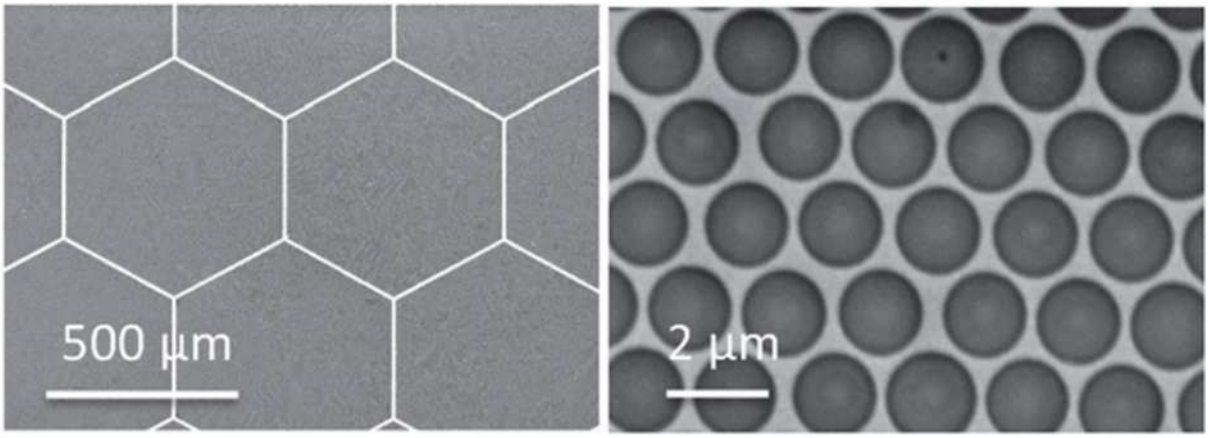


FIGURE 1.5 – Exemples d'architecture de grilles métalliques de type nid d'abeille ou cercle [47]

Les performances optiques et électriques atteintes par la lithographie sont excellentes, avec des lignes en or respectivement à 83 % et 95 % de transparence, on atteint 3 Ω/□ et 28 Ω/□ [45]. Cependant la diffusion de la lumière est importante, supérieure à 15 % [47], ce qui n'est pas compatible avec certaines applications, à l'image des écrans tactiles. L'impression ne permet pas d'atteindre des performances équivalentes, mais toutefois intéressantes (4.9 Ω/□ pour 65 % de transparence à 550nm). Néanmoins, l'impression en solution permet d'utiliser un système simple et moins cher à mettre en œuvre que la lithographie. Dans le cadre d'une production d'une surface importante, l'impression est plus prometteuse que la lithographie. Reste à résoudre les problèmes d'adaptation de ces électrodes avec certains dispositifs. Dans le cadre des cellules solaires, le maillage permettant d'obtenir des performances correctes est large (30 microns) [46] et ne permet pas de collecter les électrons de manière optimale. Une solution envisagée est de combiner une grille métallique avec une monocouche de graphène [51] ou de PEDOT :PSS [52].

1.1.5 Les nanofils métalliques

Les nanofils métalliques sont des cylindres à haut facteur de forme, c'est-à-dire avec un rapport entre la longueur et le diamètre allant de 100 jusqu'à 2000 [53]. Les dimensions de ces objets permettent d'obtenir des propriétés qui ne sont pas possibles à l'échelle macroscopique. On peut réaliser un tapis de ces nanofils afin d'obtenir un réseau percolant. À l'image des nanotubes de carbone, la formation d'un réseau permet d'utiliser une quantité limitée de matière. L'objectif est de laisser une grande surface libre sur le substrat et ainsi d'assurer la transparence de l'électrode. On peut synthétiser des nanofils avec de nombreux matériaux, qu'ils soient des semi-conducteurs ou bien des métaux. Dans le cadre des électrodes flexibles transparentes, on utilise des matériaux très conducteurs tels l'argent [53, 54, 55, 56], le cuivre [57, 58, 59, 60, 61, 62], le nickel [63], l'or [64] ou bien des alliages de ces métaux avec d'autres plus stables [65, 66]. Par leur nature métallique et leur dimension, les contacts électriques entre nanofils sont plus efficaces que ceux obtenus avec des nanotubes de carbone. La surface adjacente est plus importante et ainsi on obtient des conductions plus élevées. Actuellement, les nanofils d'argent sont les plus étudiés (Figure 1.6), étant donné que c'est le métal avec la plus grande conductivité électrique (63.10^6 S.m^{-1}). Ils représentent d'ailleurs les électrodes avec les performances

les plus importantes.

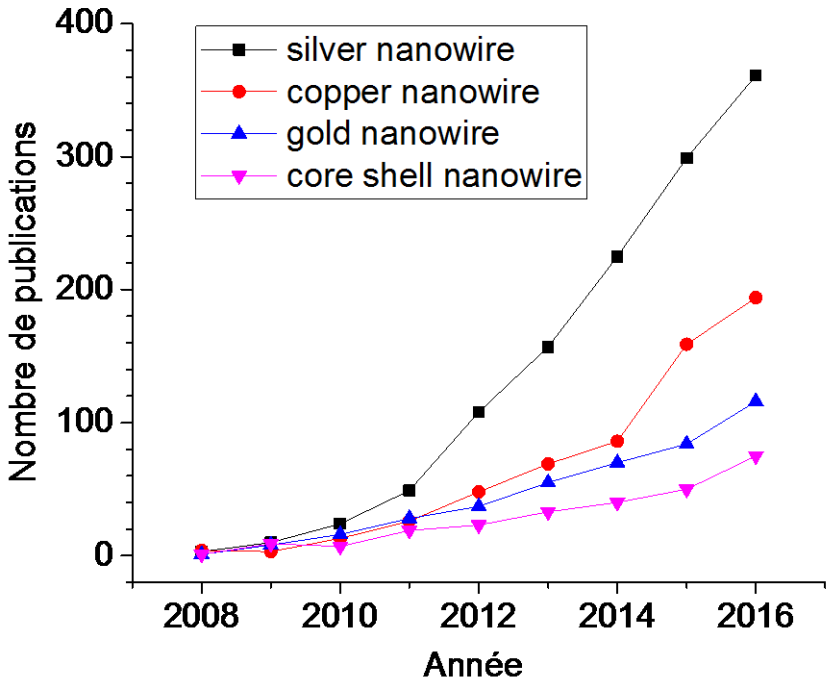


FIGURE 1.6 – Nombre de publications sur Scopus par an pour les mots clés indiqués en légende et "transparent electrode"

La synthèse de nanofils d'argent est la plus mature, suivie de la synthèse de nanofils de cuivre. Contrairement aux autres métaux, cette synthèse permet de réaliser de grandes quantités de produits, ce qui est compatible avec une production industrielle, comme l'atteste son intégration dans des cellules solaires [67, 68, 69, 70], des OLED [71, 72, 73, 74], des films chauffants [75, 76, 77] ou bien des capteurs capacitifs [55, 78, 79]. De plus, des entreprises telles que Cambrios [4], BlueNano [5], BASF [6], Sigma Aldrich [7], commercialisent déjà ces produits afin qu'ils soient intégrés dans des dispositifs optoélectroniques. Leur grand facteur de forme (Figure 1.7) permet de former un réseau percolant de nanofils et de conduire un courant sur la surface de l'électrode tout en maintenant une transparence élevée.

4. http ://www.cambrios.com/
5. http ://www.bluenanoinc.com/
6. https ://www.basf.com/us/en/company/news-and-media/news-releases/2015/03/P-US-14-37.html
7. http ://www.sigmaaldrich.com/

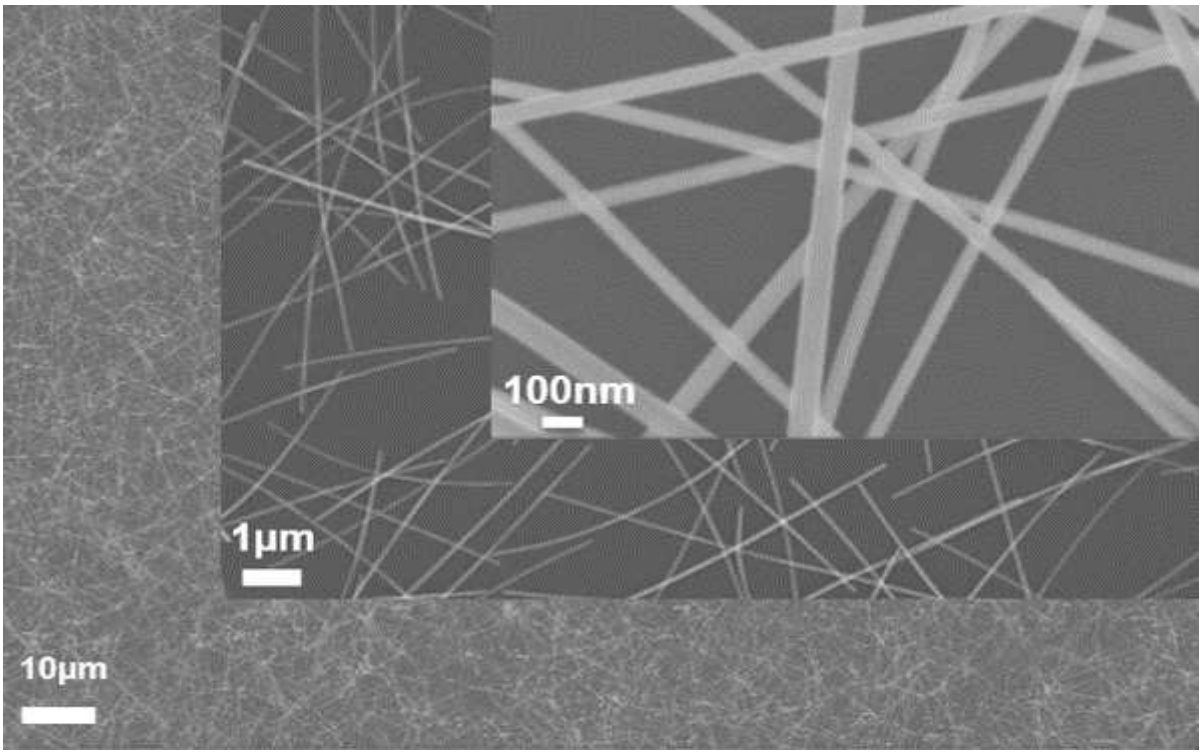


FIGURE 1.7 – Clichés MEB de nanofils d'argent à différents grandissements

La conductivité est de l'ordre de celle de l'ITO, la résistance carrée est inférieure à 20 Ω/□ pour une transparence supérieure à 90 % (Figure 1.8). La transparence est due à la faible quantité d'argent déposée sur le substrat. Selon la littérature, elle correspond à 35 mg/m^2 à 300 mg/m^2 pour obtenir une électrode avec une transparence d'environ 90 %. Cette faible quantité de matière déposée, combinée à la synthèse chimique en solution et au dépôt en voie humide, permet de réaliser des électrodes transparentes avec un coût sensiblement inférieur à celui de l'ITO. Enfin, les métaux sous forme de nanofils dans des réseaux ont également des propriétés de malléabilité qui permettent de réaliser des électrodes flexibles. C'est ainsi que nous avons choisi de nous concentrer sur cette alternative à base de nanofils métalliques pour la réalisation d'électrodes transparentes.

1.1.6 Les matériaux hybrides

Comme cela a été décrit précédemment, chacun de ces matériaux a des avantages et des inconvénients. Ils sont résumés dans le tableau 1.1 :

Matériaux	Avantages	Inconvénients
ITO	— Excellente stabilité chimique — Forte transparence — Faible haze — Bonne conductivité en couche mince	— Coût — Procédé de fabrication sous vide — Flexibilité — Opacité dans l'IR
Graphène	— Conductivité théorique élevée — Stabilité — Forte transparence — Flexibilité	— Conductivité réelle faible — Mise en œuvre complexe — Faible surface — Coût
Nanotubes de carbone	— Conductivité théorique élevée — Stabilité — Flexibilité	— Conductivité réelle faible — Mise en œuvre complexe — Transparence faible — Coût — Contacts électriques entre objets
PEDOT :PSS	— Transparence satisfaisante — Coût — Flexibilité — Procédé en solution, grande surface	— Conductivité — Stabilité — Teinte bleutée
Grilles métalliques	— Conductivité — Flexibilité — Transparence satisfaisante — Stabilité satisfaisante	— Coût moyen — Surface libre sans collecte des électrons
Nanofils métalliques	— Conductivité — Flexibilité — Transparence — Coût — Contrôle du Haze — Procédé en solution, grande surface — Contacts électriques entre objets	— Stabilité — Surface libre sans collecte des électrons — Teinte rouge en ce qui concerne les nanofils de cuivre

Table 1.1 – Avantages et inconvénients des électrodes flexibles et transparentes

On peut observer des complémentarités entre les différentes voies d'élaboration, ainsi, de nombreuses combinaisons mêlant des nanofils ou des grilles métalliques et un matériau

carboné ont vu le jour. Deux des désavantages principaux des réseaux conducteurs sont la surface libre transparente dans le réseau et la stabilité. Notamment les électrodes à base de nanofils métalliques peuvent être couplées avec du graphène [80, 81], des nanotubes de carbone [82, 83] un polymère conducteur [84, 85], un oxyde métallique [86, 87] ou un mélange de ces matériaux [88]. L'intérêt est d'avoir une surface entièrement conductrice avec des performances très élevées électriquement et optiquement. Le graphène, les nanotubes de carbone et les polymères conducteurs et même les fines couches d'oxydes conducteurs ont des conductivités électriques inférieures à l'ITO ou les nanofils métalliques. Un de ces matériaux combinés à des nanofils métalliques permet d'obtenir une conductivité similaire à l'ITO et de conserver les propriétés mécaniques des électrodes. L'ajout d'une couche mince transparente conductrice autour d'une matrice de nanoobjets permet également d'ajuster le facteur haze [87] pour certaines applications.

On a compilé, dans la figure 1.8, les résultats des différentes voies de fabrication des électrodes flexibles transparentes afin de comparer ces dernières.

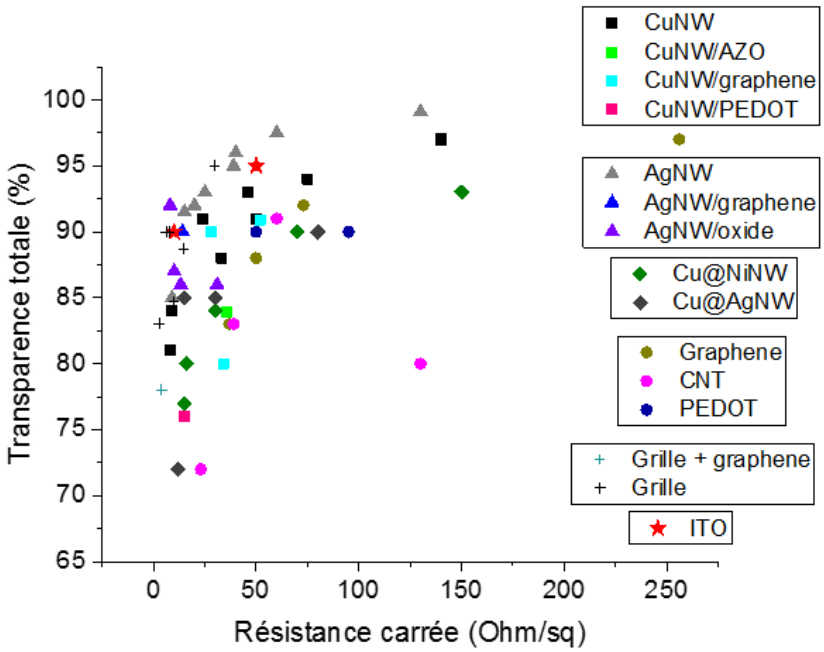


FIGURE 1.8 – Performances optoélectroniques de l'ITO et de ses alternatives flexibles (CuNF [46, 57, 59, 60, 62, 89, 90], CuNF hybride [81, 91, 92], AgNF [53, 93], AgNF hybride [91], Cu@Ni [69, 94], Cu@Ag [66, 95], graphène [96], nanotubes de carbone [39, 97], grille métallique [45, 46, 48], grille + graphène [51], PEDOT [18], [21]

On constate que les électrodes à base de nanofils d'argent ainsi que les grilles métalliques sont les techniques qui permettent d'atteindre les meilleures performances optoélectroniques. Les matériaux carbonés, du type graphène, PEDOT :PSS et nanotubes de carbone possèdent des performances similaires. Les oxydes métalliques quant à eux ont des performances en deçà de l'ITO en couche mince plane (10 Ω/□ à 90 % de transparence à 550 nm) mais en sont proches. Le matériau étudié dans ce manuscrit a des performances légèrement inférieures à celles obtenues par les nanofils réalisés en argent.

1.2 La synthèse de nanofils métalliques

Comme il a été annoncé précédemment, les nanofils métalliques sont réalisés par réduction d'un cation métallique en solution selon un axe unique. La synthèse de nanofils permet d'obtenir un contrôle sur la morphologie des objets avec un coût raisonnable comparé aux différentes voies de fabrication. On va explorer les diverses techniques de synthèse des nanofils de cuivre mais tout d'abord, on va aborder celle à base de nanofils d'argent qui constitue le point de comparaison de nos travaux. On parlera également des voies de tri des nanoobjets obtenus en solution et de la purification des produits.

1.2.1 Procédé de fabrication des nanofils d'argent par la synthèse polyol

La synthèse de nanofils d'argent abordée dans ce manuscrit est celle qui est largement étudiée et utilisée actuellement. D'autres voies ont été étudiées mais elles sont aujourd'hui marginales, et les performances obtenues par les électrodes avec ces nanofils d'argent n'atteignent pas celles réalisées avec des nanofils d'argent polyol.

La synthèse polyol a été introduite dans les années 90 pour la synthèse de nanomatériaux par Fiévet et al. [98]. En 2003, Xia [99, 100] et son équipe ont repris ce procédé afin de réaliser des nanofils d'argent. Aujourd'hui, cette synthèse reproductible est largement utilisée car elle est bas coût et une grande quantité de produits est réalisable grâce à son procédé en solution. Elle permet d'obtenir des objets variés tels que des nanoparticules, des nanobâtonnets, des nanofibres ou bien des nanofils. En effet, toutes les variations des paramètres de la synthèse induisent des changements importants de la morphologie des objets. La synthèse de nanoobjets est très sensible, de nombreux paramètres entrent en jeu tels que le procédé (la température, le débit d'ajout des réactifs, l'agitation du milieu réactif), les ratios des réactifs, et également le grade des réactifs. L'étape de synthèse n'est pas suffisante, elle doit s'accompagner d'un tri pour exclure la partie de nanoobjets non voulus. Il existe plusieurs études sur les différents paramètres de la synthèse et les méthodes de tri [55]. On va d'abord parler de la synthèse en elle-même puis des méthodes de purification des nanofils d'argent.

Croissance des nanofils d'argent

La synthèse par le procédé polyol réduit un sel d'argent par un diol. Un agent nucléant est le point de départ de germes métalliques. Ensuite, un agent encapsulant permet la croissance unidimensionnelle du nanoobjet. Aujourd'hui, une grande partie de ces synthèses se fait dans l'ethylène glycol (EG) qui solvate tous les autres réactifs et présente une température d'ébullition élevée (196 °C), ce qui permet d'atteindre une température de réaction élevée. Le nitrate d'argent ($AgNO_3$) est communément utilisé car il ne précipite pas contrairement aux sels argent avec des ions halogénures. Enfin, le polyvinylpyrrolidone (PVP) est l'agent encapsulant le plus communément utilisé, il a été préféré à l'alcool polyvinylique (PVA) et le poly(oxyde d'éthylène) (PEO) car ils menaient à la formation de nombreuses nanoparticules.

Plus on s'approche de la température d'ébullition de l'EG (196 °C), plus il devient réducteur. Des germes d'argent se forment dans le milieu, puis des nanoobjets afin de minimiser l'énergie. À partir de 120 °C, on peut réduire les ions Ag^+ en atomes d'argent sur les germes d'Ag (AgCl). Dans le cadre des nanofils d'argent, la fixation du PVP par la liaison covalente oxygène-argent sur le plan cristallin {1,0,0} permet de passiver cette

face et ainsi la croissance unidimensionnelle sur la face cristalline {1,1,1}. De ce fait, la face non passivée devient la plus réactive où viennent se réduire les atomes d'argent. De plus, la forme dodécaédrique des germes métalliques induit une coupe pentagonale des nanofils d'argent.

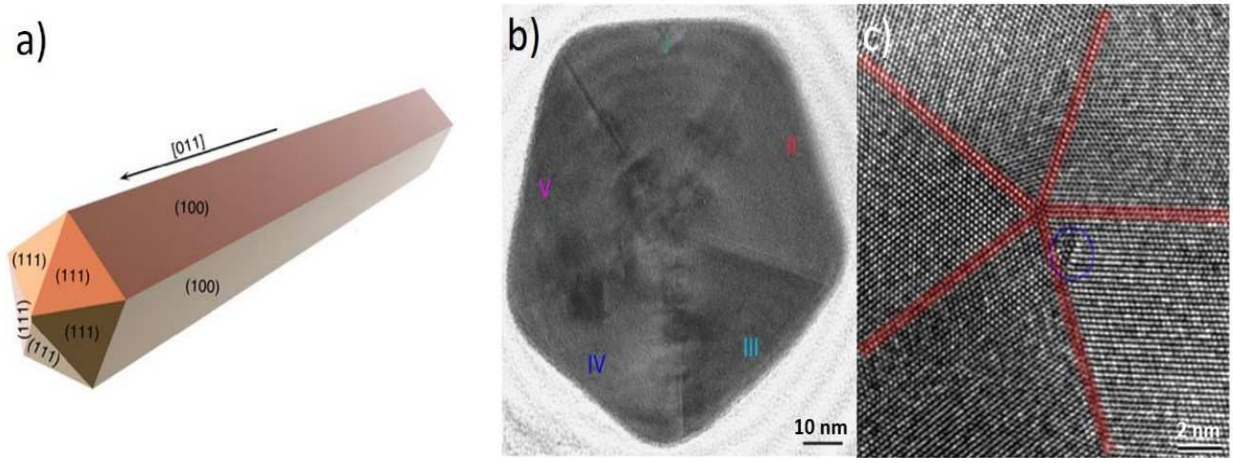


FIGURE 1.9 – Schéma et images MET de la structure d'un nanofil d'argent [101]

Le mécanisme de croissance des nanofils n'est pas encore totalement établi mais il existe des pistes sur son origine. Notamment, l'équipe de Xia pense que les nanofils résultent de l'association de nanoparticules qui forment des macles entre elles [102]. Thermodynamiquement, les germes les plus stables sont les décaèdres à macles multiples étant donné qu'ils sont composés seulement des faces cristallines {1,1,1}, qui sont les plus stables. Néanmoins, avec la présence de nombreux sites réactifs (10 macles), les faces seraient suffisamment réactives pour s'associer entre elles pour former des nanobâtons et ensuite des nanofils. Il y aurait selon Sun et al. [99], une réaction au niveau des macles et non au niveau du corps du nanofil. La taille de la PVP, l'énergie fournie au système et les agents nucléants permettent de modifier la cinétique et la thermodynamique de la réaction et donc de fournir des nanofils avec des morphologies différentes.

Le rôle de la PVP

Dans la littérature, on retrouve dans les synthèses de nanofils d'argent une grande diversité de PVP, allant d'une masse molaire de 29000 g.mol^{-1} à 1300000 g.mol^{-1}. En dessous de cette valeur minimale, des nanoparticules sont spécifiquement formées. Selon Zeng et al. [103], la longueur de la chaine doit être supérieure à la largeur de la face {1,0,0} du nanofil afin de recouvrir entièrement ce plan. Néanmoins, une longueur trop élevée induit la formation de plusieurs plans cristallins dans la structure du nanofil. Selon la littérature, la taille de la PVP joue sur le diamètre, la longueur des nanofils et sur la conductivité électrique [104]. L'excédent de PVP doit être retiré afin qu'il reste une couche superficielle, qui est otée par des lavages. La couche de PVP augmente la résistance de contact entre les nanofils étant donné que c'est un isolant. La taille initiale de la PVP joue sur la quantité d'isolant présente sur les nanofils et ainsi sur les performances électriques du réseau. On constate également que le ratio entre la PVP et l'argent est déterminant en ce qui concerne la morphologie des nanofils [105]. En effet, l'augmentation de ce ratio

diminue la longueur et le diamètre des nanofils, qui tend vers 60 nm en ce qui concerne le diamètre.

La température de la synthèse

La température de la synthèse a une influence sur la longueur des nanofils. La réaction doit se produire entre 120 °C et 196 °C, qui sont respectivement les températures d'oxydation et d'évaporation de l'éthylène glycol. Il est essentiel que la température soit élevée afin de permettre la formation de glycolaldéhyde qui réduit les ions Ag^+ en Ag. La cinétique de la réaction est modifiée par celle-ci. De plus, lorsque la température augmente, la longueur des nanofils augmente également. Le diamètre, quant à lui, est minimal à 170 °C [96]. L'augmentation de l'énergie apportée au système permet d'augmenter le nombre de germes produits. Ce mécanisme induit une diminution du diamètre lorsqu'on s'approche de l'énergie optimale du système, qui est de 170 °C. En parallèle, le rendement augmente, ce qui permet d'obtenir des nanofils avec une plus grande longueur.

Le rôle de l'agent nucléant

L'agent nucléant régulièrement utilisé est le NaCl [105]. La quantité initiale d'ions halogénures permet d'ajuster la quantité de nanoobjets. Ces ions permettent de former des précipités AgX et par la suite des nanoparticules multimaclées qui mènent aux nanofils. La quantité initiale d'agent nucléant doit être ajustée car elle induit la formation de nanoparticules. L'ajout d'un co-nucléant [106, 56] avec le chlorure de sodium permet d'atteindre un diamètre très faible, de l'ordre de 20nm. Plus le facteur de forme est élevé, moins il faudra de nanofils pour réaliser une électrode transparente. Cependant, la résistivité de l'argent augmente lorsque le diamètre est inférieur à 50 nm [107], elle est augmentée respectivement de 17 % et 40 % lorsque le diamètre est réduit de 50 nm à 30 nm et de 50 nm à 15 nm. Ce co-nucléant est généralement un bromure, ce dernier formant des microparticules d'AgBr. La dissociation lente de ces objets en Ag^+ et Br^- entraine la formation de germes métalliques de faibles dimensions pendant une durée plus longue. C'est pourquoi les nanofils auraient un diamètre fin. Dans tous les cas de figure présentés précédemment, il y a toujours un nombre plus ou moins élevé de nanoparticules en solution qui diminuent les performances optoélectroniques des électrodes. Elles doivent donc être retirées. Ainsi il existe plusieurs protocoles de tris. Aujourd'hui, la synthèse et la purification des nanofils d'argent sont maitrisées. Il faut améliorer la diversité des produits formés et les rendements de la réaction. Il existe encore des parts d'ombre dans les mécanismes de la synthèse qui pourront permettre d'optimiser les paramètres.

1.2.2 La synthèse de nanofils de cuivre

Cette partie va aborder de manière non exhaustive les différentes voies d'étude pour la réalisation de nanofils de cuivre. Ces matériaux sont plus récents et ainsi leur fabrication est moins mature et étudiée, de ce fait la communauté scientifique envisage de nombreuses pistes.

Les synthèses solvothermales

La synthèse polyol des nanofils de cuivre
À l'image des nanofils d'argent, il est possible de synthétiser des nanofils à partir de ce

procédé. Le sel de départ est le nitrate de cuivre ($Cu(NO_3)_2$), il est dissous dans l'EG, et le PVP sert d'agent encapsulant [108, 109]. Il y a cependant deux différences avec la synthèse polyol de nanofils d'argent : il n'y a pas d'agent nucléant (tel que le NaCl ou le NaBr) et la réaction se réalise dans un autoclave, donc sous haute pression. Mais le principe de la réaction reste le même. Des particules multimaclées sont dans un premier temps formées puis des bâtons et ensuite les nanofils de cuivre. Ils ont la morphologie suivante : un diamètre entre 80 et 100 nm et une longueur autour de 15 μ. Néanmoins, cette méthode générant la formation de nombreuses nanoparticules, elle est restée assez marginale. Il existe des variantes de cette synthèse avec l'ajout de polyéthylène glycol 200 qui aboutit à des nanofils courbés [110]. Les performances obtenues sont au niveau de l'état de l'art avec 50 $\Omega/\square$ pour 85 % de transparence.

La synthèse solvothermale dans l'oleylamine

La synthèse solvothermale est, comme son nom l'indique, une synthèse qui se réalise dans un solvant, en l'occurrence l'oleylamine (OLA), et qui est chauffée. Le solvant de cette réaction est également le réducteur et l'agent encapsulant. Les réactifs sont le chlorure de cuivre et l'acétylacétonate de nickel ($Ni(acac)_2$), ce dernier servant de catalyseur dans la réaction [111]. Ils sont portés à une forte température de 180 °C. Des complexes cuivre-amine se forment et induisent ensuite la formation de germes métalliques. La croissance des nanofils se réalise par la réduction du cuivre sur la face cristalline {1,0,0}.

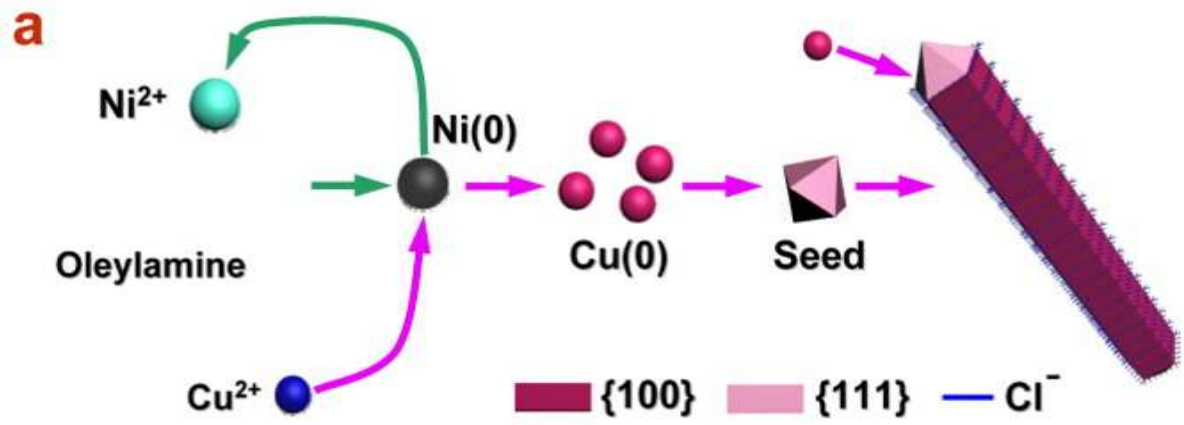


FIGURE 1.10 – Principe de croissance des nanofils selon la synthèse solvothermale [111]

Les nanofils fabriqués sont extraits dans un solvant organique (l'hexane ou le cyclohexane). Les objets ont un diamètre allant de 50 nm à 80 nm et une longueur autour de 20 μ. Cette synthèse a l'avantage d'avoir peu de réactifs grâce à l'OLA qui joue le rôle du solvant, du réducteur et de l'agent encapsulant. Cependant, la dissolution des réactifs dans ce solvant est difficile à réaliser et cela peut entrainer de l'agrégation entre les nanoobjets. Les morphologies atteintes par ces nanofils sont assez limitées : le facteur de forme reste inférieur à 400. Ces longs objets permettent d'atteindre des performances égales à 25 $\Omega/\square$ pour 80 % de transparence.

La synthèse catalytique

Dans ce paragraphe, nous allons aborder brièvement les synthèses existantes, mais qui sont assez marginales dans la littérature. Il y a la synthèse catalytique de nanofils de cuivre, où des nanoparticules de platine servent de catalyseur pour la réalisation spontanée de nanofils de cuivre [112, 113, 114]. Les nanofils créés ont une morphologie intéressante, un diamètre très fin de 16 nm et une longueur supérieure à 40 μ (ce qui correspond à un facteur de forme supérieur à 2500). Il y a un bon contrôle des paramètres morphologiques avec ce type de synthèse et elle est rapide. Néanmoins, elle implique l'utilisation de platine qui est cher (27150 e/kg) et les performances sont en deçà des autres procédés avec 220 $\Omega/\square$ pour 90 % de transparence.

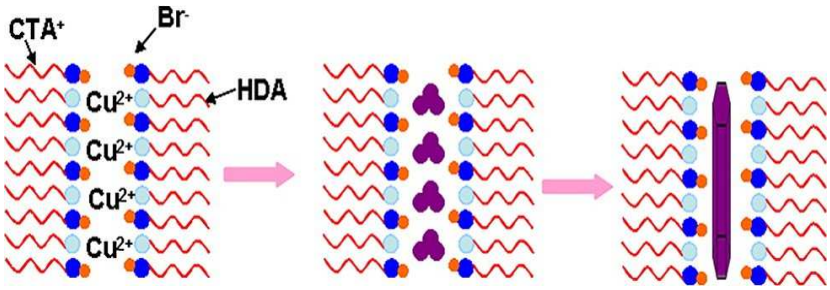


FIGURE 1.11 – Principe de réalisation de nanofils de cuivre par la synthèse catalytique [112]

Les synthèses hydrothermales

La synthèse par réduction avec de l'hydrazine

Cette synthèse est réalisée principalement par les équipes de recherche de l'université de Duke [57, 115, 116, 117]. Elle est à base d'hydrazine (N_2H_2) qui est un composé chimique très toxique. La réaction se fait dans un milieu aqueux avec un pH basique à cause de la présence de soude (NaOH) en excès. Le sel de départ est le nitrate de cuivre, l'agent encapsulant est l'éthylènediamine (EDA) et l'hydrazine est le réducteur de la synthèse. Le sel de cuivre se dissocie dans un premier temps, puis après un chauffage à 80 °C pendant 20 minutes, on observe la réduction des ions Cu^{2+} en atomes de cuivre. Il y a alors apparition dans un premier temps de germes d'oxyde de cuivre Cu_2O [115], qui vont ensuite être réduits par l'hydrazine. La croissance des nanofils se fait par le plan cristallin {1,0,0} par addition atomique de cuivre, étant donné que cette face est la plus réactive. L'EDA joue un rôle primordial dans l'obtention de nanofils. En effet, en son absence, les produits obtenus sont des sphères [116]. Le groupement amine se lie préférentiellement sur certaines faces cristallines des nanoparticules de cuivre. La morphologie des nanofils produits est la suivante : un diamètre de 90 nm et une longueur de 10 μm, ce qui correspond à un facteur de forme de l'ordre de 111. En jouant sur les paramètres de cette synthèse, notamment en modifiant la température [57], on peut obtenir des fils plus fins (60 nm) avec une longueur doublée (FF= 333). Il y a des nanoparticules qui sont formées par cette synthèse, mais la quantité reste limitée. D'ailleurs elles impactent de manière limitée sur les performances : 30 $\Omega/\square$ pour 85 % de transparence.

Les avantages de cette réaction sont sa rapidité, son rendement satisfaisant, sa réalisation à grande échelle et ses objets avec des morphologies intéressantes. Néanmoins, il y

a un gros inconvénient qui est l'utilisation de l'hydrazine, extrêmement corrosive, instable et toxique pour l'homme et l'environnement.

La synthèse par réduction avec le dextrose

La synthèse hydrothermale est la synthèse que nous avons retenue au laboratoire. Elle se réalise dans un autoclave sous forte pression, elle se rapproche des synthèses solvothermales, mais se réalise dans l'eau. Comme pour les synthèses précédentes, un sel de cuivre (toujours le $CuCl_2$) est réduit par un ou deux réducteurs qui sont l'amine (l'octadecylamine, hexadecylamine ou bien oleylamine) avec [59, 118, 119] ou sans [60, 120] le dextrose. La croissance longitudinale des nanofils de cuivre se réalise sur la face {1,1,1} des germes métalliques. Les particules formées initialement ont une taille allant de 3 nm à 8 nm et sont multimaclées. Ces macles sont situées de telle manière que les nanofils de cuivre ont une coupe pentagonale. L'alkylamine stabilise la face cristalline {1,0,0} et stoppe la réduction latérale du cuivre. Cependant, la quantité de surfactant doit être suffisante pour ne pas synthétiser des nanobâtonnets. Les nanofils qui résultent de cette réaction ont un diamètre très fin allant de 25 à 50 nm et une longueur très élevée qui peut dépasser la centaine de microns. Les performances atteintes par cette voie sont intéressantes : 30 Ω/□ pour 86 % de transparence.

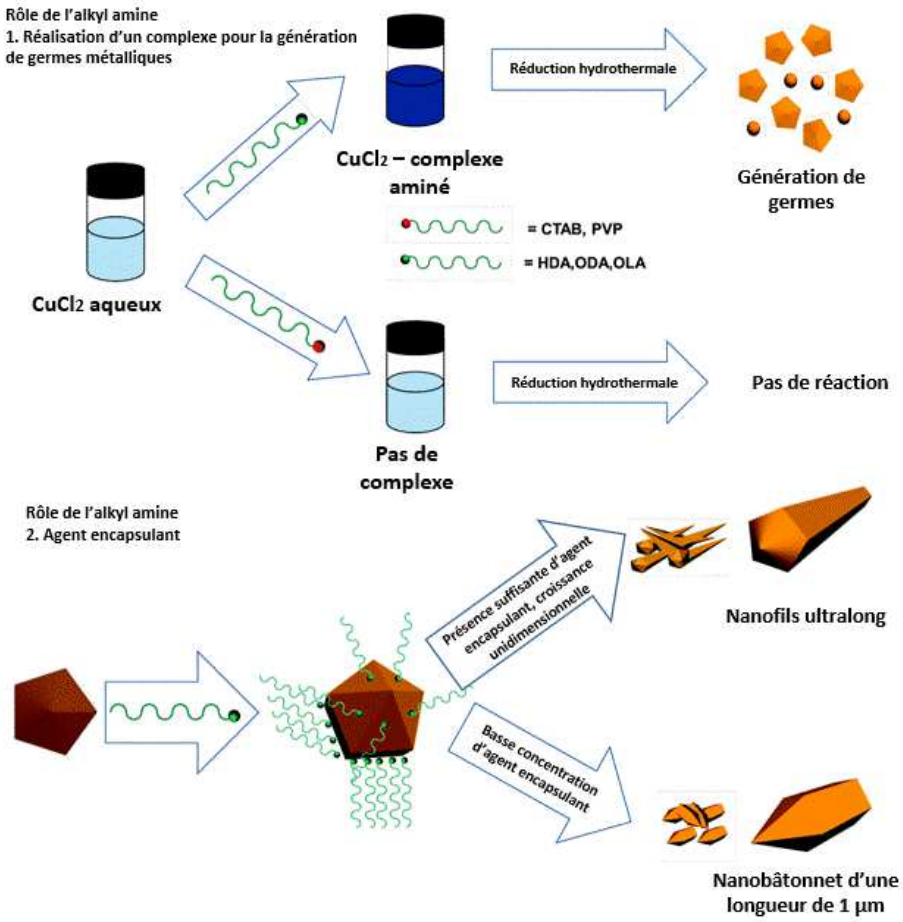


FIGURE 1.12 – Principe de la synthèse hydrothermale de nanofils de cuivre [118]

Comme les précédentes voies de synthèse, les nanofils formés doivent être purifiés. Dans ce cadre, il faut retirer l'excédent d'alkylamine qui augmente la résistance de contact électrique fils-fils lorsque ces derniers sont déposés sur un substrat. Pour cela, deux techniques sont couramment utilisées : l'extraction chimique et la centrifugation. L'extraction chimique se fait dans une ampoule à décanter, les nanofils sont dans l'eau, ensuite on ajoute de l'hexane afin de former une seconde phase. Suite à cela, de l'alcool est ajouté (éthanol [60] ou isopropanol [118]) afin que les nanofils de cuivre soient transférés dans la phase hexane « propre ». Une autre méthode est d'utiliser des lavages à base de centrifugations successives. On peut également trier les nanofils des nanoparticules à partir de décantations. Cependant, cette voie implique l'apparition d'agrégats de nanofils qui doivent être également retirés. Ces derniers posent des problèmes dans la fabrication des électrodes flexibles transparentes.

Un autre moyen de synthétiser des nanofils de cuivre est de réaliser une réaction de Maillard [62]. Elles se produisent en cuisine, par exemple lorsque le sucre ou le beurre brunit quand il cuit. La réaction est simple, elle nécessite un sel de cuivre ($CuCl_2$), du glucose et de l'hexadecylamine (HDA) dans un milieu aqueux. Le milieu est ensuite chauffé six heures à 102 °C. La morphologie des nanofils est ensuite contrôlée par l'apport de glycine dans le milieu réactionnel. Le diamètre croit avec la quantité apportée et inversement, la longueur des nanofils décroit. C'est une synthèse intéressante, car elle se réalise dans des conditions de pression atmosphérique et à une température relativement basse, mais sa durée est supérieure à une journée.

Les autres synthèses de nanofils de cuivre

Des voies plus marginales ont également été explorées dans la littérature, à l'image de la synthèse de nanofils de cuivre assistée par micro-ondes [121, 122, 123]. Les micro-ondes apportent l'énergie nécessaire au milieu pour lancer la nucléation des nanofils. L'avantage de cette technique est de réduire le temps de la réaction, autour de 2 h de synthèse. Les produits formés ont un diamètre de 50 nm et une longueur supérieure à 10 μm [122]. Des synthèses en phase vapeur ont également été mises en œuvre [121], dans lesquelles un précurseur cuivré est évaporé à haute température. Ensuite, il se condense dans un matériau froid qui présente le motif que l'on veut former, en l'occurrence sous forme de nanofil. Les nanofils ont une gamme de diamètre entre 50 et 100 nm et une longueur de l'ordre de 20 μm. La réduction du cuivre sur un motif est une autre approche envisagée [121] telle que l'électrodéposition d'un sel de cuivre ou bien la CVD. Cela peut se réaliser sur de l'aluminium poreux, un polymère ou bien du dioxyde de titane. Le cuivre peut aussi se réduire sur des biomatériaux tels que l'ADN ou bien les rudivirus qui sont des virus sans enveloppe avec un grand facteur de forme. En résumé, la palette de fabrication des nanofils de cuivre est large et elle permet d'accéder à une bibliothèque de nanofils divers et variés. Voici un tableau résumant les objets et les performances obtenues par ces différentes voies.

	Synthèse	Ø	L	$R_{\square}$; T	Avantages	Inconvénients
Solvothermale	OLA [111]	50 nm à 80 nm	10 μm	25 Ω/□ à 80 %	Nombre limité de réactifs Bonne dispersion des nanofils	Temps de réaction long Longueur des nanofils limitée Dissolution des réactifs difficile
	Polyol [109, 110, 58]	80 nm à 100 nm	15 μm	50 Ω/□ à 85 %	Temps de réaction court	Nombreuses nanoparticules Synthèse autoclave (coût)
	Catalytique [112, 114]	15 nm à 70 nm	10 μm à >1 mm	220 Ω/□ à 90 %	Contrôle de la morphologie Temps de réaction court	Utilisation de platine (coût) Réaction à haute température
Hydrothermale	Hydrazine [115, 116, 117, 57]	90 nm à 120 nm	10 μm	30 Ω/□ à 85 %	Temps de réaction court Température de réaction basse Synthèse grand volume	Longueur des nanofils limitée Utilisation de l'hydrazine (très toxique et polluante)
	Glucose [60, 118, 120]	25 nm à 50 nm	10 μm à >100 μm	30 Ω/□ à 86 %	Synthèse reproductible Solubilisation rapide des réactifs Pas de réactif toxique pour l'homme ou l'environnement Synthèse grand volume	Temps de réaction long Synthèse autoclave (coût) Agglomération des nanofils

TABLE 1.2 – Résumé des différentes voies de synthèses des nanofils de cuivre

1.2.3 Procédés de tri et lavage des nanofils métalliques

La solution, à la sortie de la synthèse, est ainsi un mélange de nanofils avec des nanoobjets divers (particules, cubes, bâtonnets). Ces derniers nuisent à la transparence lorsqu'on les dépose sur un substrat. Le retrait de ces objets est essentiel à la réalisation d'électrodes transparentes. De plus, dans le cadre des différentes synthèses solvothermales, l'éthylène glycol ou bien l'OLA peuvent être retirés car ils ne sont pas compatibles avec les méthodes de dépôts traditionnels (nébulisation, sérigraphie...). Les nanofils métalliques ont une morphologie qui varie énormément selon le protocole utilisé, le diamètre allant de 20 nm [106, 56] jusqu'au-delà de 100 nm [105]. La longueur des nanofils est supérieure à la dizaine de microns [54] et dans le cas de synthèses multiples, elle peut atteindre plusieurs centaines de microns [78]. Les facteurs de forme atteints sont généralement entre 100 et 500, mais dans certains cas, ils dépassent 1000 [78, 53]. Puis les nanofils sont conservés dans un solvant tel que l'eau [124], le méthanol [55] ou bien l'éthanol [78]. Ainsi, la grande diversité d'objets et de solvants incite à utiliser également des méthodes de tris variées.

Des lavages sont effectués grâce à des centrifugations successives [53, 125], elles permettent de retirer l'excédent de solvant organique et une partie des nanoparticules présentes. Des lavages à l'acétone peuvent également être réalisés afin de retirer l'excès de nanoparticules [53]. Une autre technique pour retirer les nanoparticules et garder les nanofils est la décantation [55]. La filtration est également utilisée pour retirer les nanoparticules, qu'elle soit à travers un filtre [126, 127, 128] ou bien tangentielle [129]. Le principe est simple : la solution de nanofils passe à travers une membrane poreuse. Ces pores ont un diamètre d'environ 1 μm afin de ne laisser passer que les nanoparticules. Ainsi par cette méthode, on peut discriminer les nanofils.

Il est nécessaire de bien disperser les nanofils en solution afin de pouvoir les déposer sur un substrat de manière homogène. En effet, l'apparition d'amas de nanofils en solution diminue les performances optoélectroniques de l'électrode. Pour cela, les nanofils métalliques ayant une couche superficielle organique autour d'eux, il est impératif que les interactions entre les nanofils en solution soient répulsives afin d'éviter cette agrégation. Ainsi on emploie un alcool, tel que l'éthanol [53] ou bien le méthanol [55] qui va permettre la bonne dispersion des nanofils d'argent. Les nanofils de cuivre, quant à eux, forment une dispersion plus instable, sujette à former des amas. Généralement, ils sont dispersés soit dans un alcool [60], soit dans un solvant organique [111]. Wiley et al. [57] ajoute du PVP comme dispersant.

Les nanofils métalliques sont ainsi synthétisés, séparés des autres nanoobjets et se trouvent dans un solvant où ils ne s'agrègent pas. Ainsi, les produits sont prêts à être déposés sur un substrat pour réaliser des électrodes transparentes.

1.3 Principe de fabrication et propriétés des électrodes flexibles transparentes

La réalisation par voie chimique de nanofils métalliques permet d'avoir plusieurs possibilités de dépôt compatibles avec les procédés d'impression disponibles dans l'industrie. En effet, les nanofils sont en solution, permettant la formulation d'encres compatibles avec les techniques d'impression. De plus, les méthodes de dépôt en voie liquide permettent de fabriquer des électrodes rapidement à bas coût, grande surface et basse température sur une grande variété de substrats (papier, verre, plastique, ...).

1.3.1 Le dépôt des nanofils métalliques sur un substrat

Ce chapitre va décrire de manière non exhaustive les techniques qui sont régulièrement utilisées dans la fabrication de films transparents conducteurs. La répartition aléatoire des nanofils métalliques est la clé pour obtenir des hautes performances optoélectroniques. Une revue non exhaustive des différentes techniques (Figure 1.13) va être réalisée. Elle commencera par les techniques originelles de mise en œuvre qui ne sont pas compatibles avec les techniques d'impression « roll to roll ». Ensuite nous aborderons les techniques actuelles qui sont conformes aux procédés disponibles dans l'industrie.

La technique de dépôt la plus simple est le dépôt à la goutte [130, 131] où on dépose directement la solution sur un substrat et on laisse évaporer le solvant. Cependant, cette technique limite l'homogénéité du dépôt. Pour améliorer ce point, on peut réaliser des dépôts par transfert après filtration sous vide [60]. Cette technique permet de réaliser des électrodes sur du polydimethylsiloxane (PDMS) [132, 133]. Le PDMS est un matériau souple, élastique et transparent, ce qui en fait un bon candidat comme substrat pour une nouvelle génération de matériaux transparents conducteurs. Le dépôt avec un pinceau [67, 68] est également réalisable, la répartition des nanofils est homogène et ils ne sont pas orientés vers la direction du pinceau. Une autre technique est le trempage [134, 135] : on trempe le substrat dans la solution, les nanofils se déposent sur celui-ci. Les nanofils déposés sont alignés, ce qui diminue les performances électriques car la percolation est plus difficilement atteinte. Mais l'équipe de Zhang [135] réalise deux trempes perpendiculaires afin d'obtenir un quadrillage et améliorer les performances optoélectroniques. Le dépôt à la tournette [136, 137] est une technique de dépôt très simple qui permet de réaliser des échantillons de taille moyenne. Cependant, les nanofils sont alignés et les performances en termes de conduction électrique sont en deçà des autres méthodes d'impression. Ces techniques ont l'avantage d'être bas coût et rapides à réaliser, mais elles ne permettent de produire des électrodes qu'avec des surfaces limitées.

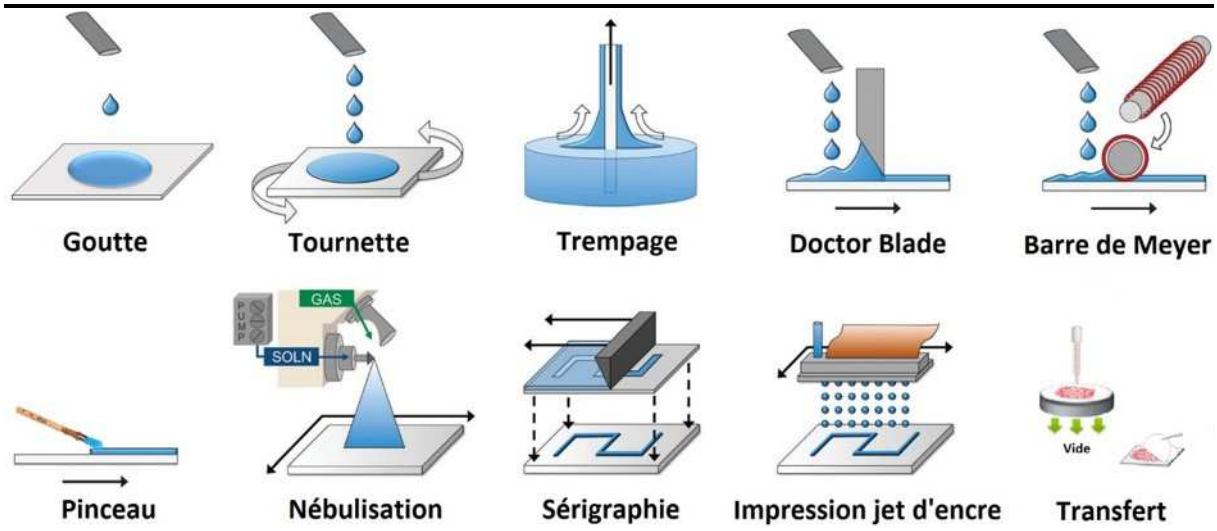


FIGURE 1.13 – Schémas des différentes techniques de dépôt adaptés de Pasquarelli et al. [138]

Ce paragraphe va aborder les différentes techniques de dépôt qui sont compatibles avec la production industrielle à grande échelle. La méthode d'impression la plus classique est l'enduction, qu'elle soit par une barre de Meyer [139, 140], par un doctor blade [70, 140] ou bien par sérigraphie [141, 142, 143]. L'impression jet d'encre [144] a aussi été évaluée, cette technique permet de réaliser rapidement et à bas coût des motifs avec une grande résolution. La nébulisation est une autre technique qui consiste à pulvériser le solvant qui contient les nanofils sur une sole chauffée où les gouttelettes vont s'évaporer très rapidement sans laisser de marque sur le substrat [145, 146, 55, 75]. Toutes ces techniques ont l'avantage d'être bas coût, elles peuvent également permettre la réalisation de grandes électrodes transparentes et de réaliser des motifs avec une grande précision.

L'enduction et le dépôt jet d'encre nécessitent la formulation d'une encre, ce qui implique des problèmes de dispersion des nanofils. Il est nécessaire de trouver un milieu, bien entendu compatible avec ces techniques d'impression, sans occasionner la formation d'amas de nanofils. De plus, l'encre ne doit pas empêcher les contacts électriques entre nanofils. Une solution est l'utilisation d'un dispersant conducteur tel que le PEDOT :PSS [147]. Cependant, l'utilisation d'une encre permet de réaliser directement la couche mince enveloppant les nanofils métalliques en vue de leur intégration et de résister au test dit du « scotch » [148]. La vitesse d'impression entre les deux techniques est sensiblement différente : la sérigraphie est une technique extrêmement rapide, l'impression jet d'encre, en dépit d'une résolution accrue, nécessite plus de temps dans la réalisation d'un motif. Mais inversement, l'impression jet d'encre est une technique plus conformable car elle ne nécessite pas l'utilisation d'un masque. Les méthodes de dépôt par enduction ont l'inconvénient d'aligner les nanofils déposés. Le nombre de contacts entre nanofils diminue et ainsi affecte la conductivité du dépôt. Cependant, la sérigraphie semble s'affranchir de cet aspect contraignant en faisant passer l'encre à travers un masque. La nébulisation permet quant à elle de réaliser des dépôts avec une grande homogénéité et ainsi de réaliser des électrodes avec des performances élevées. De plus, c'est une méthode qui permet d'atteindre des objets de formes variées. Cependant, les nanofils sont déposés sans couche de protection, l'impression des nanofils métalliques doit alors être complétée par le dépôt (qui peut être réalisé par nébulisation) d'une couche supplémentaire en vue de leur intégration

dans des dispositifs.

Marginalement, il existe également l'électrofilage [149, 150]. Cette technique consiste à tisser des polymères afin d'obtenir des objets avec un très grand facteur de forme. Dans ce cadre, le polymère serait recouvert d'une fine couche métallique. Grâce à la morphologie des objets, on obtient rapidement un réseau percolant. Cependant, les dépôts réalisés comportent une quantité de matière supérieure, due à la présence du polymère filé.

1.3.2 Caractéristiques physiques des électrodes à base de nanofils métalliques

Dans cette partie, nous allons traiter des propriétés de ces électrodes : de leur conductivité et leur transparence mais également de leurs propriétés mécaniques. Ces dernières vont évidemment dépendre du substrat sur lequel sont déposés les nanofils métalliques.

Propriétés électriques et optimisation

Cette partie va s'attacher à expliquer les facteurs qui modifient la conduction électrique des réseaux. L'intérêt est de moduler les performances des électrodes en fonction des applications. Par exemple, pour un écran tactile, la résistance visée est au-delà de la centaine d'ohm carré tandis que pour une cellule photovoltaïque, une résistance autour de 20 $\Omega/\square$ est recherchée. La conductivité électrique de ces réseaux de nanofils dépend de nombreux facteurs comme le diamètre, la longueur des nanofils, la densité de nanofils et les contacts entre nanofils. Le seuil de percolation du réseau est corrélé à la longueur des nanofils [36, 151, 152]. En effet, le raisonnement est assez intuitif : le nombre de nanofils nécessaires à la percolation diminue lorsque la longueur des nanofils augmente. De plus, l'orientation des nanofils et la courbure de ces derniers changent, de même que le seuil de percolation et ainsi les performances selon les axes [153]. Comme il a été annoncé précédemment, le diamètre joue sur la conductivité des nanofils. En dessous de 50 nm de diamètre, les conductivités intrinsèques de l'argent et du cuivre diminuent [107]. Cette diminution de conductivité du métal est due à la diffusion des électrons par la surface du nanofil. Un paramètre déterminant dans la conductivité totale du réseau est la densité de nanofils, qui est corrélée avec le taux de surface recouverte par le métal. Ce paramètre est mesuré par l'amd (area mass density, la concentration massique de surface). Logiquement, plus la quantité de métal est élevée, plus la conductivité le sera aussi. La connexion entre nanofils est un paramètre qui fait varier de manière significative la conductivité totale du réseau. La résistance de contact entre les nanofils est un paramètre critique. Les nanofils d'argent ont une couche superficielle isolante de PVP et les nanofils de cuivre en ont une d'ODA, HDA ou bien OLA qu'il est nécessaire de retirer afin d'assurer la meilleure conduction électrique. Si cette couche superficielle n'est pas retirée, les réseaux ne sont pas conducteurs. Il existe des procédés d'optimisation des réseaux, et notamment des jonctions qui permettent d'atteindre des conductions de plusieurs ordres de grandeurs en plus. Le recuit thermique est un procédé couramment utilisé [73, 151, 154], cela permet de souder les nanofils et d'augmenter la surface de contact.

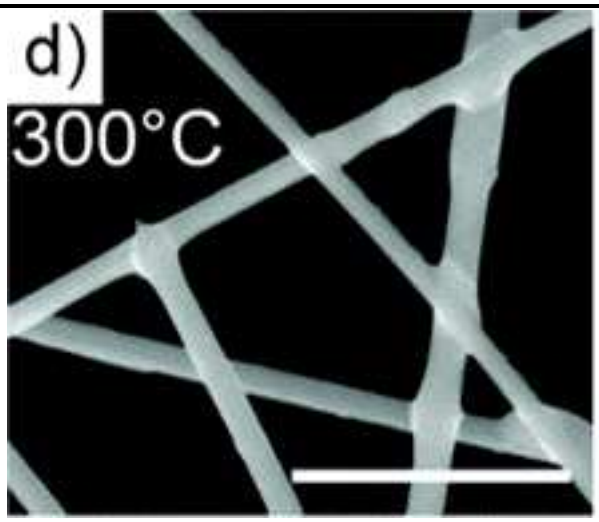


FIGURE 1.14 – Cliché MEB d'un réseau de nanofils d'argent après un recuit thermique à 300 °C pendant 10 minutes [154]

Néanmoins, une température trop élevée détériore le réseau de nanofils [154], c'est ainsi que l'équipe de Gaponik [155] réalise des recuits sous forte humidité afin de diminuer la température de recuit. D'autres méthodes passent par différents recuits, comme le recuit laser [78, 156], lumineux [156, 157] avec une lampe flash et par plasma [57]. Les réseaux de nanofils d'argent peuvent également être optimisés par une pression mécanique [130, 158]. La courte pression de plusieurs MPa exercée sur le réseau permet de souder les nanofils et ainsi de diminuer la résistance de contact. Un traitement chimique est également une voie [60, 69, 132] pour retirer la couche superficielle isolante ou bien réaliser un frittage chimique des nanofils. En ce qui concerne les nanofils de cuivre, il y a la formation d'une couche d'oxyde de cuivre en surface qui peut être retirée par un traitement à l'acide acétique glacial [60] ou bien un recuit thermique [111]. Les traitements physiques présentés permettent non seulement d'améliorer la conductivité électrique mais également de diminuer la rugosité. Cela permet de limiter le risque de courts-circuits ou de courants de fuite dans l'empilement de couches minces dans le cadre de dispositifs électroniques. Les nanofils métalliques ont une autre caractéristique inhérente aux métaux : ils peuvent chauffer par effet Joule lorsqu'ils sont soumis à un courant électrique. C'est une propriété sur laquelle on reviendra par la suite dans le paragraphe sur les films chauffants transparents.

Propriétés optiques

Les réseaux de nanofils permettent de déposer une quantité limitée de matière, en vue de laisser une grande partie de la surface du substrat transparent libre, les trous du réseau permettant la transparence des électrodes. Celle-ci est inversement proportionnelle à la quantité de matière déposée. La transparence est reliée linéairement à la surface couverte par les nanofils métalliques. La lumière incidente est soit réfléchie par les nanofils, soit transmise à travers le substrat (Figure 1.15), une faible partie est transmise à travers les nanofils métalliques étant donnée la forte absorption des métaux et une dernière partie entre en résonance plasmonique. Les plasmons de surface apparaissent à la surface du cuivre lorsque celle-ci est excitée avec des photons évanescents. La longueur d'onde est située autour de 600 nm pour le cuivre [159] et autour de 400 nm pour l'argent [160] et elle varie selon la morphologie des nanofils. Des réflexions entre les nanofils présents

dans l'électrode peuvent augmenter le niveau de transmission de la lumière à travers le substrat.

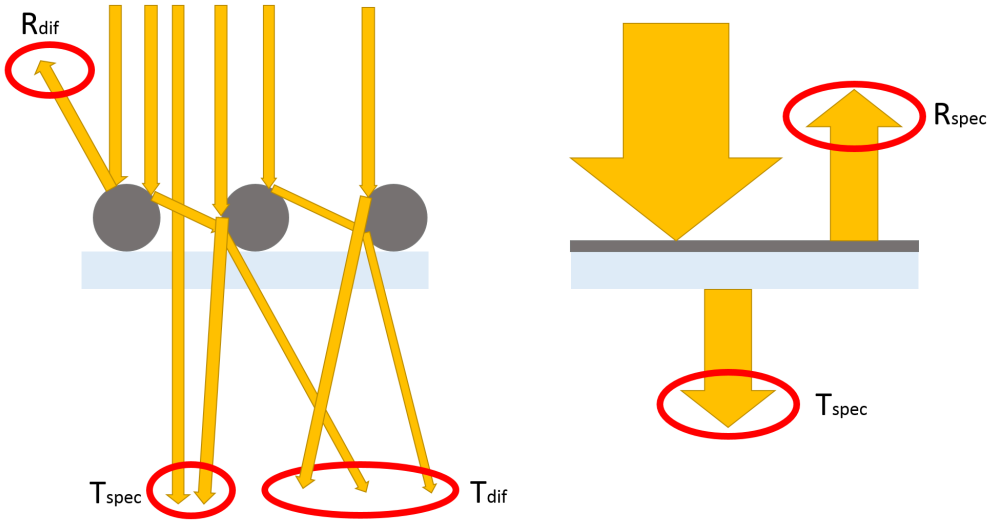


FIGURE 1.15 – Schémas de l'interaction entre la lumière et une couche mince de nanofils (à gauche) et une couche mince métallique (à droite)

Les réflexions de la lumière entre les nanofils sont en partie transmises à travers le substrat, la lumière transmise n'étant pas nécessairement perpendiculaire au plan du substrat. Afin d'évaluer la proportion de lumière qui est diffusée à la sortie du substrat, on introduit le facteur Haze. Il est défini par le taux de transmission diffuse parmi la lumière totale transmise. De manière analogue, on peut s'intéresser aux réflexions diffuses d'une électrode. Les transmissions diffuse et totale sont mesurées par un spectromètre muni d'une sphère d'intégration.

$$Haze = \frac{T_{dif}}{T_{tot}} \tag{1.1}$$

De plus, une autre relation lie la transmission totale et la transmission diffuse :

$$T_{tot} = T_{spec} + T_{dif} \tag{1.2}$$

Ce facteur est essentiel dans l'intégration des électrodes dans des dispositifs, par exemple, un haze faible est recherché pour les films chauffants transparents et inversement, un haze élevé est recherché pour les cellules photovoltaïques. Le facteur haze est directement relié au diamètre des nanofils [161] et à la quantité de nanofils déposés sur le substrat [162]. En effet, plus un nanofil a un diamètre élevé, plus sa surface réfléchissante est importante et ainsi le haze augmente. De même, la rugosité est directement reliée au diamètre et à la diffusivité des électrodes. Avec l'augmentation du nombre de nanofils, la surface couverte est plus grande, et par le même raisonnement, le haze augmente. Cependant, la longueur des nanofils n'a pas d'influence directe sur ce facteur, seulement indirecte avec l'augmentation de l'amd. Néanmoins, l'obtention de nanofils longs permet de diminuer la quantité de matière sur le substrat et ainsi de diminuer le haze. La présence

de sous-produits dans l'électrode augmente le facteur haze car ces derniers diffusent la lumière. Les électrodes avec des nanofils de diamètre de l'ordre de 20 nm peuvent atteindre un haze inférieur à 1 % [56]. Des post-traitements peuvent être réalisés afin de diminuer la rugosité et ainsi le haze tels que les recuits thermiques, mais la pression mécanique permet d'obtenir la diminution du haze la plus significative. Une faible valeur de haze permet de réaliser des dispositifs tels que les LED (ou OLED), les écrans tactiles ou bien les films chauffants où le flou doit être le moins important possible. Inversement, des électrodes à base de nanofils avec un diamètre de 150 nm permettent d'atteindre un haze de 30 %, ce qui est compatible avec des cellules solaires où le niveau de haze recherché est élevé. L'ajout de FTO [87] ou de nanoobjets [163] permet d'augmenter la diffusion de lumière du matériau à cause de leur caractère diffusant intrinsèque. Inversement, une surcouche de résine acrylique permet d'atteindre un haze inférieur à 0.8 % [164]. Ainsi, la famille de nanofils utilisés doit être choisie selon le cahier des charges de l'application souhaitée.

De plus, les électrodes transparentes à base d'ITO ont l'inconvénient, comme la plupart des oxydes métalliques, d'être opaques lorsque la longueur d'onde est supérieure à 1000 nm, c'est-à-dire dans le proche infrarouge (NIR) (Figure 1.16). Dans le cadre des cellules solaires, la partie du spectre solaire n'est pas récupérée à cause de l'opacité de ces électrodes dans le NIR. En ce qui concerne les électrodes à base de nanofils métalliques, leurs structures constituées de vide impliquent d'être transparentes dans le proche infrarouge également. Ainsi, ces électrodes sont plus appropriées pour la réalisation de cellules photovoltaïques, mais également en ce qui concerne les applications comme les photodiodes [165] où la transparence dans l'infrarouge est nécessaire. De plus, on observe sur le spectre des électrodes à base de CuNF une légère croissance de la transparence lorsqu'on se dirige vers les longueurs d'onde de faible énergie (Figure 1.16). La colorimétrie de ce spectre explique la couleur rouge de ces électrodes.

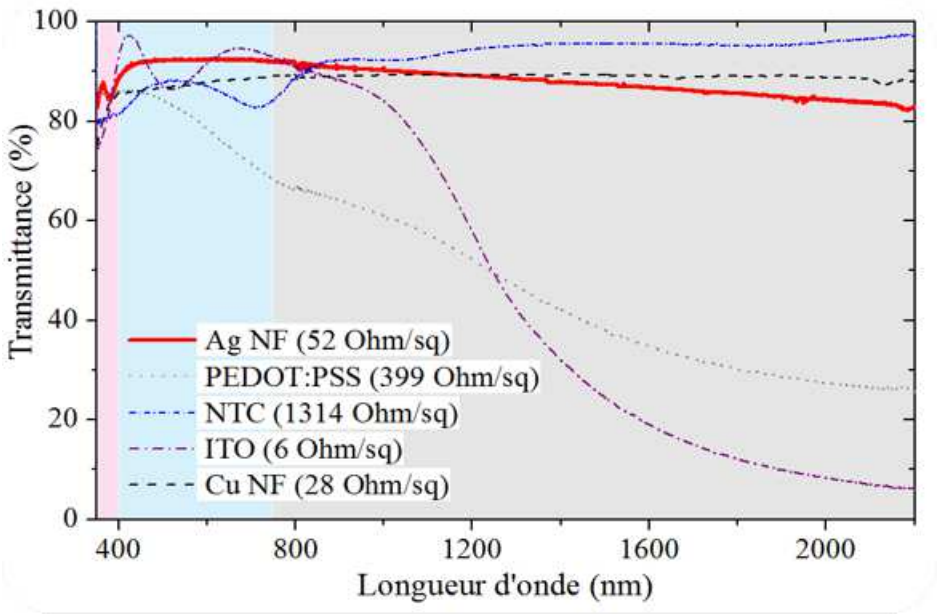


FIGURE 1.16 – Évolution de la transparence en fonction de la longueur d'onde pour différentes électrodes transparentes

Les indices optiques des couches minces de nanofils métalliques sont difficiles à déterminer étant donné que le matériau est hétérogène. Ainsi, il est impossible de mesurer

les indices n et k lorsque les nanofils ne sont pas encapsulés. L'ellispométrie permet de mesurer ces indices lorsque les nanofils sont dans une matrice et dans une couche mince. Khanarian et al. [166] a mesuré l'indice des nanofils d'argent dans une couche mince de polymère et a trouvé comme valeurs, pour une teneur massique de 20 % en nanofils d'argent, 1.525 pour l'indice de réfraction et 0.045 pour l'indice d'extinction à 590 nm. L'intérêt d'obtenir ces indices est de pouvoir rajouter une couche antireflet efficace autour de la valeur de 550 nm. En effet, par simple application de la formule de Fresnel, il y a une réflexion aux interfaces supérieures à 25 % dont presque 21 % pour seulement l'interface nanofils/air.

Propriétés optoélectroniques

Afin de réaliser des électrodes avec les meilleures performances, il faut réaliser un compromis entre les performances électriques et optiques. En effet, ces deux caractéristiques sont antagonistes : plus on ajoute de nanofils sur le substrat, plus le matériau est conducteur mais en contrepartie la transparence diminue. Afin de pouvoir comparer les performances, on utilise un facteur de mérite (FoM). Haackes [40] a introduit un FoM en 1976, défini de la manière suivante :

$$FoM = \frac{T_{550nm}^{10}}{R_{\square}} \tag{1.3}$$

La transmission est à la puissance 10 afin qu'il y ait un point d'inflexion autour de 90 % de transparence. La mesure de la transmission est réalisée à 550 nm car cela correspond à la couleur la plus sensible de l'œil humain. Un autre facteur de mérite est couramment utilisé dans la littérature, préférentiellement dans le cadre des oxydes métalliques [167]. Celui-ci privilégie la conductivité à la transparence. Il est le résultat du ratio entre la conductivité électrique et optique qui se calcule grâce à la relation suivante :

$$T(\lambda) = (1 + \frac{188,5}{R_{\square}} \frac{\sigma_{Op}(\lambda)}{\sigma_{Dc}})^{-2} \tag{1.4}$$

À l'image du premier facteur de mérite, la qualité de l'électrode croit avec ce facteur. Selon l'objectif de transparence ou de conductivité, il faut bien choisir son facteur de mérite. En effet, voici un exemple où les deux FoM se contredisent :

Exemple d'électrode ($R_{\square}$;T)	Selon Haackes	Rapport conductivités
(25 Ω/□; 90 %)	13,9 . 10^{-3}	139,4
(10 Ω/□; 80 %)	10,7 . 10^{-3}	159,7

Table 1.3 – Calcul de la figure de mérite de deux électrodes transparentes

Toutefois, les facteurs de mérite actuels ne prennent pas en compte le haze des électrodes. Il serait avisé de mettre en place un nouveau facteur de mérite qui prend en compte ce paramètre mais aussi l'application visée, car l'objectif varie selon le dispositif. Voici une revue non exhaustive des électrodes qui ont été fabriquées dans la littérature à partir de nanofils de cuivre (Figure 1.17). Elles mettent en exergue les niveaux de conduction et de transparence qui sont atteints par ces électrodes. Ceci montre la compétitivité de ces dernières vis-à-vis de l'oxyde d'indium dopé étain.

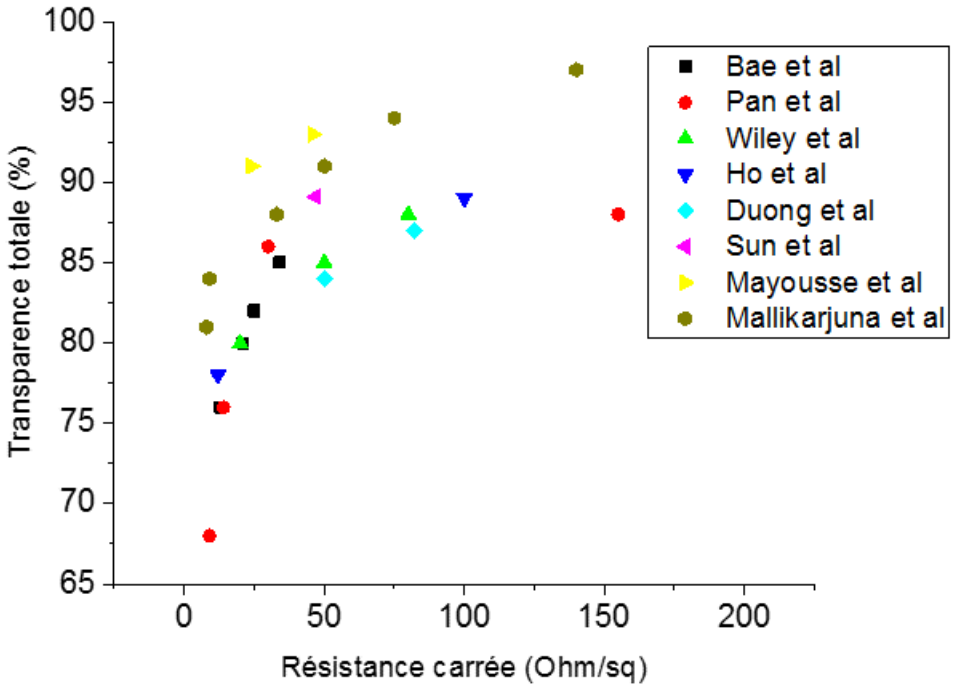


FIGURE 1.17 – Performances optoélectroniques des différentes synthèses de nanofils de cuivre [44, 46, 59, 90, 116, 120, 157]

Dans ce graphique, on identifie les principales équipes de travail sur les nanofils de cuivre. On note que la transparence diminue lorsque la résistance carrée décroit, ce qui est cohérent. En effet, plus on dépose de nanofils, plus la conductivité du réseau est grande mais en même temps la transparence diminue. On observe également que les différentes voies de synthèse aboutissent à des performances optoélectroniques différentes. En particulier, la synthèse hydrothermale permet de produire des nanofils avec une morphologie qui optimise les performances optoélectroniques des électrodes.

Propriétés mécaniques des électrodes

L'attrait principal des électrodes à base de nanofils métalliques par rapport à l'ITO est la flexibilité. Comme il était annoncé dans le paragraphe sur l'ITO, la résistance carrée de ces électrodes augmente très rapidement après l'application de contraintes mécaniques. En ce qui concerne les nanofils d'argent, les électrodes peuvent subir plus de 10000 flexions sans voir leur conductivité électrique varier [57, 168]. Les électrodes à base de nanofils d'argent dans un élastomère peuvent être allongées de plus de 400 % lorsque les nanofils ont une longueur supérieure à 50 μm [169, 170]. Les électrodes à base de CuNF ont également des propriétés de flexion et d'élasticité intéressantes [171]. Les nanofils de cuivre encapsulés dans une matrice de polyuréthane ont une tenue de plus de 200 cycles sous une élongation de 60 %, la résistance carrée de l'électrode passe de 8.6 $\Omega/\square$ à 26.1 $\Omega/\square$. L'avantage des nanofils longs dans les élongations est de maintenir des contacts entre les nanofils même lorsqu'ils s'éloignent entre eux. Les nanofils courbés déposés sur un substrat flexible forment des électrodes qui ont une meilleure tenue mécanique que leurs homologues

rectilignes [172]. De plus, les électrodes à base de nanofils métalliques ont pu être intégrées dans des « peaux » électroniques [173, 174] ou bien dans des textiles [175, 176], ce qui implique que ces électrodes possèdent des propriétés mécaniques remarquables.

Les nanofils déposés sur le substrat n'ont aucune accroche mécanique sur celui-ci. En effet, les nanofils sont retirés après le test du scotch car il n'y a pas d'adhésion de ceux-ci. Cependant, une encapsulation des nanofils permet d'améliorer leur adhérence sur le substrat, notamment avec des nanoparticules d'oxyde [177] ou bien par un polymère conducteur [148] de type PEDOT :PSS.

1.4 Stabilité des électrodes à base de nanofils métalliques

Dans cette partie, nous allons parler de l'évolution dans le temps des électrodes à base de nanofils métalliques. C'est un paramètre essentiel dans l'optique de commercialiser ces électrodes. Afin de concurrencer l'ITO dans certaines applications, il faut observer la tenue intrinsèque des nanofils et des réseaux de nanofils sous différents milieux mais également dans des dispositifs fonctionnels. L'ITO est un matériau très stable dans le temps, ce qui, en plus de ses performances optoélectroniques, justifie son choix aujourd'hui. Différents phénomènes chimiques peuvent intervenir sur les nanofils comme l'oxydation ou la sulfuration, et font chuter la conduction électrique. Dans cette partie, on distinguera les nanofils d'argent et de cuivre en mettant l'accent sur les nanofils de cuivre, objets de ce manuscrit. Les stabilités environnementale et en fonctionnement seront également abordées.

1.4.1 Stabilité environnementale des réseaux

La connaissance de la stabilité des réseaux de nanofils est essentielle en vue de leur utilisation, mais ne reste que très récemment étudiée dans la littérature. De plus, la complexité de l'étude résulte de la multitude des conditions de test à envisager en fonction du type de dispositif, de l'environnement des nanofils et des conditions d'utilisation. En effet, il n'y a pas d'accord sur la densité de nanofils des électrodes qui doit être utilisée, ni sur les conditions de vieillissement de référence. Cependant, il existe un panel large de stress étudiés et de méthodes de protection intéressantes. L'objectif de cette partie va être de retranscrire le comportement des nanofils vis-à-vis des stress chimiques (sulfuration, oxydation, solvant, humidité), lumineux et thermiques et des techniques d'optimisation de la durée de vie des réseaux.

Stabilité des nanofils d'argent

Les études de stabilité sur les électrodes à base de nanofils d'argent sont diverses. Il n'y a pas de consensus clair sur les résultats obtenus. En effet, la durée de vie des électrodes est généralement limitée dans le temps. Quelles que soient les conditions, des solutions d'encapsulation doivent être envisagées. En outre, la densité initiale de nanofils est importante [178] : lorsqu'elle est faible, il y a peu de chemin de percolation. Or on s'aperçoit que la perte de l'un d'eux est davantage préjudiciable par rapport aux électrodes avec une forte densité de nanofils. En effet, cette densité de réseau est directement corrélée aux performances des électrodes, à la conduction du réseau et à la transparence. Voici un tableau qui recense les études de vieillissement sous air de la littérature en fonction des conditions expérimentales et des densités initiales :

Conditions expérimentales	Performances initiales	Durée de vie /Performances après stress	Solution de protection envisagée	Nouvelle durée de vie	Ref
Sous vide primaire	T = 82-87 % $R_\square$ = -	> 2 mois	-	-	[179]
Air ambiant sous obscurité	T = 94 % $R_\square$ = 24 Ω/□	Stable après 2 ans	50 nm de PEDOT :PSS	40 Ω/□ @ 85 % à 200 Ω/□ en 2 ans	[93]
	T = 89 % $R_\square$ = 100 Ω/□	R = ∞ 12 jours	3.2 %wt de PES	> 16 jours	[180]
	T = - $R_\square$ = 10 Ω/□	x 10 en 20 jours	Triphenyl-phosphine	x 5.5 en 110 jours	[181]
Air ambiant Lumière naturelle	T = 84 % $R_\square$ = 10 Ω/□	x 40 en 60 mois	Graphène	Stable > 2 mois	[182]
	T = 82-87 % $R_\square$ = -	x 5 en 17 jours x 30 en 25 jours	Résine epoxy	x 3 en 22 jours x 20 en 40 jours	[179]

TABLE 1.4 – Tableau récapitulatif de la stabilité des électrodes à base d'AgNF sous vide et air

On constate que la durée de vie des électrodes sous air ambiant est comprise entre quelques jours et plusieurs années. L'oxyde d'argent se forme rapidement autour des nanofils, cet oxyde non conducteur [183] détériore alors le contact électrique au niveau des jonctions entre nanofils (Figure 1.18). On constate qu'une étude se démarque [178] avec des électrodes avec une durée de vie supérieure à 2 ans. Cependant sous air ambiant, les conditions sont fluctuantes. Des études ont été réalisées en contrôlant le taux d'humidité et la température, les résultats suivants se distinguent :

Conditions expérimentales		Performances initiales	Durée de vie / Performances après stress	Solution de protection envisagée	Nouvelle durée de vie	Ref
38°C 90% HR	120 j	T = 90 % $R_\square$ = 29 Ω/□	Stable	-	-	[178]
60 °C 90% HR			x 1.8	-	-	
85 °C 85% HR	45 j	T= 90 % $R_\square$ = 50 Ω/□	x 3.58	Coquille d'alumine de 5.3 nm	Stable	[184]
	21 j	T = 82-87 % $R_\square$ = -	-	Résine epoxy	Stable après 40 j	[179]
80 °C 100%HR	4j	T = - $R_\square$ = -	Dégradation des nanofils	Oxyde de graphène réduit C = 0.5 %	Intégration des nanofils	[185]
80 °C 80% HR	7 j	T = 86 % $R_\square$ = 31 Ω/□	-	ZnO ALD 100°C	Stable	[186]
		T = 90 % $R_\square$ = 5.2 Ω/□		SnO_x sol gel	Stable	

TABLE 1.5 – Tableau récapitulatif de la stabilité des électrodes à base d'AgNF sous humidité

L'humidité est un facteur dégradant la stabilité des électrodes à AgNF, en effet la cinétique de vieillissement est plus rapide dans des conditions de forte température et humidité. La durée de vie y est limitée à quelques jours contrairement aux électrodes conservées sous air ambiant. Sous ce stress, des jonctions de nanofils se forment mais également des ruptures apparaissent au niveau des nanofils (Figure 1.18). Ces dernières sont préjudiciables pour la conduction totale du réseau. L'augmentation de la température avec le taux d'humidité accélère davantage la cinétique d'oxydation des nanofils d'argent. À l'image des études précédentes sous air, une expérience [178] se dégage avec des performances optoélectroniques maintenues après quatre mois de vieillissement. Sous illumination, on a les performances suivantes :

Conditions expérimentales		Performances initiales	Durée de vie / Performances après stress	Solution de protection envisagée	Nouvelle durée de vie	Ref
Soleil AM1.5		T = 29 % $R_{\square}$ = 52 Ω/□	43 Ω/□ après 120 h	-	-	[93]
Lampe UV	Faisceau coupé sous 280 nm	T = 82-87 % $R_{\square}$ = -	x 6 en 35 j	-	-	[179]
	Faisceau coupé sous 310 nm		x 6 en 50 j	-	-	
	Faisceau coupé sous 480 nm		x 2 en 60 j	-	-	

Table 1.6 – Tableau récapitulatif de la stabilité des électrodes à base d'AgNF sous illumination

Sous illumination, la durée de vie des électrodes à base de nanofils est également raccourcie par rapport à l'air ambiant. On observe néanmoins du frittage au niveau des jonctions de nanofils ce qui permet d'améliorer la conduction du réseau (Figure 1.18). Or une couche superficielle d'oxyde d'argent se forme par photo-oxydation et diminue cette conduction. On constate aussi que les photons énergétiques contribuent davantage au vieillissement des électrodes d'AgNF [179].

L'argent étant un matériau particulièrement sensible au souffre, des études ont été réalisées afin de détecter la cinétique de sulfuration des nanofils d'argent :

Conditions expérimentales	Performances initiales	Durée de vie / Performances après stress	Solution de protection envisagée	Nouvelle durée de vie	Ref
50 ppm H_2S	T = - $R_{\square}$ = 20 Ω/□	Stable > 8h	-	-	[93]
Bain Na_2S	T = - $R_{\square}$ = 30 Ω/□	20 s	Coquille de Ni 50 nm	Stable > 300 s	[187]
30 min DMF-souffre	T = - $R_{\square}$ = 10 Ω/□	10^7 Ω/□	Sol gel TiO_2	Stable	[188]
			ITO NP	10^4 Ω/□	

Table 1.7 – Tableau récapitulatif de la stabilité des électrodes à base d'AgNF vis-à-vis de la sulfuration

Sous exposition gazeuse, la sulfuration est limitée même si du sulfure d'argent se forme en surface (Figure 1.18). Dans un solvant soufré, la durée de vie est de quelques secondes à quelques minutes. Il y a donc une dégradation rapide des réseaux de nanofils en contact avec un milieu soufré. La concentration en soufre influe fortement sur la cinétique de sulfuration. Il existe de nombreuses études qui ont été réalisées sur la stabilité des réseaux de nanofils en température. L'objectif de ces équipes, en plus de l'étude de la stabilité, est l'optimisation des réseaux de nanofils et le frittage des jonctions entre eux, et ainsi l'augmentation de la conductivité du réseau. Le tableau ci-dessous résume les différentes études qui ont été réalisées dans la littérature :

Conditions expérimentales	Performances initiales	Durée de vie / Performances après stress	Solution de protection envisagée	Nouvelle durée de vie	Ref
70 °C	T = - $R_\square$ = 15 Ω/□	+41 % en 132 h	0.8nm d'oxyde de graphène réduit	+4 % en 132 h Sans recuit : stable 12j	[189]
80°C	T = - $R_\square$ = 10 Ω/□	x20 en 13 j	Coquille Au 1 nm	x3 en 13 j	[190]
300°C	T = 86 % $R_\square$ = 34.4 Ω/□	15 h	Oxyde de graphène réduit C = 0.5%	Réseau partiellement détruit	[185]
200°C	T = 85.6 % $R_\square$ = 13.2 Ω/□	x1.5 en 1h	Sol gel TiO_2	Stable	[188]
			ITO NP	Stable	
250°C	T = 85.6 % $R_\square$ = 15 Ω/□	x10 en 10 min x10^6 en 35 min	Sol gel TiO_2	Stable	
			ITO NP	x 50 en 1h	
300°C	T = 85.6 % $R_\square$ = 15 Ω/□	x10^6 en 5 min	Sol gel TiO_2	Stable	
			ITO NP	x10^4 en 1h	
350°C	T = 85.6 % $R_\square$ = 15 Ω/□	x10^6 en 5 min	Sol gel TiO_2	x10 en 40 min	
			ITO NP	x10^5 en 1h	
200 °C	T = 90 % $R_\square$ = 50 Ω/□	100 min	Coquille d'alumine de 5.3 nm	Instabilité : > 400°C	[184]
Temps de recuit 20 min	T = 89 % $R_\square$ = 100 Ω/□	Instabilité : Air : 275 °C N_2 : 500 °C	Encapsulation 3.2 %wt PES	Instabilité : Air : 500 °C N_2 : > 500 °C	[180]
Rampe	T = 91 % $R_\square$ = 9.4 Ω/□	Instabilité à l'air 200 °C	ZnO/AgNW /ZnO	Stable : 300 °C x10 : 375°C	[191]

Table 1.8 – Tableau récapitulatif de la stabilité des électrodes à base d'AgNF sous forte température

La stabilité thermique des nanofils d'argent est autour de 200 °C sous air, sous atmosphère inerte, la température d'instabilité est plus élevée. À haute température, l'argent migre afin de minimiser son énergie de surface selon le modèle d'instabilité de Rayleigh-Plateau [151]. Ainsi des gouttes se forment, il y a sphéroïdisation des nanofils (Figure 1.18). On obtient donc la perte de la conduction électrique du réseau.

Les observations issues des différentes études sous stress variés peuvent en partie s'expliquer par l'agent surfactant des nanofils : les nanofils avec une gaine en PVP ont une durée de vie moindre par rapport à ceux avec une gaine en PVA [179]. Une autre raison peut être les conditions d'activation du réseau car un recuit thermique améliore les performances [154], tout comme un traitement à l'acide nitrique [192]. L'agent surfactant a une capacité à retenir l'humidité ambiante et modifie la cinétique de vieillissement de l'argent, ainsi la réalisation de traitements sur cet agent modifie la durée de vie des électrodes.

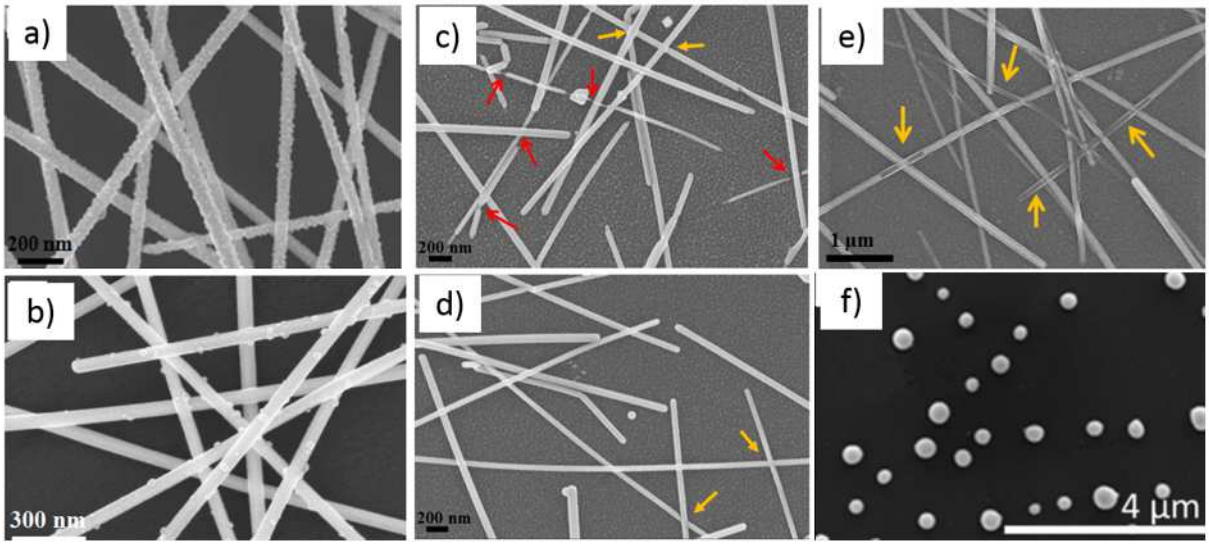


FIGURE 1.18 – Images MEB de nanofils d'argent après différents stress, a) 120h sous un soleil AM1.5, b) 8h sous un flux de 50 ppm de H_2S, c) 4 mois sous 60 °C et 90 % RH, d) 4 mois sous 38 °C et 90 % RH e) 2 ans sous une couche de 50 nm de PEDOT :PSS [93] , f) après un recuit thermique à 350 °C [154]

Différentes stratégies ont été mises en œuvre pour stabiliser les électrodes à base de nanofils d'argent. Celles-ci ont un point commun qui est d'isoler l'argent de l'oxygène de l'air, par le dépôt soit d'une coquille protectrice [187, 189, 190], soit d'une couche homogène [180, 181, 188]. Les coquilles protectrices sont généralement du nickel [187], de l'or [190] ou du graphène [185, 189]. Le nickel est un métal très stable vis-à-vis de l'oxydation [193], de plus sa conductivité est assez élevée ($14{,}3.10^6$ $S.m^{-1}$) ce qui permet de garantir une résistivité faible et une durée de vie élevée. En plus de sa conductivité extrêmement élevée, le graphène est un matériau réducteur, ce qui permet de ralentir la formation de l'oxyde d'argent. Il permet également la migration des atomes d'argent [184]. La seconde méthode est de recouvrir les nanofils avec un matériau sous forme de couche mince. Le PEDOT :PSS, étant donné ses propriétés optique et électrique, a été envisagé. Cependant, l'acidité ou bien le caractère hydrophile de ce matériau accélère la dégradation des nanofils [84, 178, 147]. Le graphène et les oxydes métalliques sont les voies principales de stabilisation sous stress thermique et forte humidité.

On conclut que la durée de vie des électrodes à base de nanofils d'argent est intéressante et elle permet d'envisager leur intégration dans des dispositifs. L'humidité et la température sont les deux principales sources de dégradation des réseaux de nanofils.

Stabilité des nanofils de cuivre

Avant d'étudier la stabilité des réseaux de nanofils de cuivre, on va aborder la stabilité des nanofils de cuivre dans leur solvant de conservation. Celui-ci doit être choisi afin que les nanofils ne s'oxydent pas [194]. L'eau, l'hexane et le cyclohexane sont les milieux où l'oxyde de cuivre se forme le plus rapidement, et en 1 mois les nanofils ne sont plus utilisables dans des électrodes [194]. Pour l'eau, la dissolution du dioxyde de carbone (CO_2) modifie le pH du solvant et ainsi le potentiel oxydoréducteur de l'O_2/H_2O qui accélère la corrosion du cuivre. Il y a une forte concentration d'oxygène qui se dissout dans les deux solvants apolaires et qui oxyde les nanofils. Ces derniers ont une meilleure tenue dans un alcool même s'ils présentent des signes d'oxydation au bout d'un mois tel que l'augmentation de la rugosité à la surface de l'objet. Les solvants où les nanofils se conservent le mieux sont le DMF et le DMSO où la dissolution de l'oxygène est la plus faible. Pour améliorer la conservation des nanofils, un agent réducteur est rajouté. Généralement il s'agit de l'hydrazine [56, 195], elle est cependant très toxique. C'est pourquoi elle est remplacée dans certaines études par de l'acide ascorbique [194, 196], dont l'un des énantiomères sous sa forme naturelle est autrement connu sous le nom de vitamine C, qui est un réducteur puissant et non toxique. L'oxyde de cuivre peut être toutefois retiré par un traitement à l'acide acétique glacial (AAG) qui permet d'avoir ensuite des jonctions opérationnelles mais également d'améliorer la transparence des électrodes [197]. Toutefois, le cuivre s'oxyde naturellement après le traitement AAG. L'oxyde qui se forme en solution sur les nanofils est le Cu_2O sur la face cristalline {1,1,1} [58].

À l'image des études de stabilité des électrodes à base de nanofils d'argent, il n'existe pas de procédure établie permettant de comparer le vieillissement sous des conditions différentes de stress. De plus, la durée de vie des électrodes à l'air dépend toujours de la densité initiale en nanofils de cuivre [111]. La différence principale est la plus grande sensibilité du cuivre vis-à-vis des stress environnementaux comme l'attestent les tableaux suivants :

Conditions expérimentales	Performances initiales	Durée de vie / Performances après stress	Solution de protection envisagée	Nouvelle durée de vie	Ref
Air ambiant Obscurité	T = - $R_\square$ = 5 Ω/□	25 Ω/□ à 30 j	PEDOT :PSS	Stable	[85]
	T = - $R_\square$ = 6.1 Ω/□	21.3 Ω/□ après 3 j >1000 Ω/□ en 30 j	PMMA	25.2 Ω/□ en 30 j	[198]
	T = 93 % $R_\square$ = -	+140 % en 30 j	Recuit sous vide pdt 1h à 200°C	+60 % en 30 j	[111]
	T = - $R_\square$ = 15 Ω/□	1 mois avant dégradation	Oxyde de graphène réduit	Stable > 210 j	[199]
	T = - $R_\square$ = 15 Ω/□	2000 Ω/□ en 1 mois	Coquille de nickel 5.1 %mol	Stable 1 mois	[94], [132]
			PDMS	300 Ω/□ en 1 mois	
	T = - $R_\square$ = 51.8 Ω/□	x1800 en 2j	Graphène	+ 9% en 1 mois	[92]

Table 1.9 – Tableau récapitulatif de la stabilité des électrodes à base de CuNF sous air

Le cuivre est un métal qui naturellement s'oxyde plus facilement que l'argent. Les nanofils de cuivre sont très sensibles à l'oxydation lorsqu'ils sont exposés à l'air ambiant [69, 111, 116, 132]. L'oxyde de cuivre se forme très rapidement autour des nanofils [69], cet oxyde natif ne permet pas de réaliser des contacts satisfaisants entre nanofils sans action supplémentaire sur le réseau. La durée de vie des électrodes à l'air ambiant est limitée à quelques jours. En comparaison, les électrodes à base de nanofils d'argent ont leur résistance carrée doublée après plus de 2 ans [178]. On a également résumé les différentes études sur l'état des électrodes à base de CuNF sous humidité (Tableau 1.10).

Conditions expérimentales	Performances initiales	Durée de vie / Performances après stress	Solution de protection envisagée	Nouvelle durée de vie	Ref
70°C 70 % HR	-	x 76 en 30 min	Graphène	+27 % en 5 j	[92]
80°C 80 % HR	T = - $R_\square = 15\ \Omega/\square$	Plus conducteur en 3 h	Oxyde de graphène réduit	Stable > 2j	[195]
85°C 85% HR	T = - $R_\square = 26\ \Omega/\square$	4h	Coquille 15 nm Ag	> 1j	[95]
	T = - $R_\square = 25\ \Omega/\square$	15 min	Coquille 15 nm Zn	300 Ω/□ en 1 j	[200]
			Coquille Sn 16.5 %mol	90 Ω/□ en 1 j	
	T = 86 % $R_\square = 50\ \Omega/\square$	x2 en 1 h	Coquille 12 nm Ni	+20 % en 24 h	[69]

Table 1.10 – Tableau récapitulatif de la stabilité des électrodes à base de CuNF sous forte humidité

Sous contrainte, les électrodes ont une durée de vie encore plus faible. En effet, sous une forte humidité et température (85 % RH et 80 °C), les électrodes ont leur conductivité divisée par un facteur 10 en moins d'une heure. Les électrodes à base de nanofils de cuivre sont extrêmement sensibles à l'humidité. L'humidité est le facteur principal de dégradation des nanofils de cuivre. Et lorsqu'on expose les électrodes au peroxyde d'hydrogène, on obtient le résultat suivant :

Conditions expérimentales	Performances initiales	Durée de vie / Performances après stress	Solution de protection envisagée	Nouvelle durée de vie	Ref
Bain H_2O_2	T = - $R_\square = 25\ \Omega/\square$	> 800 Ω/□ en 15 min	Coquille Zn 15 nm	30 Ω/□ en 15 min 60 Ω/□ en 25 min	[200]

Table 1.11 – Tableau récapitulatif de la stabilité des électrodes à base de CuNF sous stress chimique

Les nanofils de cuivre ont une durée de vie extrêmement limitée dans un milieu oxydant. Il y a peu d'études réalisées sur la durée de vie des réseaux de CuNF sous stress

chimique. Le stress thermique a également été étudié dans la littérature dont voici un résumé non exhaustif :

Conditions expérimentales	Performances initiales	Durée de vie / Performances après stress	Solution de protection envisagée	Nouvelle durée de vie	Ref
80°C	T = 85-87% $R_{\square}$ = -	x100 en 6 j	Coquille 10%mol Ni	Stable > 26 j	[201]
Rampe de température	T = - $R_{\square}$ = 20 Ω/□	x2 à 130°C 5°C/min	CAEO + DOX	x 2 à 170°C	[202]
	T = - $R_{\square}$ = 7 Ω/□	+ 80% à 150°C Paliers de 25°C à partir de 50°C	1 μm AZO	+ 20% à 200°C	[46]
60°C	T = 80 % $R_{\square}$ = 34 Ω/□	95 Ω/□ en 72 h	Oxyde de graphène réduit	Stable > 72 h	[81]
160°C	T = - $R_{\square}$ = 39 Ω/□	x 100 en 7 h	Coquille 5 nm Ag	Stable > 24 h	[95]
	T = - $R_{\square}$ = 25 Ω/□	> 10^6 Ω/□ en 12 h	Coquille 15 nm Zn	Stable > 17 h	[200]

Table 1.12 – Tableau récapitulatif de la stabilité des électrodes à base de CuNF sous forte température

Sous forte température, les nanofils ont leur durée de vie limitée à quelques heures, ce qui est préjudiciable en ce qui concerne les recuits thermiques en vue de l'optimisation des jonctions entre nanofils. Dans la littérature, nous n'avons pas trouvé d'étude sur la stabilité des réseaux sous illumination. On constate que les nanofils de cuivre sont beaucoup plus sensibles que les nanofils d'argent, ils ont une durée de vie limitée quelles que soient les conditions environnementales.

Ainsi il est primordial d'avoir une stratégie de protection afin de maintenir la stabilité des performances électriques de ces électrodes. À l'image des nanofils d'argent, plusieurs stratégies ont été mises en place :

— l'encapsulation des réseaux par un matériau isolant vis-à-vis de l'oxydation [89, 202],
— une coquille protectrice autour des nanofils [95, 201, 203, 204, 205],
— des traitements thermiques [111].

Un recuit thermique sous atmosphère inerte permet d'améliorer le frittage entre les jonctions entre les nanofils et ainsi la conductivité globale du réseau. L'oxyde de cuivre se forme en surface et l'épaisseur d'oxyde augmente au cours du temps, l'avantage du recuit étant de souder les nanofils. Ainsi le recuit permet de rallonger la durée de vie des contacts et ainsi d'augmenter la conductivité globale du réseau [111].

Les différentes couches qui ont été envisagées pour protéger les nanofils de cuivre sont des oxydes métalliques, des résines, du PEDOT :PSS ou bien du graphène. Cela permet d'atteindre une durée de vie augmentée à un mois sous air ambiant, à plusieurs jours sous forte humidité et à plus de 160 °C. Ils forment tous une barrière face à l'oxydation.

Des équipes ont travaillé sur l'agent surfactant des nanofils de cuivre afin d'améliorer leur stabilité dans le temps. L'alkylamine en surface des nanofils est un paramètre à prendre en compte [205]. On peut toutefois le remplacer par un autre agent surfactant comme le tris(trimethylsilyl)silane [204].

Une coquille protectrice est une autre voie qui est utilisée pour éviter l'oxydation des nanofils de cuivre. Le graphène peut également être déposé pour réaliser une couche imperméable qui permet de limiter fortement l'oxydation des nanofils de cuivre [81, 92, 203, 194]. La stabilité à l'air des nanofils encapsulés est accrue car il isole le cuivre de l'oxygène. À température ambiante, la résistance carrée est stable pendant au moins 1 mois (9 % d'augmentation) et 3 jours à 60 °C. Le graphène permet effectivement d'améliorer la tenue dans le temps. Néanmoins, ce sont des essais de stabilité dans le temps qui ne tiennent pas compte de l'humidité et aucun test de vieillissement accéléré n'a été réalisé. La seule donnée est qu'il n'y a pas de changement de couleur de l'électrode après 1 jour dans l'eau. C'est également possible de déposer une couche métallique autour des nanofils que ce soit du zinc [200, 206], de l'étain [200, 206], de l'indium[200, 206], du platine[95, 206, 207], de l'or [95, 206], de l'argent [66, 95, 206, 208] ou bien du nickel [66, 69, 94, 132, 201, 206] (Figure 1.19).

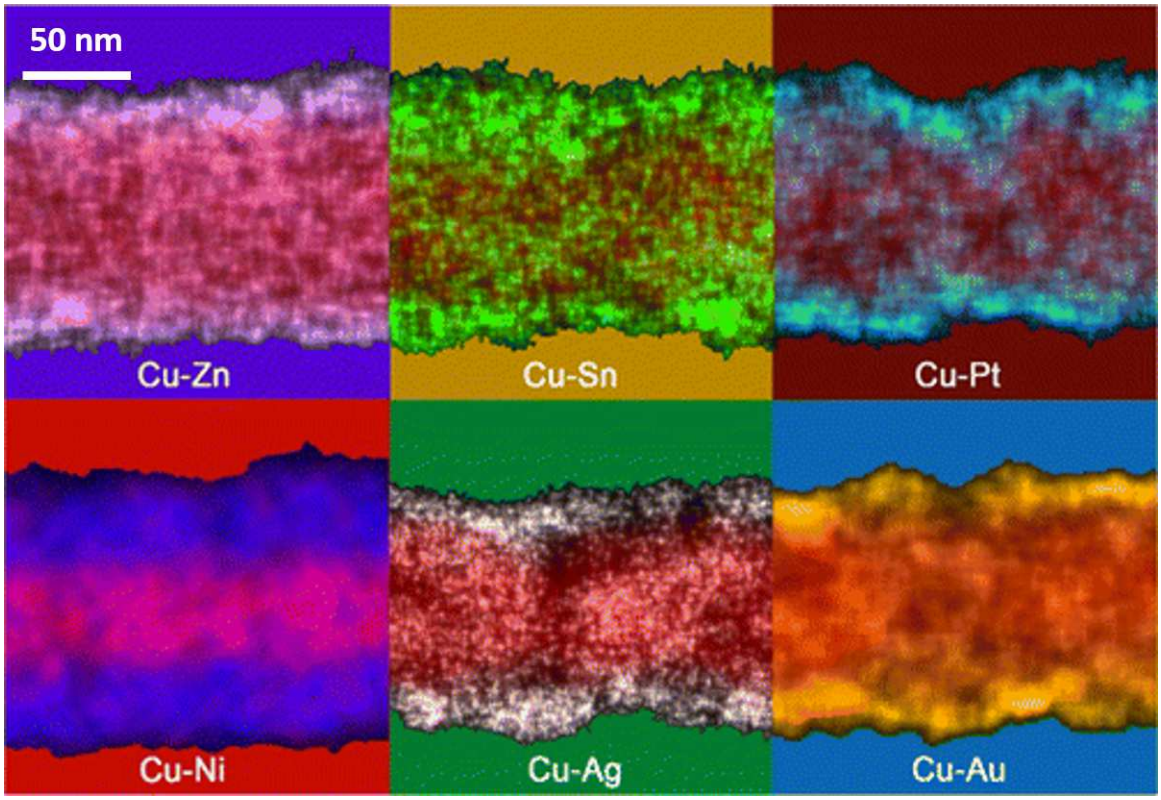


FIGURE 1.19 – Clichés MEB-EDS de nanofils de cuivre avec une gaine métallique [206]

L'équipe de Benjamin Wiley à l'université de Duke a particulièrement travaillé sur les nanofils de cuivre et sur leur encapsulation avec des métaux. Par électrodéposition [200], du zinc, de l'étain ou de l'indium peuvent être déposés uniformément sur les nanofils. Dans leurs travaux, ils ont effectué un recuit afin de fritter les jonctions, ensuite ils déposent un de ces métaux sur le cuivre. La transparence diminue et la conductivité augmente. Les pertes en transparence sont plus importantes que les gains en conduction. Les oxydes de

zinc, d'étain et d'indium sont des semi-conducteurs transparents après un traitement dans du peroxyde d'hydrogène. La transparence initiale du réseau de nanofils est maintenue tout comme la conductivité. La coquille d'oxyde métallique protège les nanofils de cuivre de l'oxydation : au bout d'une journée à 160 °C, la résistivité est stable et la transparence augmente tandis que les nanofils de cuivre voient leur transparence diminuer et la résistance carrée augmenter de 5 ordres de grandeur. Sous une température de 85 °C et une humidité de 85 %, la résistance carrée est augmentée d'une décade et la transparence passe de 76 % à 83 % alors qu'elle est multipliée par un million sans protection. Ainsi cette protection est efficace vis-à-vis de l'oxydation, seulement, elle nécessite plusieurs traitements après la réalisation de l'électrode de cuivre. On peut réaliser une coquille autour des nanofils de cuivre par nickelage autocatalytique [69]. Le nickel est un métal très peu sensible à l'oxydation et l'alliage de cuivre-nickel l'est également, il a donc été naturellement choisi en premier pour la protection des nanofils de cuivre. Un bain électrolytique à base d'hydrazine, de sel de nickel et de palladium permet de plaquer du nickel autour des nanofils. Ils ont étudié la tenue des électrodes dans des conditions de stress élevé (85 °C et 85 % HR). Un taux molaire de nickel de 20 % limite l'augmentation de la résistance carrée d'une décade et demie en une journée au lieu de quelques minutes. Une gaine de 28 % de nickel permet de stabiliser la résistance carrée dans ces conditions extrêmes. Cependant, l'ajout d'une couche de nickel augmente légèrement la conductivité mais la transparence est davantage réduite (89 Ω/□ à 93 % de transparence à 550 nm passe 61 Ω/□ à 91 % de transparence). La synthèse de nanofils avec une gaine métallique, c'est-à-dire sans avoir recours à l'électrochimie, est également possible. Il existe différentes voies de fabrication de nanofils cœur-coquille, notamment pour les nanofils de cuivre/nickel. Trois voies se distinguent :

— la réduction d'un sel de nickel par de l'hydrazine sur des nanofils de cuivre en solution [201]
— la synthèse solvothermale [132]
— la synthèse avec du bromure de cétyltriméthylammonium (CTAB) [66]

Les électrodes fabriquées avec ces nanofils présentent des performances optoélectroniques moins élevées que les nanofils de cuivre (Figure 1.8). Les électrodes possèdent une tenue à l'air ambiant supérieure aux nanofils de cuivre : la résistance carrée est stable dans le temps quelles que soient les études et les synthèses de nanofils de cuivre/nickel. La durée de vie théorique de ces électrodes a été calculée par une loi d'Arrhenius, elle correspond à plusieurs années, toutefois son application ici reste discutable. Plus la quantité de nickel déposée sur les nanofils est importante, plus la durée de vie des électrodes à base de nanofils est longue vis-à-vis des différents stress. Avec un taux de nickel de 38 %, les nanofils ont une tenue supérieure à 30 jours sous une température de 65 °C. Au bout de deux jours, la conductivité est maintenue sous forte humidité et température ambiante, cependant, lorsqu'on augmente la température (85 °C), la résistance est multipliée par 4 en deux jours. Ainsi la stabilité environnementale est grandement améliorée, elle correspond à celle des nanofils d'argent, ce qui est davantage compatible avec des applications industrielles. Néanmoins les performances optoélectroniques sont moins élevées (FoM_{Cu-Ni} entre 1.10^{-3} et 4.10^{-3} contre entre 6.10^{-3} et 19.10^{-3} pour le cuivre) donc il serait intéressant de remplacer le nickel, qui possède une conductivité intrinsèque 4 fois moins élevée que l'argent, par l'argent qui est également stable. Quelques travaux sur les électrodes à base de nanofils de cuivre/argent sont apparus à partir de 2015 [66, 95]. Les différentes synthèses sont sur le même principe que celles avec du cuivre/nickel, avec soit le plaquage de l'argent après synthèse des nanofils de cuivre ou bien la synthèse, en

une étape, avec du CTAB. Les électrodes fabriquées avec ces nanofils cœur-coquille ont cette fois-ci des performances proches de celles enregistrées avec les nanofils de cuivre (FoM_{Cu-Ag} entre 6.10^{-3} et 13.10^{-3}). La conductivité à l'air ambiant reste stable plus de 30 jours ce qui est conforme aux nanofils cœur-coquille. Une coquille d'argent de 5 nm permet d'améliorer la tenue des électrodes, mais au bout d'un jour à 85 °C et 85 % HR, la résistance carrée augmente de deux décades. Une couche de 15 nm permet de stabiliser la conductivité des électrodes pendant une journée. On obtient donc des électrodes avec une stabilité similaire à celle des nanofils de cuivre/nickel et avec des performances plus proches de celles des nanofils de cuivre.

Ainsi, les électrodes à base de nanofils de cuivre ont comme principale faiblesse leur stabilité environnementale. Ces matériaux sont plus sensibles que les nanofils d'argent et doivent être maniés avec plus de précaution, du solvant de conservation jusqu'à l'électrode. Les nanofils d'argent ont une stabilité chimique compatible avec des applications. Par le biais de coquilles ou de systèmes d'encapsulation, des électrodes à base de nanofils de cuivre peuvent être stabilisées et avoir des performances optoélectroniques satisfaisantes. Les électrodes avec des nanofils avec une coquille conductrice permettent d'envisager davantage l'intégration dans des dispositifs tels que les cellules solaires ou bien les OLED.

1.4.2 Stabilité en fonctionnement

Il est nécessaire de tester les électrodes dans des dispositifs fonctionnels, sous tension. Il y a actuellement peu d'études qui ont été réalisées sur la stabilité sous stress électrique des nanofils métalliques. Les travaux effectués dans le domaine sont plus nombreux dans le cadre des nanofils d'argent, seules quelques études abordent le sujet à propos des électrodes à base de nanofils de cuivre. Celles-ci ont surtout été abordées dans le cadre des OLED [69] ou bien des films chauffants transparents [178, 89, 77], où l'effet Joule induit par le passage d'un courant permet de chauffer le substrat. Les essais qui ont été réalisés sont des électrodes mises sous tension jusqu'au claquage de celle-ci, ou bien des cycles de tension afin de porter l'électrode à une température donnée et d'observer si elle est toujours fonctionnelle au fur et à mesure des cycles. À l'image des contraintes environnementales, l'effet de densité est à prendre en compte, car la perte de chemins de conduction est plus préjudiciable lorsqu'ils sont peu nombreux initialement. De plus, la densité de puissance est également importante car appliquer une tension de 10 V n'aura pas le même impact sur une surface de 1 cm^2 que sur une surface de 10 cm^2. Les électrodes sont testées sous différents courants ou tensions appliqués sur elles. La température maximale rapportée est de 160 °C pour des électrodes à base de nanofils d'argent (AgNF) [209] et de 150 °C pour les nanofils de cuivre [89]. Donc les électrodes réalisées sont robustes à des fortes sollicitations. Ces conditions de stress peuvent être répétées selon des cycles de tension où l'électrode est portée à 40 °C [75] ou 60 °C [77] une dizaine de fois. Dans chacune des études reportées, les cycles montrent la réponse rapide de l'électrode et le maintien des performances optoélectroniques. En ce qui concerne les durées de vie des électrodes sous une tension continue, une électrode à base de AgNF 25x25mm avec une résistance carrée inférieure à 50 Ω/□ peut endurer une tension de 2V (soit environ 50 mA) pendant une durée supérieure à 30 jours [178]. Cependant, lorsque le courant augmente pour atteindre 180 mA, la durée de vie en fonctionnement continu est limitée à 20 jours. Une équipe de l'université de Hong Kong [192] a montré que la durée de vie des électrodes à base de nanofils d'argent était reliée au diamètre du nanofil : plus le diamètre est élevé plus la durée de vie était longue. De plus ils ont mis en évidence qu'un traitement chimique à

base d'acide nitrique en solution permettait à leurs électrodes (R_{ini}= 20 Ω/□ et densité de courant égale à 0.5 W.cm^{-2}) d'avoir une durée de vie nettement augmentée (d'une heure à plus de 7 heures). Cependant, ces résultats sont à nuancer étant donnée la durée de vie initiale extrêmement faible de ces électrodes comparée aux autres travaux.

Les principaux facteurs de vieillissement des nanofils sont la température induite par effet Joule couplée à l'oxydation des nanofils. L'électromigration des atomes métalliques [210, 211] est un autre phénomène à prendre en compte, le flux d'électrons induisant une migration des atomes. Cette dernière forme une striction du nanofils puis la rupture de celui-ci et la perte du chemin de conduction. De plus, lorsqu'un chemin de percolation est défaillant, cela induit des zones avec une densité de courant plus élevée localement. Un point chaud se forme au niveau de la défaillance et se propage le long de l'électrode jusqu'à la perte de la percolation de cette dernière. On observe la présence de nanoparticules à la surface des nanofils d'argent lorsqu'ils ont été soumis trop longtemps à une tension continue. (Figure 1.20)

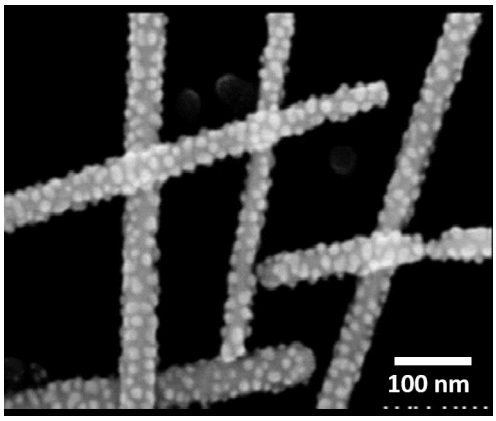


FIGURE 1.20 – Cliché MEB montrant la détérioration de nanofils d'argent après un courant continu de 100 mA pendant 2 semaines (Étude du laboratoire non référencée)

Dans le cadre des nanofils de cuivre, moins de travaux ont été effectués mais les électrodes ont un comportement similaire aux nanofils d'argent. La température couplée à l'oxygène joue un rôle majeur dans le vieillissement : la température maximale atteinte est de 85 °C pour les électrodes avec des nanofils non protégés et quelle que soit la densité initiale [89]. Tandis que les électrodes encapsulées dans du PMMA peuvent atteindre une température supérieure (150 °C) car elles sont isolées de l'air, ce qui ralentit leur vieillissement. L'électromigration des atomes de cuivre mène également à la rupture des nanofils [211], cependant, l'effet Joule semble être la principale cause de disfonctionnement. À l'avenir il serait intéressant de voir les nanofils cœur-coquille testés en fonctionnement pour observer si la tendance est la même que sous un stress environnemental. Il reste également des travaux à effectuer afin de décorréler le vieillissement induit par effet Joule et celui par le courant électrique.

1.5 Intégration d'électrodes flexibles transparentes à base de nanofils métalliques

Actuellement, les électrodes transparentes sont utilisées dans de nombreuses applications telles que les cellules photovoltaïques [69, 85, 134, 137, 142], les diodes électroluminescentes (LED) [73, 132], les films chauffants transparents [75, 77, 89] ou bien les écrans tactiles [78, 146]. Le remplacement de l'ITO par des électrodes flexibles bas coût va permettre de réaliser des nouveaux dispositifs et de les intégrer dans des nouveaux domaines. Dans cette partie, on se concentrera principalement sur les dispositifs réalisés avec des nanofils de cuivre ou cœur-coquille sans exclure ceux en nanofils d'argent. Les différentes applications ont des besoins de conduction et de transparence qui varient. La liste des applications dans ce paragraphe sera non exhaustive. Une revue qui traite avec plus de précisions de toutes les applications à base d'électrodes flexibles transparentes à nanofils métalliques a été publiée en 2016 [212].

1.5.1 Les dispositifs optoélectroniques

Les dispositifs optoélectroniques présentés ci-après peuvent être séparés en deux catégories : les émetteurs de lumière à partir d'un courant (OLED, cellules électrochimiques (LEC), ...) et ceux qui délivrent un courant à partir de la lumière (PV, photodétecteur, ...). Les électrodes transparentes jouent un rôle clé dans ces dispositifs, il s'agit de trouver le meilleur compromis entre la collecte de photons et la collecte d'électrons ou bien entre la réception d'électrons et l'émission de photons.

Les cellules photovoltaïques

Les cellules solaires photovoltaïques sont essentielles dans le remplacement des énergies fossiles. C'est l'application qui est la plus rapportée dans la littérature. Les nanofils métalliques permettent de collecter les charges de la jonction p-n sans perturber le flux de photons vers la couche absorbante. Il est possible de réaliser des dispositifs flexibles couplés à des cellules solaires organiques (OPV) (Figure 1.21).

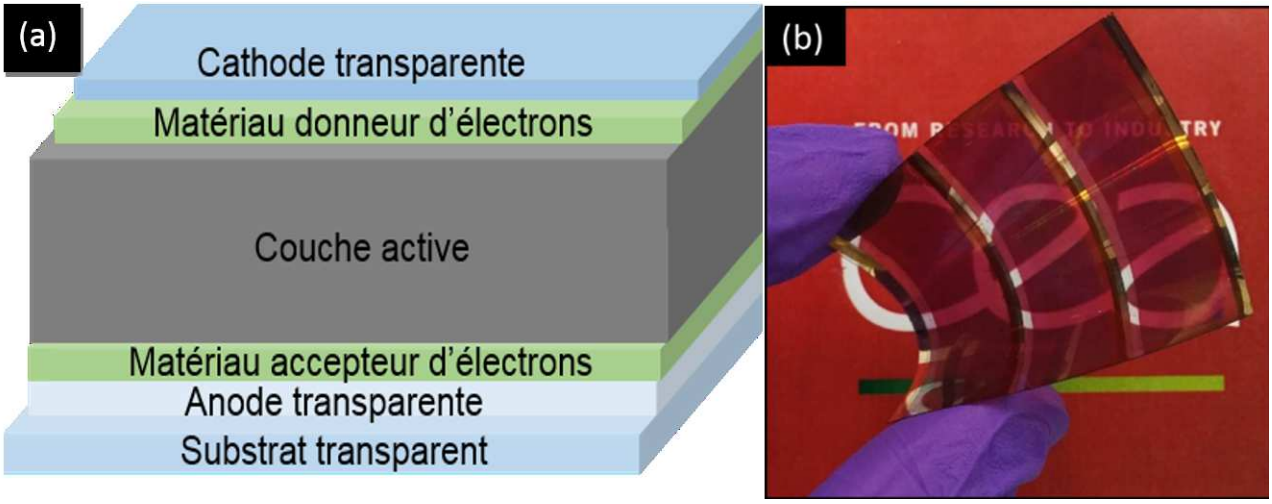


FIGURE 1.21 – a) Schéma d'une cellule à hétérojonction, b) Photographie d'un module photovoltaïque semi-transparent réalisé au laboratoire

La plupart des études effectuées sur les cellules solaires l'ont été sur des cellules solaires organiques et des matériaux comme le P3HT [213]. Les rendements de conversion de ces matériaux sont généralement inférieurs à 10 %, ainsi il faut comparer les performances avec une électrode à base d'ITO et à base de nanofils métalliques. Le remplacement de l'anode en ITO par une électrode à base de nanofils d'argent permet de maintenir un taux de conversion élevé [214]. En effet, le rendement de conversion de la cellule solaire augmente de 2.21 % à 2.34 %. Les électrodes à base de nanofils ont une large bande passante, notamment l'IR, ce qui permet de collecter davantage de photons. De plus, la rugosité des électrodes permet d'obtenir un facteur Haze élevé, ce qui est recherché dans les cellules solaires. L'ajout de nanofils sur des électrodes à base de FTO augmente ce facteur et améliore son rendement [87]. En effet, plus le haze est élevé, plus le libre parcours moyen des photons dans la cellule solaire est long, et ainsi la probabilité d'être absorbé puis converti augmente. Les nanofils de cuivre sous une couche de PEDOT :PSS ont été intégrés en tant qu'électrode inférieure dans des cellules solaires à base de polymère. La couche de PEDOT :PSS permet d'améliorer l'adhésion entre le polymère et l'électrode en diminuant la rugosité de cette dernière. L'objectif est d'éviter les courts-circuits et de moduler le travail de sortie de l'électrode avec le polymère, ce qui permet finalement d'obtenir la moitié des rendements de conversion (1.4 % contre 2.8 %) de la cellule solaire. Benjamin Wiley a également réalisé une cellule solaire organique à base de nanofils de cuivre/nickel [69] sous une couche de PEDOT :PSS comme électrode inférieure. Le remplacement de l'électrode en ITO par celle-ci diminue le courant de court-circuit de 15 % et la tension en circuit ouvert de 5 %, ainsi le ratio de conversion des photons en électrons diminue de 7.1 % à 4.9 %. Il est intéressant de constater que l'efficacité de la cellule solaire n'est pas modifiée lorsqu'on intervertit les nanofils de cuivre/nickel par des nanofils d'argent.

Les électrodes à base de nanofils de cuivre n'ont servi actuellement que d'électrode inférieure, seules celles à base de nanofils d'argent ont été utilisées en tant qu'électrode supérieure [215, 216]. La rugosité des électrodes peuvent mener vers des courts-circuits. De ce fait, peu d'équipes ont réussi à s'affranchir d'une électrode supérieure en ITO [70, 217]. Une cellule solaire flexible avec une anode et une cathode à base de nanofils métalliques a été réalisée par l'équipe de Brabec [217]. La cellule semi-transparente est composée d'une cathode avec des nanofils d'argent et du PEDOT :PSS, et d'une anode en nanofils d'argent encapsulés dans une couche d'oxyde de zinc. Le taux de conversion de l'énergie de cette cellule est de 4.3 %, ce qui est un niveau très encourageant pour la suite.

Les cellules de Grätzel sont des cellules solaires organiques à base de colorants photosensibles. Elles permettent de s'affranchir de la jonction p-n des cellules à base de silicium ou OPV. Elles sont composées d'un électrolyte, de colorants et de nanoparticules de ZnO entre deux électrodes transparentes. Le colorant fixé sur les nanoparticules va s'exciter sous l'action de la lumière. La relaxation du colorant permet l'émission d'électrons qui seront collectés par l'électrode transparente inférieure. Les colorants peuvent être remplacés par des pérovskites qui sont des matériaux ayant un plus fort rendement de conversion. Les cellules solaires avec des pérovskites ont un taux de rendement dépassant les 21 % [218], contrairement aux cellules à colorants qui tendent vers cet ordre de grandeur [219]. Au vu de leurs performances (voir figure 1.8), des électrodes à base de nanofils d'argent ont été intégrées dans ce genre de dispositifs [219, 220], et il y a peu de cellules recensées avec des nanofils de cuivre [221]. En ce qui concerne l'électrode inférieure avec un substrat en FTO, les nanoparticules de ZnO doivent se placer autour des nanofils, cela permet une collecte plus efficace des électrons mais surtout d'éviter la dégradation de l'argent par l'électrolyte. Ces cellules solaires ont un meilleur rendement (5.31 % contre 4.68 %) que

les cellules sans nanofils d'argent. En ce qui concerne l'électrode supérieure, les nanofils sont isolés de l'électrolyte par une couche de PEDOT :PSS, cette couche permettant d'assurer un contact ohmique avec l'électrolyte, et son travail de sortie est plus adapté que celui des nanofils d'argent. Dans ces conditions, les performances de la cellule sont très légèrement diminuées, de 0.1 %. Ainsi ces électrodes sont adaptées à ces dispositifs qui permettent de réaliser des structures flexibles avec des performances proches de celles en oxyde métallique.

Les diodes électroluminescentes organiques (OLED)

À l'inverse des cellules solaires, le courant électrique n'est pas extrait mais injecté et il permet l'émission de photons. Néanmoins l'empilement du dispositif diffère de la cellule à hétérojonction. En effet, la couche émettrice a une épaisseur beaucoup plus faible, étant donné qu'il ne faut plus récupérer les charges mais les apporter jusqu'à cette zone de recombinaison. Les nanofils métalliques sont généralement utilisés en tant qu'électrode inférieure du dispositif [71, 73, 74, 222, 223]. Les OLEDs peuvent émettre différentes couleurs, comme le rouge, le vert, le bleu ou la combinaison des trois pour former du blanc. Les nanofils sont toujours encapsulés afin d'éviter les courts-circuits et les courants de fuite qui sont très problématiques. De plus, la rugosité est un facteur à ne pas négliger, des traitements thermiques ou bien mécaniques peuvent être réalisés afin de la diminuer. Les OLED blanches réalisées avec des électrodes à base de nanofils d'argent dans du PMMA ont des meilleures performances que les électrodes sans ITO en présentant l'avantage d'être flexibles et même étirables (Figure 1.22). L'avantage du PMMA est de pouvoir intégrer les nanofils dans ce matériau et ainsi diminuer la rugosité en effectuant ensuite un report de la couche sur l'OLED.

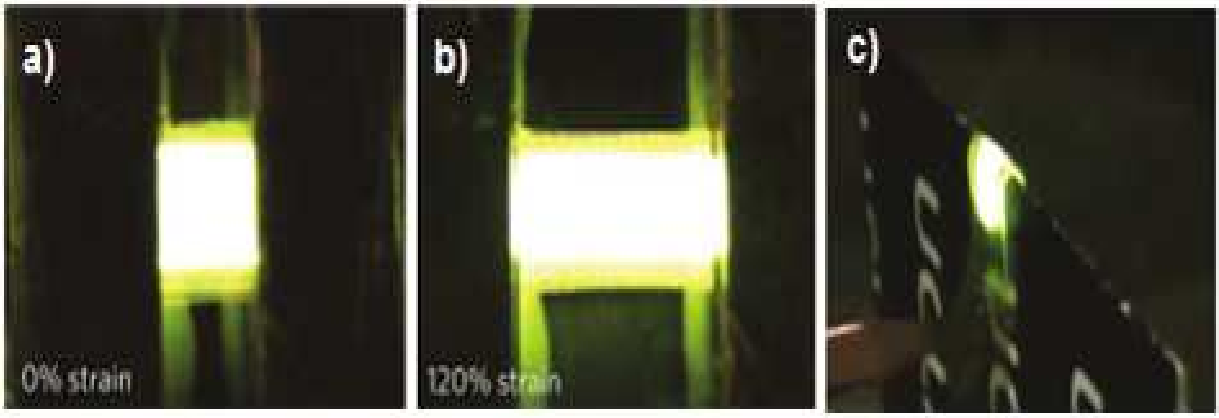


FIGURE 1.22 – Photographies d'une OLED en fonctionnement a) sans contrainte, b) sous une élongation de 120 %, c) en flexion [224]

Pour un éclairage de 1000 cd.m^{-2} (sachant qu'un candela correspond à l'intensité lumineuse d'une bougie), la luminosité émise par les OLED avec des AgNF est de 30 lm.W^{-1}, ainsi l'efficacité de l'OLED est très satisfaisante et conforme aux attentes actuelles. De plus, le front d'onde lumineux suit une loi lambertienne et il n'y a pas de diffusion chromatique selon l'angle d'émission. Les nanofils de cuivre/nickel dans du PDMS ont permis d'alimenter une OLED [132] sans changement significatif de ses performances. De plus,

une OLED à base de nanofils de cuivre a été produite, et ses électrodes montrent un faible courant de fuite et des performances proches des OLED avec une électrode en ITO sur verre. La flexibilité et l'étirabilité des dispositifs OLED à base d'AgNF sont élevées. L'équipe de Pei [224] a réalisé une OLED qui a la capacité d'être étirée à 120 % mais également d'être flexible tout en maintenant un éclairage dans tout l'espace (Figure 1.22. Les performances de l'OLED ne sont pas affectées après la répétition de cycles de flexion avec un rayon de courbure de 30 μm. Le facteur Haze se doit d'être contrôlé afin d'assurer la diffusion de la lumière dans l'espace.

Donc les électrodes à base de nanofils métalliques et notamment de cuivre ont pu être intégrées avec des performances très intéressantes dans des OLED.

1.5.2 Films chauffants transparents

Les nanofils métalliques, du fait de leur nature, produisent de la chaleur par effet Joule lorsqu'ils sont soumis à un courant électrique. L'intérêt de ces dispositifs est de réaliser le dégivrage et le désembuage de surfaces transparentes. La flexibilité et la conformabilité des électrodes à base de nanofils métalliques permettent d'envisager des systèmes chauffants avec des géométries plus complexes et à bas coût étant donné le mode d'impression de ces électrodes. La résistance carrée initiale du réseau métallique va conditionner la tension à appliquer pour chauffer. Les électrodes sont capables de supporter des cycles de tension [75, 77]. En effet, une dizaine de cycles à 6 V peuvent être effectués sur les électrodes. Les électrodes à base de CuNF peuvent également servir comme film chauffant [89]. Les nanofils de cuivre dans une matrice de PMMA permettent d'assurer la stabilité nécessaire des électrodes afin que celles-ci puissent atteindre une température de 150 °C avec une tension de 8 V. La vitesse de chauffage au niveau des nanofils de l'électrode est extrêmement élevée (14 °C.s^{-1}). Les essais de traction et de flexion ayant peu d'influence sur la température, les nanofils de cuivre sont ainsi parfaitement adaptés pour la réalisation de films transparents flexibles bas coût.

Les films chauffants à base de nanofils métalliques permettent de réaliser du dégivrage et du désembuage dans l'automobile ou sur des visières.

1.5.3 Écrans tactiles et capteurs flexibles

Les capteurs et les écrans tactiles sont intégrés dans de plus en plus de dispositifs pour devenir, depuis la sortie de l'IPhone en 2007, la solution privilégiée de l'interface homme-machine. Les capteurs de présence peuvent fonctionner selon deux technologies différentes : les capteurs résistifs et les capacitifs. Les nanofils métalliques ont été intégrés dans ces deux technologies [78, 79]. La technologie capacitive est actuellement retenue car elle est plus précise et permet le tactile multipoint. Cette technologie nécessite des électrodes avec une résistance carrée initiale relativement faible (entre 100 Ω/□ et 1000 Ω/□) mais surtout une grande transparence (>95 %) et un faible haze. Deux électrodes doivent être séparées par un diélectrique, typiquement du verre. Le doigt va modifier localement la capacité. Le changement de la capacité sera mesuré et ainsi on obtient la position du doigt. Etant données les performances qui doivent être atteintes, des nanofils avec une longueur élevée et un diamètre fin sont recherchés, en évitant le maximum de nanoparticules [55, 78]. Dans cette application, la couleur rouge des nanofils de cuivre limite leur intégration [138] (Figure 3.22). Il serait intéressant par la suite d'utiliser des nanofils cœur-coquille car ils permettent de retirer la couleur rouge problématique de ces

électrodes mais ces dispositifs n'ont pas été rapportés dans la littérature. Ces capteurs sont compatibles avec les propriétés mécaniques des nanofils métalliques dans un polymère [217, 218], qui permettent de réaliser des écrans tactiles conformables et flexibles.

Les capteurs capacitifs peuvent également mesurer leur élongation et peuvent être utilisés dans des capteurs médicaux [219]. La pression peut être mesurée par ces dispositifs, des capteurs de pression avec une grande sensibilité et flexibles ont ainsi été réalisés avec des AgNFs [164].

1.5.4 Autres applications

Les nanofils métalliques permettent également de réaliser des antennes ou du blindage électromagnétique. Les nouvelles antennes auraient la possibilité d'être transparentes et d'avoir leur fréquence de fonctionnement modifiée par leur élongation. En ce qui concerne les antennes, les nanofils d'argent ont été majoritairement utilisés [199, 225, 201]. Les antennes fabriquées ont une émission bien répartie dans l'espace, seulement leur gain est assez faible actuellement. Une antenne a été intégrée sur une voiture télécommandée mais la quantité de nanofils qui a été déposée ne permet pas d'avoir la transparence voulue, cependant l'antenne est flexible. En ce qui concerne le blindage électromagnétique, les nanofils métalliques présentent des résultats très encourageants. Les fréquences entre 8 GHz et 12 GHz sont coupées grâce à la présence de nanofils métalliques [115], notamment avec des nanofils en cuivre [222]. L'augmentation de la densité du réseau permet de bloquer plus de 35dB avec une transparence de 70 % et 5dB avec une transparence de 90 %. Les nanofils de cuivre ou d'argent permettent de réaliser la coupure des fréquences GSM des téléphones [223].

1.6 Conclusion du chapitre 1

Ce chapitre a pu mettre en évidence les limitations des électrodes transparentes à base d'ITO en termes de flexibilité et de coût. On a pu présenter les différentes alternatives à ces électrodes, et on a retenu les électrodes à base de nanofils métalliques. En effet, c'est une méthode qui permet d'obtenir des électrodes flexibles transparentes en voie liquide, et donc d'avoir des dépôts peu coûteux sur des grandes surfaces, et conformables. La synthèse de nanofils d'argent et la fabrication des électrodes sont actuellement maitrisées, l'objectif est de réaliser des électrodes avec des matériaux encore plus bas coût tel que le cuivre. Plusieurs équipes se démarquent dans la réalisation de nanofils de cuivre et l'étude de leur stabilité. L'équipe de Benjamin Wiley à l'université de Duke a réalisé de très nombreux travaux sur les nanofils de cuivre et leur stabilité en réalisant une gaine métallique autour de leurs fils. Pas moins de 7 métaux encapsulants ont été réalisés par leur équipe : le nickel, l'argent, le platine, l'or, l'indium, l'étain et le zinc, sachant que les deux premiers semblent les plus pertinents [226]. Il y a également l'équipe de Zeng à Nankin qui a réalisé des nanofils de cuivre par synthèse solvothermale et ensuite les a encapsulés avec une gaine en nickel [94, 132]. Il y a également Peng, Moon, Ho et d'autres qui ont travaillé sur la synthèse de nanofils de cuivre [118, 205, 219]. Il existe une grande diversité de synthèses de nanofils de cuivre avec des performances proches autour de $R_{\square} < 20\ \Omega/\square$ & $T > 80\ \%$. De plus, ces nanofils ont montré leur compatibilité avec les techniques de dépôt employées dans l'industrie (nébulisation, sérigraphie, etc...). Mais ce qui est le plus préoccupant au sujet des nanofils de cuivre, c'est leur stabilité dans le temps. Les nanofils de cuivre sont très sensibles à différents stress, notamment à l'oxydation et à la corrosion. Il sera très important de trouver les méthodes permettant de stabiliser le cuivre dans ces électrodes afin d'assurer le maintien des bonnes performances au fil du temps. Les voies les plus prometteuses pour stabiliser ces nanofils sont l'encapsulation par un matériau isolant le cuivre du milieu extérieur et la réalisation d'une gaine métallique conductrice autour du nanofil.

Les prochains chapitres vont traiter des travaux effectués pendant cette thèse dans la réalisation d'électrodes flexibles transparentes, stables, à base de nanofils de cuivre.

Chapitre 2

Réalisation d'électrodes flexibles transparentes à base de nanofils de cuivre

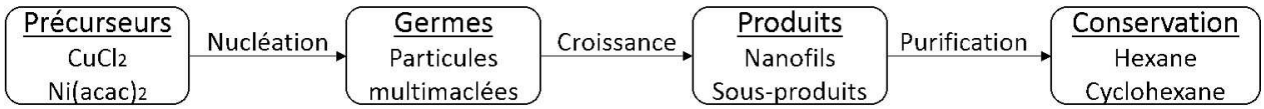
Ce chapitre va présenter les travaux qui ont été réalisés sur les nanofils de cuivre, notamment sur la synthèse et la mise en œuvre des électrodes. Le laboratoire possède un fort savoir-faire dans la synthèse de nanofils métalliques [55, 178, 75, 60] . Cependant, la synthèse de nanofils de cuivre devait être améliorée afin qu'elle soit reproductible, qu'elle permette d'obtenir des nanofils en quantité et bien dispersés. On va présenter plusieurs voies de fabrication de ces nanofils de cuivre, des électrodes associées, ainsi que leurs propriétés optoélectroniques, mécaniques et l'optimisation des réseaux de nanofils. L'objectif est d'évaluer et de comparer ces différentes méthodes de synthèse.

2.1 Développement et optimisation de la synthèse de nanofils de cuivre

La synthèse hydrothermale est simple à réaliser. Cependant, la durée de cette synthèse et le nombre de produits font partie des limites de ce procédé, tandis que la synthèse solvothermale est simple et rapide. Or nous possédons un recul inférieur vis-à-vis de cette réaction. Cette étude va discuter des bénéfices et des inconvénients de ces deux méthodes. On prendra le soin de comparer les synthèses sur les critères suivants : la quantité de nanofils et sous-produits, la forme des nanofils, le rendement de la synthèse et du lavage, la dispersion des objets en solution, la durée de la synthèse et la durée de vie des objets sous air ambiant.

2.1.1 Synthèse solvothermale des nanofils de cuivre

La synthèse solvothermale a été mise en œuvre initialement par Guo et al. en 2013 [111], elle se réalise dans l'oleylamine (OLA). Le principe de la réaction est de réduire un sel métallique en solution selon un axe. La réaction se résume par le schéma suivant :



Les réactifs sont le chlorure de cuivre ($CuCl_2$) et le nickel acetylacétonate ($Ni(acac)_2$) avec un ratio molaire de 1.6 : 1 dans 16 mL d'oleylamine. Le $Ni(acac)_2$ va réduire de manière catalytique le cuivre [132, 227]. La synthèse se décompose en plusieurs étapes : la première est la nucléation de germes métalliques. Les ions Ni^{2+} sont réduits pour former des nanoparticules de nickel, la substitution galvanique du nickel massif par des ions cuivriques permet de former des nanoparticules de cuivre. L'oleylamine est portée à 100 °C pendant 30 minutes, ce qui permet la formation de ces germes. Ils vont ensuite croitre selon la direction <1,1,0> (Figure 2.1) lorsque le milieu sera porté à 180 °C [132]. Ces nanofils de cuivre ont une structure multimaclée et une coupe pentagonale. Le chlorure de cuivre est essentiel car les ions chlorure permettent la croissance anisotropique des nanofils en se fixant sur les facettes {1,0,0} des nanofils [111].

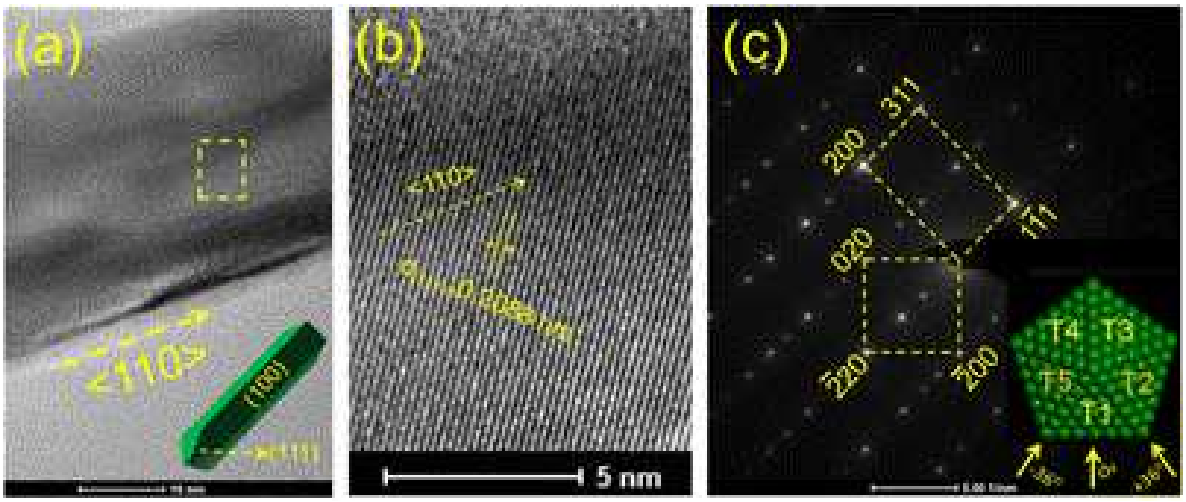


FIGURE 2.1 – a) Images MET, b) HRMET et c) FFT d'une image de nanofil de cuivre réalisé par une synthèse solvothermale [132]

L'étude cristallographique des nanofils réalisés par la synthèse solvothermale montre la croissance selon l'axe <1,1,0> ainsi qu'une distance interréticulaire du plan {1,1,1} de 0.2088 nm. Lorsqu'on calcule le paramètre de maille par rapport à cette valeur selon la loi de Bragg :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \tag{2.1}$$

On obtient ainsi un paramètre de maille égal à 0.361 nm (d_{111} x $\sqrt{3}$), ce qui correspond bien au cuivre métallique.

Ensuite, au terme de la synthèse, de l'hexane est ajouté afin de retirer l'excès de matière organique. La solution passe du rouge brique au bleu foncé, qui peut être dû à la présence d'un complexe à base de nickel et d'amine. Afin de purifier la solution, l'excédent de $Ni(acac)_2$ et d'OLA doit être retiré. Ces matériaux forment une couche

superficielle autour des nanofils et limitent les contacts électriques entre nanofils [111]. Une centrifugation est ainsi réalisée, les nanofils sont extraits, un mélange hexane-acétone est rajouté ainsi que les nanofils centrifugés à deux reprises. À la fin de ces étapes, les nanofils sont conservés dans un solvant organique, comme l'hexane ou bien le cyclohexane. La couleur de la solution est rouge foncé, signe de la présence de cuivre métal (Figure 2.2). Le rendement de cette synthèse mesuré par absorption atomique après les lavages successifs est de 32 %, et sa concentration de 0.49 mg.mL^{-1} dans 100 mL.

FIGURE 2.2 – Photographie d'une solution de nanofils de cuivre réalisée par une synthèse solvothermale

Afin de réaliser des dépôts, on transfère les nanofils dans le cyclohexane car il s'agit d'un solvant plus dense et plus visqueux. En effet, les nanofils décantent très rapidement dans l'hexane et cela implique des difficultés vis-à-vis des dépôts par spray ou bien par aérographe. Dans le cadre de la nébulisation, les nanofils sont maintenus au fond de la ligne et dans le cas de l'aérographe, ils restent au fond du réservoir. On utilise donc le cyclohexane, car la température d'ébullition reste basse (81 °C contre 68 °C), tout comme sa viscosité (1.02 cP contre 0.65 cP), d'autant plus que la dispersion des nanofils se fait parfaitement dans chacun de ces deux solvants. En outre, le cyclohexane permet une bonne conservation des nanofils dans le temps étant donné sa non-miscibilité avec l'eau. Par analyse des images MEB que nous avons réalisées (Figure 2.3), on a analysé la morphologie des produits réalisés. Il y a peu de sous-produits présents dans la réaction mais également peu d'agglomérats de nanofils. On a pu ainsi déterminer la morphologie des nanofils formés par cette voie de synthèse et les résultats sont présentés sous la forme d'un histogramme (Figure 2.3).

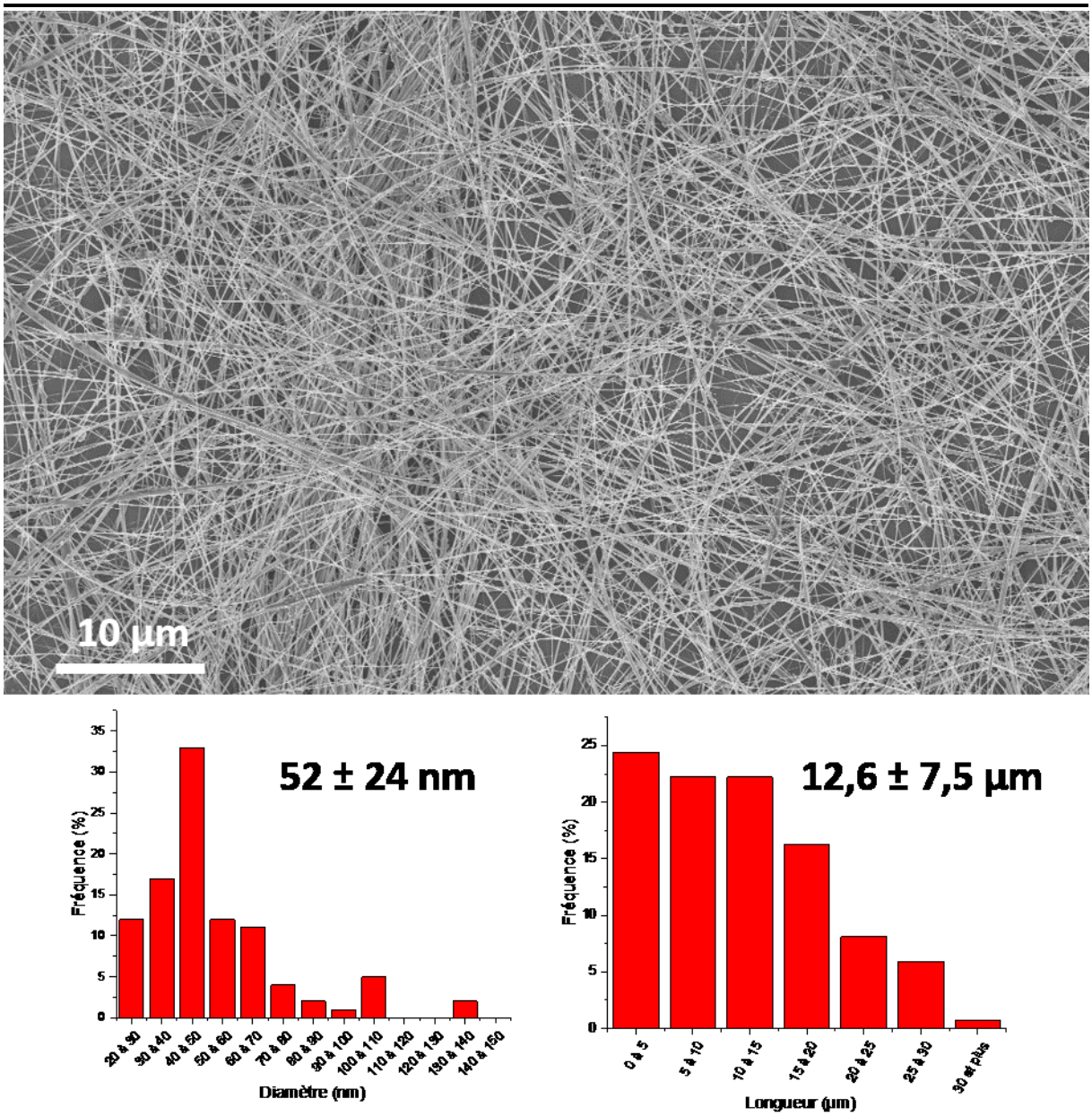


FIGURE 2.3 – Cliché MEB de nanofils réalisés par la synthèse solvothermale et histogrammes montrant la répartition en diamètre (à gauche) et en longueur (à droite) des nanofils de cuivre par une synthèse solvothermale

Ainsi les nanofils ont un diamètre fin centré autour de 52 nm avec un écart type élevé de 24 nm. Leur longueur est de l'ordre des nanofils d'argent, c'est-à-dire 12.6 μm avec un écart type de 7.5 μm. Le facteur de forme (FF), défini par le rapport de la longueur par le diamètre des nanofils, vaut 225, donc le FF est supérieur à 100 ce qui permet d'envisager des électrodes avec des propriétés optoélectroniques intéressantes.

L'oxyde de cuivre natif et la couche de matériaux organiques doivent être retirés afin d'obtenir des contacts électriques entre nanofils satisfaisants. Les matériaux organiques ont été retirés par les lavages hexane/acétone. Afin de retirer l'oxyde natif, un bain d'acide acétique glacial est appliqué sur les électrodes fabriquées [60, 115]. On reviendra sur le traitement à l'acide acétique glacial dans le paragraphe sur l'activation des réseaux de

nanofils de cuivre. On notera qu'on réalise un traitement sur les nanofils après dépôt et non en solution : cela est dû au fait que l'hexane ou le cyclohexane forment une solution non miscible avec les acides usuels.

On a déposé les nanofils avec un aérographe Aztek A4709, différentes densités de dépôts ont été réalisées et les résultats sont exposés dans les graphiques ci-dessous :

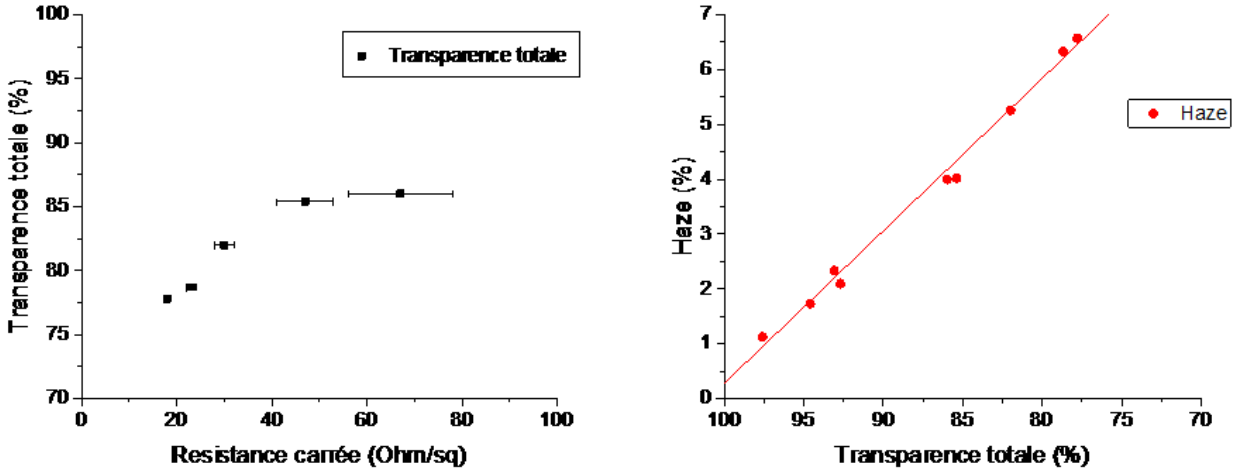


FIGURE 2.4 – Performances optoélectroniques d'électrodes à base de CuNF d'une synthèse solvothermale, à gauche, courbe ($R_{\square}$;T) et à droite évolution du haze en fonction de la transparence totale

Les électrodes fabriquées à partir de cette méthode de synthèse ont des performances intéressantes, notamment 30 Ω/□ à 82 % de transparence totale. La courbe ($R_{\square}$;T) ci-dessous montre que l'augmentation de la quantité de nanofils diminue la transparence et la résistance carrée. On constate également la relation linéaire entre la diffusivité de l'électrode et sa transparence. La pente mesurée de la croissance du haze vaut ici 0,204. Cette valeur est caractéristique de la diffusivité des électrodes.

On a réalisé une cartographie (Figure 2.5) d'une électrode sur une surface de 225 μm^2 afin de déterminer la rugosité des électrodes.

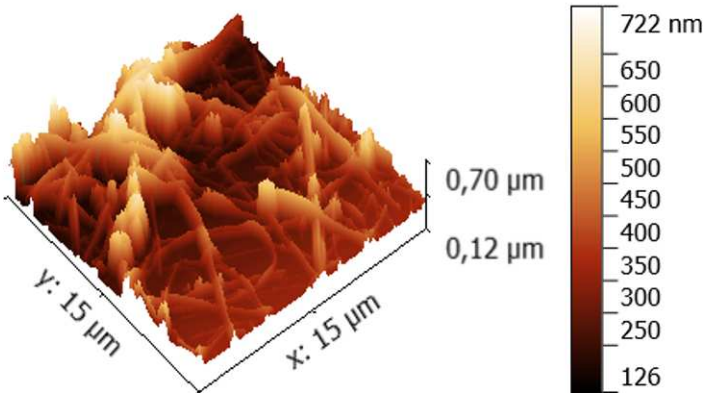


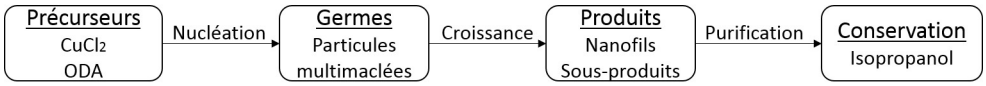
FIGURE 2.5 – Cartographie 3D par AFM d'une électrode à base de nanofils de cuivre

On a mesuré par AFM la rugosité d'une électrode réalisée par des nanofils de cette voie de synthèse : le faible nombre de nanoparticules et d'amas de nanofils permet d'obtenir une rugosité faible. En effet, en ce qui concerne une électrode avec une résistance initiale de 54 Ω/□, la rugosité RMS mesurée pour l'électrode est de 66.8 nm, ce qui est proche du diamètre des nanofils.

La synthèse solvothermale qui a été mise en place permet de réaliser des nanofils de manière reproductible. De plus, elle comporte peu de nanoparticules qui sont néfastes à la transparence. Le facteur de forme de 225 est satisfaisant et les performances optoélectroniques le sont également. En outre, les électrodes réalisées ont un haze faible ce qui est avantageux dans certaines applications telles que les écrans tactiles et les films chauffants. Cependant le rendement de cette réaction reste limité.

2.1.2 Synthèse hydrothermale des nanofils de cuivre

La synthèse hydrothermale a été mise en œuvre initialement par Shi et al. en 2005 [228]. Le principe de la réaction reste le même que la synthèse précédente :



En 2010, Konya et al. a rajouté un troisième réactif, le dextrose, l'objectif de ce second réducteur étant d'augmenter la quantité de cuivre réduit en solution [229]. Le protocole que nous avons utilisé est tiré de cette réaction. On en a optimisé les différents paramètres dans une étude paramétrique.

Étude paramétrique de la synthèse hydrothermale des nanofils de cuivre

La synthèse hydrothermale des nanofils de cuivre a dû être ajustée afin d'obtenir les performances actuelles. Différents paramètres ont été pris en compte : la température de la synthèse, le choix de l'alkylamine, la durée de la synthèse et les quantités de réactifs.

Choix de l'alkylamine

L'équipe de Moon [118] a travaillé sur le rôle de l'alkylamine qui va servir de réducteur et d'agent encapsulant. On veut déterminer l'impact de la longueur de la chaine alkyle sur la synthèse de CuNF. Le groupement NH_2, par sa nature nucléophile, réduit les ions cuivriques. De plus, la longue chaine aliphatique de l'amine avec 18 carbones pour l'ODA et 16 carbones pour l'hexadécylamine (HDA) occasionne de la gêne stérique dans la croissance longitudinale des nanofils. Les paramètres suivants ont été choisis :

- 4 amines (52 mmol d'HDA ou d'ODA)
- 1 $CuCl_2$ (13 mmol)
- 1 dextrose (13 mmol)
- 80 mL d'eau déionisée
- température de synthèse égale à 120 °C
- durée de la synthèse égale à 48 heures

Avec ces paramètres, la synthèse réalisée contenant de l'ODA a permis de réaliser des nanofils avec une quantité de nanoparticules relativement faible. Par contre, dans le cas

de la synthèse avec de l'HDA, le nombre de nanoparticules a augmenté. Les clichés MEB ci-dessous montrent l'augmentation du nombre de nanoparticules présentes dans le milieu :

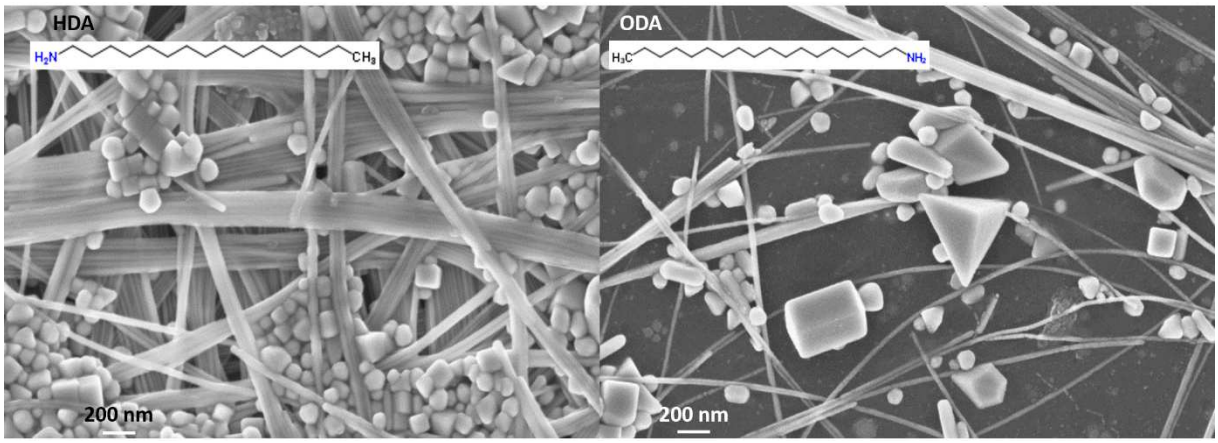


FIGURE 2.6 – Clichés MEB montrant à gauche une synthèse réalisée avec de l'hexadécylamine et à droite une synthèse réalisée avec de l'octadécylamine dans les mêmes conditions

Ainsi le réducteur/encapsulant retenu pour la synthèse de nanofils de cuivre est l'octadécylamine. L'équipe de Moon obtient moins de NP avec l'HDA et explique ce phénomène par leur solubilité dans l'eau. Il pense que moins d'amine est dissoute avec l'ODA et qu'un taux d'amine fort permet de diminuer le nombre de nanoobjets [118]. Cependant, on observe le phénomène inverse. Dans notre protocole, l'ODA est dissoute en plaçant l'émulsion pendant 45 minutes dans un bain ultrasonique, ce qui nous affranchit du problème de dissolution des réactifs. On observe à dissolution égale que l'octadécylamine forme moins de nanoparticules que l'hexadécylamine.

L'impact du ratio amine/cuivre

L'amine que nous avons retenue est ainsi l'ODA. Par la suite, les ratios molaires 4 :1, 3 :1 et 2 :1 entre l'octadécylamine et le chlorure de cuivre ont été testés. L'objectif est de déterminer quelle est la quantité d'amine qui permet d'obtenir la plus grande quantité de CuNF. Nous avons réalisé des clichés MEB des produits obtenus avec les différents ratios (Figure 2.7).

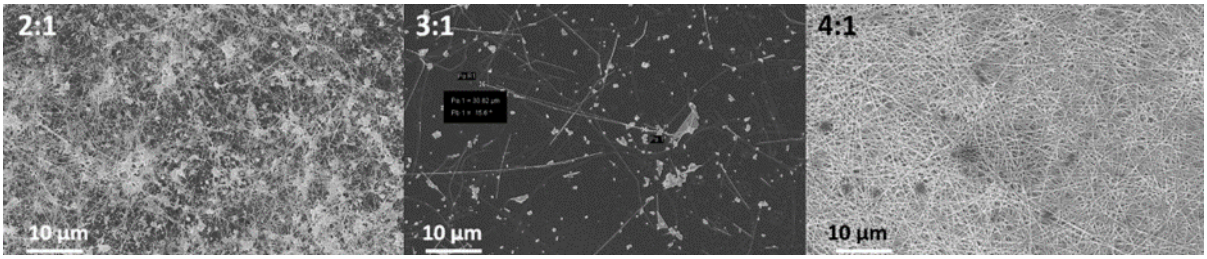


FIGURE 2.7 – Clichés MEB avec des ratios molaires respectifs entre l'ODA et le chlorure de cuivre de 2 :1, 3 :1 et 4 :1

Les résultats montrent que le nombre de nanoparticules diminue en même temps que la quantité d'amine. Dans le paragraphe précédent, on montre qu'une quantité suffisante est

essentielle à la formation de nanofils et pour éviter celle de nanoparticules. Avec un ratio de 4 :1, l'amine présente dans le milieu est en excès. Cela permet de passiver la partie radiale du nanofil et ainsi de favoriser la croissance longitudinale. Lorsque la quantité d'amine n'est pas suffisante, le dextrose réduit rapidement les ions Cu^{2+} en solution et on obtient des nanoparticules. Ainsi on a choisi le rapport molaire 4 :1 qui introduit un excès d'amine en solution et limite le nombre de nanoparticules.

L'impact de la quantité de réducteur

D'après la littérature [229], l'apport du dextrose permet la réduction d'une quantité de cuivre plus importante. Le rapport molaire qui est retenu est celui de 1 :1 avec le sel de cuivre. En dessous de cette quantité le rendement diminue fortement, et au-dessus de ce rapport molaire, la trop grande quantité de réducteur engendre la formation de nombreuses NP [229].

L'impact de la durée de la synthèse

Nous avons testé trois durées de synthèse (24h, 48h et 140h) avec les paramètres suivants :

- 4 ODA (1121 mg)
- 1 $CuCl_2$ (139.4 mg)
- 1 Dextrose (187.2 mg)
- 80 mL d'eau déionisée
- Une température de synthèse égale à 160 °C

La synthèse avec la durée la plus courte est celle qui ne permet pas d'extraire des nanofils de cuivre. En effet, lorsque cette synthèse est réalisée, il n'y a pas de dépôt rouge au fond de l'enveloppe en Téflon. Lorsqu'on en augmente la durée, ce dépôt cuivré au fond de l'enveloppe apparait et de plus en plus de fils peuvent être collectés. Par contre, lorsque la durée excède 48 heures, les nanofils au fond de l'enveloppe en Téflon forment des amas, ces produits ne pourront pas être utilisés dans la fabrication d'électrodes flexibles transparentes. De plus, la probabilité d'obtenir ces agglomérats augmente avec le temps car les nanofils sédimentent dans l'enveloppe ce qui augmente les contacts entre nanofils. La réaction est donc réalisée en 48 heures.

L'impact de la température

Nous avons testé trois températures de synthèse (120 °C, 160 °C et 170 °C) avec les paramètres suivants :

- 4 ODA (1121 mg)
- 1 $CuCl_2$ (139.4 mg)
- 1 Dextrose (187.2 mg)
- Une durée de synthèse égale à 48 heures

Les images MEB des différentes solutions ont été prises (Figure 2.8) afin d'évaluer les produits qui ont été formés.

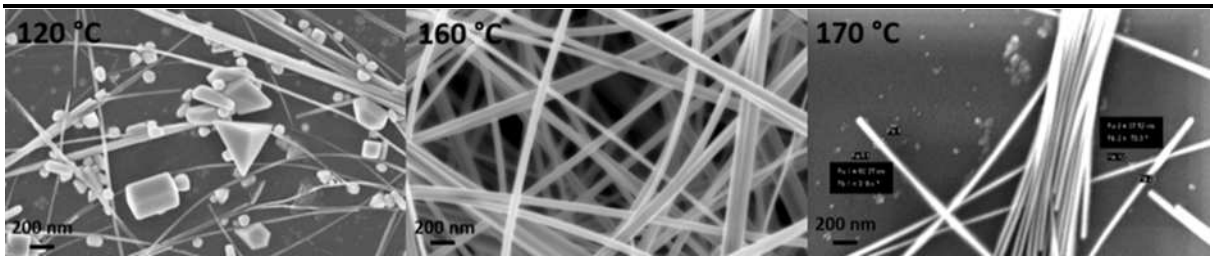


FIGURE 2.8 – Images MEB de nanofils de cuivre avec des températures de synthèse respectives de 120 °C, 160 °C et 170 °C

Les objets extraits montrent que le nombre de nanofils augmente en sortie de synthèse. À 120 °C, le nombre de nanoparticules est élevé, et diminue lorsque la température augmente. Cependant, à 170 °C, les nanofils forment des fagots qui ne se dispersent pas en solution. La température qu'on retient est 160 °C car elle permet d'obtenir le plus grand nombre de nanofils de cuivre tout en limitant le plus le nombre de fagots de nanofils.

2.1.3 Développement du protocole de synthèse retenu

Ainsi, dans le cadre de cette étude, on a choisi de prendre les paramètres suivants : les sels de cuivre et le dextrose sont introduits en quantité équimolaire et le ratio d'ODA par rapport aux autres réactifs est de quatre. Les réactifs sont placés dans 80 mL d'eau déionisée et forment une émulsion bleue, caractéristique des ions cupriques en solution. Cette dernière est versée dans une enveloppe en Téflon, elle-même conservée dans un autoclave. Elle sera placée dans un four sous vide à 160 °C pendant 48h. Après deux jours de réaction, la couleur de la solution devient rouge brique, signe que les ions Cu^{2+} se sont réduits. En atteste le rendement de synthèse qui est de 84 % et la concentration qui atteint 1,1 $mg.mL^{-1}$ lorsqu'on disperse les nanofils dans 100 mL de solution. Les nanofils de la solution sont extraits par centrifugation. Les produits sont ensuite conservés dans de l'isopropanol et non de l'hexane comme la synthèse solvothermale. Les nanofils de cette voie de synthèse s'agglomèrent dans l'hexane, on reviendra sur ce point dans le paragraphe sur la conservation des nanofils de cuivre. L'IPA est ensuite dégazé afin d'éviter toute oxydation rapide des nanofils. Ce protocole est décrit dans la partie expérimentale (annexe A.1.1) de ce manuscrit.

Les réseaux de nanofils formés comportent une partie importante de matériaux organiques. Il est ainsi important de laver les nanofils en solution afin de retirer la plus grande partie de matière organique résiduelle. Ces résidus sont à l'origine d'une diminution de la conductivité électrique et optique. Les contacts électriques entre nanofils sont ainsi limités par un isolant. De plus, la transparence est affectée par ces résidus organiques opaques. Des centrifugations successives dans l'isopropanol permettent de retirer une partie de cet excédent. Une partie des nanoparticules et des nanofils est également retirée, comme le montre le rendement après lavage de 59 %. Un traitement à l'acide acétique glacial (AAG) [60] permet également de retirer de la matière organique, mais surtout de retirer la couche d'oxyde de cuivre superficielle des nanofils. Les nanofils qui ont été synthétisés par cette méthode ont des morphologies variées comme l'atteste leur répartition en diamètre et en longueur (Figure 2.9).

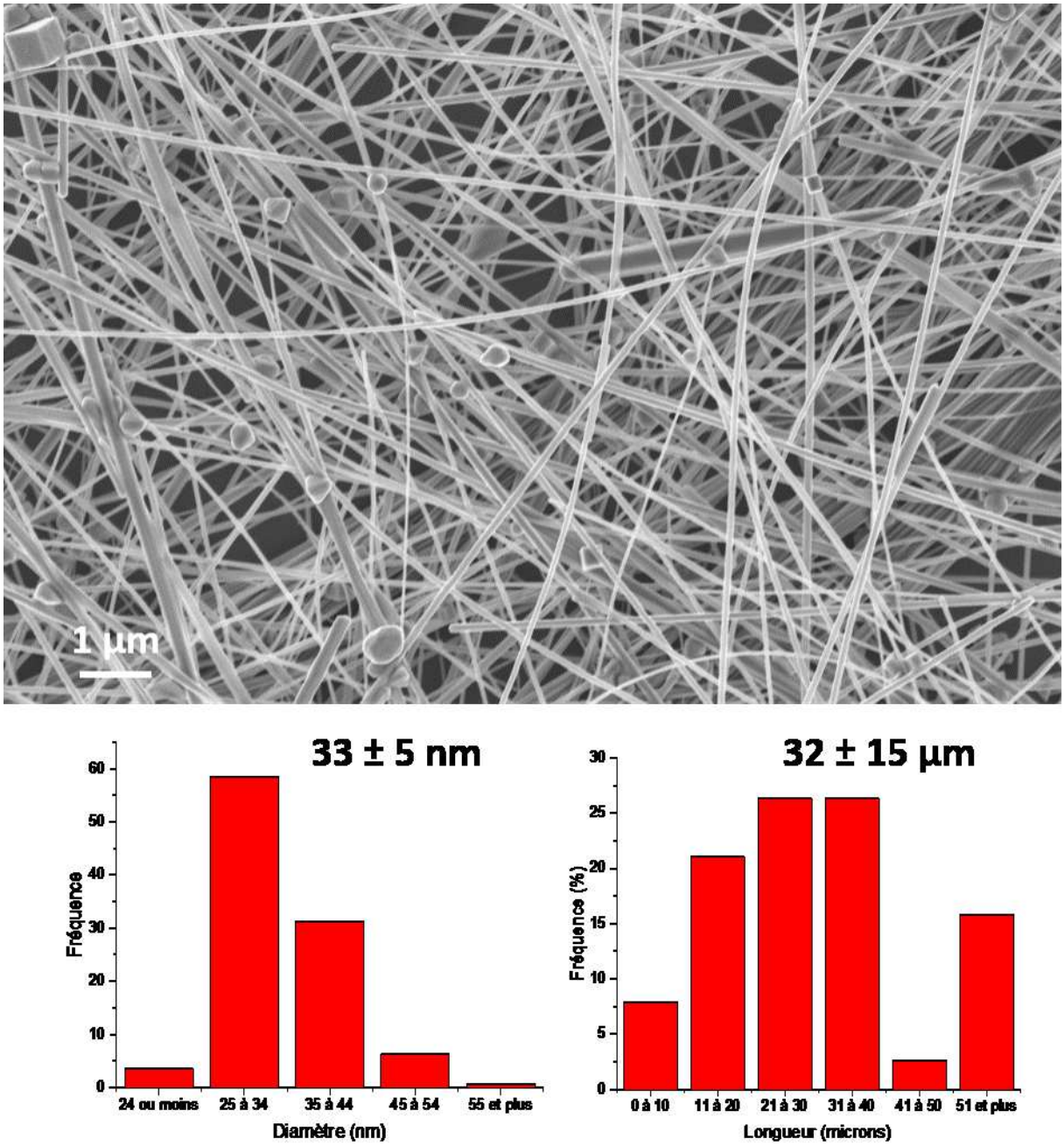


FIGURE 2.9 – Cliché MEB (en haut) et histogrammes montrant la répartition des diamètres (à gauche) et des longueurs (à droite) de CuNF réalisés par une synthèse hydrothermale

Ainsi les objets mesurent environ 30 μm de longueur et 30 nm de diamètre, ce qui permet d'obtenir un FF égal à 942, ce qui est très élevé. La dispersion en diamètre est assez faible (écart type de 5 nm) tandis que celle en longueur est relativement élevée (écart type de 15 μm). Des nanoobjets sont également présents. Ils diminuent la transparence sans contribuer à la conduction électrique, de plus, ils augmentent la diffusion de la lumière à travers le substrat. En outre, les nanoobjets, en plus de limiter les performances optoélectroniques des électrodes à base de nanofils, augmentent la rugosité des réseaux et la présence de microparticules peut causer des courts-circuits dans des applications

multicouches.

Nous avons réalisé des photographies HRMET afin de déterminer la cristallinité du cuivre mais également des images de l'espace de Fourier réciproque (FFT) afin de déterminer les plans cristallins en présence.

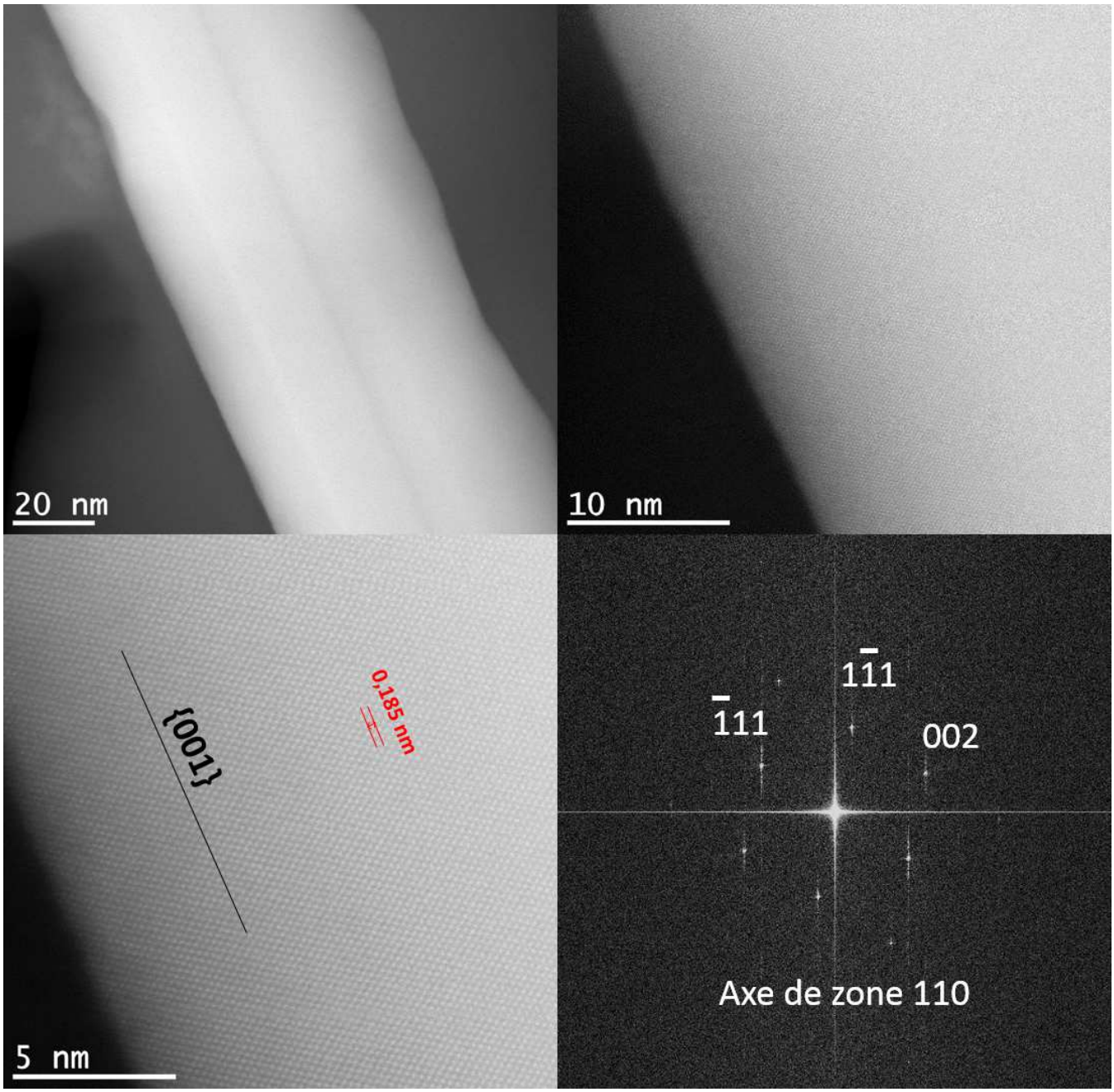


FIGURE 2.10 – Clichés HRMET montrant un nanofil de cuivre sous différents grandissements et en bas à droite, transformée de Fourier rapide d'une image de CuNF

Les nanofils réalisés avec cette synthèse ont une structure cristalline cubique face centrée, la croissance se réalise au niveau du plan cristallin {1,0,0} comme en attestent les photographies MET réalisées. La figure 2.10 montre l'image d'un nanofil orienté selon une direction <0,1,1> du réseau. Le paramètre de maille mesuré est de 0,37 nm, ce qui est conforme avec le paramètre de maille du cuivre qui est de 0,362 nm. De plus, on observe

une macle centrale au niveau du nanofil, qui est expliquée par la forme pentagonale de la section du nanofil.

Le rendement de la synthèse hydrothermale en sortie d'autoclave avec ces paramètres optimisés est de 84 % de cuivre réduit par rapport au cuivre introduit avec une concentration de 1,10 mg.mL^{-1} dans 100 mL, cependant les objets extraits ne sont pas exclusivement des nanofils. Ainsi le rendement est élevé comparé à la synthèse solvothermale qu'on réalise. De plus, les objets formés par cette synthèse sont très intéressants étant donné leur facteur de forme proche de 1000.

Extraction et lavage des nanofils de cuivre par la synthèse hydrothermale

Les nanofils de cuivre qui ont été synthétisés doivent être extraits et lavés de l'enveloppe en Téflon. En effet, la quantité de matériaux organiques présente dans la solution ne permet pas de réaliser des électrodes flexibles transparentes. L'objectif est de transférer les nanofils de cuivre dans un solvant propre et compatible avec la nébulisation. La technique maitrisée au laboratoire consistait à réaliser une extraction dans l'hexane. Cependant la dispersion des nanofils dans ce solvant n'est pas bonne. Ainsi il a fallu chercher une alternative à cette méthode d'extraction.

On a donc utilisé une voie physique pour extraire les nanofils de cuivre afin de s'affranchir du problème de dispersion des nanofils dans le solvant. On a réalisé des centrifugations dans l'eau qui est le solvant des nanofils en sortie de synthèse. L'excédent de matières organiques néfastes pour les performances optoélectroniques se sépare des nanofils. Il y a apparition de zones distinctes dans le pilulier : une première avec des nanofils de cuivre et une seconde à base de matière organique. En multipliant les centrifugations, on retire toute la matière organique mais lorsque la quantité d'amine diminue, les nanofils de cuivre ne se dispersent plus dans l'eau. Ainsi après trois centrifugations, les nanofils de cuivre sont repris dans l'isopropanol où ils se dispersent mieux. D'autres lavages sont effectués afin de retirer l'excédent. Finalement, les nanofils de cuivre sont conservés dans de l'isopropanol dégazé afin de limiter leur oxydation.

Conservation des nanofils de cuivre

Comme cela a été cité précédemment, les nanofils s'oxydent en solution, mais de plus, ils s'agglomèrent [194]. Cette agglomération est préjudiciable pour l'impression des électrodes et notamment cela limite l'homogénéité des dépôts. Ainsi, différents solvants ont été testés afin de les conserver. Après synthèse, l'EDI, l'éthanol, le méthanol, le butanol, l'isopropanol, l'acétone et l'hexane ont été testés afin de les conserver dans de bonnes conditions (Figure 2.11).

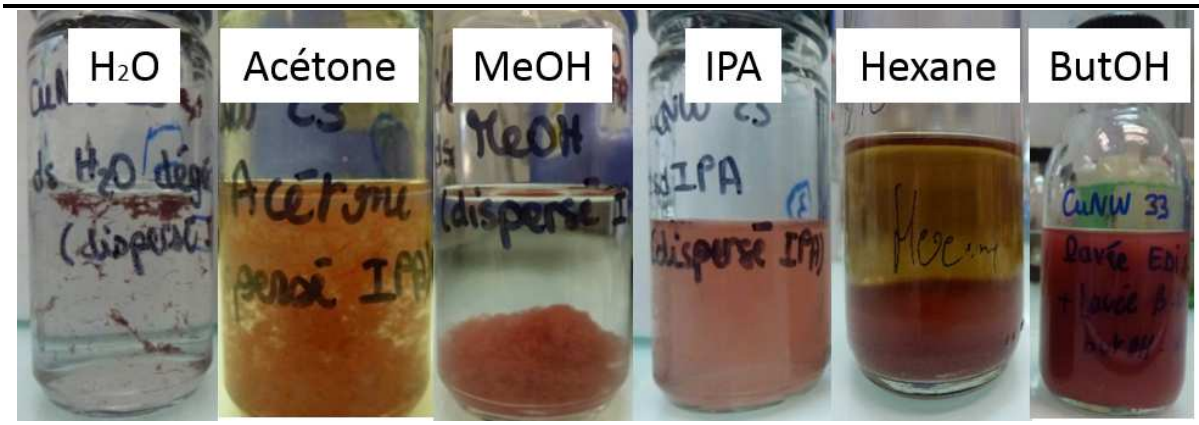


FIGURE 2.11 – Photographies de nanofils de cuivre dispersés respectivement dans l'eau dégazée, l'acétone, le méthanol, l'isopropanol, l'hexane et le butanol

Les résultats que nous avons obtenus indiquent que les nanofils sont mieux dispersés dans les solvants alcooliques. En effet, les solvants aprotiques polaires (acétone) ou apolaires (hexane) ne permettent pas de disperser efficacement les nanofils de cuivre. En ce qui concerne les solvants protiques polaires, la dispersion des nanofils est de plus en plus réussie lorsque le moment dipolaire du solvant diminue. Celle-ci est meilleure respectivement dans l'eau, le méthanol, l'éthanol, l'isopropanol et le butanol. La dispersion des nanofils de cuivre dans l'eau ne permet pas de réaliser des électrodes transparentes. De plus la conservation des nanofils de cuivre dans l'eau est problématique, l'oxyde de cuivre se formant beaucoup plus rapidement dans ce solvant. L'utilisation d'un solvant alcoolique dégazé permet de conserver les nanofils plusieurs semaines contrairement aux quelques heures dans l'eau. Le butanol est le solvant qui permet la meilleure dispersion des nanofils. L'isopropanol autorise une dispersion proche. On a choisi de conserver les nanofils dans l'IPA car le butanol a une température d'ébullition plus élevée (117 °C contre 83 °C) dans l'optique de l'impression des nanofils de cuivre sur un substrat souple et transparent.

Activation des réseaux de nanofils de cuivre

Les nanofils de cuivre extraits et lavés ne permettent pas en l'état de fabriquer des électrodes flexibles transparentes. L'étape dite "d'activation électrique des réseaux" doit être effectuée. Elle consiste à traiter les jonctions entre nanofils afin d'assurer un contact électrique. Cette étape permet le passage des électrons au niveau des jonctions entre nanofils de cuivre. Différentes méthodes existent dans la littérature pour activer les réseaux de nanofils de cuivre, telles que les traitements chimiques ou bien physiques. Nous avons retenu un traitement chimique à base d'acide. Les avantages de cette méthode sont qu'elle est réalisable en solution. De plus, cela permet de déposer des nanofils et d'obtenir des réseaux conducteurs sans traitement supplémentaire. Nous réalisons malgré tout deux traitements sur les nanofils pour en améliorer les performances optoélectroniques. Le premier est effectué en solution et le second sur l'électrode.

Traitement acide en solution

Différents acides ont été sondés : de l'acide acétique glacial ou anhydre (AAG), de l'acide ascorbique (AA), de l'acide sulfurique (H_2SO_4), de l'acide chlorhydrique (HCl) et de l'acide nitrique (HNO_3). Nous avons retenu ces acides usuels pour leurs propriétés de réduction (AA), la forte réactivité avec l'oxyde de cuivre (AAG) [230] ou bien leur caractère acide (HNO_3, HCl, H_2SO_4). Dans l'acide acétique glacial, les nanofils de cuivre ne se dispersent pas et s'agglomèrent, ce qui empêche la réalisation d'électrodes (Figure 2.12). Les autres acides sont dilués dans l'eau et provoquent l'agglomération des nanofils, ainsi on a dilué les différents acides dans l'isopropanol. L'acide ascorbique avec une concentration d'une mole par litre ne permet pas d'activer le réseau donc on a rapidement éliminé cette possibilité. En effet, les réseaux que nous avons réalisé avec ces nanofils ne sont pas conducteurs. Les acides nitriques et sulfuriques avec une concentration de 1 % volumique dissolvent très rapidement les nanofils de cuivre. En ce qui concerne l'acide chlorhydrique, la dissolution est plus lente, le traitement acide a le temps de se réaliser. En utilisant de l'acide chlorhydrique 1 % volumique dans de l'isopropanol, les nanofils sont bien dispersés (Figure 2.12) et sont activés électriquement, c'est-à-dire qu'ils sont conducteurs après impression sans traitement supplémentaire.

FIGURE 2.12 – Photographie de nanofils dispersés dans l'acide chlorhydrique (à gauche) et dans l'acide acétique glacial (à droite)

L'acide chlorhydrique retire l'excès de matériaux organiques et une partie de la couche d'oxyde natif. La matière organique superficielle sur les nanofils est de l'ODA qui possède un groupement amine, basique, qui peut réagir avec l'acide chlorhydrique. Le traitement acide en solution que nous avons retenu est décrit dans la partie expérimentale de ce manuscrit en annexe (A.3).

Traitement acide sur plaque

Après ces différentes étapes, les nanofils de cuivre activés sont dispersés dans de l'isopropanol. Après réalisation du dépôt, un second traitement acide sur plaque peut être effectué afin d'améliorer les performances optoélectroniques. Ce traitement est nommé dans ce manuscrit le traitement acide plaque AAG. L'électrode est déposée dans un bain d'acide acétique glacial qui a une réactivité élevée avec l'oxyde de cuivre pour former un

acétate de cuivre. Parallèlement, l'AAG est très peu réactif avec le cuivre massif. L'objectif de ce second traitement est de retirer entièrement l'oxyde de cuivre et permettre un meilleur contact électrique entre les nanofils. En effet, les différents oxydes sont beaucoup moins conducteurs (6 ordres de grandeur de moins en termes de conduction) que le cuivre métallique [231]. La durée du traitement a été optimisée à 10 minutes. Le protocole détaillé est également décrit dans la partie expérimentale (Annexe A.4). Après ce traitement, des mesures XPS (Figure 2.13) ont été réalisées afin d'analyser chimiquement la surface des nanofils de cuivre.

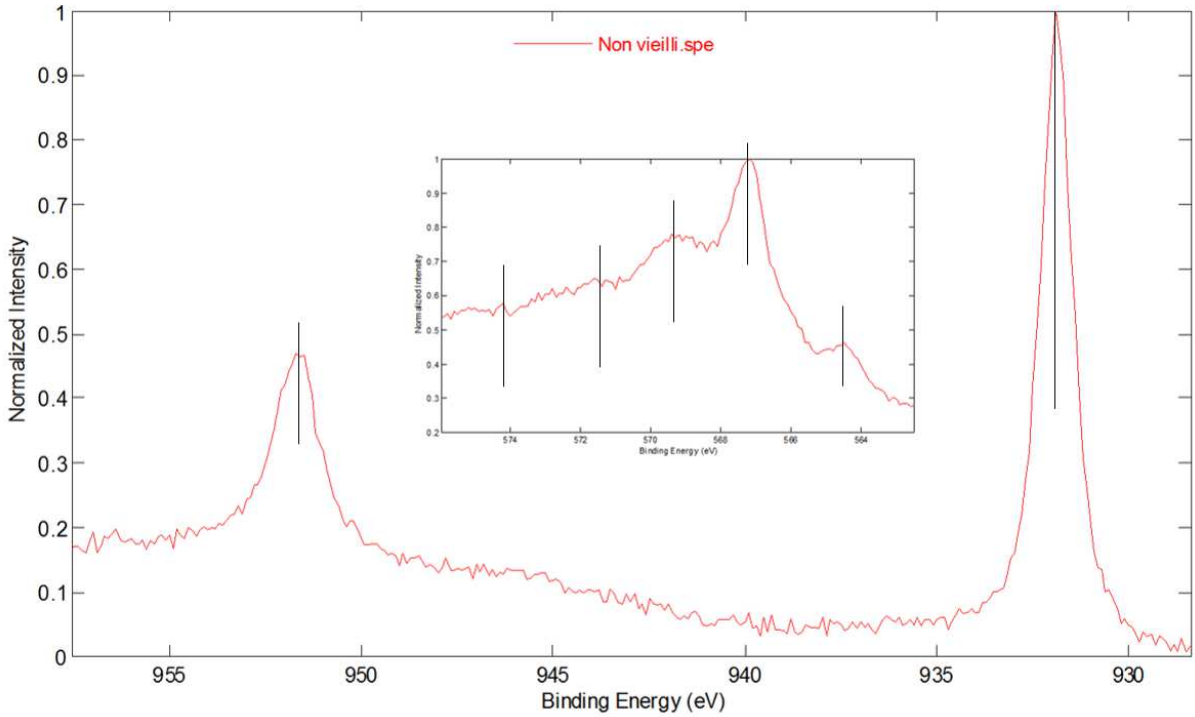


FIGURE 2.13 – Spectre XPS haute résolution au niveau des pics de cœur du cuivre et en encart le spectre haute résolution des transitions Auger

Des spectres haute résolution ont été réalisés autour des pics de cœur du cuivre et au niveau des transitions Auger. L'énergie cinétique des pics a été mesurée, ils sont caractéristiques de la nature chimique de surface. Les pics de cœur ont les énergies de liaison suivantes : 933 eV pour le $Cu2p_{3/2}$ et 952.3 eV pour le $Cu2p_{1/2}$ qui sont caractéristiques du cuivre. On est assuré de la présence de cuivre métal par la position des transitions Auger. On observe cinq transitions, notamment la principale située à 568.3 eV, caractéristique du cuivre métallique [232].

Après les traitements acides effectués sur les électrodes, on a comparé les performances obtenues sur une même solution avec des dépôts ayant des densités proches (Tableau 2.1).

CuNF 29	Non traité acide solution	Traité acide solution HCl 1 %
Non traité acide plaque AAG	OL	$R_{\square}$ = 74 Ω/□ ± 6 Ω/□ T = 83 %
Traité acide plaque AAG	$R_{\square}$ = 63 Ω/□ ± 12 Ω/□ T = 82 %	$R_{\square}$ = 60 Ω/□ ± 19 Ω/□ T = 84 %

TABLE 2.1 – Tableau comparant les performances optoélectroniques des électrodes à base de CuNF avant et après traitement acide en solution et sur plaque

Les traitements acides en solution et sur plaque permettent d'obtenir des réseaux conducteurs. Les performances optoélectroniques après ces traitements sont sensiblement les mêmes. Lorsqu'on réalise les deux traitements, on optimise les performances du réseau. D'une part, la conductivité est améliorée par le retrait de l'oxyde de cuivre superficiel qui a pu se former durant l'étape d'impression, d'autre part la transparence augmente pour les mêmes raisons que précédemment. Ainsi les deux traitements acides combinés permettent de réaliser les électrodes avec les performances optoélectroniques les plus élevées.

Un autre indice de la présence d'oxyde de cuivre autour des nanofils et de l'impact négatif sur les performances est le suivant : pour une électrode avec des performances initiales de 14 Ω/□ à 80 % de transparence à 550 nm, après 92 jours, sa résistance carrée a été multipliée par un facteur 14 (256 Ω/□). On émet l'hypothèse qu'une couche d'oxyde se forme autour des nanofils. Après un traitement AAG de 10 minutes de cette électrode, les performances optoélectroniques sont retrouvées (20 Ω/□ à 84 % de transparence), ce qui corrobore la présence d'oxyde de cuivre autour des nanofils. De plus, le diamètre moyen des nanofils de cette électrode passe de 53 nm ± 13 nm à 37 nm ± 11 nm, ce qui montre que l'acide a retiré une couche superficielle qui s'est formée autour des nanofils. Les études de vieillissement par la suite montreront la présence d'un oxyde de cuivre autour des nanofils.

2.2 Réalisation d'électrodes transparentes à base de nanofils de cuivre

Dans le but de réaliser des électrodes transparentes à base de nanofils de cuivre, différentes techniques de dépôt ont été testées, telles que la nébulisation, la tournette, le transfert par filtration sous Büchner et le dépôt par aérographe. Cette dernière a été retenue car elle permet d'atteindre des grandes surfaces avec des performances satisfaisantes. Dans ce paragraphe, nous traiterons essentiellement des nanofils réalisés par la synthèse hydrothermale car c'est celle qui pose le plus de difficultés dans sa mise en œuvre.

2.2.1 Fabrication d'électrodes à base de CuNF avec un aérographe

Les dépôts de nanofils de cuivre étaient réalisés, dans la thèse précédente de Céline Mayousse, par filtration [60]. Le principe était simple, il s'agissait d'un dépôt à la goutte sur filtre placé sur un Büchner sous vide. La technique précédemment utilisée permet de réaliser des électrodes avec d'excellentes performances (18 Ω/□ à 92 % de transparence), cependant leur taille limitée était un frein à cette méthode. Donc nous nous sommes employés à mettre en place la nébulisation pour se substituer à cette méthode, car elle permet de réaliser des électrodes transparentes sur de grandes surfaces. Le principe du spray automatisé (de la marque Sonotek) disponible au laboratoire est que la solution de nanofils est délivrée avec un débit constant jusqu'à une tête de spray ultrasonique. Ce dernier va former un nuage de gouttelettes de solvant chargées en CuNF qui vont s'évaporer très rapidement sur le substrat porté à une température supérieure à celle d'ébullition du solvant. En réalisant des électrodes par cette technique, on a observé qu'elles comportaient très peu de nanofils de cuivre. On a rapidement conclu que ceux-ci avaient une longueur trop élevée, de plus la dispersion des nanofils n'était pas parfaite. En outre, il y avait la formation d'agrégats à l'entrée de la tête du nébuliseur.

On a donc opté pour une technique similaire qui est le dépôt par aérographe car il permet de pulvériser le solvant et les nanofils sur une surface chauffée. L'avantage de cette méthode est d'avoir une ouverture plus grande, ce qui permet d'éviter les amas de nanofils à la sortie du pistolet. En pratique, on dilue deux fois la synthèse lavée de nanofils de cuivre pour qu'elle ait une concentration moyenne de 0.5 $g.L^{-1}$. Les substrats sont fixés sur une plaque chauffante portée à 120 °C afin que l'isopropanol s'évapore rapidement (ou à 110 °C pour que le cyclohexane s'évapore). Les substrats sont préalablement activés par un plasma d'oxygène, cela permet de retirer les contaminants sur le substrat et d'augmenter le caractère hydrophile. Dans le cadre des nanofils réalisés par la synthèse solvothermale, ils sont conservés dans un solvant hydrophobe. Ainsi, il n'est pas recommandé de réaliser ce traitement qui va dégrader la mouillabilité de la solution sur le substrat. Le pistolet est placé à une distance de 7 cm de ce dernier afin d'obtenir un dépôt homogène. Lorsque des gouttes se forment sur le substrat, les tensions de surface induisent un dépôt de forme circulaire. Par convection à l'intérieur de la goutte, les nanofils se concentrent à la périphérie de celle-ci lors du séchage (figure 2.14). Cet effet est appelé dans la littérature « coffee rings », en référence à la marque laissée par une tache de café.

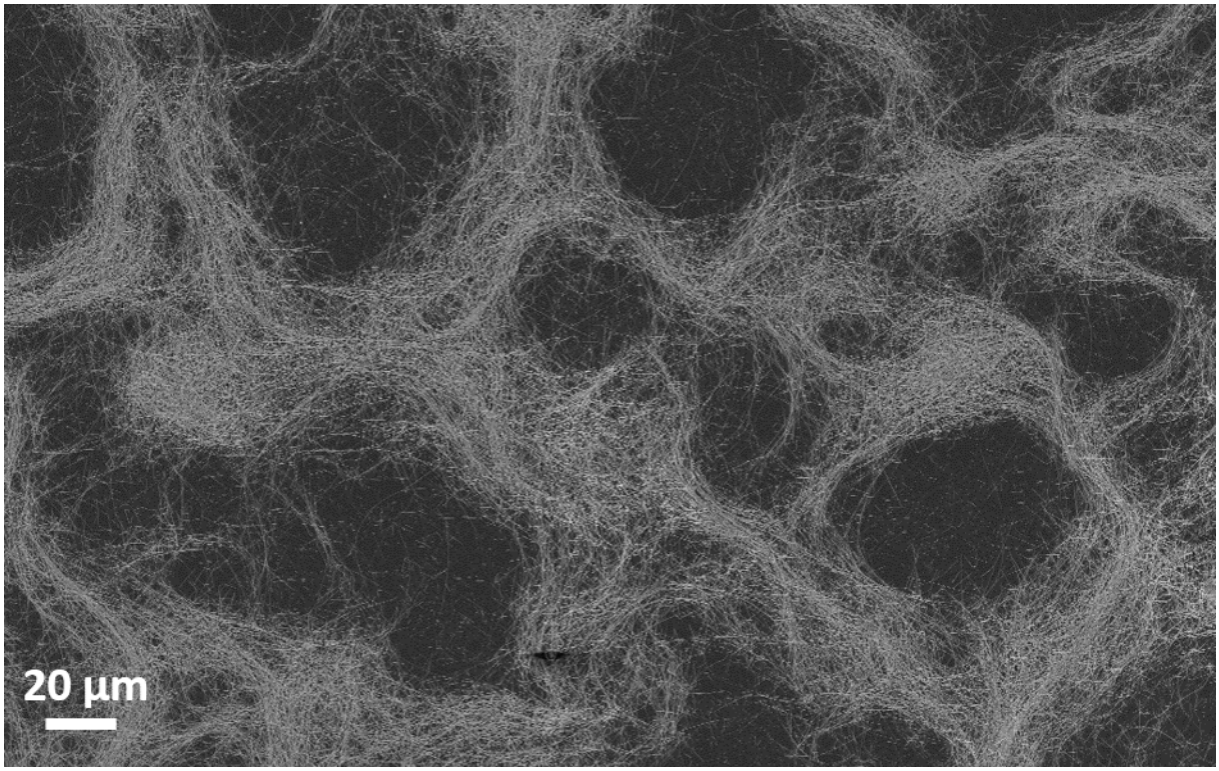


FIGURE 2.14 – Image MEB d'une électrode à base de nanofils de cuivre illustrant l'effet "coffee ring"

Pour éviter ce phénomène, on a donc augmenté la distance entre le pistolet et le substrat, ainsi que la température de la plaque chauffante et joué sur l'hydrophilie par l'activation du substrat. En appliquant les conditions citées précédemment, on obtient des dépôts qui ont une homogénéité satisfaisante.

2.2.2 Performances optiques et électriques d'électrodes à base de nanofils de cuivre

L'objectif principal du développement de ces nanofils de cuivre est de réaliser des matériaux avec la transparence (mesurée classiquement à 550 nm) et la conductivité les plus élevées possibles. Malheureusement lorsqu'un de ces deux paramètres est amélioré, l'autre en pâtit ; étant donné que l'augmentation de la quantité de cuivre implique une amélioration de la conductivité mais une dégradation de la lumière transmise à travers le substrat. Ainsi en déposant différentes densités de nanofils de cuivre sur du verre après un traitement à l'acide acétique glacial plaque, on obtient une courbe ($R_{\square}$; T) qui illustre cet effet :

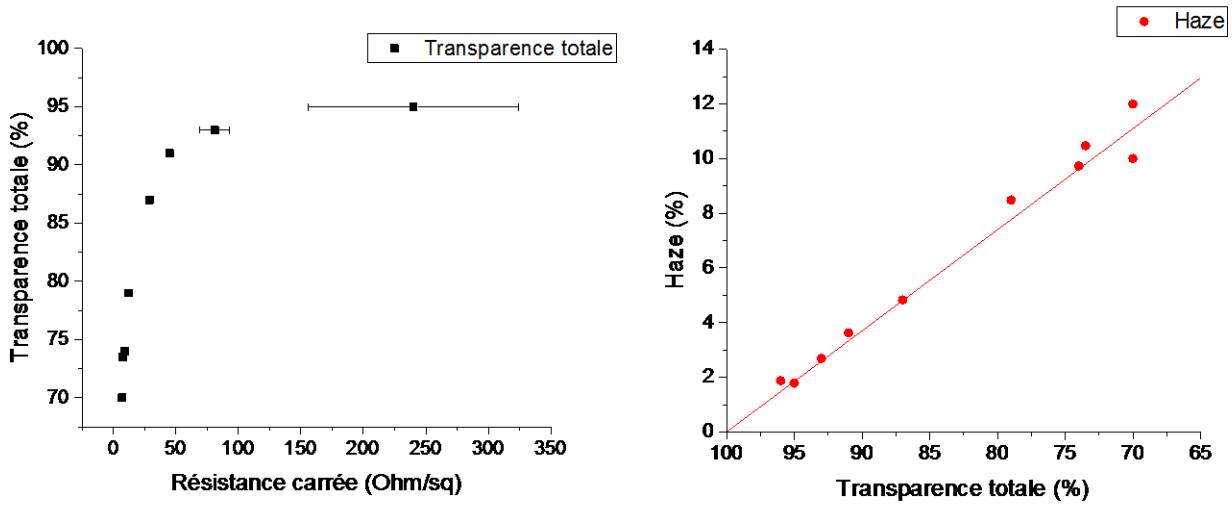


FIGURE 2.15 – Les performances optique et électrique des électrodes à base de nanofils de cuivre

On observe que la quantité de nanofils déposée influe sur la transparence et la conduction du réseau. Plus le nombre de nanofils est élevé, plus le nombre de chemin de percolation est grand, ainsi la conduction du réseau est améliorée. Cependant plus on ajoute de matière sur le substrat, moins la lumière transmise à travers ce dernier sera grande. Suivant le type d'application voulue, différentes densités doivent être recherchées. Ainsi pour un écran tactile, la transparence est le point déterminant. De ce fait, une transparence supérieure à 90 % est attendue. Tandis que pour les OLED, une conductivité suffisante est nécessaire, d'où la nécessité d'avoir des électrodes avec une résistance carrée inférieure à 20 Ω/□. L'électrode fabriquée avec la transparence la plus forte atteint 96 % de transparence à 550 nm pour une résistance carrée de 3600 Ω/□. Pour une transparence supérieure à 96 %, on obtient une conductivité nulle car le seuil de percolation n'est pas atteint. Ainsi la morphologie des nanofils issus de cette synthèse induit un seuil de percolation lorsque la densité du réseau atteint 96 %. Le haze des électrodes fabriquées varie selon la densité des électrodes. Il peut donc être adapté suivant l'application visée. En ce qui concerne les cellules solaires, l'augmentation du facteur haze accroit la distance parcourue par les photons à l'intérieur de la cellule, et de ce fait, leur probabilité d'être absorbés et transformés en électrons. Á l'inverse, en ce qui concerne les écrans tactiles, le facteur haze doit être le plus faible possible afin que la netteté de l'image soit la plus importante. En comparaison avec les électrodes actuelles en ITO (environ 1 %), le facteur haze est beaucoup plus élevé pour les électrodes à base de nanofils de cuivre.

Les électrodes à base de nanofils de cuivre ont une rugosité qui fait diffuser la lumière à travers la couche mince. La rugosité des électrodes dépend de plusieurs paramètres qui sont la taille des objets, particulièrement le diamètre des nanofils et la quantité de matière déposée, donc de la quantité de nanoparticules présentes sur l'électrode. La rugosité de l'électrode est corrélée avec le facteur haze qui augmente également avec la quantité de matière déposée et le diamètre des nanofils. Celui-ci quantifie la diffusivité des électrodes et croit linéairement avec la quantité de matière déposée sur le substrat. Ainsi, elle croit linéairement par rapport à 1-T (T étant la transmission totale de l'électrode), la pente vaut 0.370. Celle-ci est plus élevée qu'avec la synthèse solvothermale, cela signifie qu'à

transparence égale, le facteur haze est plus faible lorsqu'on réalise l'électrode avec des nanofils de la synthèse solvothermale. Le facteur haze varie entre 2.6 % et 12 % pour des transparences respectives de 93 % et 70 %. Cela est dû à la rugosité plus élevée des électrodes à base de CuNF issus de la synthèse hydrothermale. On a donc réalisé une cartographie 3D par AFM sur une surface de 100 μm^2 afin de mesurer la rugosité des électrodes.

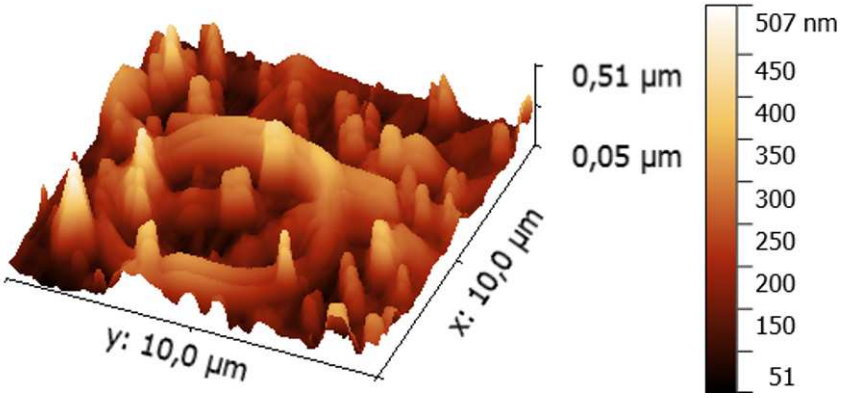


FIGURE 2.16 – Cartographie 3D réalisée par AFM d'une électrode de nanofils de cuivre

De plus, lorsqu'on mesure la rugosité d'une électrode de nanofils de cuivre avec une résistance initiale de 57 Ω/□, on obtient une rugosité RMS de 127.5 nm, ce qui est le double de ce qu'on mesurait pour la synthèse solvothermale. En dépit d'un diamètre plus faible initialement, la rugosité est plus grande. La présence de nombreuses nanoparticules et d'amas de nanofils implique une rugosité de surface plus importante et ainsi un haze plus élevé à transparence égale.

Lorsqu'on mesure le spectre complet d'une électrode à base de nanofils de cuivre, on obtient le résultat suivant :

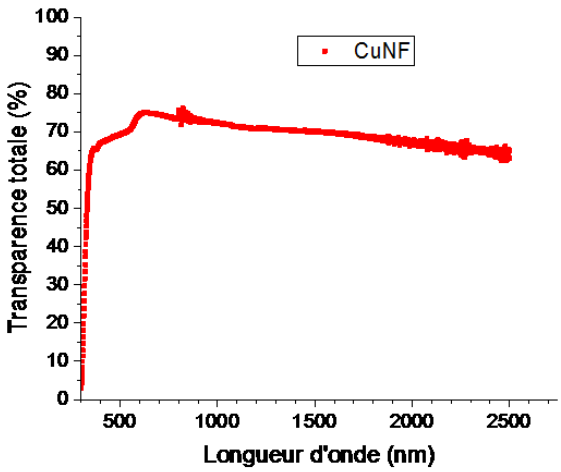


FIGURE 2.17 – Spectre en transparence allant de 300 nm à 2500 nm d'une électrode à base de CuNF

Un des principaux avantages des électrodes à base de nanofils de cuivre est leur transparence dans le domaine de l'infrarouge contrairement à une couche mince d'ITO ou bien une couche de PEDOT :PSS. Les nanofils de cuivre, comme les nanotubes de carbone, forment des électrodes avec des réseaux percolants. La partie de la surface recouverte par des nanomatériaux est faible, ce qui permet d'obtenir une transparence élevée en ce qui concerne les longueurs d'onde situées dans le visible et l'infrarouge. La transparence dans l'infrarouge est essentielle pour certaines applications telles que les cellules solaires. En effet, les photons IR ne sont pas collectés lorsqu'une électrode en ITO est utilisée.

2.2.3 Performances mécaniques des électrodes à base de nanofils de cuivre

Les électrodes à base de nanofils de cuivre peuvent être réalisées sur des substrats flexibles. Les propriétés mécaniques des électrodes ainsi fabriquées dépendront du substrat utilisé. Nous avons donc réalisé des cycles de flexions mécaniques sur des électrodes de nanofils de cuivre déposés sur du polyéthylène naphtalate (PEN) d'une épaisseur de 125 μm et 2 cm x 3 cm de surface. Les performances initiales des électrodes sont 13 $\Omega/\square$ pour 75 % de transparence. Le protocole retenu est de réaliser une série de flexions concaves avec des rayons de courbure différents (respectivement 13 mm, 3.8 mm et 1.8 mm) et de mesurer la résistance deux pointes. Celle-ci est mesurée par un multimètre Keithley qui mesure l'intensité traversant l'électrode lorsqu'on applique une tension de 0.5 V. On introduit une tension faible afin d'éviter un vieillissement de l'électrode à nanofils de cuivre, ainsi que la dégradation du PEN.

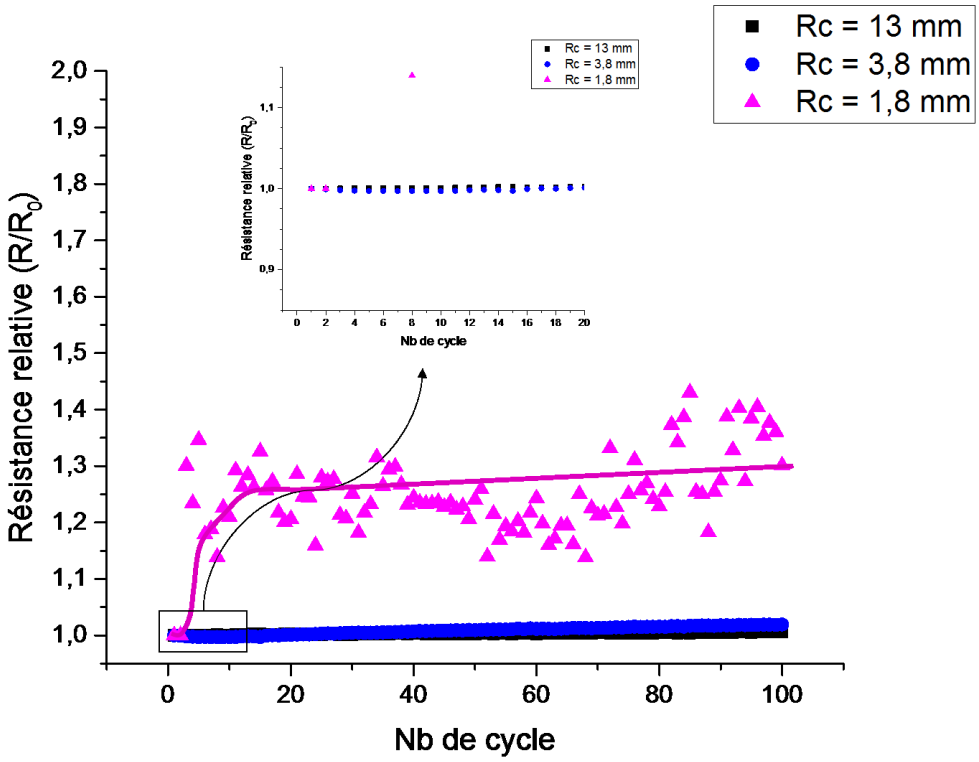


FIGURE 2.18 – Évolution de la résistance relative en fonction du nombre de cycle

Après cent cycles, on remarque que les électrodes qui subissent un rayon de courbure supérieur ou égal à 3.8 mm ont une résistance stable. Une augmentation de 30 % de celle-ci est observée lorsqu'on réalise une centaine de cycles avec un rayon de courbure de 1.8 mm. Les électrodes sont ainsi capables de subir un nombre de flexions avec un rayon de courbure élevé de 3.8 mm sans que l'électrode ne soit affectée.

On a ensuite réalisé davantage de cycles afin d'en tester les limites. On a réalisé 1000 cycles avec un rayon de courbure de 3.8 mm et 500 cycles pour un rayon de courbure de 1.8 mm.

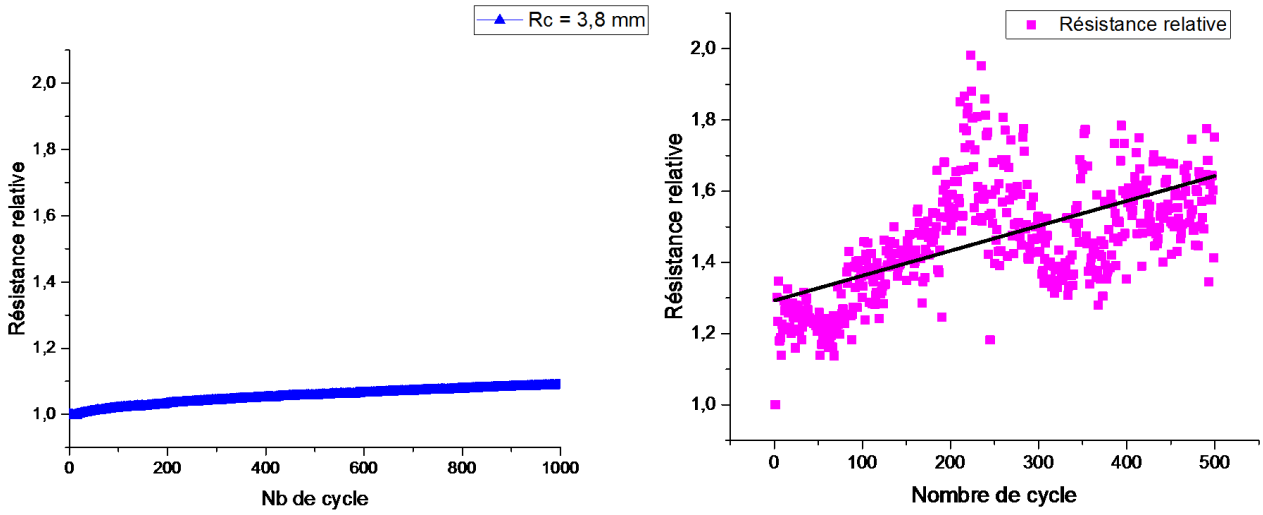


FIGURE 2.19 – Évolution de la résistance d'une électrode après respectivement 1000 et 500 cycles avec un rayon de courbure de 3.8 mm et 1.8 mm

Lorsqu'on réalise un millier de cycles avec un rayon de courbure de 3.8 mm, l'évolution de la résistance est faible. En effet, l'augmentation de la résistance est inférieure à 9 %. Lorsque le rayon de courbure est plus faible et atteint 1.8 mm, la résistance augmente de manière plus significative. En effet, après 500 cycles, la résistance a augmenté de plus de 60 %, ce qui montre une altération de l'électrode. Cependant, on constate que le rayon de courbure toléré par les électrodes à base de nanofils de cuivre permet d'affirmer qu'elles ont une tenue mécanique satisfaisante et adéquate pour un grand nombre d'applications. Ainsi ces électrodes peuvent être adressées à de nombreux dispositifs flexibles car elles ne sont que peu altérées après la réalisation de multiples flexions.

On a également réalisé des flexions concaves et convexes comme le montre le schéma de la figure 2.20. On a augmenté le rayon de courbure de l'électrode jusqu'au point maximal atteint par notre dispositif (qui est de 1.8 mm). On a mesuré la résistance entre les contacts tout au long du cycle. Deux expériences ont été réalisées : une flexion convexe et une flexion concave (Figure 2.20).

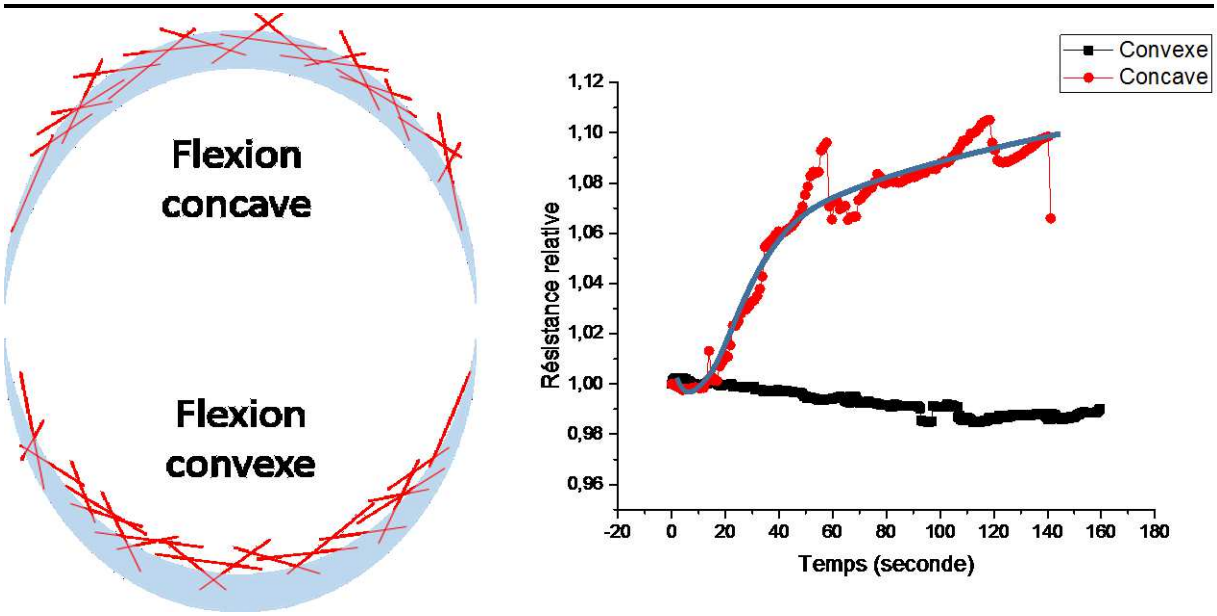


FIGURE 2.20 – Schéma des flexions concave et convexe (à gauche) et évolution de la résistance relative en fonction du rayon de courbure de la flexion (à droite)

On remarque sur les résultats présentés ci-dessus que la flexion convexe diminue la résistance relative de l'électrode et inversement pour une flexion concave. Cela est cohérent, car géométriquement la flexion convexe implique une augmentation du nombre de contacts entre nanofils. Inversement, la flexion concave montre les effets opposés, le nombre de point de contacts entre nanofils diminuant. L'impact de ces deux effets induit dans le premier cas une augmentation du nombre de chemins de percolation et une diminution dans le second cas. Ainsi ces sollicitations impliquent respectivement une diminution et une augmentation de la résistance de l'électrode au cours de ce cycle.

2.3 Stabilité à l'air ambiant des électrodes flexibles transparentes à base de nanofils de cuivre

Dans ce dernier paragraphe du chapitre 2, on va aborder la stabilité des électrodes à base de nanofils de cuivre. On suit la stabilité des électrodes avec la mesure des performances électriques dans le temps à travers l'influence du procédé de synthèse et des traitements effectués (lavages, traitement acide) sur l'électrode avant d'aborder la stabilité environnementale au chapitre suivant. À l'état massif, le cuivre est connu pour son oxydation rapide, l'objectif est d'étudier cette dernière et son influence sur des électrodes à base de CuNF. Les parties précédentes ont permis la mise en évidence de l'impact du traitement à l'acide acétique glacial sur les performances électriques, témoin de la présence d'oxyde de cuivre.

2.3.1 Synthèse solvothermale

Les électrodes réalisées avec des nanofils de cuivre synthétisés par la voie solvothermale ont été stockées sous obscurité et air ambiant, le taux d'humidité est non contrôlé. On mesure l'évolution de la résistance carrée au cours du temps, car elle permet d'évaluer le vieillissement des électrodes à base de nanofils de cuivre. En effet, les oxydes de cuivre (I) et (II) sont deux semi-conducteurs [233]. Ainsi, on a suivi l'évolution de la résistance carrée et on a présenté les résultats dans le graphique ci-dessous :

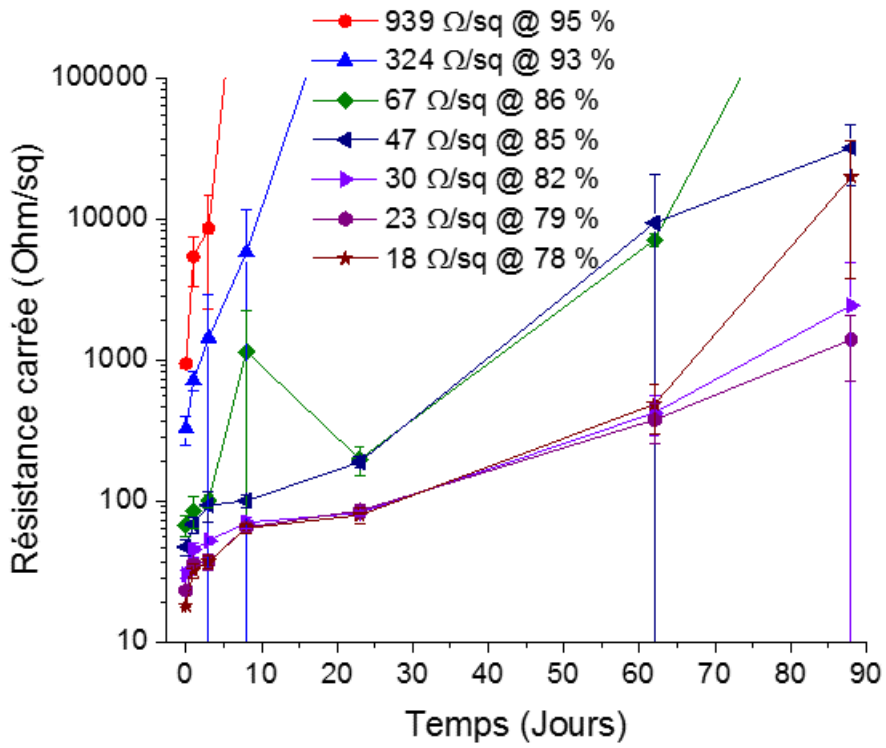


FIGURE 2.21 – Évolution de la résistance carrée d'électrodes à base de CuNF issus de la synthèse solvothermale au cours du temps

On observe ainsi qu'il y a une augmentation continue de la résistance au cours du

temps quelle que soit la densité initiale : on constate que la résistance carrée est, après une semaine de vieillissement, au minimum doublée. De plus, on constate un effet de densité : les électrodes avec une densité de nanofils plus faible (et ainsi une résistance carrée initiale plus élevée) voient leur résistance carrée augmenter plus rapidement. Toutes les électrodes ont leur résistance carrée qui dépasse les 50 Ω/□ dans la 1ère semaine de vieillissement sous air.

2.3.2 Synthèse hydrothermale

Les électrodes transparentes à base de CuNF réalisés par la synthèse hydrothermale ont été stockées de la même façon à l'air et sous obscurité afin d'observer leur comportement dans des conditions normales. On a suivi l'évolution de la résistance carrée au cours du temps pour évaluer la stabilité des électrodes. On a stocké plusieurs électrodes avec des densités différentes de réseaux de nanofils de cuivre et recensé les résultats (Figure 2.22).

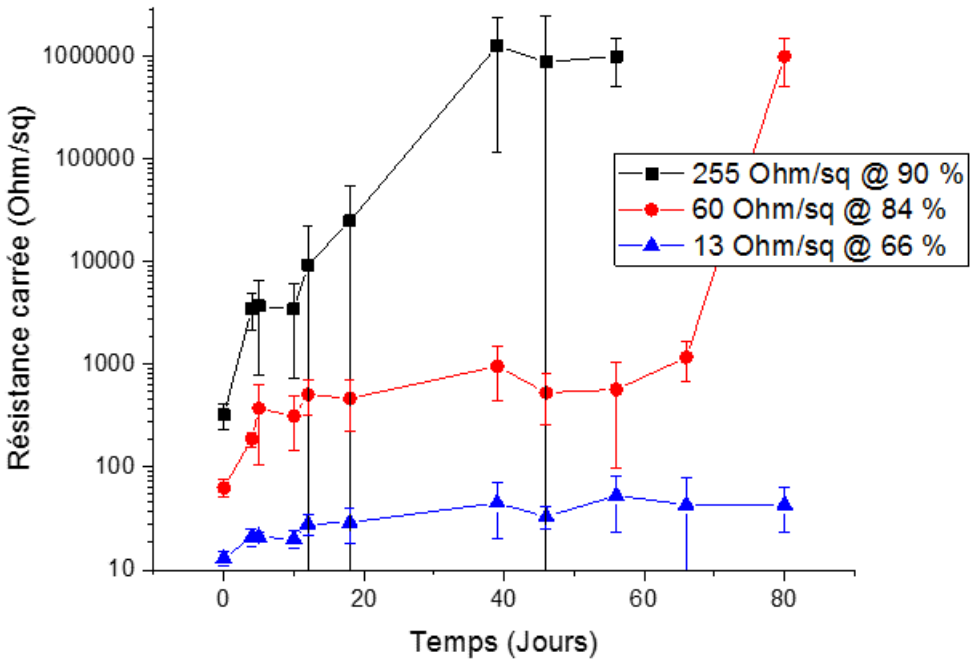


FIGURE 2.22 – Évolution de la résistance carrée d'électrodes à base de CuNF issus de la synthèse hydrothermale au cours du temps

Les trois électrodes sur la figure 2.22 ont différentes densités : l'électrode bleue a une résistance carrée initiale de 13 Ω/□ à 66 %, la rouge une résistance carrée de 63 Ω/□ à 82 % et la noire une résistance carrée de 324 Ω/□ à 90 %. En effet, plus l'oxydation des nanofils est grande, plus la conduction est faible car l'oxyde de cuivre est un matériau semi-conducteur avec une conductivité bien inférieure à celle du cuivre massif [233]. On remarque que la cinétique de vieillissement des électrodes est différente pour chacune des densités. En effet, l'électrode la plus dense voit sa résistance dépasser les 50 Ω/□ après 56 jours. Ainsi la cinétique de vieillissement de l'électrode réalisée avec la synthèse

hydrothermale est plus lente comparée à celle observée avec les électrodes réalisées à partir de nanofils de la synthèse solvothermale. L'électrode avec une densité moyenne voit sa résistance multipliée par 3 après 4 jours et celle avec la densité la plus faible a sa résistivité multipliée par 11 en seulement 4 jours. Ce phénomène s'explique par le nombre de chemins de percolation des différentes électrodes. Une forte densité de nanofils permet de multiplier le nombre de chemins de percolation, or le vieillissement des nanofils de cuivre implique la suppression de ces chemins. Cependant, lorsque le nombre de chemins de percolation est élevé, leur perte est moins préjudiciable. De plus, l'augmentation de l'erreur au cours du temps montre l'hétérogénéité du vieillissement. Ces écarts de résistance sont exacerbés par l'effet de densité. Ainsi la synthèse hydrothermale permet de réaliser des électrodes avec une durée de vie plus élevée que la synthèse solvothermale. On étudiera par la suite plus en détail la stabilité de ces électrodes.

L'impact du traitement acide chlorhydrique solution avant dépôt sur la stabilité des électrodes a été observé. Le traitement acide chlorhydrique permet d'obtenir des meilleures performances optoélectroniques. Sur le graphique ci-dessous, on observe l'évolution de la résistance carrée au cours du temps pour des électrodes avec la même densité, et réalisées avec la même solution le même jour dans les mêmes conditions de dépôt.

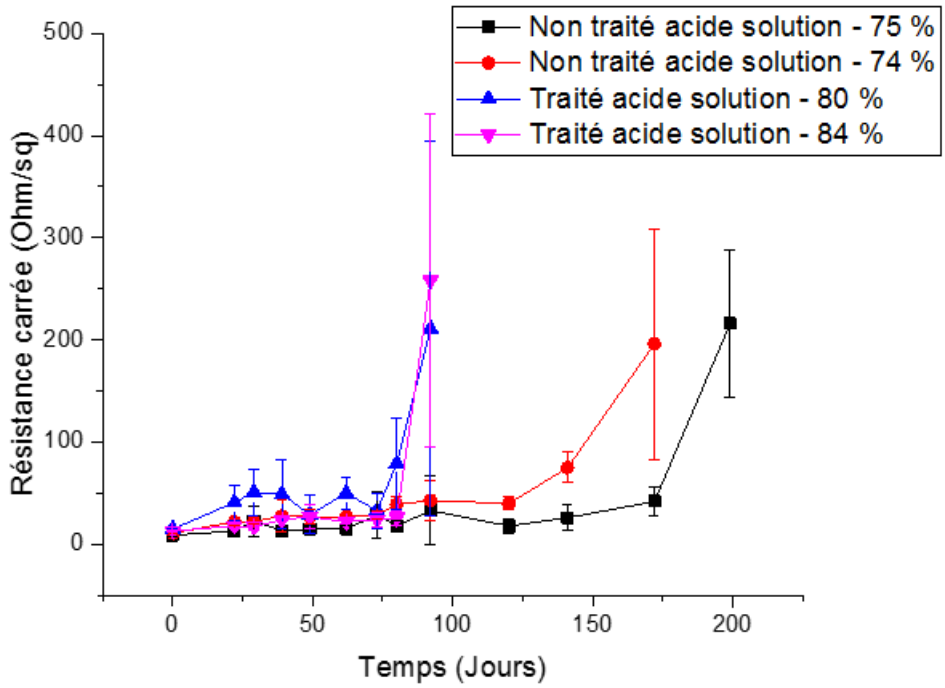


FIGURE 2.23 – Évolution de la résistance carrée de deux électrodes avec des traitements différents avant dépôt

On observe qu'au bout de 89 jours, lorsqu'on effectue un traitement acide solution, les électrodes ont leur résistance carrée augmentée d'un ordre de grandeur. En ce qui concerne les électrodes non traitées, l'augmentation de la résistance carrée s'effectue seulement après plus de 5 ou 6 mois de vieillissement. Ainsi le traitement acide chlorhydrique solution diminue la tenue dans le temps des électrodes transparentes à base de nanofils de cuivre.

Ce résultat est reproductible et ne dépend pas de la densité initiale de l'électrode. Ce traitement acide permet de retirer de manière plus efficace l'octadécylamine présente à la surface des nanofils de cuivre et ainsi d'améliorer le contact électrique. Deux hypothèses peuvent expliquer cette durée de vie moindre. L'acide chlorhydrique peut réagir avec les nanofils de cuivre et ainsi expliquer cette perte de conduction dans le temps, ou bien la couche d'octadécylamine limite l'oxydation du cuivre. Par la suite, on a choisi de ne plus réaliser le traitement acide en solution à base d'acide chlorhydrique afin de maximiser la durée de vie des électrodes transparentes à base de CuNF.

On a également réalisé des clichés MEB des électrodes vieillies afin de regarder leur morphologie une fois qu'elles ne sont plus conductrices. L'objectif est d'observer les signes extérieurs d'oxydation.

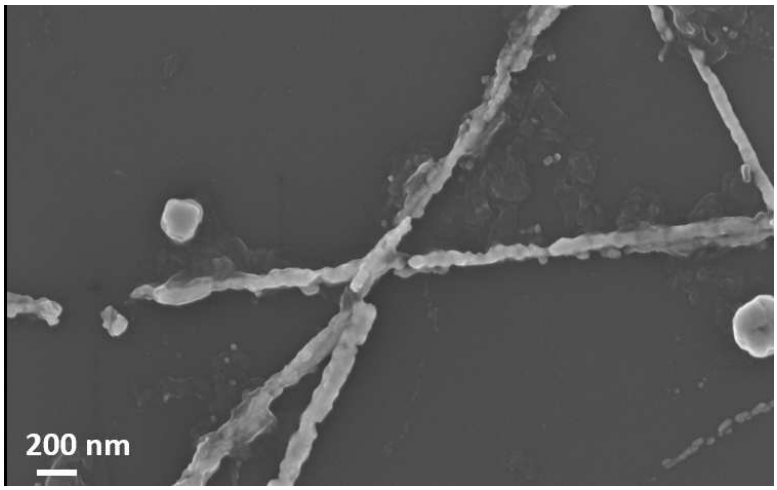


FIGURE 2.24 – Image MEB d'une électrode à base de nanofils de cuivre après 136 jours de vieillissement à l'air ambiant et sous obscurité

À l'état microscopique, sur les clichés MEB, les nanofils de cuivre semblent être rongés par l'environnement extérieur. La rugosité augmente à la surface des nanofils et ils se sectionnent. L'augmentation de la rugosité pourrait être due à la présence d'oxyde de cuivre, ce qui sera approfondi au chapitre suivant sur la stabilité. De plus, lorsqu'on réalise un traitement acide acétique glacial sur une électrode qui n'était plus fonctionnelle, cette dernière est de nouveau conductrice et elle présente des performances équivalentes à celles originelles. En effet, voici un tableau résumant l'impact d'un second traitement acide sur les performances :

$R_\square$ après AAG	Tt après AAG	FoM (Haackes)	$R_\square$ après 91 jours	$R_\square$ après 2nd AAG	Tt après 2nd AAG	FoM (Haackes)
15 Ω/□	80 %	7.10^3	> 1000 Ω/□	20 Ω/□	84 %	9.10^3
13 Ω/□	84 %	13.10^3	> 1000 Ω/□	41 Ω/□	86 %	5.10^3

TABLE 2.2 – Influence du traitement acide plaque sur des électrodes qui ne sont plus conductrices

Ainsi on observe que les facteurs de mérite sont du même ordre de grandeur. En outre on constate une diminution de la conductivité et une augmentation de la transparence, ce qui est cohérent avec la perte d'oxyde de cuivre due au traitement AAG plaque. Le

facteur de mérite fluctue, il est soit amélioré, soit détérioré. On a réalisé des photographies MEB afin d'observer les réseaux de nanofils.

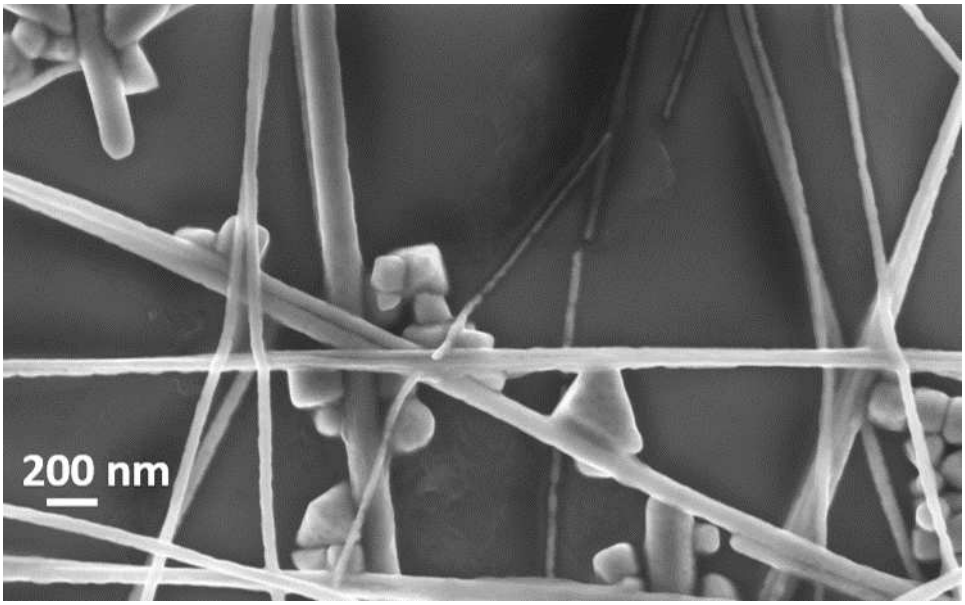


FIGURE 2.25 – Image MEB d'une électrode après un 2nd traitement AAG

On observe donc au MEB que le diamètre moyen des nanofils a diminué, il passe de 53 nm (± 13 nm) à 37 nm (± 11 nm) ce qui n'est pas négligeable même si les barres d'erreur se recoupent entre elles. L'état des nanofils est également différent par rapport aux nanofils oxydés. On observe après traitement acide AAG plaque une diminution de la rugosité de surface des nanofils mais aussi des coupures de ceux-ci, sans doute issues du vieillissement précédent (Figures 2.25 et 2.24). De plus, les électrodes qui ont été retraitées à l'AAG ont une durée de vie inférieure. Celle-ci passe en moyenne de 90 jours à 40 jours, ce qui s'explique par la densité de chemin de percolation inférieure à l'électrode originelle, et par un diamètre plus fin des nanofils qui implique des coupures plus rapides.

2.4 Conclusion du chapitre 2

Dans cette partie, nous avons abouti au développement de nouveaux protocoles de fabrication d'électrodes flexibles transparentes à base de nanofils de cuivre. Nous avons mis en place dans le laboratoire une synthèse solvothermale reproductible et avec des performances optoélectroniques satisfaisantes. Nous avons également optimisé la synthèse hydrothermale initiale par l'ajout d'un second agent réducteur, en l'occurrence le dextrose. Cela nous a permis de fabriquer une grande quantité de nanofils de cuivre et ainsi de fabriquer des électrodes transparentes par des techniques de dépôt plus avancées. Les performances électriques et optiques sont satisfaisantes pour la réalisation d'électrodes transparentes. De plus, la tenue mécanique de celles-ci permettrait d'atteindre des nouvelles applications telles que les cellules solaires souples ou bien des écrans tactiles souples. On a pu constater que les électrodes basées sur la synthèse hydrothermale présentaient une meilleure stabilité dans le temps sous obscurité et air ambiant, on a donc choisi de les utiliser pour les tests de stabilité réalisés dans le chapitre suivant.

Chapitre 3

Optimisation de la stabilité des électrodes à base de nanofils de cuivre

Dans le chapitre précédent, nous avons pu constater que les électrodes à base de nanofils de cuivre présentaient une stabilité inférieure à celles à base de nanofils d'argent. Nous avons choisi de nous focaliser sur les électrodes avec des nanofils de cuivre réalisés avec la synthèse hydrothermale étant donnée leur durée de vie plus longue. Cependant leur stabilité n'est pas suffisante pour réaliser des dispositifs avec une durée de vie satisfaisante. Ainsi nous allons aborder en détails quels sont les paramètres responsables du vieillissement des électrodes. On va discriminer les différents stress extérieurs que sont l'oxygène, l'humidité et l'illumination. Nous indiquerons les différentes techniques d'encapsulation que nous avons utilisées afin d'améliorer la durée de vie des électrodes. La dernière partie de ce chapitre présentera les tests de ces électrodes en fonctionnement. Quel sera le comportement des électrodes transparentes lorsqu'une tension est appliquée sur celles-ci ?

3.1 Vieillissement des électrodes sous contraintes environnementales

Dans cette partie, trois facteurs environnementaux vont être pris en compte. Les électrodes vont être maintenues dans trois environnements différents : dans un dessiccateur sous air sec et conservées dans l'obscurité, sous un soleil artificiel et air ambiant et enfin dans une étuve sous forte humidité.

On a pris le parti dans ce chapitre de réaliser seulement des électrodes avec les caractéristiques résumées par le schéma suivant :

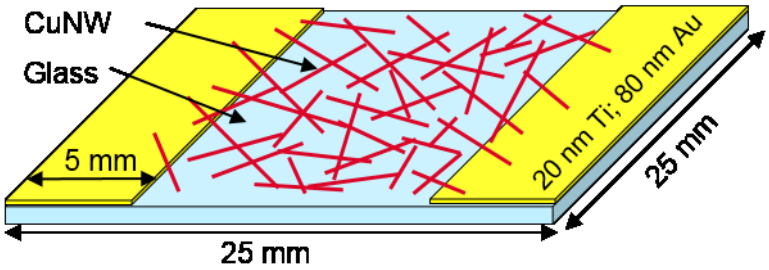


FIGURE 3.1 – Schéma des électrodes transparentes qui ont été utilisées pendant notre étude

Ainsi les électrodes ont toutes une structure identique, de même, elles seront sur un substrat verre étant donné qu'il est inerte, imperméable à l'humidité et à l'air, transparent et que la flexibilité n'était pas recherchée durant ces essais. Les contacts réalisés par PVD sont en or avec une accroche en titane. L'or est stable sous les différents stress environnementaux, ainsi l'évolution de la résistance sera dû au réseau de CuNF. On a également choisi une densité de nanofils de cuivre qui permet d'obtenir une résistance (2 pointes) initiale autour de 30 Ω après un traitement à l'acide acétique glacial plaque. En effet, la densité initiale doit être choisie afin de limiter le vieillissement induit par des densités de nanofils faibles en début d'expérience. Cette résistance a été choisie car elle correspond à celle attendue dans des applications comme les films chauffants. Nous avons fait le choix de ne pas réaliser un traitement acide chlorhydrique solution car même si ce dernière améliore la résistance, le vieillissement des électrodes est plus rapide.

3.1.1 Vieillissement sous air sec

L'objectif de ce vieillissement est de déterminer l'impact de l'oxygène seul sur les électrodes transparentes à base de nanofils de cuivre. Cela permet de contrôler le contact avec l'eau présente naturellement dans l'air ambiant. De plus, cela nous permet de réaliser des mesures dans un milieu caractérisé.

Les électrodes à base de nanofils de cuivre ont été placées dans un dessiccateur. À l'intérieur de ce dernier, il y a du dessiccant préalablement séché qui permet d'absorber l'humidité résiduelle. Des cycles de vide et de remplissage en air sec sont effectués afin de retirer toute trace d'humidité dans le milieu. L'air sec utilisé est celui du réseau du laboratoire, la température de rosée de l'air du réseau est de -34 °C, ce qui correspond à un taux d'humidité au niveau de 1 %.

On a suivi dans le temps la résistance deux pointes des électrodes à base de nanofils de cuivre. On observe tout d'abord que celle-ci augmente au cours du temps, ce qui est le signe d'un vieillissement des électrodes. Néanmoins, l'augmentation de la résistance est beaucoup plus lente que celle observée sur les électrodes à l'air ambiant (Figure 3.2). De plus, on constate que l'effet de densité est identique lorsqu'on conserve les électrodes sous air sec. Ces résultats nous permettent de conclure que l'oxygène de l'air a un rôle sur la diminution de la conductivité électrique. Cependant, il n'est pas le seul paramètre à prendre en compte.

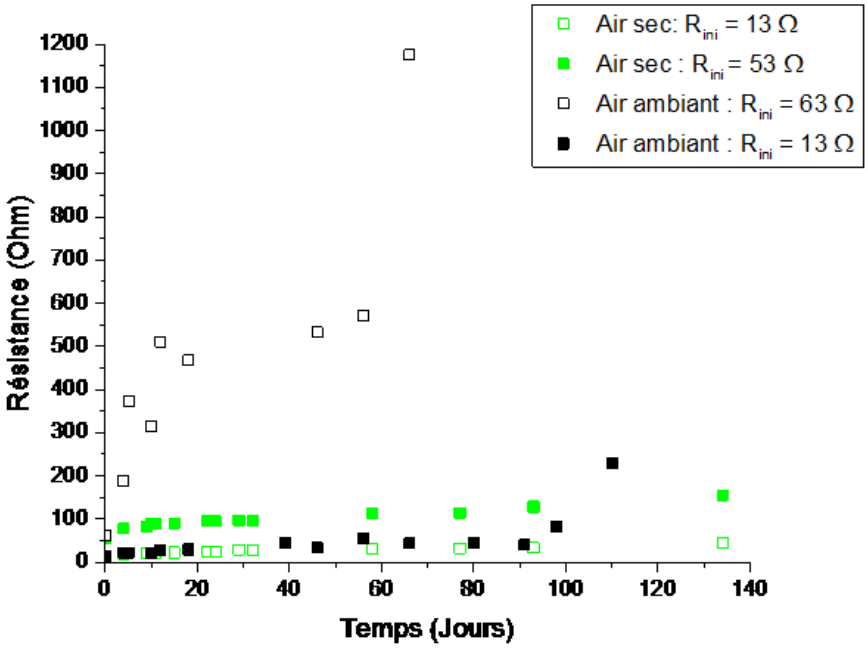


FIGURE 3.2 – Évolution de la résistance carrée d'électrodes à base de CuNF sous air sec

Les clichés MEB qui ont été effectués sur les échantillons vieillis un mois montrent que la morphologie des nanofils de cuivre est peu, voire pas impactée par cet environnement. En effet, les nanofils ne présentent aucune rugosité de surface et ne sont pas sectionnés, ils gardent leur morphologie. Les images MET (Figure 3.3) montrent des résultats similaires avec une rugosité de surface non impactée. On a couplé ces observations avec des images MET et un profil chimique réalisé par MET-EDS.

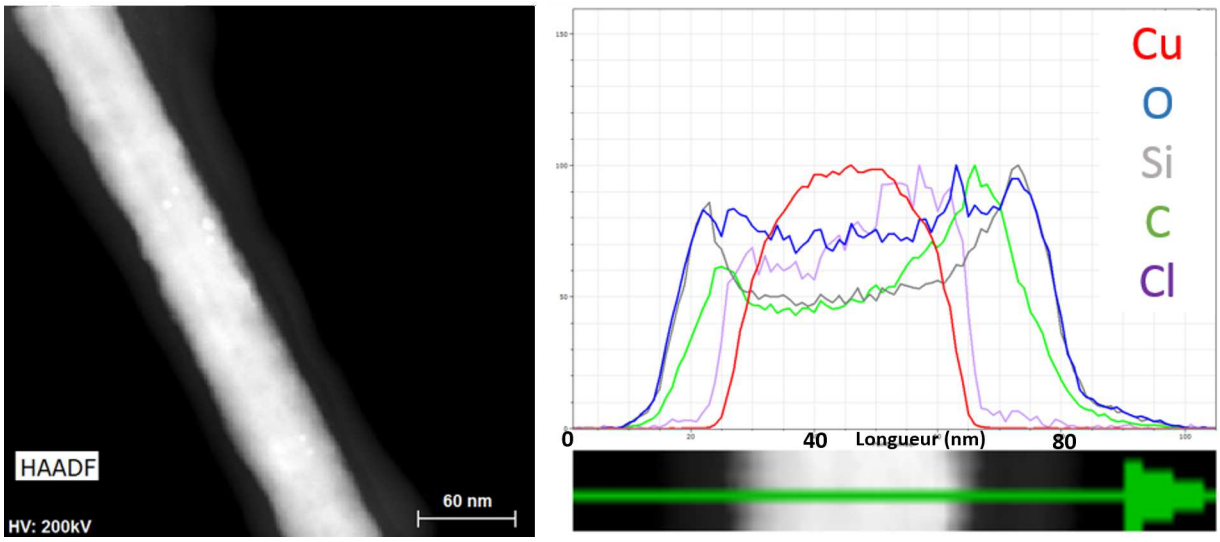


FIGURE 3.3 – Image MET HAADF d'un nanofil de cuivre vieilli une semaine sous air sec (à gauche) et profil chimique d'un nanofil de cuivre (à droite)

Lorsqu'on effectue une cartographie MET-EDS des nanofils, on peut observer la formation d'une fine couche d'oxyde autour de ceux-ci. Il est difficile d'estimer l'épaisseur de cet oxyde natif à la surface des nanofils du fait de la présence de contaminants autour des nanofils. On a aussi analysé la nature chimique avec de la spectroscopie de photo-électrons (XPS) afin de déterminer quel est l'oxyde présent à la surface des nanofils de cuivre.

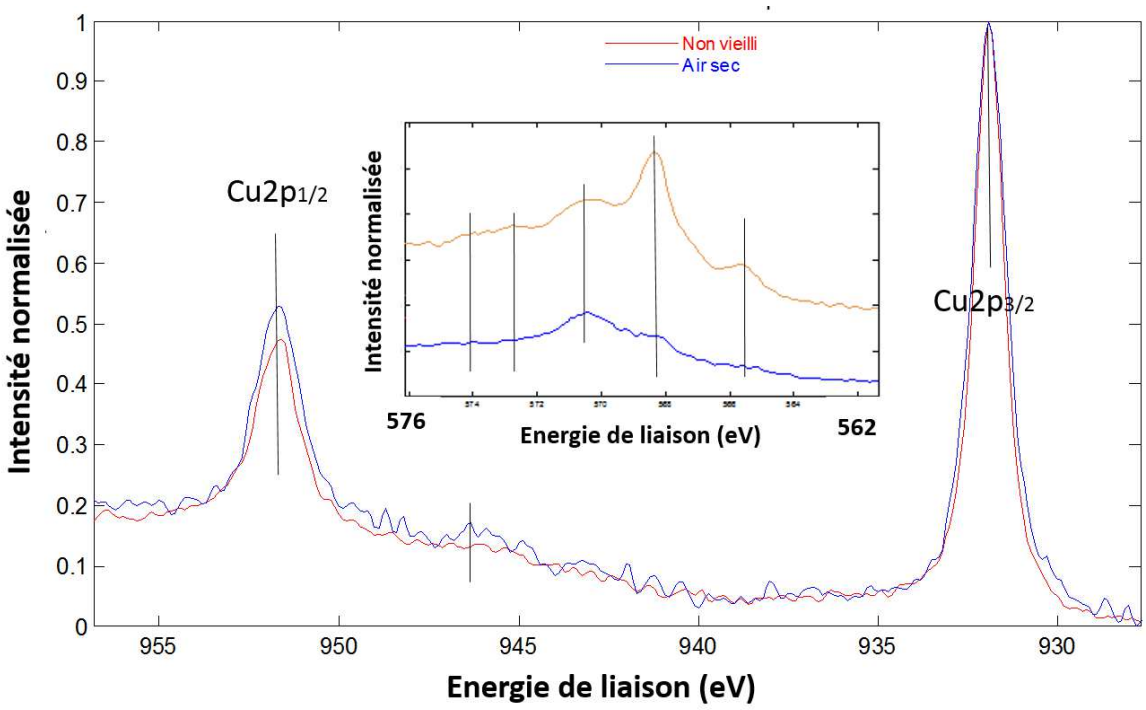


FIGURE 3.4 – Spectre XPS haute résolution au niveau des pics $Cu2p_{1/2}$ et $Cu2p_{3/2}$, en encart spectre HR au niveau des transitions Auger pour des nanofils vieillis une semaine sous air sec et sous obscurité

Le spectre XPS de survol montre bien les pics Cu3s, Cu3p, $Cu2p_{1/2}$ et $Cu2p_{3/2}$ ainsi que les transitions Auger CuLMM et CuLMM1 du cuivre. On observe également le pic de l'oxygène (532.3 eV) et les pics du silicium (Si2s et Si2p) relatifs au substrat ainsi que celui du carbone qui est induit par la contamination sur l'échantillon. Le spectre haute résolution au niveau des pics de cœur du cuivre, c'est-à-dire les pics $Cu2p_{1/2}$ et $Cu2p_{3/2}$ ont respectivement les énergies de liaison suivantes : 952.5 eV et 933 eV. La présence de cuivre est ainsi confirmée, la transition Auger CuLMM à 568.3 eV est beaucoup moins prononcée et celle d'une transition à 570.3 eV apparait. Cette dernière montre le commencement de l'oxydation des nanofils de cuivre. En revenant sur les spectres des pics de cœur, on observe un pic faible à 944.5 eV qui marque la présence de cuivre avec une valence de +I tel que le Cu_2O.

Ainsi, on conclut que les nanofils ont une faible sensibilité vis-à-vis de ces conditions de vieillissement. Les électrodes vieillissent moins rapidement par rapport à celles qui sont conservées à l'air ambiant.

3.1.2 Vieillissement sous soleil artificiel

L'objectif est de discriminer l'impact de la lumière, c'est-à-dire d'observer si elle accélère le vieillissement des électrodes. Les électrodes ont été placées sous l'illumination d'un soleil artificiel AM1.5, de la marque Sun 3000 de chez ABET Technologies. Le spectre produit par cet appareil est celui du soleil après le passage à travers l'atmosphère terrestre. Les échantillons sont placés à l'air ambiant, cependant nous avons relevé la température et l'humidité au niveau de ceux-xi. La température mesurée est de 42 °C et l'humidité relative a été mesurée à 15 %. L'évolution de la résistance dans le temps est la suivante :

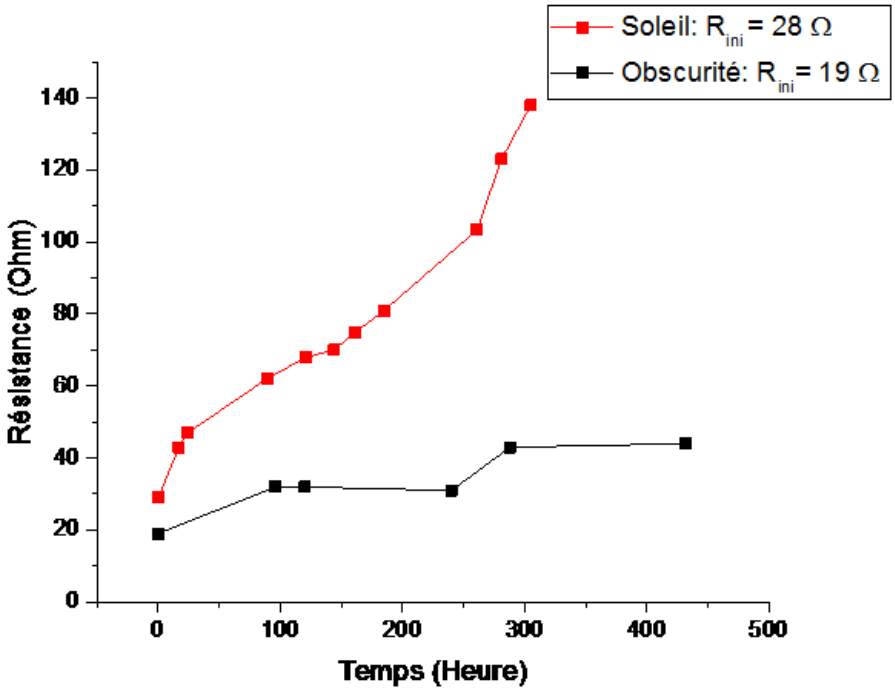


FIGURE 3.5 – Évolution de la résistance d'électrodes à base de CuNF placées sous un soleil artificiel AM1.5, comparée à celle obtenue à l'air ambiant

Les mesures réalisées montrent une augmentation rapide de la résistance des électrodes. Cette dernière est triplée après 305 heures, soit 13 jours de vieillissement. Lorsqu'on compare ces résultats à ceux obtenus par Céline Mayousse [93] sur les nanofils d'argent, on s'aperçoit que le cuivre est un matériau plus sensible au contact de la lumière. Les nanofils d'argent après une exposition pendant 120 heures voient leur résistance carrée être diminuée de 15 % à 40 % du fait du frittage des liaisons entre nanofils d'argent, en dépit de la photo-oxydation de la surface. Dans le cadre des nanofils de cuivre, on n'observe peu ou pas de jonctions entre nanofils induits par la fluence du rayonnement tandis que la surface des nanofils est rugueuse comme pour les nanofils d'argent (Figure 1.18). De plus, en comparant ces résultats à ceux que nous avons mesurés sur les échantillons vieillis à l'air ambiant, on constate que le vieillissement est plus rapide. La résistance est triplée après plusieurs mois de vieillissement contrairement aux 13 jours de cette étude. On en conclut que la lumière accélère le vieillissement des électrodes à base de nanofils de cuivre.

Des clichés MET ont été réalisés, ils ont permis d'observer la morphologie des nanofils

vieillis. La rugosité de la surface est augmentée, elle montre également de la striction à certains niveaux ce qui mène à la rupture du nanofil. L'image MET-EDS montre la présence d'une couche d'oxyde autour du nanofil, une coupe permet d'estimer l'épaisseur de cette couche autour de 13 nm sur un nanofil ayant un diamètre de 60 nm. Ainsi la couche d'oxyde est importante [233] et elle doit diminuer les contacts métalliques entre nanofils de cuivre, et ainsi la conduction du réseau.

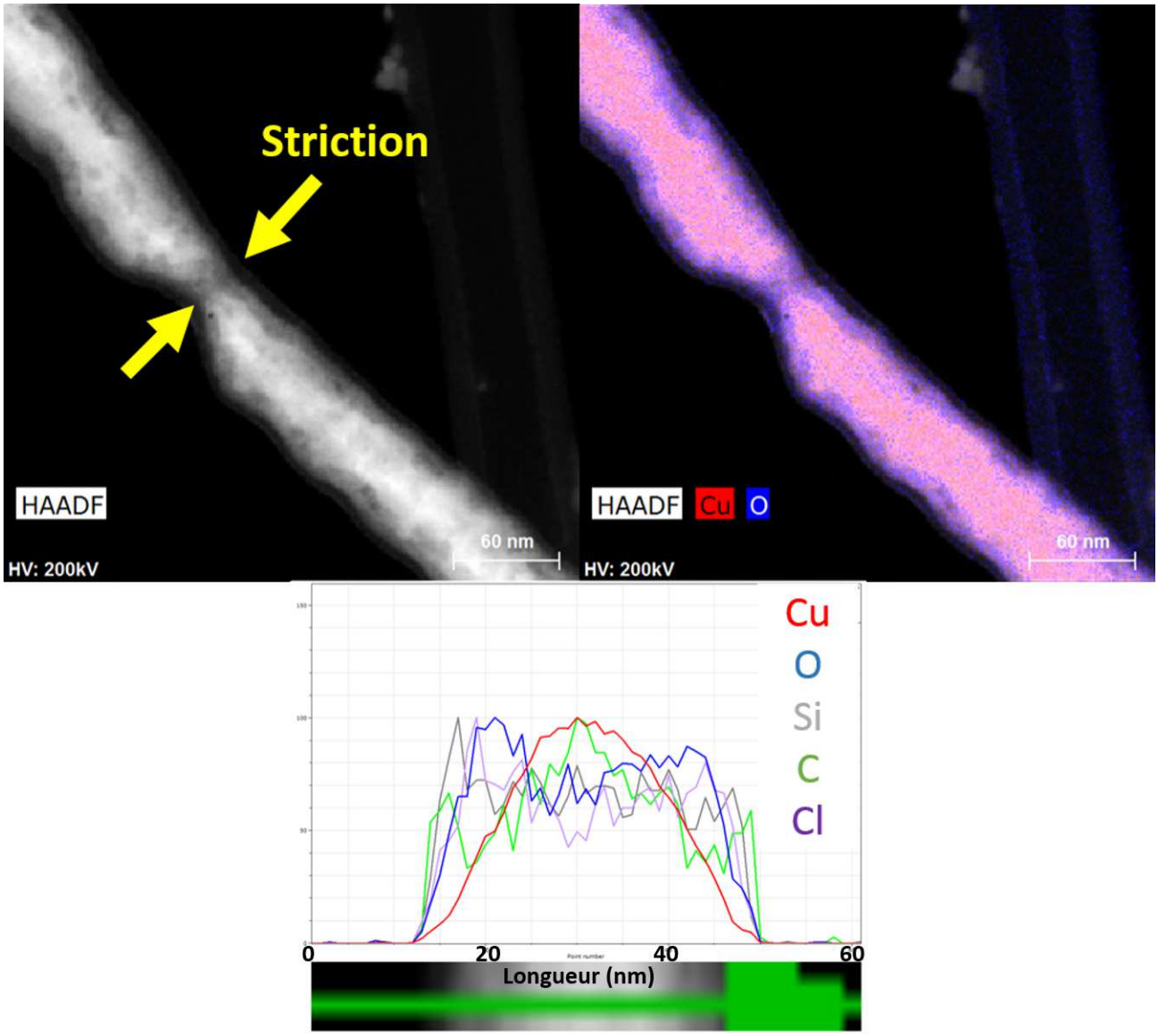


FIGURE 3.6 – Cliché MET (à gauche), cliché MET-EDS (à droite) et profil chimique d'une coupe (en bas) d'un nanofil de cuivre vieilli pendant une semaine sous illumination d'un soleil AM1.5

Des analyses XPS ont été réalisées par la suite pour identifier la couche d'oxyde superficielle. Les deux pics de cœur $Cu2p_{1/2}$ et $Cu2p_{3/2}$ sont parfaitement identifiés et situés à leur position habituelle. On observe également deux pics satellites supplémentaires marqués à 944.5 eV et à 934.5 eV. Le profil de ce spectre haute résolution permet d'identifier la présence de CuO, c'est-à-dire du cuivre avec un degré d'oxydation égal à +II. Le déplacement des transitions Auger CuLMM confirment la disparition du cuivre sous forme métal

avec l'augmentation de l'énergie de liaison de la transition CuLMM passant de 568.3 eV à 570.3 eV.

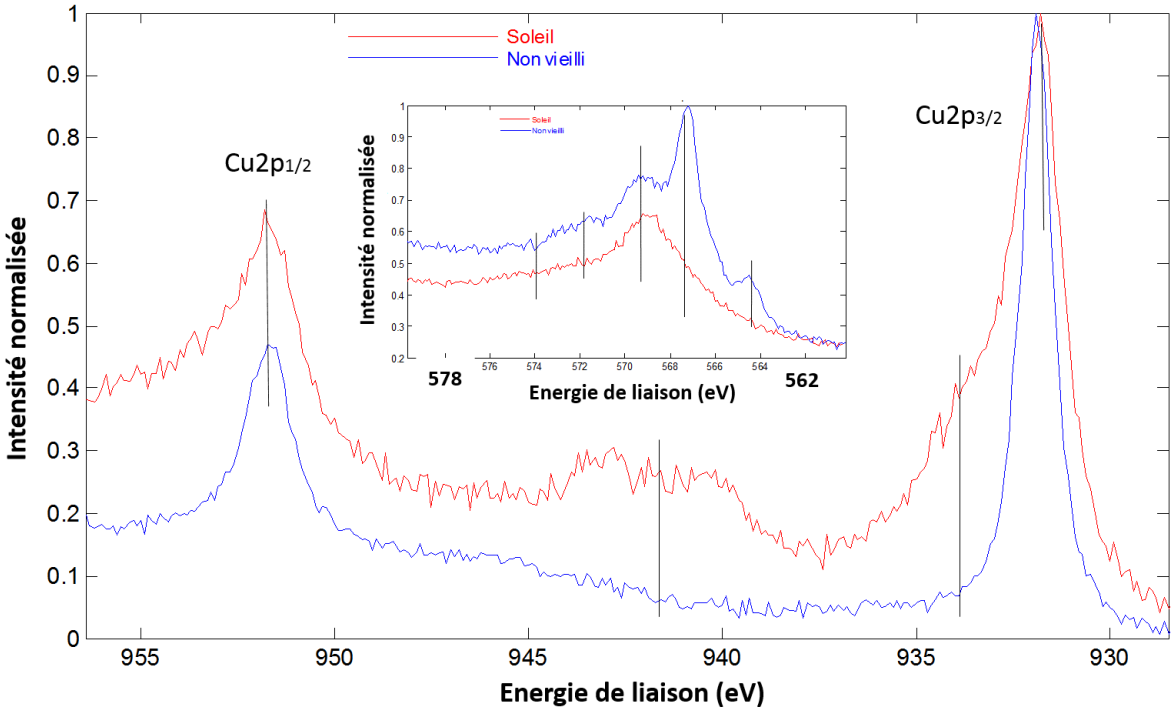


FIGURE 3.7 – Spectre XPS haute résolution au niveau des pics $Cu2p_{1/2}$ et $Cu2p_{3/2}$, en encart spectre HR au niveau des transitions Auger pour des nanofils vieillis pendant une semaine sous soleil artificiel

L'illumination accélère le vieillissement des électrodes, un phénomène de photo-oxydation est présent [234]. Une couche superficielle est apparue sur le cuivre ce qui diminue la quantité de cuivre participant au transport des électrons mais également détériore les contacts entre nanofils. Une couche d'oxyde de cuivre peut s'intercaler entre deux nanofils et sa faible conductivité est préjudiciable pour le réseau.

3.1.3 Vieillissement sous forte humidité

Dans les paragraphes précédents, on a mis en exergue le rôle de l'air et de la lumière sur le vieillissement des nanofils de cuivre. Cette sous-partie va aborder le rôle de l'humidité sur ceux-ci. Les échantillons ont été conservés à l'abri de la lumière dans une enceinte climatique. Cette-dernière a été réglée à 38 °C et 90 % d'humidité, car c'est un mode de vieillissement classique dans la littérature. Il permet d'accélérer le vieillissement sans qu'il y ait d'effet indésirable. De plus, ce sont les mêmes conditions qui ont été utilisées pendant la thèse précédente de Céline Mayousse [93] afin d'étudier les nanofils d'argent. On a donc également suivi la résistance dans le temps (Figure 3.8).

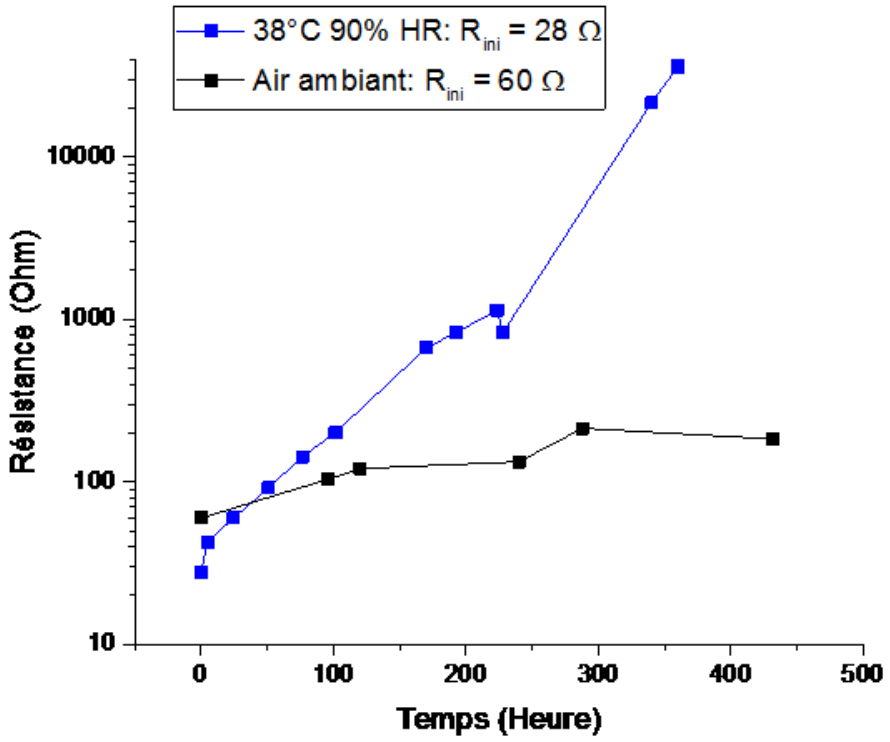


FIGURE 3.8 – Évolution de la résistance d'électrodes à base CuNF placées sous 38 °C et 90 % HR, comparée à celle obtenue à l'air ambiant

L'évolution de la résistance des électrodes montre une forte augmentation de cette-dernière. Après cinq heures dans ces conditions, la résistance augmente entre 50 % et 339 %, ce qui est considérable comparé aux autres vieillissements. L'augmentation de la résistance continue dans le temps pour être en moyenne multipliée par 5 en 3 jours, 28 en une semaine et 246 en deux semaines. Lorsqu'on compare ces résultats à ceux des électrodes à base de nanofils d'argent, on obtient un fort contraste. En effet, une diminution de la résistance a été observée lorsque les échantillons sont placés dans les mêmes conditions. La conductivité augmente de 20 % après quatre mois de stockage dans ces conditions, phénomène induit par le frittage des jonctions (Figure 1.18). Ainsi on obtient une dégradation nette de la conductivité qui permet de conclure que l'humidité est un facteur prépondérant de dégradation des réseaux de nanofils de cuivre.

Les clichés MEB (Figure 3.9) des électrodes montrent l'attaque subie par les nanofils de cuivre, il y a la perte des chemins de percolation, et également une augmentation forte de la rugosité des nanofils. Elle est un indice sur la présence d'oxyde de cuivre en surface. On observe aussi la striction des nanofils.

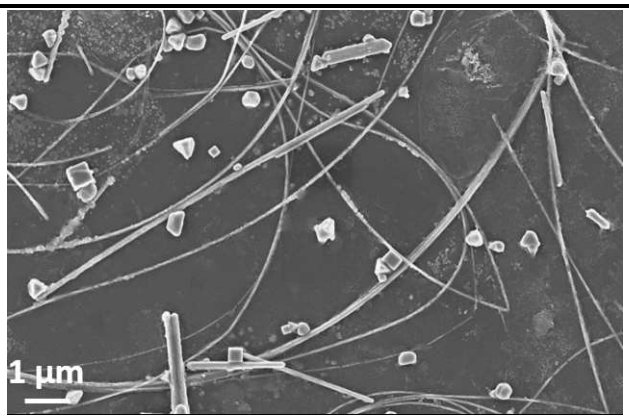


FIGURE 3.9 – Photographie MEB d'une électrode à base nanofils de cuivre vieillie une semaine sous 38 °C et 90 % HR

Des clichés MET (Figure 3.10) ont également été réalisés, ils ont permis d'observer la morphologie des nanofils vieillis.

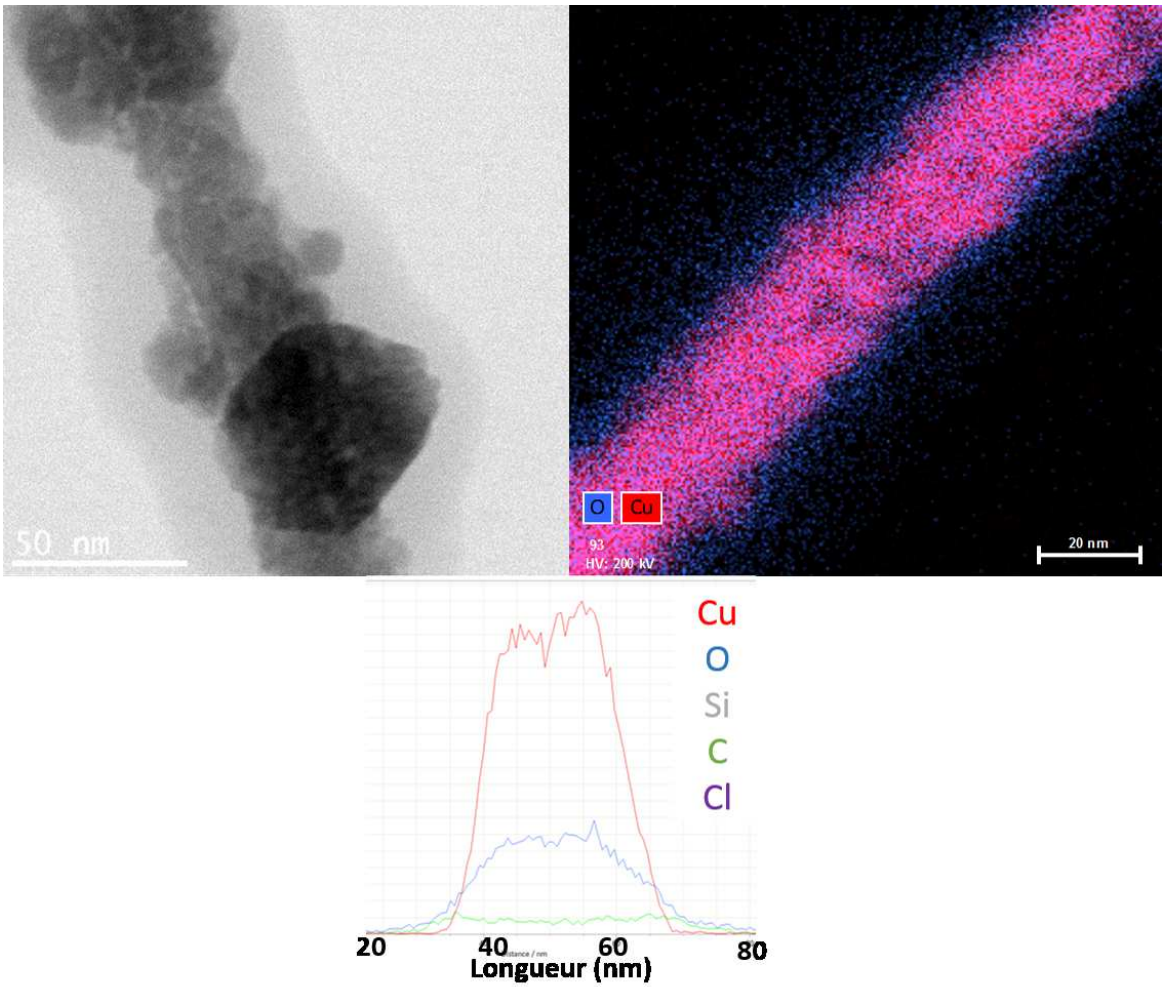


FIGURE 3.10 – Cliché MET (à gauche), cliché MET-EDS (à droite) et analyse chimique d'une coupe (en bas) d'un nanofil de cuivre vieilli pendant une semaine sous 38 °C et 90 % HR

Ils présentent une rugosité élevée. De plus, ils semblent se décomposer en plusieurs nanoparticules reliées. L'image MET-EDS (Figure 3.10) montre la présence d'une couche d'oxyde importante autour du nanofil, une coupe indique que le nanofil est totalement oxydé. Cela est conforme à la faible conduction des réseaux de nanofils de cuivre après un vieillissement d'une semaine sous forte humidité et température de 38 °C. Des analyses XPS ont été réalisées sur des échantillons vieillis une semaine dans l'objectif de déterminer la nature de la couche d'oxyde formée (Figure 3.11).

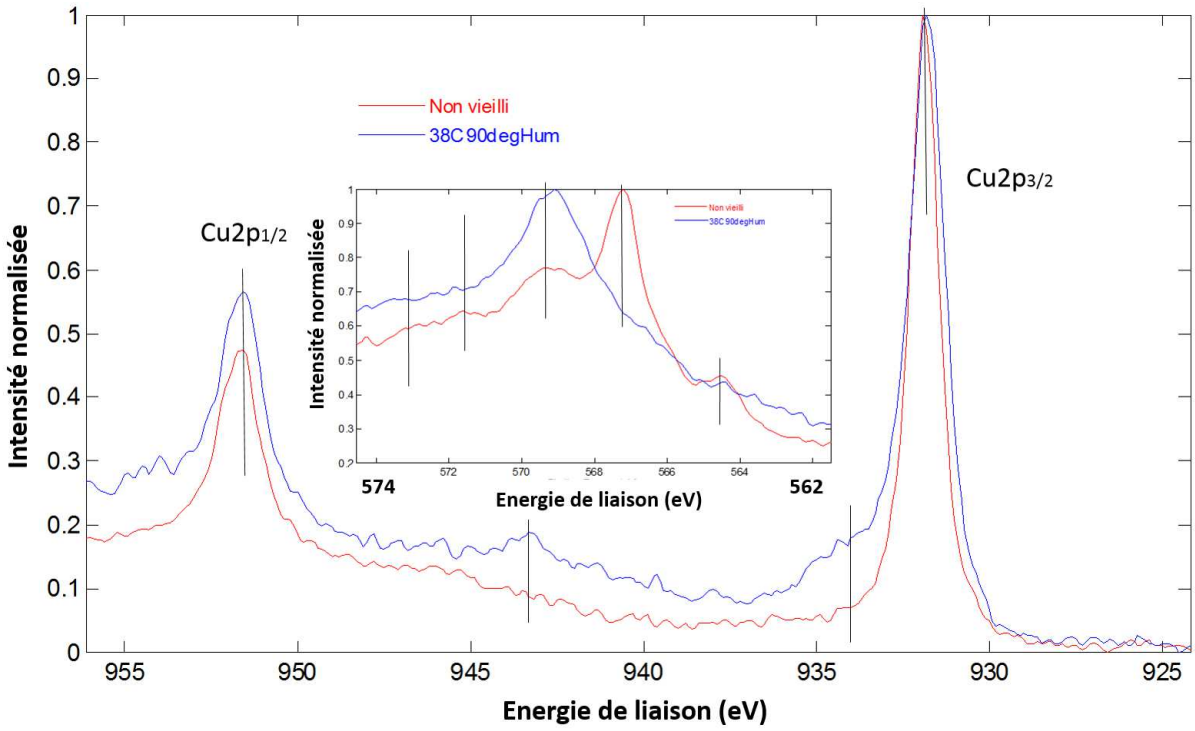


FIGURE 3.11 – Spectre XPS haute résolution au niveau des pics $Cu2p_{1/2}$ et $Cu2p_{3/2}$, en encart spectre HR au niveau des transitions Auger pour des nanofils vieillis pendant une semaine sous forte humidité (38 °C et 90 % HR)

Les deux pics de cœur $Cu2p_{1/2}$ et $Cu2p_{3/2}$ sont parfaitement identifiés et situés à leur position habituelle. On observe également deux pics satellites marqués à 944.5 eV et 934.5 eV. Le profil de ce spectre haute résolution permet d'identifier la présence de CuO, c'est-à-dire du cuivre avec un degré d'oxydation égal à +II. Les transitions Auger CuLMM confirment la disparition du cuivre sous forme métal avec l'augmentation de l'énergie de liaison de la transition CuLMM passant de 568.3 eV à 570.3 eV. Ainsi l'humidité forme une coquille d'oxyde de cuivre qui détériore rapidement la conductivité des réseaux. On a comparé les effets des différents stress sur la conductivité des réseaux pour observer que :

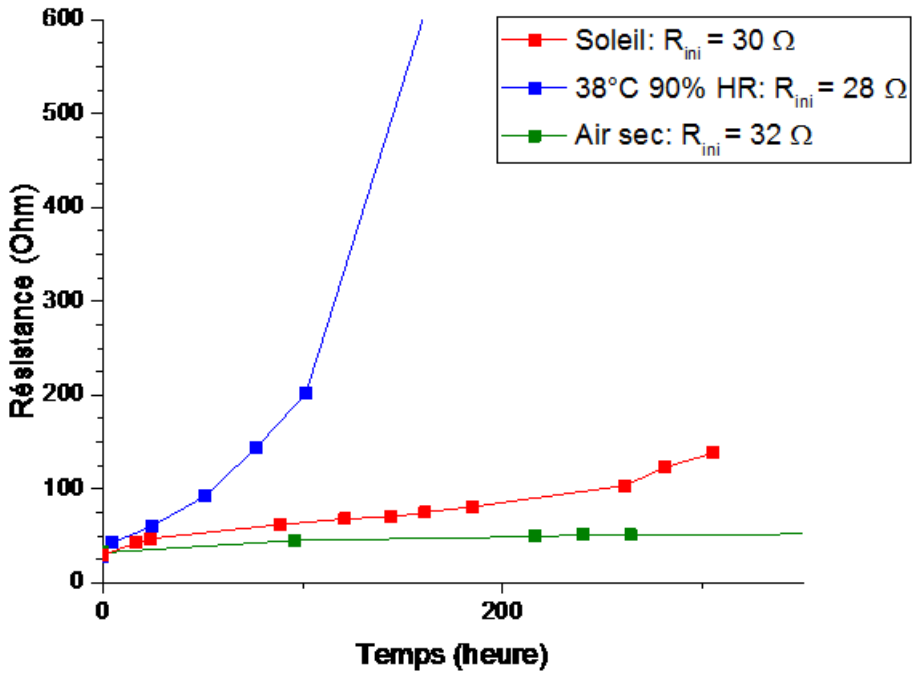


FIGURE 3.12 – Graphique résumant l'évolution de la résistance en fonction du temps d'électrodes à base de CuNF dans des environnements différents

On conclut que l'humidité a un rôle crucial dans la dégradation des réseaux de nanofils (Figure 3.12). Elle les corrode rapidement et les conduit à rompre, la perte des chemins de percolation est très rapide. Avec la lumière, ce sont les deux facteurs principaux de dégradation des réseaux. L'oxygène en est un aussi, mais combiné à un des deux autres éléments, sa sensibilité avec le cuivre est nettement augmentée. Les réseaux passent d'une durée de vie supérieure à trois mois à une durée de vie inférieure à la semaine. L'humidité est le principal facteur de dégradation avec une multiplication de la résistance par 5 en seulement 3 jours.

3.2 Stratégies d'encapsulation des électrodes à base de nanofils de cuivre

Dans le paragraphe précédent, on a constaté l'instabilité des nanofils de cuivre dans certains environnements. L'objectif est de trouver un moyen de stabiliser ces nanofils dans des conditions normales d'utilisation, c'est-à-dire sous air, lumière et forte humidité. Différents encapsulants ont été testés : des vernis usuels de l'industrie, tels le polyuréthane (PU) et le polysiloxane (PS), un sol-gel à base de dioxyde de titane (TiO_2) et une couche barrière avec un adhésif transparent (OCA) de la marque 3M. Nous nommerons de manière abusive cette barrière couplée de l'adhésif : OCA. Les encapsulants cités sont triés par ordre de WVTR (Water Vapor Transmission Ratio) décroissant, c'est-à-dire la perméation de l'eau à travers eux. Ainsi le polyuréthane ne retient que très peu l'eau tandis que l'OCA est parfaitement hermétique à l'humidité. Les vernis PU et PS sont déposés à la tournette à 500 tours.min^{-1}, accélérés de 500 tours.min^{-1}.s^{-1} pendant 30 secondes et séchés à 80 °C pendant cinq minutes. Les épaisseurs respectives déposées sont 1.5 μm et 1 μm. Le sol-gel TiO_2 est celui qui est utilisé dans l'article de Song [188], c'est une solution d'isopropoxide de titane dans de l'éthanol. Il est également déposé à la tournette à une vitesse plus élevée de 10000 tr.min^{-1} et une accélération de 10000 tr.min^{-1}.s^{-1} pendant 30 secondes afin d'en déposer une couche de 200 nm. La couche barrière est déposée par laminage sur l'électrode transparente avec un OCA à base de polyacrylate.

La transparence des différentes couches encapsulantes est donnée sur le graphique ci-dessous, elle a été mesurée à l'aide d'un spectromètre Cary UV 5000.

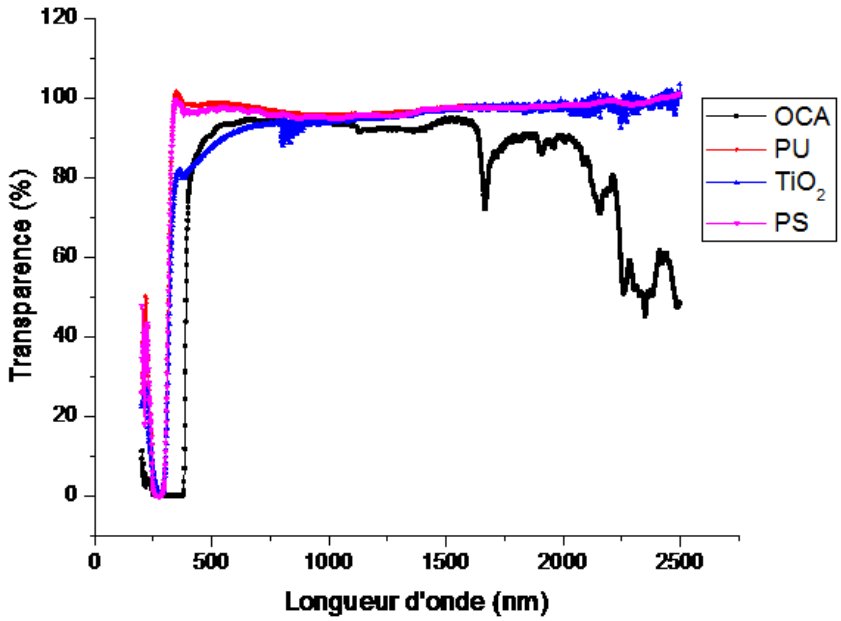


FIGURE 3.13 – Transparence des différents encapsulants utilisés, mesurée au spectromètre UV-visible

Dans l'UV, on constate la plus forte transparence des deux vernis, ensuite le TiO_2 est légèrement plus opaque tandis que la couche barrière est la plus opaque. À 550 nm, les

transparences sont sensiblement équivalentes. Dans l'IR, mis à part l'OCA , les différents encapsulants maintiennent une forte transparence. Toutefois, les électrodes de CuNF encapsulées avec un OCA isolant ne peuvent pas être intégrées dans cellules solaires ou des photodiodes donc l'opacité dans l'IR n'est pas préjudiciable. Les performances électriques des électrodes sont diminuées après le dépôt d'une couche encapsulante. En effet, la résistance augmente d'environ 2 Ω.

Les échantillons qui sont stockés sous vieillissement ont la même structure que ceux utilisés dans la 1ère partie de ce chapitre (figure 3.1). De la même façon, ces échantillons seront exposés à différents vieillissements.

3.2.1 Vieillissement sous air sec

Comme il a été observé précédemment, les électrodes à base de nanofils de cuivre vieillissent sous air sec avec une cinétique lente. Notamment, on a pu observer que l'oxygène a un rôle mineur dans le vieillissement des électrodes dans ces conditions.

Les échantillons encapsulés par ces différentes techniques ont été placés sous air sec dans des conditions similaires à celles appliquées dans la partie précédente. L'évolution de la résistance a été mesurée dans le temps, les résultats sont les suivants :

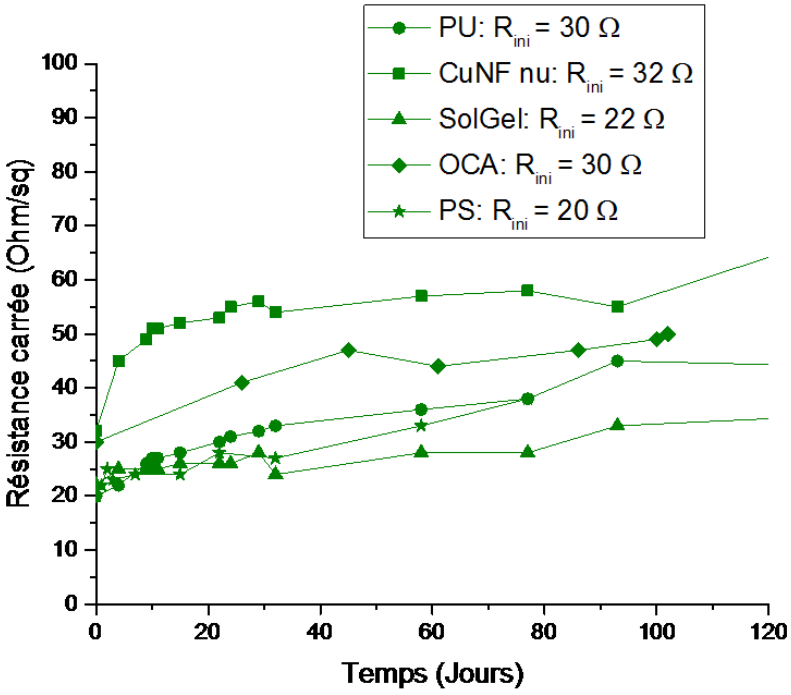


FIGURE 3.14 – Évolution de la résistance d'électrodes à base de nanofils de cuivre encapsulés, placées sous air sec

Les électrodes sous air sec ont une faible variation de leur résistance au cours du temps (< 80 % en 100 jours) quel que soit le matériau encapsulant. On n'observe pas de différence significative entre les matériaux, ce qui permet de conclure qu'ils n'ont pas d'incidence négative sur les nanofils de cuivre. Il y a une légère augmentation de la résistance qui apparait chez les nanofils encapsulés sous le sol gel, ce dernier pourrait avoir un effet

hygroscopique. De plus on observe que les CuNF sous une couche de polysiloxane ont une cinétique de vieillissement légèrement plus lente. Cependant, il est probable que les différentes méthodes d'encapsulation ne soient pas hermétiques à l'oxygène. Il est difficile de se comparer à la littérature avec ce type de vieillissement. En effet, les durées étudiées ne sont pas les mêmes : l'équipe de Zhai [89] présente des électrodes stables sur un mois, or cette durée est inférieure à la nôtre. Donc, il n'est pas possible de savoir si leurs électrodes poursuivent une croissance lente de leur résistance dans la durée ou non après 30 jours de vieillissement.

3.2.2 Vieillissement sous soleil artificiel

Dans le paragraphe précédent, on a vu que les différents encapsulants n'ont pas d'impact sur la résistance des électrodes sous air sec. On a exposé le panel d'électrodes à un soleil artificiel AM1.5, ce qui permet de simuler l'illumination du soleil au zénith à travers l'atmosphère. Les résultats montrent l'évolution des résistances au fil du temps (Figure 3.15).

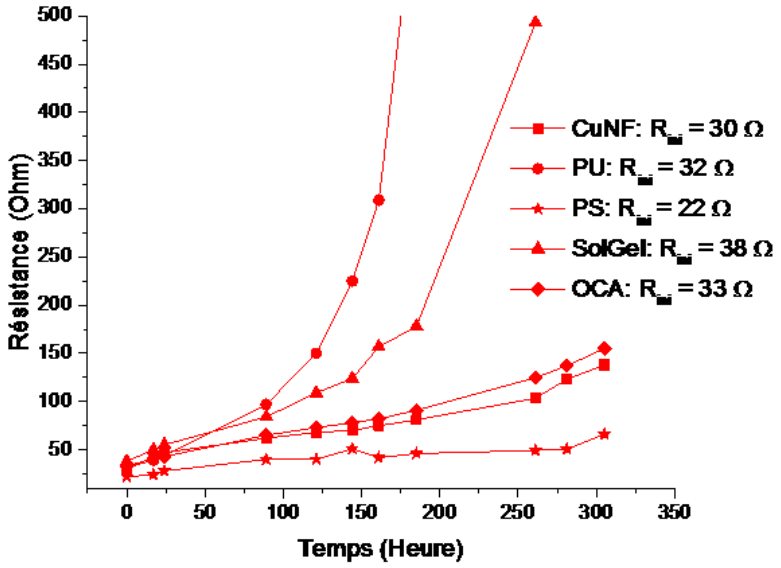


FIGURE 3.15 – Évolution de la résistance d'électrodes à base de nanofils de cuivre enscapsulés, placées sous soleil artificiel AM1.5

On constate que l'on distingue trois cinétiques de vieillissement des électrodes : une rapide, celle du polyuréthane et du sol-gel de TiO_2, une moyenne des nanofils de cuivre sous une couche barrière et une lente qui est celle due aux nanofils sous polysiloxane. Le polyuréthane est un matériau sensible à la lumière, les procédés de photodégradation de ce matériau sont connus depuis longtemps [235, 236]. En effet, l'impact de la lumière sur ce vernis est l'apparition de radicaux libres et de polymère péroxy ainsi que hydropéroxy. Ces radicaux ont un fort pouvoir oxydant et impliquent l'accélération de la cinétique d'oxydation des nanofils de cuivre et ainsi celle de l'augmentation de la résistance de l'électrode. Le dioxyde de titane sous sa forme anatase est un matériau photocatalytique qui facilite la minéralisation du cuivre [237], d'où l'accélération de la vitesse du vieillissement de

l'électrode. L'OCA-barrière transparent permet d'obtenir un vieillissement équivalent à celui des électrodes sans encapsulation, car l'oxygène se diffuse par les côtés de l'électrode, l'adhésif étant perméable à l'oxygène. Le polysiloxane quant à lui est un matériau inerte vis-à-vis de l'illumination ce qui explique le ralentissement de la dégradation des nanofils de cuivre. Le vernis doit limiter le taux d'oxygène présent à la surface des nanofils de cuivre pour ainsi limiter le vieillissement, l'oxygène et l'humidité se diffusent ainsi plus lentement dans ce matériau.

Ainsi sous ces conditions, on constate que le vieillissement des électrodes est ralenti par l'ajout d'une couche protectrice de polysiloxane sur les nanofils. Il permet d'isoler les nanofils de l'oxygène et de l'humidité ambiants et ainsi de réduire la photo-oxydation des nanofils. En ce qui concerne les autres voies d'encapsulation, la couche OCA permet de maintenir des performances égales aux réseaux non-encapsulés des nanofils de cuivre. L'impact de la lumière n'a pas été étudié dans la littérature sur les électrodes, on sait seulement que les électrodes transparentes sont stables lorsqu'elles sont intégrées dans des OLED en fonctionnement [202].

3.2.3 Vieillissement sous forte humidité

Nous avons pu constater que l'humidité est le principal facteur de dégradation des électrodes à base de nanofils de cuivre. Il est ainsi nécessaire de trouver une barrière efficace à ce phénomène. Les résultats sont exposés dans le graphique suivant.

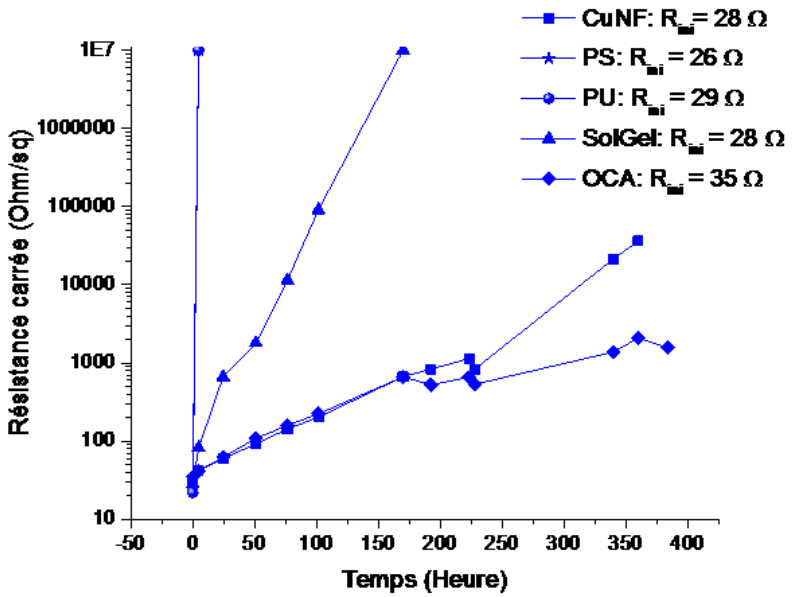


FIGURE 3.16 – Évolution de la résistance d'électrodes à base de nanofils de cuivre encapsulés, placées sous 38 °C et 90 % HR

Les électrodes à base de nanofils encapsulés sous un vernis ne sont plus conductrices en seulement une heure de vieillissement à 38 °C sous 90 % HR . Sous le sol-gel à base de TiO_2, la résistance des électrodes augmente de manière rapide. En effet, celle-ci est multipliée par 30 en seulement une journée et elle n'est plus fonctionnelle après une

semaine de vieillissement. Seules les électrodes encapsulées sous une barrière OCA ont une bonne tenue dans le temps. Elle est meilleure que celle des électrodes non encapsulées. À résistance initiale équivalente, la résistance est seulement multipliée par 22 en deux semaines contrairement à 52 pour les électrodes non encapsulées. Les électrodes sous une couche barrière voient leur résistance augmenter du fait de l'infiltration de l'humidité par leurs faces latérales comme l'atteste cette photographie (Figure 3.17). En effet, la couleur rouge disparait exclusivement sur les côtés.

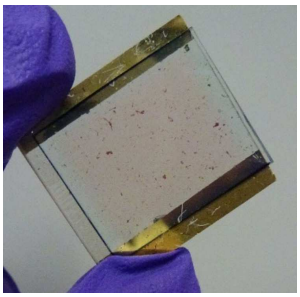


FIGURE 3.17 – Photographie d'une électrode à base de CuNF vieillie une semaine sous 38 °C et 90 % HR

On a ainsi fait vieillir une électrode en protégeant les faces latérales avec la couche barrière. On a comparé sa résistance relative avec des électrodes non protégées latéralement. On a alors pu constater tout d'abord que la coloration rouge de l'électrode protégée n'a pas disparu au fil du temps. Cette teinte se dissipe progressivement sur la surface de l'électrode. Il y a une diffusion latérale de l'humidité. De plus, les résultats montrent une augmentation moins rapide de la résistance relative au cours du temps.

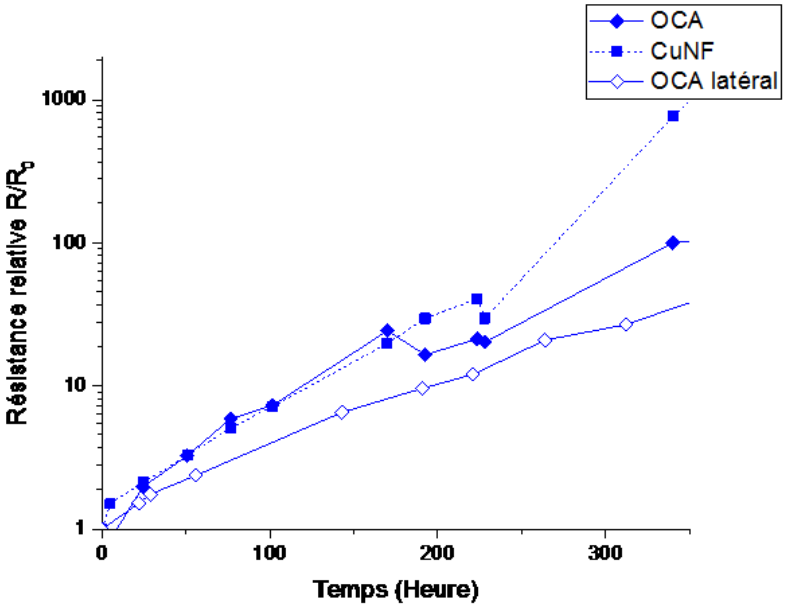


FIGURE 3.18 – Évolution de la résistance relative au cours du temps des électrodes vieillies sous 38 °C et 90 % HR

Toutefois l'augmentation de la résistance au cours du temps est toujours présente. L'humidité s'infiltre toujours jusqu'aux nanofils et induit une perte de conduction du réseau. Néanmoins, cette couche barrière à base d'une colle transparente et de couches minces imperméables à l'humidité est efficace contre l'humidité, ce qui permet de ralentir le vieillissement. Lorsqu'on compare les résultats obtenus avec ceux de la littérature, on s'aperçoit que les conditions expérimentales ne sont pas les mêmes. On observe tout de même deux tendances, la première est une faible augmentation au cours du temps après une semaine de vieillissement à 25 °C et 70 % HR [89] ou sinon une augmentation plus rapide (au minimum d'une décade en une journée) sous un vieillissement de 85 °C et une humidité de 85 % HR [225] avec des électrodes ayant une résistance initiale similaire (environ 25 Ω). De toute évidence, le stress qu'on a appliqué sur les électrodes est intermédiaire, de même que la durée de vie, d'où la difficulté de comparer ces résultats. Cependant, on constate que les résultats que nous avons obtenus sont situés entre les deux conditions de vieillissement citées.

3.3 Stabilité en fonctionnement des électrodes à base de nanofils de cuivre

Dans ce paragraphe, nous allons aborder la stabilité en fonctionnement des électrodes à base de nanofils de cuivre. Dans les parties précédentes, nous nous sommes dirigés vers la tenue environnementale des électrodes, maintenant nous allons voir leur comportement lorsqu'elles sont parcourues d'un courant électrique. Nous avons fait le choix de réaliser des tests en fonctionnement sur des films chauffants transparents. Ce choix a été déterminé par la simplicité de réalisation du dispositif : il s'agit d'une couche mince de nanofils encapsulés, chauffée par effet Joule. De plus, les courants appliqués sur ces dispositifs sont importants, supérieurs à la centaine de milliampères, afin d'accéder à des températures élevées. Les électrodes étudiées ont la même structure que celles vues dans les paragraphes précédents (Figure 3.1). Nous raisonnerons principalement par la température de surface atteinte par effet Joule car elle est directement reliée à la puissance délivrée à l'électrode, c'est-à-dire au courant et à la résistance qui sera autour de 30 Ω comme précédemment. Le laboratoire a monté un banc de mesure qui nous permet de délivrer une intensité avec un générateur de courant et de mesurer en continu la température de l'électrode. Ainsi le courant délivré est fixé par la consigne du générateur et il ne varie pas dans le temps.

3.3.1 Stabilité en température

Les électrodes possèdent un seuil de courant maximal que nous avons voulu mesurer. En effet, la densité de courant supportée par les nanofils est limitée. Dans le cadre des électrodes à base de nanofils d'argent, les électrodes ont une durée de vie de plusieurs jours sous un courant continu [93] et elles sont toujours fonctionnelles jusqu'à une température de 250 °C [151]. Nous avons réalisé des électrodes toujours en suivant le schéma de la figure 3.1. Nous avons appliqué des paliers d'intensité de 10 minutes sur des électrodes en verre et mesuré la température induite par effet Joule sur leur face arrière. Le premier palier de courant est de 100 mA puis l'intensité est incrémentée de 50 mA par palier de 10 minutes. Plusieurs électrodes avec des densités de réseaux différentes ont été testées dans les conditions décrites précédemment (Figure 3.19).

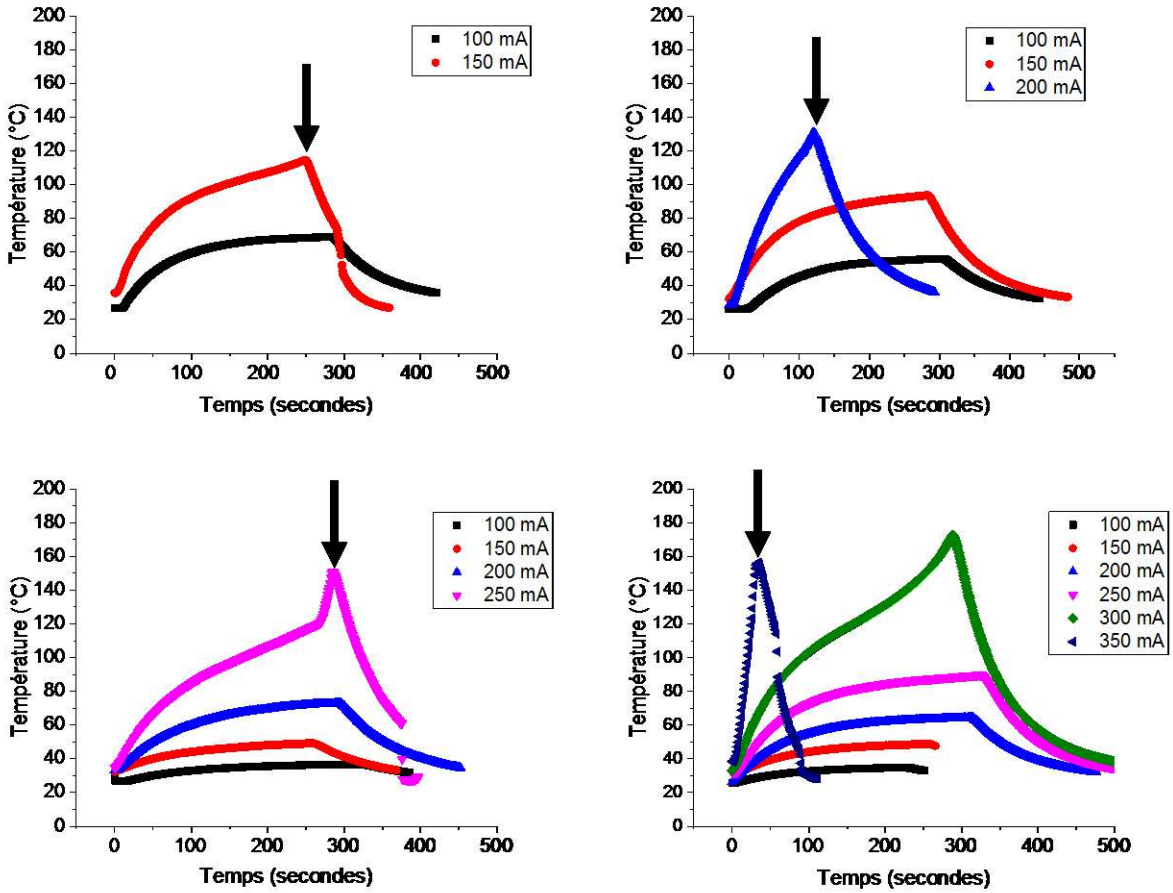


FIGURE 3.19 – Évolution de la température induite par effet Joule en fonction du temps pour des électrodes avec les caractéristiques suivantes a) 59 Ω @ 77 %, b) 42 Ω @ 77 %, c) 22 Ω @ 71 % et d) 16 Ω @ 72 % (les flèches noires indiquent le point de claquage des électrodes)

On constate que le seuil d'intensité des différentes électrodes varie selon la densité des réseaux de nanofils de cuivre. Ce seuil est plus haut lorsque la densité de CuNF est plus grande, respectivement 150 mA, 200 mA, 250 mA et 350 mA pour des résistances initiales de 59 Ω, 42 Ω, 22 Ω et 16 Ω. La densité de réseaux permet d'avoir une meilleure tenue

dans le temps à cause de l'effet de densité (présenté dans le paragraphe 2.3). En outre, à intensité égale, la température est plus élevée lorsque la résistance est plus importante ($P = RI^2$). Donc la densité de puissance délivrée est plus élevée lorsque la résistance l'est également. Les températures maximales atteintes avec ces électrodes sont respectivement de 120 °C, 140 °C, 160 °C et 180 °C pour des densités croissantes. Ainsi la température maximale atteinte est élevée et elle est compatible avec la réalisation de films chauffants transparents. On constate également que la densité de puissance reçue avant claquage tend à augmenter lorsque la résistance carrée diminue. En effet, respectivement, les densités de puissance reçues sont 157 mW.cm^{-2}, 252 mW.cm^{-2}, 234 mW.cm^{-2} et 384 mW.cm^{-2}. Ce sont des densités de puissance qui ont au maximum un ordre de grandeur d'écart avec les autres électrodes à base de nanofils métalliques dans la littérature : notamment les nanofils d'argent avec 660 mW.cm^{-2} [75], les nanofils de cuivre avec 1597 mW.cm^{-2} [89] ou bien les nanofils de cuivre/nickel avec 93 mW.cm^{-2} [238].

Lorsqu'on observe au niveau macroscopique les électrodes claquées, on voit toujours une fissure qui se propage entre les deux extrémités de celles-ci. Ces électrodes sont généralement conductrices de part et d'autre de la fissure, mais la conduction n'y est plus assurée. Les images MEB à ce niveau (Figure 3.20)) montrent la destruction des nanofils dans cette zone, de plus on constate le bon état des nanofils présents de part et autres de la fissure.

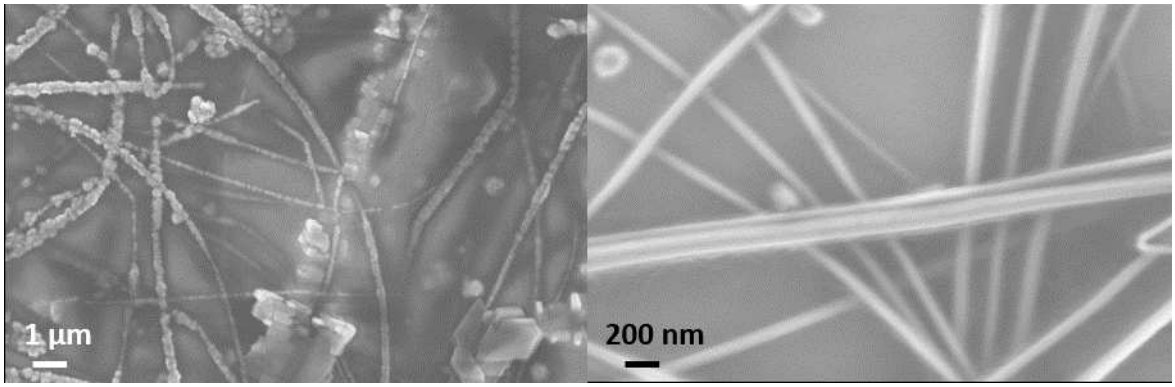


FIGURE 3.20 – Images MEB d'une électrode à base de CuNF claquée au niveau de la fissure (à gauche) et en dehors de la fissure (à droite)

Ainsi on constate que la dégradation des nanofils de cuivre est locale, elle doit partir d'un défaut ou d'un point chaud. Notre hypothèse est que la densité de puissance locale est plus élevée autour d'un point de dégradation initial et se propage jusqu'aux deux extrémités de l'électrode. On a donc la perte de la percolation du réseau et donc de sa conductivité.

3.3.2 Stabilité dans le temps

Dans de nombreux dispositifs, les électrodes transparentes sont sollicitées périodiquement dans la durée. De ce fait, l'objectif de cette partie est de démontrer la capacité des électrodes transparentes à base de CuNF à être intégrées dans des dispositifs fonctionnels. Dans le cadre des films chauffants transparents, on a réalisé dix cycles de montée à 50 °C et retour à la température ambiante de dix minutes puis on a réalisé de nouveau dix cycles dans les mêmes conditions expérimentales. On a donc effectué ces cycles sur des électrodes non encapsulées dans un 1er temps (Figure 3.21)). La résistance initiale des électrodes a été choisie autour de 35 Ω. Pendant ces cycles, les électrodes ont une cinétique de montée en température de 9 °C.min^{-1} pour atteindre 50 °C. Voici les dix premiers cycles et les dix autres cycles réalisés à deux semaines d'intervalle.

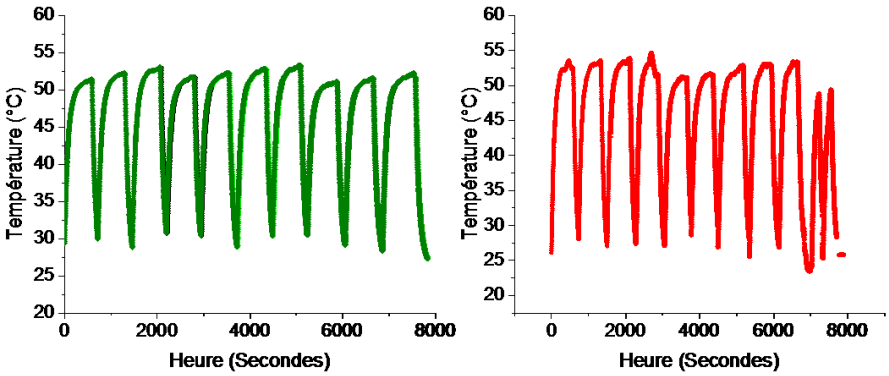


FIGURE 3.21 – Évolution de la température en fonction du temps des cycles d'intensité sur une électrode à base de CuNF à 2 semaines d'intervalle

On constate que les électrodes à base de nanofils de cuivre sont capables de réaliser une série de cycles de montée en température jusqu'à 50 °C. De plus, après 14 jours de stockage sous air ambiant et obscurité, l'électrode a toujours cette capacité de réaliser 10 cycles à 50 °C. Cependant, on a mesuré la résistance initiale et finale entre 2 séries de cycles. On constate une forte augmentation de la résistance : elle est initialement mesurée à 40 Ω, puis, après 10 cycles, à 46 Ω, ensuite à 81 Ω après 2 semaines de stockage, et enfin à 10^6 Ω après la dernière série de cycles. Ainsi, il est nécessaire de limiter cette augmentation critique de la résistance.

Comme nous l'avons effectué précédemment, nous avons encapsulé les électrodes avec le matériau qui a présenté les meilleures performances dans le paragraphe précédent, c'est-à-dire l'OCA. Dans ce cas présent, on obtient également une bonne réalisation des cycles en température de l'électrode (Figure 3.22). De plus, on constate que sa résistance n'augmente que très légèrement dans le temps. En effet, elle passe de 35 Ω à 36 Ω durant le premier cycle et se maintient à 56 Ω pendant le second.

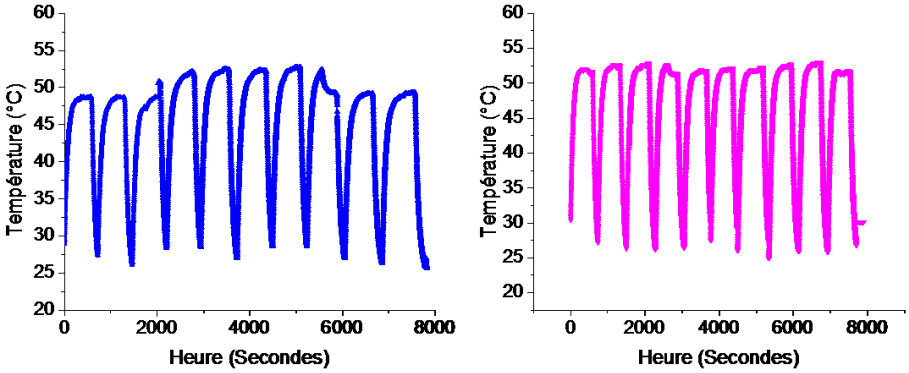


FIGURE 3.22 – Évolution de la température en fonction du temps des cycles d'intensité sur une électrode à base de CuNF encapsulée avec un OCA à 2 semaines d'intervalle

Ainsi les électrodes à base de nanofils de cuivre ont été stabilisées sous intensité. Elles ont la capacité de monter haut en température et de réaliser des cycles de température à 50 °C, ce qui permet d'envisager du désembuage.

3.3.3 Application dans le domaine des films chauffants

Dans les paragraphes précédents, on a observé la possibilité de réaliser des cycles de température par effet Joule. Nous avons voulu intégrer ce dispositif dans un film chauffant transparent sur du verre. Nous avons réalisé un dépôt de nanofils de cuivre sur un substrat en verre de 10x10 cm^2 avec deux contacts en or et des accroches en titane. La résistance mesurée entre les contacts est de 23 Ω. On a déposé une couche protectrice OCA ainsi qu'une couche d'encre thermochromique achetée chez Gem Innov. La transparence de cette électrode est de 72 % et le facteur Haze est de 8.2 %. L'encre change de teinte à 43 °C pour passer de la couleur bleue à blanche. La température de l'électrode est mesurée à l'arrière du verre.

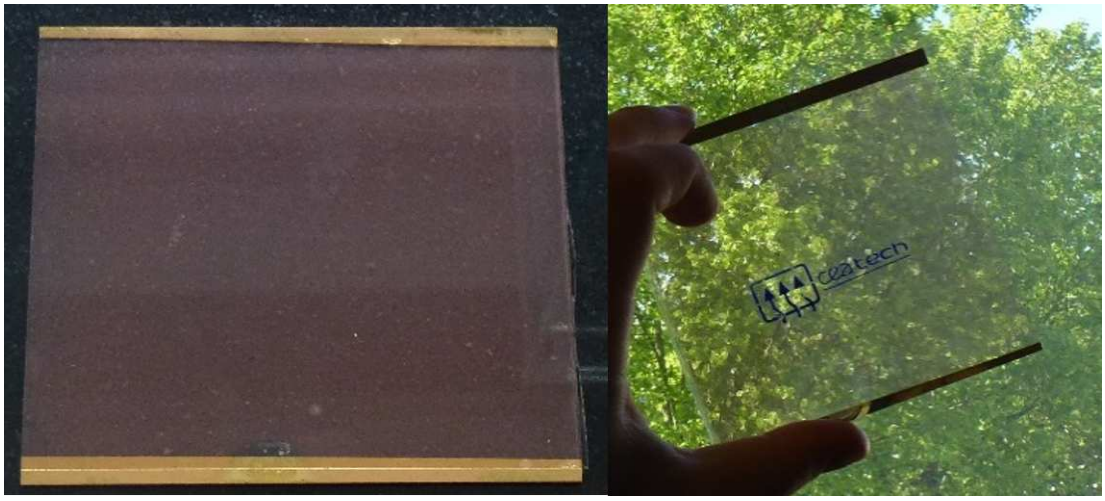


FIGURE 3.23 – Photographies de l'électrode 10x10 cm^2 avant et après dépôt de l'encre thermochromique

Nous avons connecté notre électrode à un générateur de courant et délivré une intensité de 0.5 A sur celle-ci. La tension correspondant à cette source de courant est de 17 V, la densité de puissance moyenne sur l'électrode est de 85 mW.cm^{-2}. Nous avons réalisé des cycles à cette intensité et mesuré la température en différents points de l'électrode. Nous avons remarqué que cette dernière change de teinte lorsque le courant est appliqué, et la couleur initiale revient lorsque celui-ci n'est plus délivré. Le changement de couleur se produit à chaque cycle de 10 minutes réalisé sur l'électrode. Dix cycles ont été effectués sur cette dernière, et on a pu observer une légère augmentation de la résistance de l'électrode, en passant de 27 Ω à 31.5 Ω, ce qui correspond environ à 16.6 %.

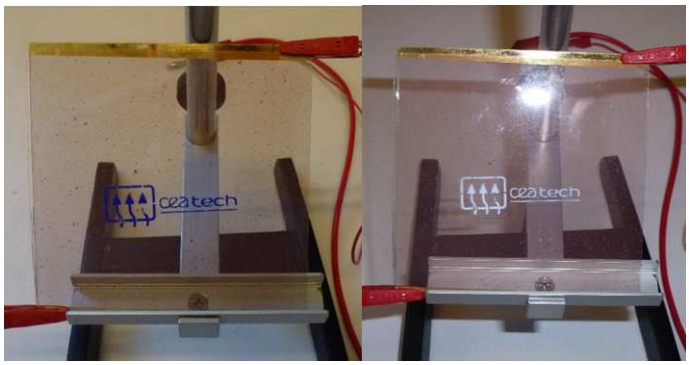


FIGURE 3.24 – Photographies de l'électrode à base de nanofils de cuivre sous tension (à gauche) et hors tension (à droite)

Les dix cycles à 0.5 A ont été réalisés, on a observé le changement de couleur issu de la montée en température (Figure 3.24). On a suivi ce paramètre au cours du temps (Figure 3.25)

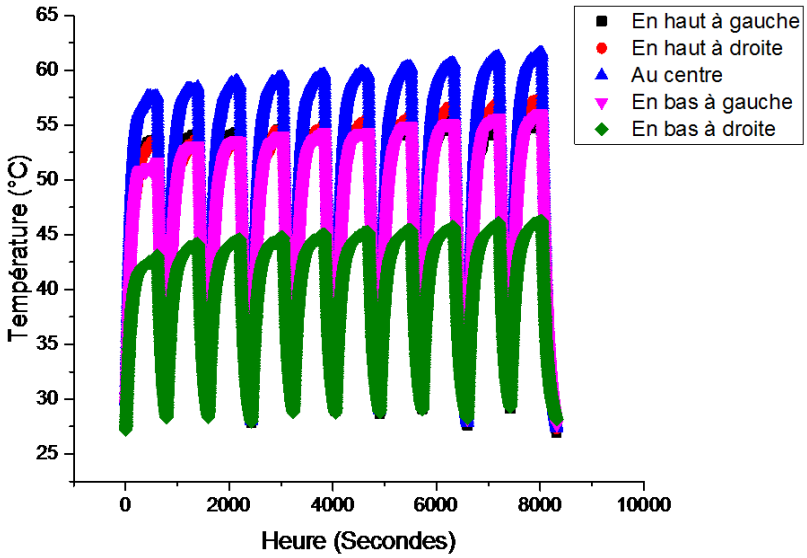


FIGURE 3.25 – Évolution de la température de l'électrode à base de CuNF 10x10 cm^2 à différents points

On constate que la température au centre de l'électrode est plus élevée que sur les côtés, et que le coin en bas à droite possède une température plus faible. Il y a un écart de 15 °C entre le point à la température maximale et celui à la température minimale. Ceci est révélateur de l'hétérogénéité du dépôt : il y a des zones avec une résistance carrée plus élevée et qui chauffe. On constate également que la température de l'électrode augmente légèrement au fur et à mesure des cycles, ce qui est le signe d'une augmentation de la résistance au cours du temps. La vitesse de chauffage des électrodes est maximale au moment de la mise en tension, elle est comprise entre 0.2 et 0.4 °C.s^{-1}. La vitesse de décroissance de la température est la même que celle de croissance. La vitesse de croissance de la température est très inférieure à ce qui est obtenu dans la littérature [89], cependant les mesures de température réalisées sont effectuées par la face avant. Notre mesure se réalisant sur la face arrière, elle prend également en compte la cinétique de diffusion de la chaleur à travers un substrat en verre avec une épaisseur de 1 mm.

Nous avons réalisé par la suite des paliers de température pendant 5 minutes à différentes intensités et nous avons mesuré la température sur la face avant de l'électrode. Les trois paliers d'intensité qui ont été réalisés sont 250 mA, 500 mA et 700 mA (limite du générateur) pour des tensions respectivement égales à 10 V, 20.3 V et 29.1 V, ce qui représente une densité de puissance respectivement égale à 25 mW.cm^{-2}, 101.5 mW.cm^{-2} et 203.7 mW.cm^{-2}. On constate une forte dispersion en température à la surface de l'électrode. Pour les niveaux d'intensité cités précédemment, on a respectivement une dispersion de température entre 30 °C et 40 °C, 50 °C et 80 °C et 60 °C et 120 °C. Ainsi l'homogénéité de notre dépôt et donc de la température est un problème en vue de la réalisation de dispositifs. Cependant, la température maximale atteinte par cette électrode est de 120°C, ce qui est plus élevé que ce qui est recherché pour du dégivrage. La vitesse de chauffe face-avant est relativement faible comparée à la littérature, elle atteint au maximum 2 °C.s^{-1}, cependant la température recherchée est accessible en quelques minutes.

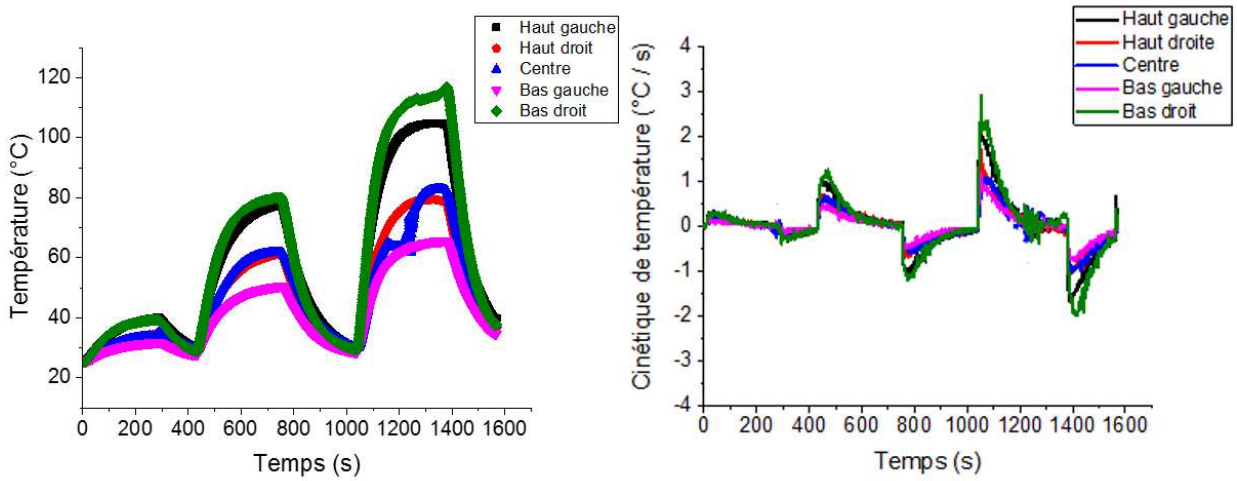


FIGURE 3.26 – Évolution de la température de l'électrode à base de CuNF 10x10 cm^2 à différents points sous des paliers d'intensité (à gauche) et cinétique de chauffage de cette électrode transparente (à droite)

On a donc réalisé un dispositif stable qui permet de chauffer une surface de 100 cm^2

mais qui présente néanmoins plusieurs hétérogénéités à sa surface. Il doit ainsi être amélioré par la réalisation d'un réseau de nanofils plus homogène. L'ajout d'un matériau encapsulant qui dissipe efficacement la chaleur produite comme le nitrure d'aluminium (AlN) permettrait que la température reste homogène et que la cinétique de chauffage soit plus rapide.

3.4 Conclusion du chapitre 3

Dans ce chapitre, on a mesuré la stabilité des électrodes transparentes à base de nanofils de cuivre. Nous avons pu discriminer les facteurs de vieillissement des électrodes : l'oxydation du cuivre est accélérée par l'illumination reçue et surtout par l'humidité ambiante. Ce dernier facteur est le plus préjudiciable et il a fallu trouver des stratégies de protection des nanofils. L'encapsulation OCA permet de diminuer fortement la cinétique de vieillissement du réseau de nanofils. En effet, les électrodes restent fonctionnelles après une semaine de vieillissement et la résistance est multipliée par 22 contrairement à 52 pour les électrodes non encapsulées. Les résultats sont satisfaisants mais l'augmentation de la résistance reste importante. En plus de cette solution efficace, de nouvelles stratégies doivent être mises en œuvre comme la formation d'une coquille protectrice autour des nanofils dont nous allons traiter dans le dernier chapitre. Nous avons pu constater la bonne tenue électrique des électrodes à base de CuNF, elles ont permis de réaliser un film chauffant transparent d'une taille de 100 cm^2.

Chapitre 4

Amélioration de la stabilité des nanofils de cuivre par une coquille protectrice

Dans ce chapitre d'ouverture, nous allons examiner deux stratégies qui ont été développées au laboratoire afin d'améliorer la stabilité des électrodes dans des conditions environnementales de stress. Comme nous l'avons vu précédemment, l'OCA-barrière permet d'améliorer significativement la tenue dans le temps des électrodes. Une nouvelle stratégie de protection à l'échelle du nanofil de cuivre et non du réseau de nanofils est proposée. Elle est basée sur l'utilisation d'une coquille de protection autour du nanofil. Nous avons réalisé des nanofils avec un cœur en cuivre et une coquille protectrice. L'intérêt est d'obtenir un cœur en cuivre avec une forte conductivité électrique et une coquille hermétique à l'oxygène et à l'humidité qui va permettre de maintenir un cœur conducteur. Nous avons développé différentes coquilles : des coquilles de nickel, métal réputé pour sa stabilité à la corrosion [193], et des alliages de cupronickel qui sont également stables [239]. Une seconde coquille sera étudiée : elle est composée d'alumine (Al_2O_3) et a montré son efficacité dans la littérature [184]. Elle a été réalisée à l'aide d'un dépôt par couche atomique spatiale (SALD) en collaboration avec David Muños-Rojas et Viet N'Guyen, tous deux membres du laboratoire des matériaux et du génie physique (LMGP - Université Grenoble-Alpes).

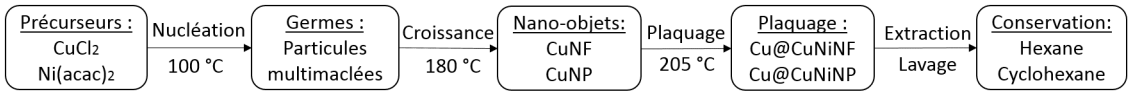
4.1 La fabrication d'électrodes à base de nanofils de cuivre/nickel

Il existe de nombreuses manières de synthétiser des nanofils de cuivre/nickel (Cu@NiNF) [66, 69, 201, 206] ou bien de cuivre/cupronickel (Cu@CuNiNF) [94, 132]. Il y a en effet plusieurs approches comme la synthèse de nanofils avec une coquille à base de nickel ou bien la réduction du nickel sur un réseau de nanofils de cuivre par électrochimie. Durant cette thèse, deux techniques parmi ces dernières seront abordées :

— la synthèse de nanofils par voie solvothermale,
— l'électrodéposition de nickel sur des électrodes à base de nanofils de cuivre.

4.1.1 Synthèse de nanofils de cuivre/nickel par voie solvothermale

Cette méthode reprend la synthèse solvothermale présentée dans le paragraphe 2.1.1. Le procédé de synthèse est détaillé en annexe (Annexe A.1.2). Le principe général de la réaction est résumé dans le schéma suivant :



Le $Ni(acac)_2$ a un double rôle : les ions Ni^{2+} servent d'agent catalyseur pour la formation de germes métalliques et l'excès de nickel se dépose latéralement sur les nanofils à haute température. En effet, à 205 °C, l'énergie de surface des faces cristallines {1,0,0} et {1,1,1} est modifiée. À 180 °C, les ions cuivriques sont réduits sur la face {1,1,1}, à 205 °C, {1,0,0} est la face de réduction préférentielle et les ions nickel et cuivre se réduisent sur celle-ci [227]. Ainsi, après une heure de chauffage à 205 °C, on obtient une coquille de cupronickel. La solution extraite a une couleur noire (Figure A.2 en annexe). Lorsqu'on réalise une quantification MET-EDS des nanofils, on mesure un taux molaire de nickel d'environ 18 %. Un tel taux de couverture correspond selon la littérature à une épaisseur qui permet de stabiliser les électrodes en conservant des performances optoélectroniques proches des électrodes à base de CuNF [69]. Les produits obtenus sont majoritairement des nanofils, toutefois, on observe la présence de nanoparticules et nanobâtonnets en solution. Les nanofils de cuivre/cupronickel ont la morphologie suivante :

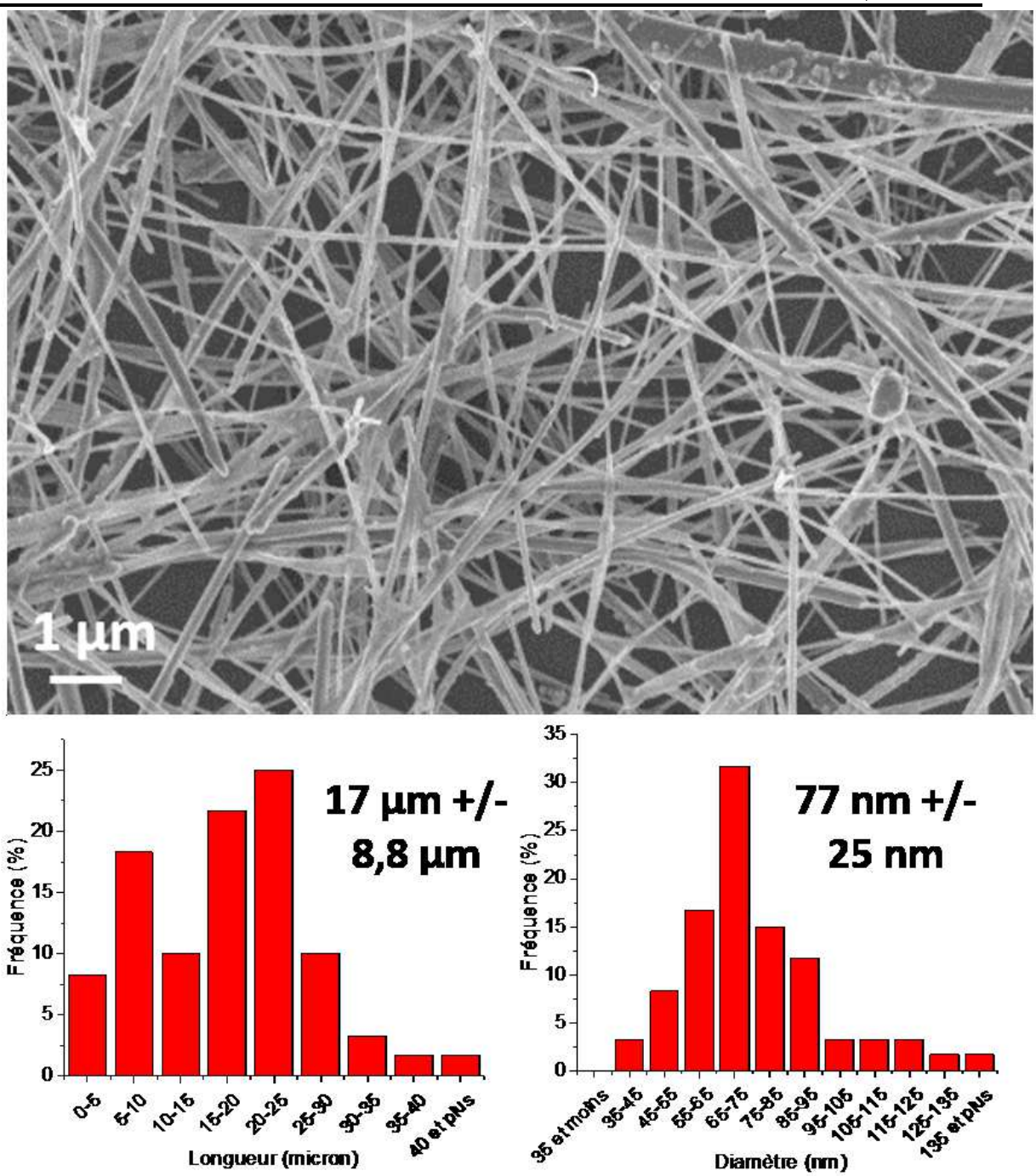


FIGURE 4.1 – Histogrammes représentant la répartition en longueur (en bas à gauche), en diamètre (en bas à droite) des nanofils de cuivre/cupronickel et photographie MEB de nanofils de cuivre/cupronickel (en haut)

Ainsi les nanofils de cuivre/cupronickel ont une longueur moyenne de 17 μm $\pm$ 8.8 μm (cohérent avec la longueur des nanofils de cuivre synthétisés par voie solvothermale) et un diamètre moyen de 77 nm $\pm$ 25 nm. Le diamètre des nanofils a donc augmenté de 25 nm par rapport aux nanofils de cuivre réalisés par cette synthèse, la coquille doit donc mesurer en moyenne 12.5 nm. Sur des clichés MET et MET-EDS (Figure 4.2), on observe une coquille de nickel avec une épaisseur de 9 nm pour un nanofil de 63 nm de

diamètre. Nous pouvons observer la structure cœur de cuivre et coquille de nickel d'un nanofil comme en attestent les photographies MET et MET-EDS suivantes :

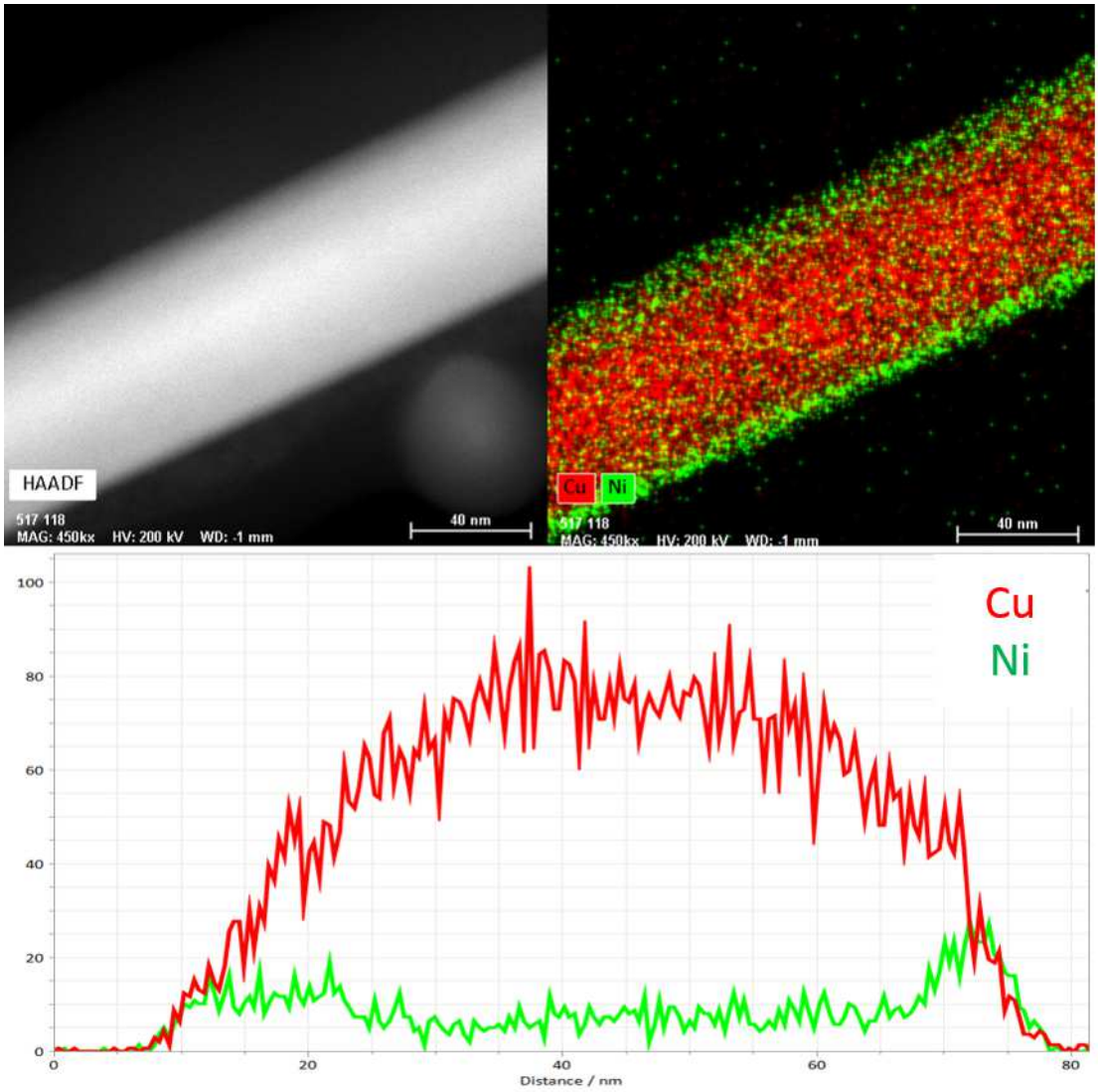


FIGURE 4.2 – Clichés MET et MET-EDS d'un nanofil de cuivre/cupronickel (en haut) et profil chimique d'un nanofil de cuivre/cupronickel (en bas)

Nous avons réalisé des réseaux avec ces nanofils, cependant il était très difficile d'obtenir des réseaux conducteurs. Les Cu@CuNiNF sont réalisés avec un métal ferromagnétique, c'est-à-dire sensible au champ magnétique (Figure 4.3). Ils ont donc tendance à s'agglomérer pendant la synthèse ce qui peut être lié à leur nature magnétique. Lors de la purification à base d'hexane et d'acétone décrite dans le paragraphe 2.1.1, on observe que la quantité de produits extraits pour l'impression est très faible. La majeure partie des nanofils est agglomérée et ils ne peuvent pas être utilisés ultérieurement. Ensuite, les nanofils sont conservés dans un milieu organique et ne peuvent pas se disperser dans un milieu aqueux ou alcoolique. Ainsi, on a choisi de déposer les nanofils dans le cyclohexane mais ce solvant hydrophobe tend à former de fines gouttelettes sur le substrat où les nanofils sont déposés. L'effet « coffee rings » apparait sur le substrat et diminue les performances des électrodes fabriquées. Il y a de nombreuses complications dans la synthèse et dans

la mise en œuvre des Cu@CuNiNF. En effet, en plus des complications sur le dépôt, les traitements acides à l'AAG ou bien l'HCl plaque n'activent que partiellement les réseaux. Pour des densités de nanofils élevées (T < 80 %), la conduction électrique peut se situer au-delà de 1000 Ω/□. Cependant malgré toutes ces difficultés, on a pu atteindre dans un cas particulier les performances optoélectroniques suivantes : 29 Ω/□ pour 76 % de transparence. Cette synthèse laisse entrevoir des performances prometteuses, seulement le travail sur la mise en œuvre et sur le traitement des électrodes reste encore considérable.

FIGURE 4.3 – Photographie attestant les propriétés magnétiques des Cu@CuNiNF

4.1.2 Électrodéposition de nickel sur des électrodes de nanofils de cuivre

L'électrodéposition de nickel ou nickelage est une technique répandue à l'état macroscopique afin de protéger des pièces métalliques vis-à-vis de l'oxydation [240]. On a donc voulu reproduire cette méthode à l'état nanoscopique afin de former une coquille de nickel hermétique. Le procédé expérimental est détaillé en annexe (A.5), le principe consiste à utiliser l'électrode à nanofils de cuivre en tant qu'électrode de travail. Initialement, l'électrolyte est une composition dans un milieu aqueux de chlorure de nickel ($NiCl_2$), de sulfate de nickel ($NiSO_4$) et d'acide borique [187]. Le nickel sous forme de Ni^{2+} présent dans l'électrolyte se réduit sur le cuivre et forme ainsi une coquille autour des nanofils. L'électrolyte choisi initialement est couramment utilisé sur des pièces macroscopiques. Les sels de nickel permettent l'apport en ions Ni^{2+} dans le milieu. L'électrolyte est qualifié de "faible" par la présence d'acide borique car il y a une faible dissociation des sels en solution et ainsi une cinétique lente pour ajuster le dépôt de nickel. Par la suite, nous avons simplifié le protocole expérimental en retirant l'acide borique car nous avons constaté qu'il dégradait nos électrodes. Nous sommes également passés à un seul sel métallique (le $NiCl_2$) car on constatait la présence de sel de nickel hydrophile à la surface de l'électrode après nickelage. Ainsi l'électrolyte qui a été réalisé comporte de l'EDI et du $NiCl_2$ avec une concentration de 40 mmol.L^{-1}. On a réalisé des dépôts de nickel sur des électrodes à base de nanofils de cuivre synthétisés par la synthèse hydrothermale et qui ont préalablement été traités acide acétique glacial pendant 10 minutes. On applique un potentiel de -0.9 V. En effet lorsqu'on écrit les équations d'oxydoréduction du cuivre et du nickel, on obtient :

$$Ni^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ni_{(s)}; E^\circ = -0.25V$$
$$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu_{(s)}; E^\circ = +0.679V$$

Si on somme les potentiels redox des ions Ni^{2+} et du Cu_s, on obtient -0.929 V. Après le nickelage, on observe un changement de couleur des électrodes : lorsqu'elles sont passées par le bain électrolytique, elles passent du rouge cuivre vers un rouge plus sombre (figure 4.4). De plus, le changement de couleur n'est pas le même sur toute la surface de l'électrode, ce qui laisse penser que le nickel se dépose de manière inhomogène.

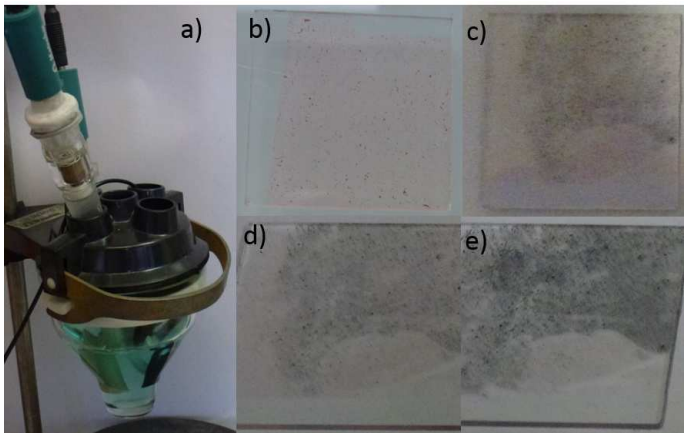


FIGURE 4.4 – Photographies a) du montage d'électrochimie et des électrodes pour des durées de nickelage de b) 0 min, c) 1 min, d) 5 min et e) 10 min

Différentes durées de nickelage ont été réalisées sur des électrodes avec une résistance initiale de 50 Ω/□ afin de mesurer l'épaisseur de la couche de nickel autour des nanofils. Les durées de 1 min, 2 min, 5 min et 10 min ont été réalisées (figure 4.6). On a pu mesurer l'évolution du diamètre des nanofils (Tableau 4.5 afin d'estimer la quantité de nickel déposé.

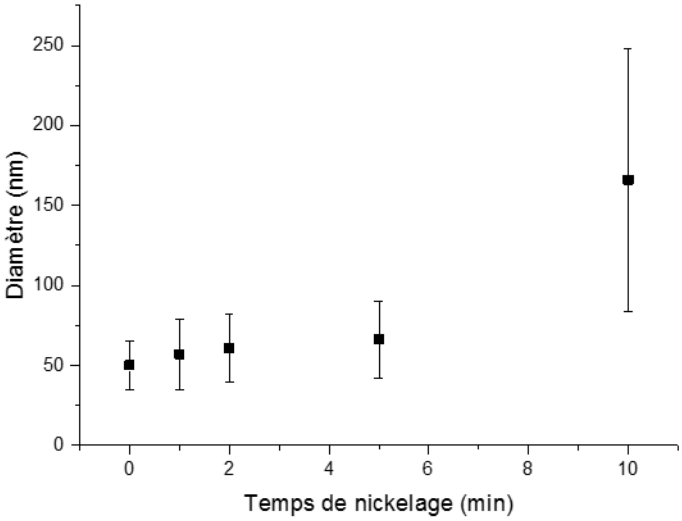


FIGURE 4.5 – Évolution du diamètre des nanofils de cuivre/nickel en fonction de la durée de nickelage

On constate que le diamètre des nanofils augmente avec la durée du nickelage. Il croit fortement après 5 minutes d'électrodéposition. L'augmentation de la surface conductrice de l'électrode de travail accélère la vitesse de dépôt. Le nickel représente 91 % du volume du nanofil après 10 minutes contre 43 % après un bain de 5 minutes. On atteint un diamètre moyen maximal de 166 nm avec un fort écart-type de 82 nm. Les clichés MEB associés à ces essais sont ci-dessous :

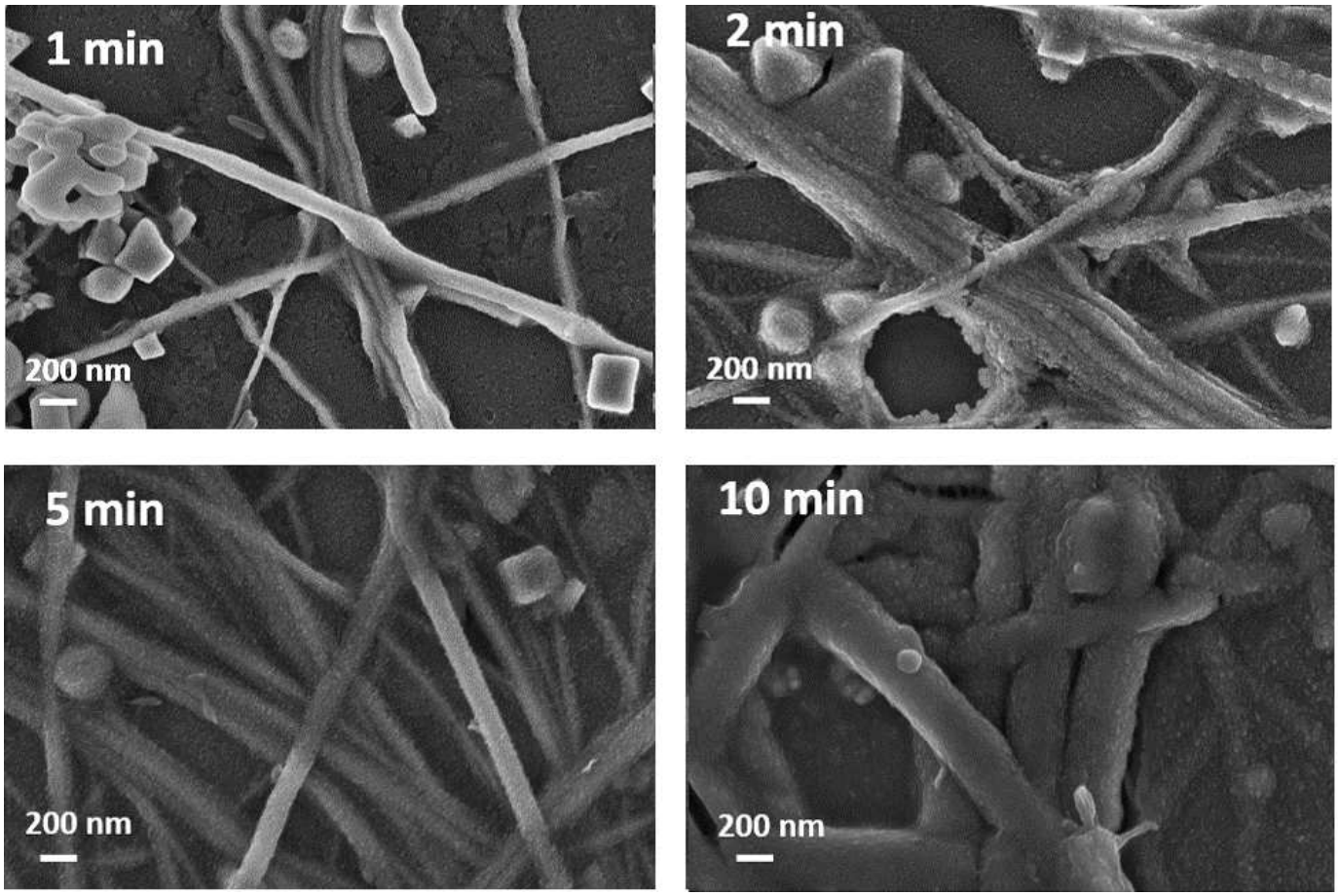


FIGURE 4.6 – Images MEB montrant les nanofils de cuivre après électrodéposition de nickel respectivement de 1, 2, 5 et 10 minutes

On constate sur les images MEB qu'après 2 minutes, les nanofils de cuivre ne sont pas totalement recouverts par la gaine métallique, alors qu'après 5 minutes d'électrodéposition, la gaine métallique recouvre les nanofils. Au bout de 10 minutes d'électrodéposition, on constate qu'il ne reste qu'une faible partie de l'électrode non recouverte par des nanofils et que les jonctions entre nanofils ont été recouvertes. Les performances optoélectroniques obtenues pour ces électrodes de cuivre/nickel sont les suivantes :

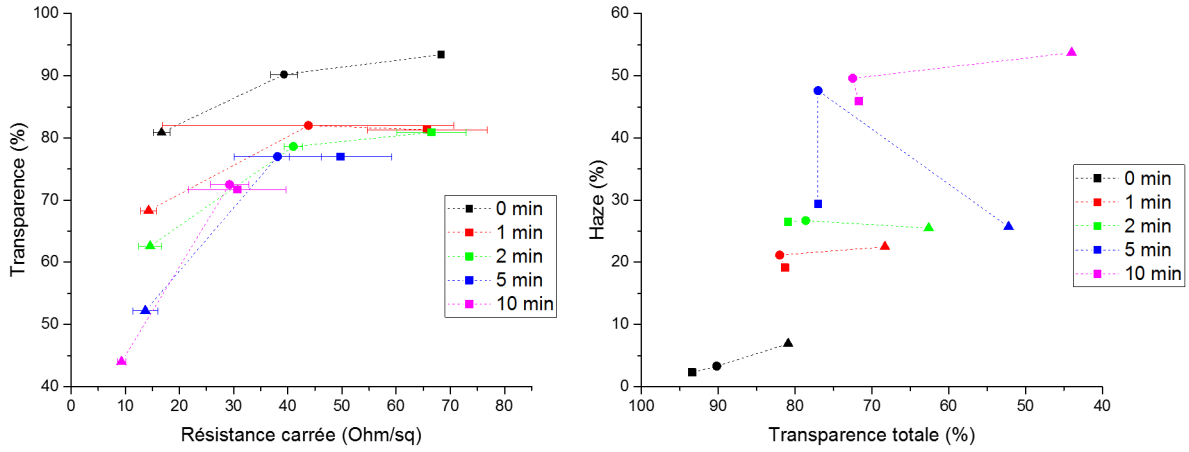


FIGURE 4.7 – Évolution de la résistance carrée et de la transparence en fonction de la durée d'électrodéposition (à gauche) et évolution du facteur Haze en fonction de la durée d'électrodéposition (à droite)

On observe une augmentation de la conductivité après la réalisation d'un dépôt de nickel car la conductivité du nickel est très élevée ($14{,}3.10^6$ S.m^{-1}). La résistance carrée diminue de 33 % à 60 %. On a remarqué que la couleur des électrodes n'est pas homogène et que le nickel se dépose de manière hétérogène (Figure 4.4). Il y a ainsi une forte dispersion de la conduction à la surface de l'électrode. Le nickel se dépose aléatoirement ou sur les zones les plus conductrices de l'électrode afin que l'écart type augmente lorsque la durée de nickelage augmente. On constate également que la transparence a diminué, ce qui est signe du dépôt de nickel et donc de l'augmentation du diamètre des nanofils. Après 10 minutes de nickelage, la transparence a fortement diminué : elle perd entre 20 % et 35 %. Cette perte est davantage préjudiciable que le gain en conductivité. En effet, lorsqu'on calcule le facteur de mérite, il diminue fortement au fur et à mesure de l'électrodéposition de nickel en passant de $7{,}4.10^{-3}$ à $1{,}2.10^{-3}$. La conductivité du nickel quatre fois moins élevée que celle du cuivre, combinée à l'augmentation du diamètre, sont les raisons de la diminution du facteur de mérite. L'augmentation du diamètre a une influence faible sur la conductivité mais forte sur la transparence. Cette augmentation du diamètre a également une influence sur le facteur haze qui augmente après le nickelage. En effet, il est initialement faible (inférieur à 7 %) pour les électrodes à CuNF mais il atteint jusqu'à 54 % après 10 minutes d'électrodéposition. En effet, il augmente très rapidement : après une minute de nickelage, le haze est au minimum triplé. Les premiers nanomètres gagnés par les nanofils sont ceux qui ont la plus grande influence sur la diffusivité de l'électrode.

Lorsqu'on réalise des clichés MET de ces nanofils (Figure 4.8), on observe qu'il y a une couche amorphe superficielle de 4.8 nm d'épaisseur et quelques parties cristallines. De plus on constate que le dépôt de nickel n'est pas homogène sur les nanofils.

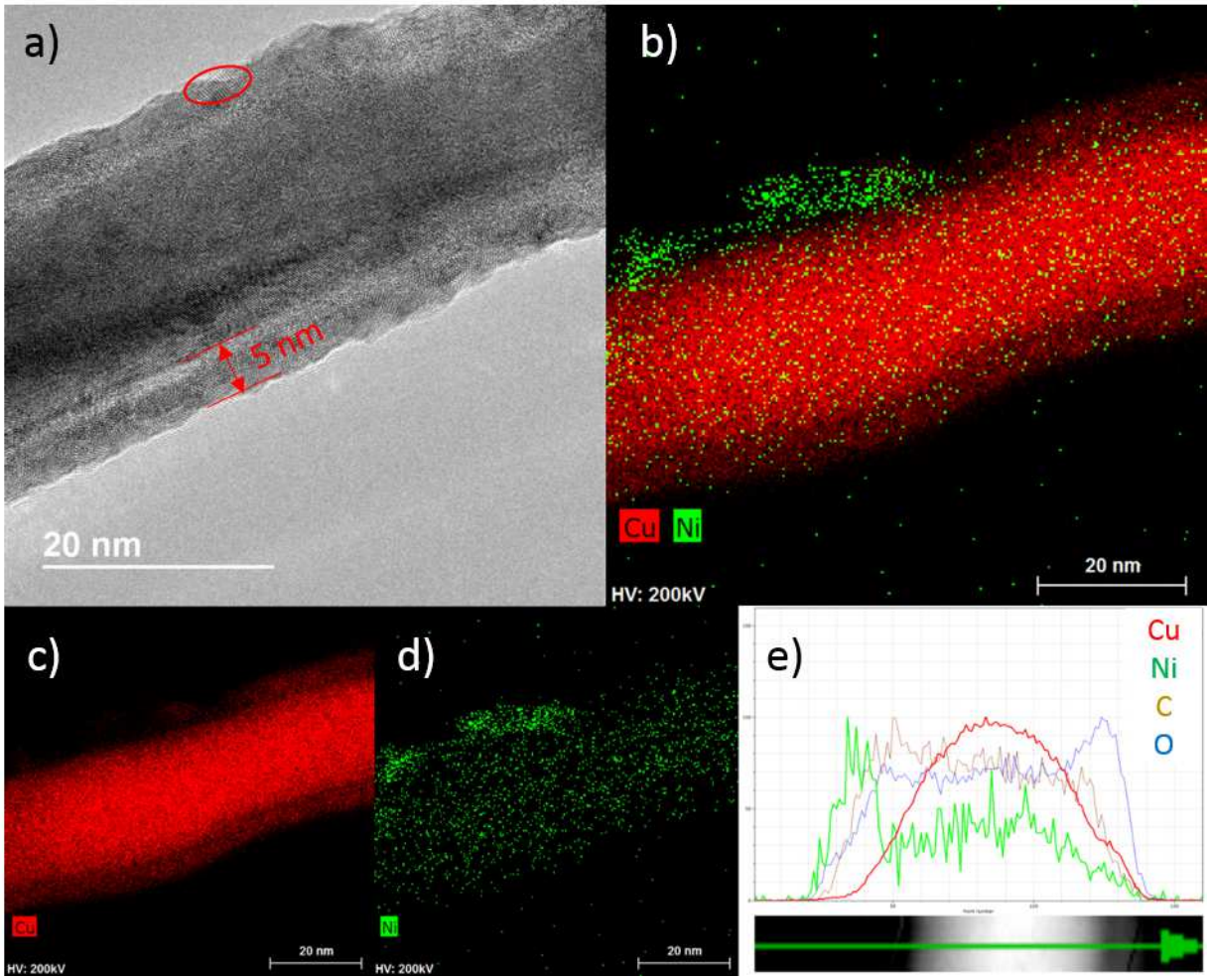


FIGURE 4.8 – Cliché MET d'un nanofil de cuivre/nickel réalisé par électrodéposition et clichés MET-EDS et profil chimique du nanofil de cuivre/nickel

Les clichés MET-EDS confirment la présence de nickel autour du cœur de cuivre. La coquille de nickel est cependant inhomogène, tout le cœur de cuivre n'est pas recouvert de nickel. Les zones qui ont été observées au MET n'ont pas permis de trouver de nanofil de cuivre totalement recouvert de nickel. L'augmentation significative de la résistance au cours du temps suggère qu'il existe des nanofils avec une gaine plus grande de nickel.

On obtient donc des nanofils de cuivre/nickel avec un taux de nickel facilement modulable avec la durée de plaquage. De plus, les performances atteintes par ce procédé sont satisfaisantes et facilement reproductibles. Par la suite, nous étudierons la stabilité des électrodes de cuivre/nickel fabriquées par ce procédé. On a fait ce choix car l'électrodéposition de nickel est une méthode facile à mettre en œuvre contrairement à la synthèse solvothermale. Cette méthode est reproductible. De plus la quantité de nickel déposée est facilement réglable avec la durée du dépôt. En outre, les performances optoélectroniques atteintes par cette technique sont satisfaisantes.

4.2 Stabilité des électrodes de cuivre/nickel

Dans cette partie, nous allons aborder la tenue des électrodes sous différents environnements et la comparer avec les nanofils de cuivre et les nanofils encapsulés sous une couche OCA. Nous allons tout d'abord regarder la stabilité à l'air ambiant des électrodes suivant le temps d'électrodéposition, donc suivant le taux de nickel des nanofils.

4.2.1 Stabilité sous air ambiant

Nous avons vu que les électrodes à base de CuNF ont une durée de vie supérieure à plusieurs mois lorsqu'elles sont exposées à l'air ambiant et à l'abri de la lumière. Ainsi, nous avons conservé des électrodes dans ces conditions : leurs caractéristiques sont celles du tableau précédent. Les résultats montrent que les électrodes avec une coquille de nickel ont une durée de vie supérieure à celle non protégées :

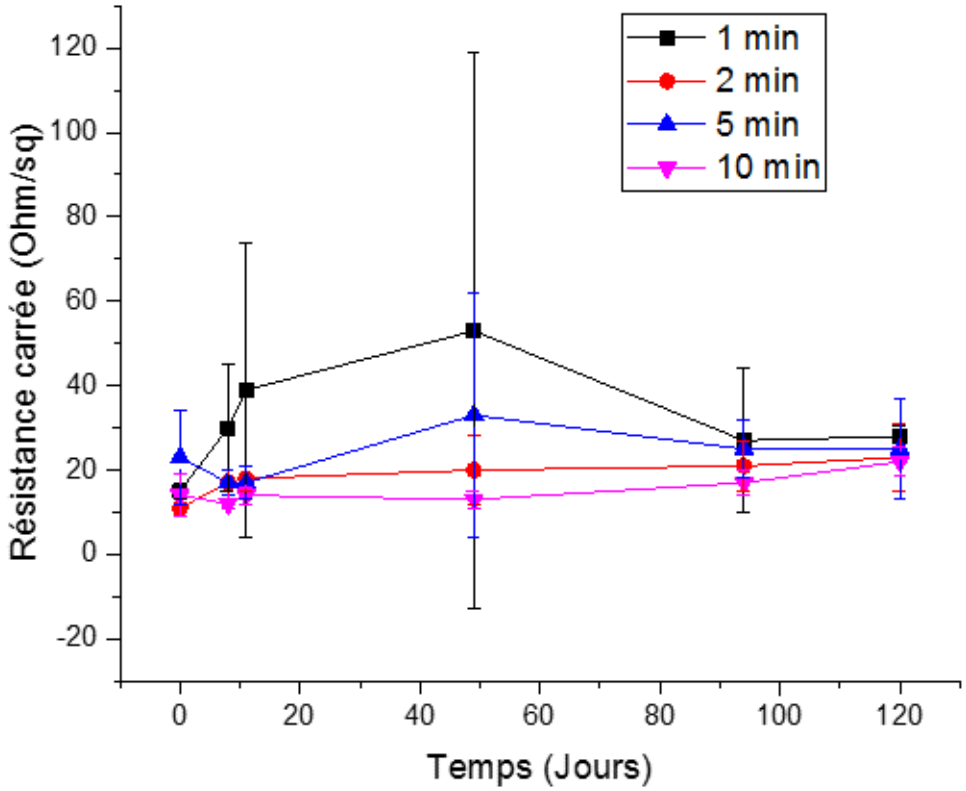


FIGURE 4.9 – Évolution de la résistance carrée en fonction du temps et de l'épaisseur de la coquille de nickel

On observe sur ce graphique que la résistance au cours du temps évolue peu. L'augmentation de la résistance carrée est seulement de 80 % en 96 jours pour 1 minute de nickelage. La résistance ne croit que de 8 % lorsqu'on réalise une coquille de nickel de 8 nm. On observe néanmoins que la durée d'électrodéposition a une influence sur la cinétique de

vieillissement. Il est nécessaire d'avoir une coquille de nickel avec une épaisseur de 5.5 nm (correspondant à 2 minutes de nickelage). Une épaisseur plus fine induit une plus grande hétérogénéité des résultats, sans doute le signe d'un vieillissement inhomogène avec les parties protégées par le nickel qui maintiennent leur niveau de conductivité contrairement aux autres. Ainsi par la suite, on a choisi de réaliser des dépôts de 2 minutes afin d'avoir une fine couche protectrice. Lorsqu'on dépose une grande quantité de nickel, le diamètre augmente fortement et la transparence diminue drastiquement.

4.2.2 Stabilité sous air sec

Des électrodes ont également été placées sous air sec avec des nanofils ayant une coquille de nickel de 5.5 nm. On a réalisé le suivi de la résistance dans le temps des électrodes réalisées selon le schéma 3.1 sur la figure 4.10.

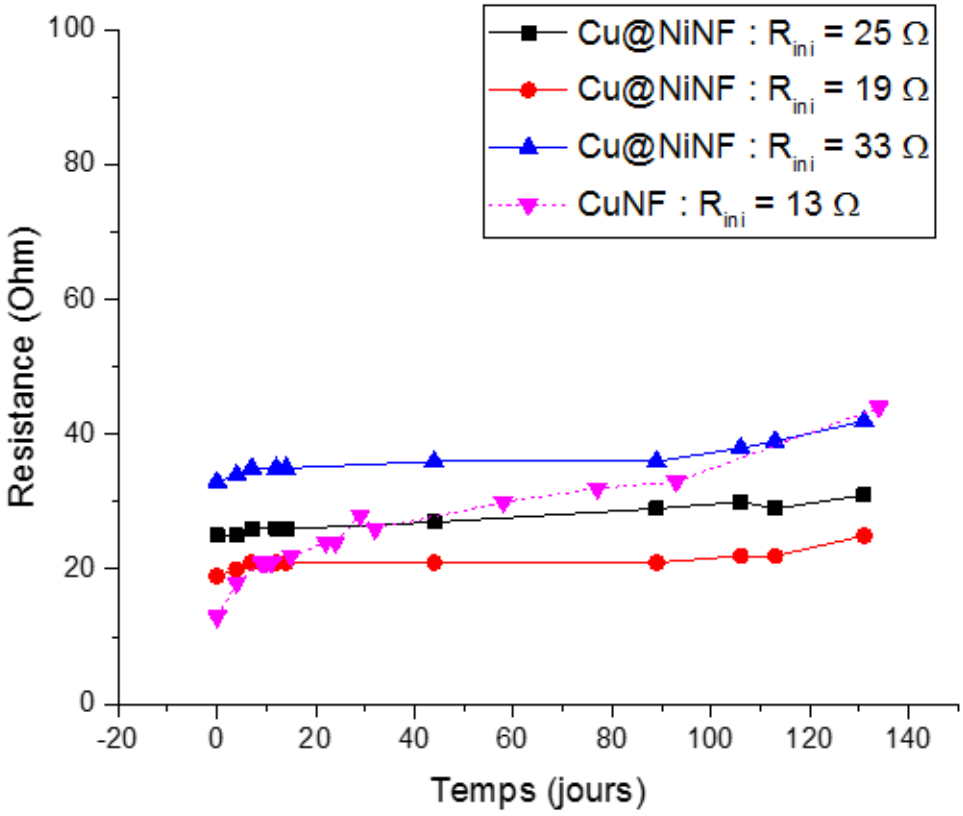


FIGURE 4.10 – Évolution de la résistance d'électrodes à base de Cu@NiNF sous air sec

On observe que les résistances deux pointes mesurées sur les contacts en laque d'argent des électrodes sont stables, elles n'ont varié que de quelques ohms en trois mois. L'oxygène dégrade très lentement les performances des électrodes à base de nanofils de cuivre/nickel. Une coquille de nickel est une protection hermétique à l'oxygène. Une couche d'oxyde NiO doit se former et passiver la surface du nanofil [241].

Ainsi, par électrochimie, on a réalisé des électrodes à base de nanofils de cuivre/nickel qui sont peu sensibles à l'oxydation sous une atmosphère d'air sec. Elles maintiennent leur niveau de performance après plus de 3 mois de vieillissement.

4.2.3 Stabilité sous soleil artificiel

L'impact de la lumière va à présent être évalué sur les nanofils de cuivre encapsulés avec une coquille de nickel. Les électrodes ont été placées dans les mêmes conditions que celles à base de nanofils de cuivre du chapitre 3.1.2 sous un soleil artificiel AM1.5. La résistance a été mesurée dans le temps (Figure 4.11).

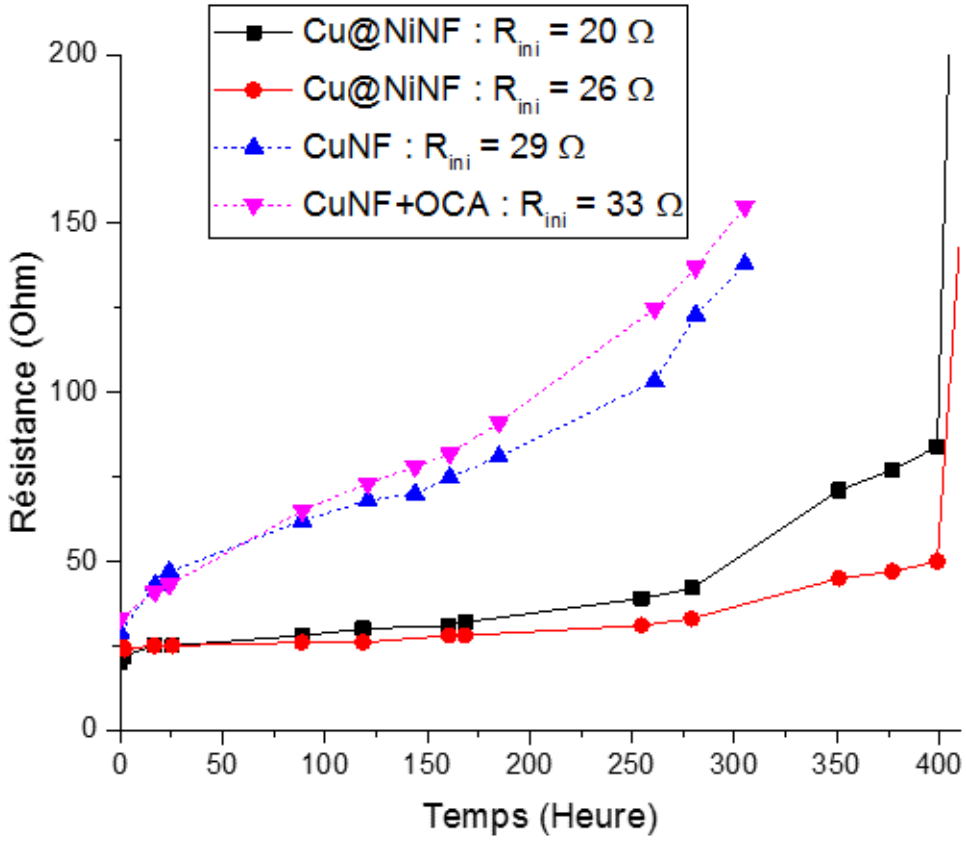


FIGURE 4.11 – Évolution de la résistance d'électrodes à base de Cu@NiNF sous exposition d'un soleil AM1.5

Dans ces conditions de vieillissement, les réseaux de nanofils se dégradent et la résistance augmente régulièrement. Cependant, après plus de deux semaines, la résistance est au plus doublée. On constate que celle-ci augmente plus fortement après 400 heures de vieillissement. Lorsqu'on compare avec les électrodes à base de nanofils de cuivre seuls ou bien encapsulés, on constate que la cinétique de vieillissement est beaucoup plus lente avec la coquille de nickel. En effet, la résistance est doublée en une semaine, et la cinétique d'oxydation est divisée par deux. On a observé les réseaux vieillis au MEB :

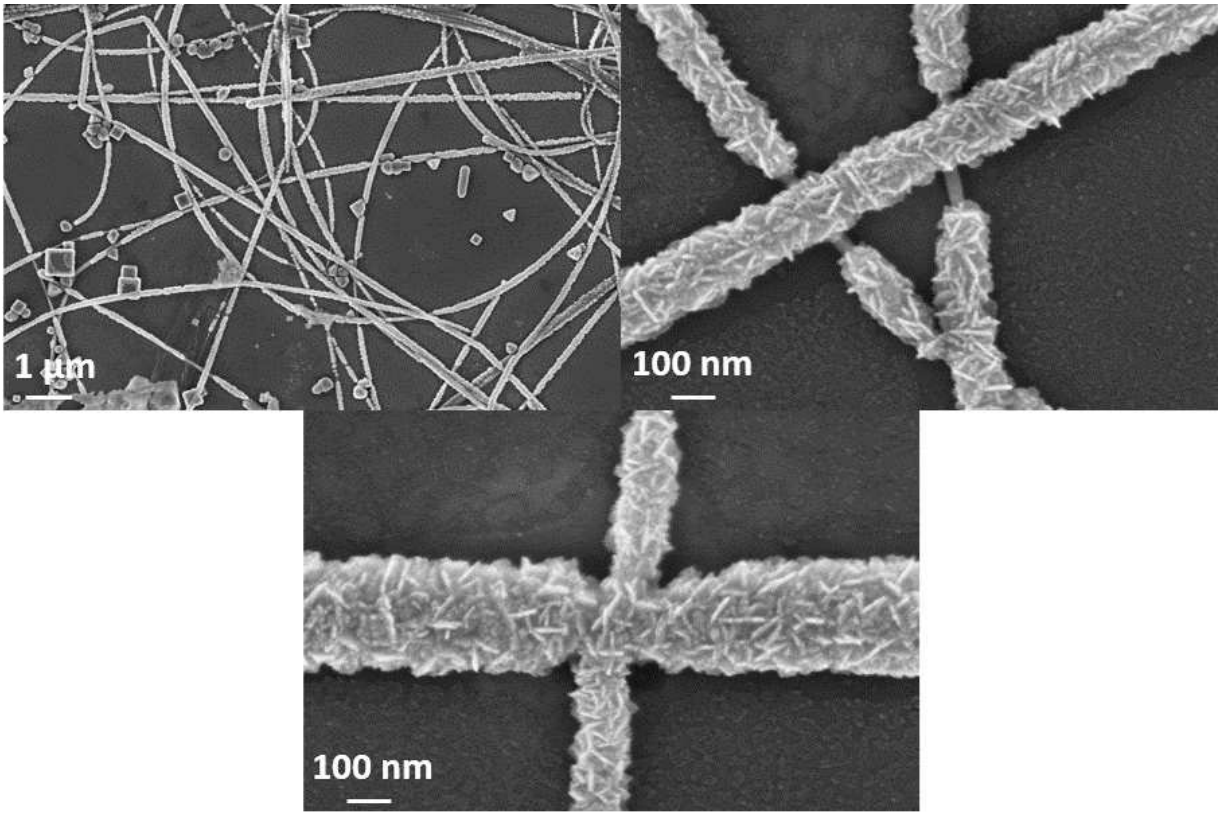


FIGURE 4.12 – Images MEB sous différents grandissements d'une électrode de nanofils de cuivre/nickel vieillie une semaine sous soleil artificiel

Des observations MEB ont été effectuées sur l'électrode qui a été vieillie une semaine sous ces conditions. On peut observer une augmentation du diamètre des nanofils, et de leur rugosité. De plus, on constate que les nanofils ne sont pas entièrement protégés, notamment au niveau des contacts, il y a des zones non recouvertes par du nickel. On s'aperçoit que les ruptures des nanofils se réalisent au niveau des contacts entre nanofils.

Le nickel permet donc de protéger les CuNF du stress lumineux en limitant la cinétique de vieillissement des nanofils. Cependant, le dépôt de nickel n'étant pas homogène sur les nanofils, la dégradation du réseau s'opère sur ces points de faiblesse entrainant à terme la perte de la percolation. Ainsi il faut renforcer les réseaux de nanofils de cuivre au niveau des jonctions. Le frittage des jonctions par un recuit thermique ou lumineux permettrait de renforcer les contacts. Ensuite le dépôt de nickel pourrait s'effectuer tout autour de la jonction entre nanofils.

4.2.4 Stabilité sous forte humidité

Dans cette partie, nous allons aborder la partie la plus problématique du vieillissement, c'est-à-dire le vieillissement sous humidité. Comme on a pu l'observer précédemment, les nanofils de cuivre se corrodent très rapidement sous 38 °C et 90 % HR. Le nickel, de par ses propriétés physiques macroscopiques de résistance à la corrosion, semble être un choix judicieux.

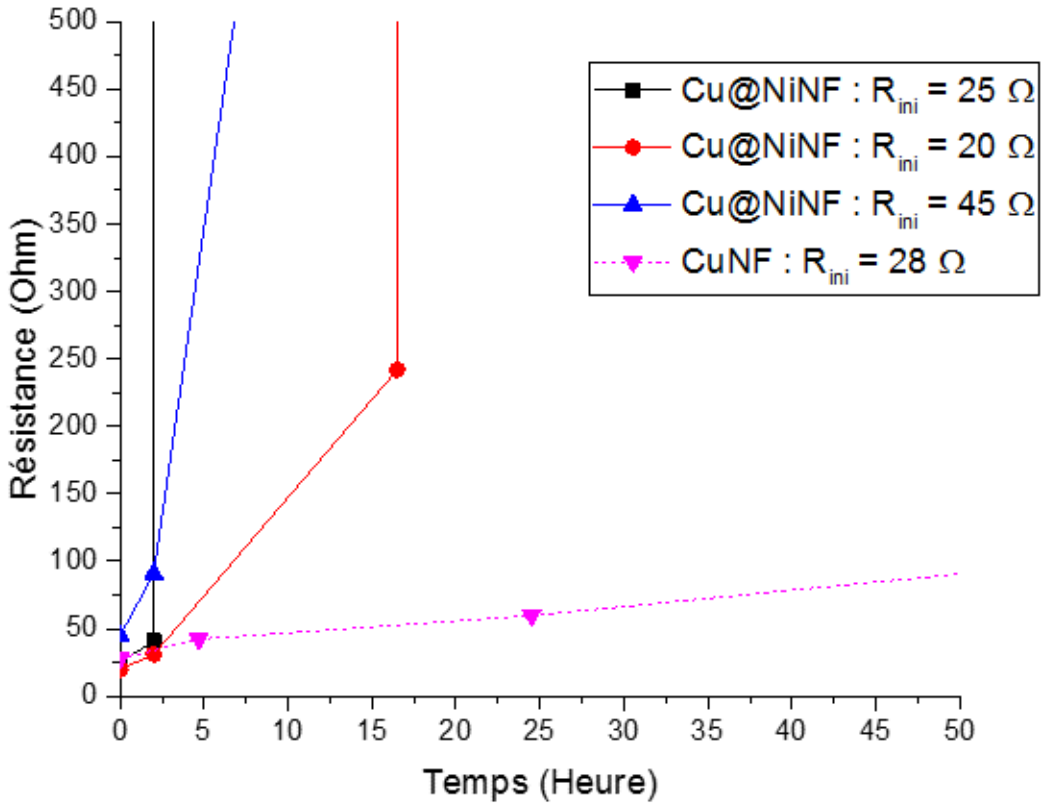


FIGURE 4.13 – Évolution de la résistance d'électrodes à base de Cu@NiNF sous 38 °C et 90 % HR

Les électrodes qui ont été conservées sous forte humidité ont vu leur résistance augmenter extrêmement rapidement, et leur durée de vie est seulement de quelques heures. La cinétique de vieillissement est même plus rapide par rapport aux nanofils de cuivre non encapsulés. Lorsqu'on se compare à la littérature, les résultats sont toujours inversés : la coquille de nickel permet d'augmenter la durée de vie des électrodes [66, 69, 94]. On observe donc que les électrodes à base de Cu@NiNF ont une durée de vie très limitée dans ces conditions, inférieure même à celle des électrodes à base de CuNF et a fortiori des électrodes à base de CuNF + OCA.

Par la suite, on a observé les photographies MEB après deux jours de vieillissement afin d'identifier les conséquences de ces conditions environnementales (Figure 4.14).

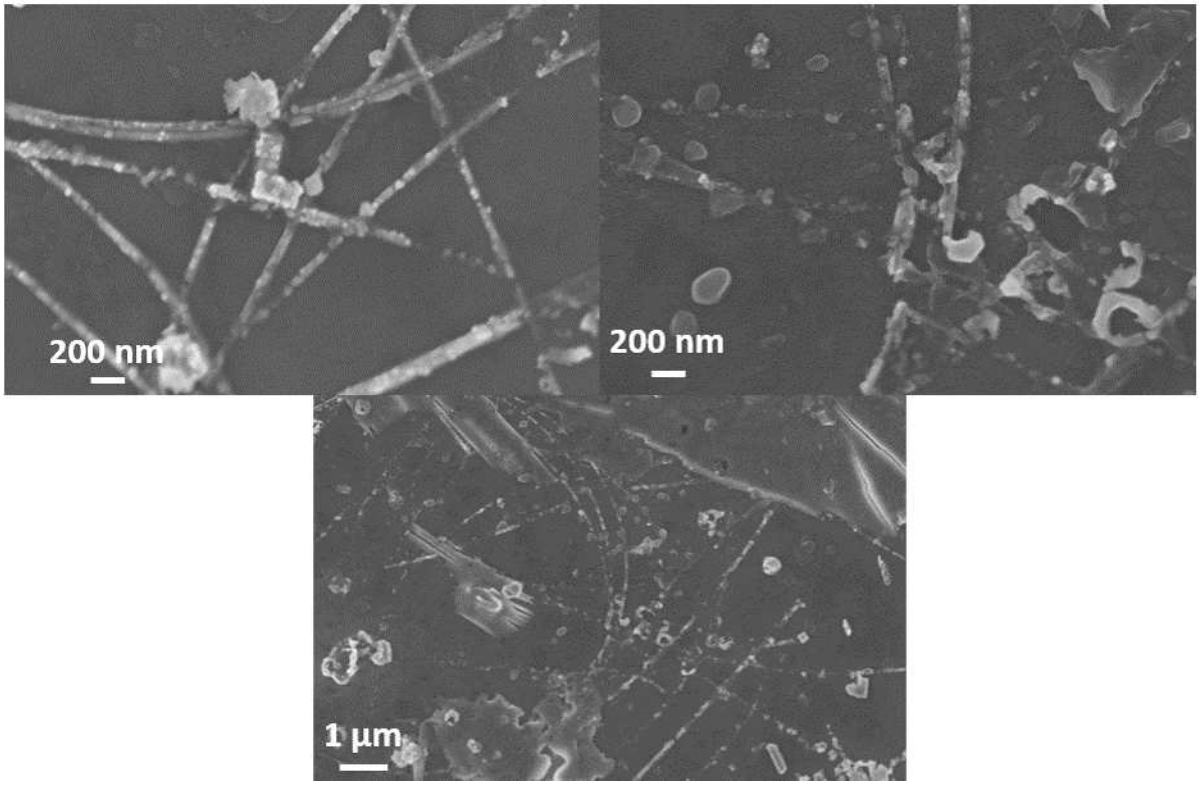


FIGURE 4.14 – Images MEB sous différents grandissements d'une électrode de nanofils de cuivre/nickel vieillie deux jours sous 38 °C et 90 % HR

On observe que les nanofils ont de nombreuses ruptures. Leur rugosité a fortement augmenté. Les nanofils ne sont plus continus et de ce fait la percolation n'est plus assurée. L'accélération du vieillissement peut être due au dépôt non homogène de nickel sur les nanofils, ou bien par la présence de sels de nickel hydrophiles résiduels. En effet, malgré le bain à l'éthanol des électrodes, on observe la présence de sels à la surface de l'électrode. On a augmenté le nombre de bains et la quantité de sels à la surface de l'électrode, cependant le durée de vie reste limitée. On a augmenté la durée d'électrodéposition du nickel, en passant à 5 minutes ou bien 10 minutes, on observe des résultats similaires avec une durée de vie inférieure à 4 heures. Toutes les électrodes avec une densité plus élevée (Ri environ égale à 10 Ω) ne sont plus conductrices (> 100 MΩ). Ainsi la quantité de nickel déposée ne semble pas avoir une influence sur la durée de vie des électrodes. Comme on l'a vu sur la figure 4.8, le dépôt de nickel est inhomogène sur l'électrode. Les parties non recouvertes sont les points faibles du réseau, leur destruction est accélérée à ce niveau. Les dommages sur ces points faibles entrainent la perte rapide de la percolation du réseau. Lors de la réalisation d'une couche homogène de nickel, on observe dans la littérature qu'après une journée, la résistance carrée des électrodes est stable [69].

Ainsi les électrodes à base de nanofils de cuivre/nickel ont une durée de vie plus longue que les nanofils de cuivre sous air ambiant, air sec et illumination. Cependant la durée de vie à 38 °C et sous forte humidité des électrodes est très problématique. Le dépôt de nickel n'est pas réalisé sur la totalité de la surface du nanofil et induit des points faibles sur le réseaux. Ces points faibles ont une durée de vie réduite et mène également à la perte de la percolation du réseau et ainsi des performances optoélectroniques.

4.3 La réalisation d'une coquille en alumine pour stabiliser les électrodes à base de nanofils de cuivre

On a vu précédemment qu'il était difficile et pour autant nécessaire de protéger les nanofils de cuivre vis-à-vis de l'humidité. Dans cette partie, nous allons aborder une technique prometteuse et récente pour réaliser cela. Cette méthode en voie sèche va permettre de déposer de manière ciblée sur les nanofils de cuivre une coquille en alumine. L'alumine est un matériau qui est une barrière stable à l'oxydation et aux fortes températures. Nous allons reprendre ce procédé afin d'améliorer la stabilité environnementale des électrodes à base de nanofils de cuivre.

4.3.1 Fabrication d'électrodes à base de nanofils de cuivre avec une coquille d'alumine

Avec l'aide de David Muños-Rojas et de Viet N'Guyen, membres du LMGP, nous avons réalisé des électrodes recouvertes d'une couche d'alumine. L'Al_2O_3 est déposé par SALD, technique décrite en annexe A.6, ayant l'avantage par rapport à l'ALD de se réaliser à basse température et sous une atmosphère contrôlée et non sous vide. Ainsi, la basse température permet de déposer l'alumine sans dégrader le réseau de nanofils, le procédé est simple et bon marché. Nous avons dans un premier temps réalisé un large panel d'électrodes transparentes sur lesquelles ont été déposées différentes quantités d'alumine dans des conditions différentes. En effet, plus on dépose à haute température, plus la coquille d'Al_2O_3 est dense. De plus, l'épaisseur de la coquille déposée est plus élevée. On a donc réalisé des dépôts à des températures différentes et avec des épaisseurs différentes.

R2p (Ω)	T_t (%)	T_d (%)	Nb de cycle	$T_{dépôt}$ (°C)	T_t (%)	T_d (%)	R_f (Ω)
17	75	10.5	10	100	73	12.5	35
12	74	11.9	20	100	71	13.2	15
14	75	11.6	30	100	62	13.8	14
18	75	11.7	50	100	68	14.4	12

Table 4.1 – Tableau résumant les différents dépôts réalisés à 100 °C par SALD

Les électrodes à base de CuNF ne sont pas dégradées lorsqu'on réalise un dépôt d'alumine à 100 °C par SALD, et la résistance initiale est stable après la réalisation du dépôt. La transparence diminue légèrement, et le haze croît, ce qui est un indice de l'augmentation du diamètre et ainsi du dépôt d'alumine autour des nanofils de cuivre.

R2p (Ω)	T_t (%)	T_d (%)	Nb de cycle	$T_{dépôt}$ (°C)	T_t (%)	T_d (%)	R_f (Ω)
22	73	14.2	10	150	71	15.6	30
67	79	12	20	150	79	11.1	114
46	72	15.5	30	150	74	13	45
29	74	14.5	50	150	75	14.8	56

Table 4.2 – Tableau résumant les différents dépôts réalisés à 150 °C par SALD

Les électrodes à base de CuNF sont dégradées lorsqu'on réalise un dépôt d'alumine à 150 °C par SALD, et la résistance augmente de 89 % après la réalisation du dépôt. La transparence et le haze ont le même comportement qu'à 100 °C.

R2p (Ω)	T_t (%)	T_d (%)	Nb de cycle	$T_{dépôt}$ (°C)	T_t (%)	T_d (%)	R_f (Ω)
33	77	13	10	200	82	10.1	174
47	82	9.7	20	200	80	9.8	93
37	80	10.2	30	200	80	10.7	106
49	81	10.6	50	200	73	14.3	155

TABLE 4.3 – Tableau résumant les différents dépôts réalisés à 200 °C par SALD

Les électrodes à base de CuNF sont également dégradées lorsqu'on réalise un dépôt d'alumine à 200 °C par SALD, et la résistance initiale est augmentée de 90 %. La transparence et le haze ont toujours le même comportement.

On a tracé la courbe (R□;T) des électrodes à base de CuNF@Al_2O_3 :

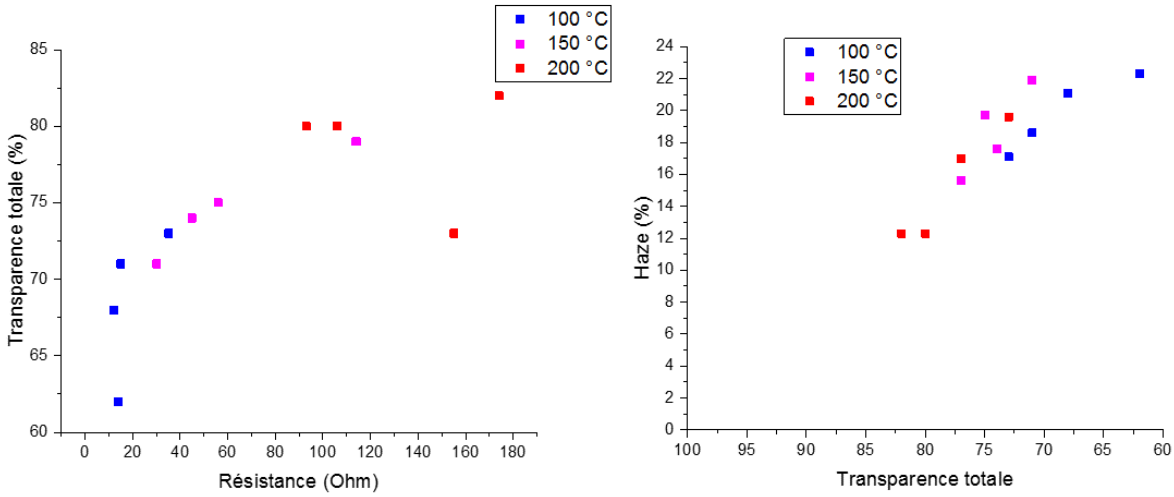


FIGURE 4.15 – Performances optoélectroniques des électrodes à base de nanofils de cuivre avec une coquille d'alumine, la transparence en fonction de la résistance carrée (à gauche) et le haze en fonction de la transparence totale (à droite)

On constate que les performances optoélectroniques sont les plus élevées lorsque la température du dépôt est faible. Des images MEB ont été réalisées sur des électrodes :

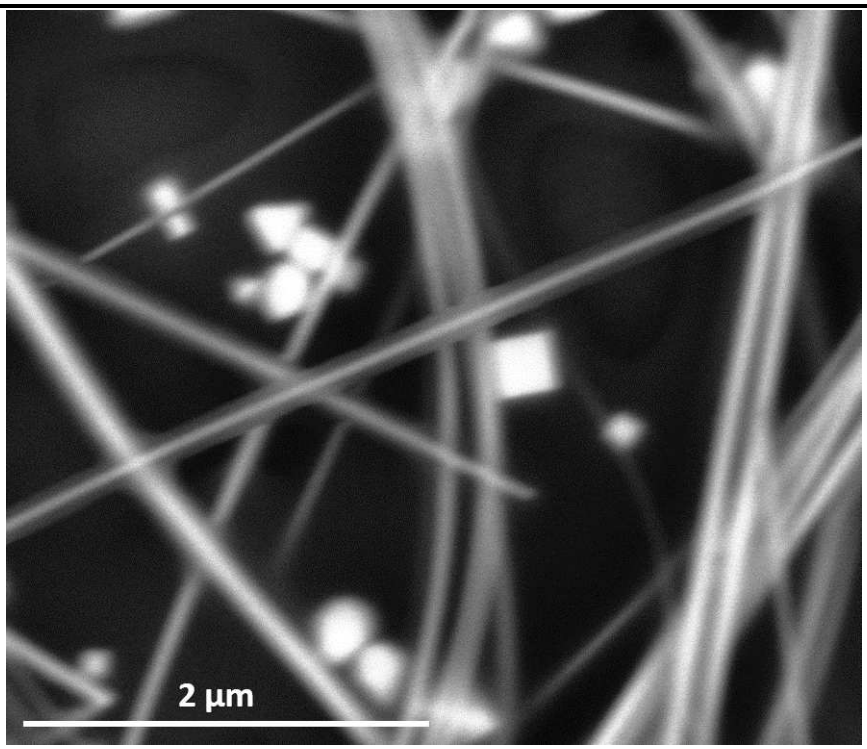


FIGURE 4.16 – Image MEB d'une électrode à base de nanofils de cuivre après 30 cycles à 150 °C de SALD

On constate que la gaine d'alumine est homogène et qu'elle recouvre la totalité des nanofils de cuivre. La SALD permet donc de réaliser des dépôts homogènes d'alumine sans altérer les performances optoélectroniques. Nous allons tester les électrodes transparentes dans un premier temps sous forte humidité afin de déterminer les conditions expérimentales les plus favorables. Une fois qu'un protocole expérimental sera retenu, les électrodes seront caractérisées et exposées sous air sec, sous illumination et sous stress électrique.

4.3.2 Stabilité des nanofils de cuivre@Al_2O_3

Dans cette partie, nous allons réaliser des tests de stabilité dans deux conditions : sous forte humidité et sous stress lumineux. Dans un premier temps, nous allons déterminer les meilleures conditions opératoires permettant de stabiliser les électrodes sous forte humidité. Dans un second temps, nous réaliserons des suivis de vieillissement sur ces conditions optimales de dépôt.

Stabilité sous forte humidité

On a placé les électrodes transparentes résumées dans les tableaux précédents dans une étuve à 38 °C et 90 % HR. L'évolution de la résistance dans le temps a été mesurée :

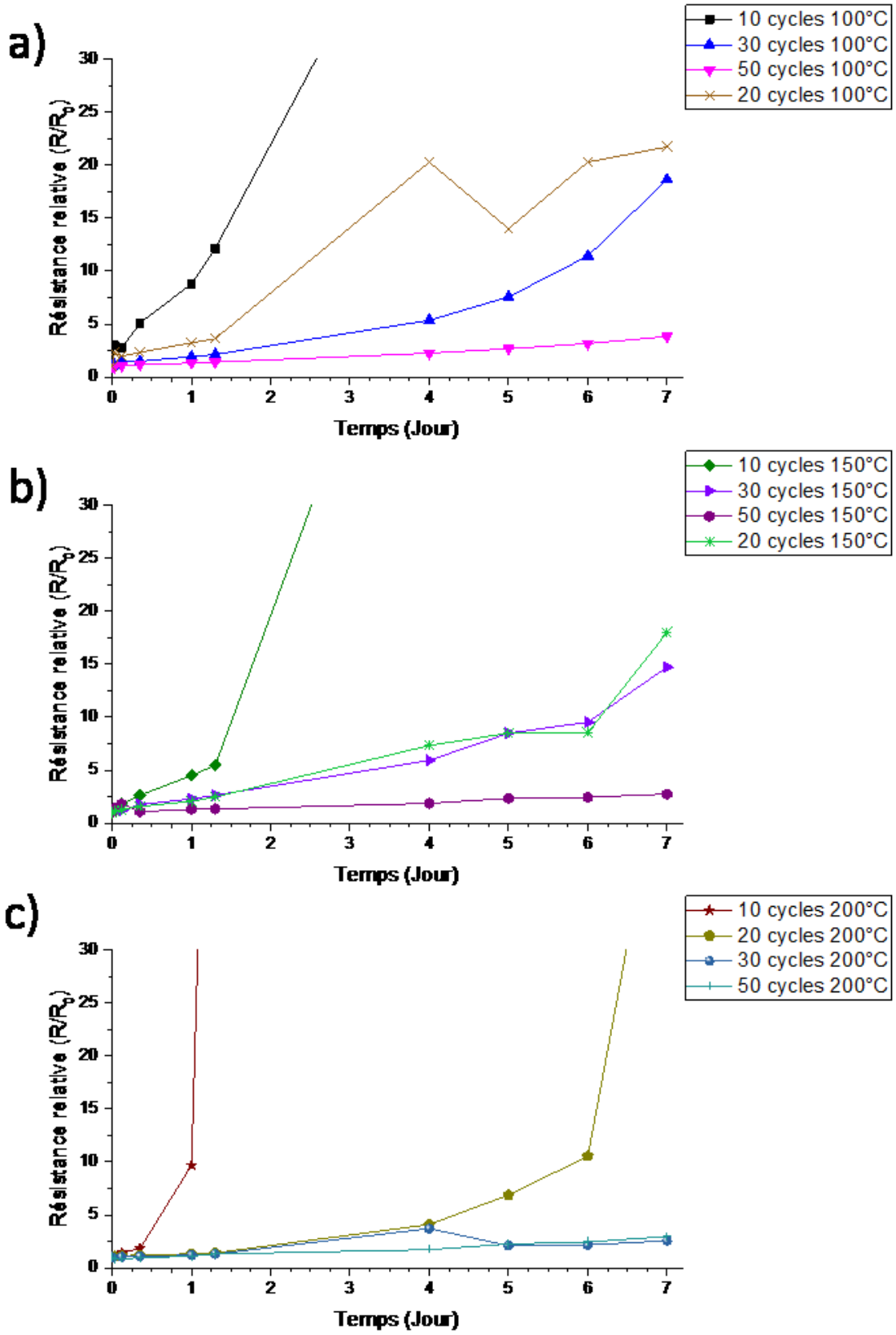


FIGURE 4.17 – Évolution de la résistance relative en fonction du temps pour des électrodes de Cu@Al_2O_3NF réalisées à a)100 °C , b) 150 °C et c) 200 °C, vieillies sous forte humidité

On observe, quelle que soit la température, que l'augmentation du nombre de cycles permet une diminution de la résistance relative. Les électrodes avec 50 cycles sont celles avec la meilleure durée de vie. En effet, après une semaine de vieillissement, la résistance relative est inférieure à 4. Ce sont ainsi des performances qui sont très prometteuses car la meilleure atteinte jusque-là résultait d'un OCA, qui induit en moyenne une multiplication par 20 de la résistance après une semaine de vieillissement. Les cycles réalisés à 200 °C forment les électrodes qui sont les plus stables dans ces conditions. En effet, l'augmentation de la température permet de réaliser des dépôts avec une densité plus élevée et ainsi des électrodes plus stables. Cependant cette augmentation induit une dégradation du réseau. Même si on a une amélioration significative de la stabilité, aucune des solutions n'est pleinement satisfaisante car on obtient soit une bonne stabilité des électrodes mais une dégradation du réseau lors du procédé, soit on ne dégrade pas le réseau mais l'amélioration est moins significative.

Par la suite, afin de trouver une solution qui permette de maintenir les performances électriques et la durée de vie, on a proposé un procédé en deux étapes. Nous avons réalisé une série de tests sous les conditions suivantes : 50 cycles à 100 °C et également à 150 °C. Nous avons aussi choisi de réaliser une nouvelle configuration de SALD, 25 cycles à 100 °C suivis de 25 cycles à 150 °C. L'objectif est de réaliser une première coquille qui va protéger les nanofils de cuivre pour résister à des procédés plus haute température et ainsi de faire une coquille plus dense et hermétique à l'humidité. On a mesuré la résistance avant et après la réalisation du dépôt 4.4.

$R_{ini}(\Omega)$	Conditions de dépôt	$R_f(\Omega)$
28	100 °C 25 cycles /150 °C 25 cycles	30
31.5	100 °C 25 cycles /150 °C 25 cycles	33
27.5	100 °C 25 cycles /150 °C 25 cycles	29

Table 4.4 – Tableau résumant les électrodes réalisées par SALD qui ont été vieillies sous forte humidité

On observe que la résistance n'augmente pas ou très peu après les dépôts à 100 °C et à 100 °C puis 150 °C. Donc le procédé en deux étapes permet de ne pas dégrader le réseau de nanofils de cuivre. On va évaluer la coquille réalisée puis effectuer le vieillissement des électrodes sous forte humidité.

On a mesuré l'épaisseur moyenne de la coquille qui a été déposée en réalisant des photographies MEB (Figure 4.18).

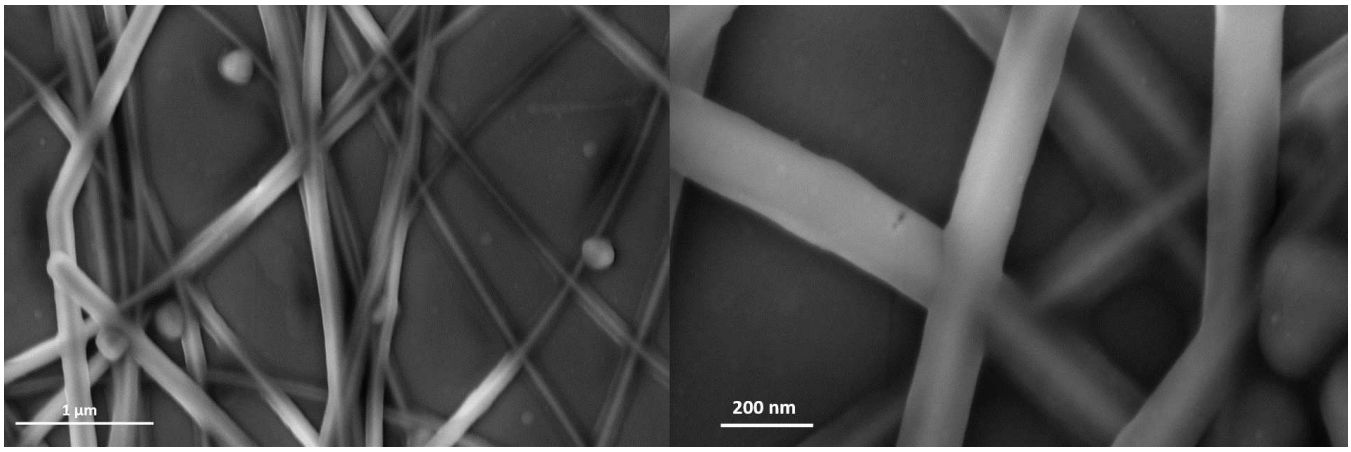


FIGURE 4.18 – Photographies MEB de nanofils de cuivre avec une coquille d'alumine de 25 cycles à 100 °C et 25 cycles à 150 °C sous différents grandissements

On observe ainsi que les nanofils de cuivre ont une gaine homogène autour d'eux. Celle-ci a une épaisseur moyenne de 50.4 nm avec un écart-type mesuré de 8.7 nm. Ainsi les nanofils ont un diamètre moyen supérieur à 130 nm, et est ainsi augmenté d'un ordre de grandeur. On constate également sur ces clichés que les jonctions entre nanofils de cuivre sont parfaitement recouvertes d'alumine et n'endommagent pas le contact électrique, en atteste la conductivité des électrodes après dépôt SALD.

Nous avons donc placé ces électrodes sous forte humidité et à 38 °C avec une électrode de référence à base de nanofils de cuivre.

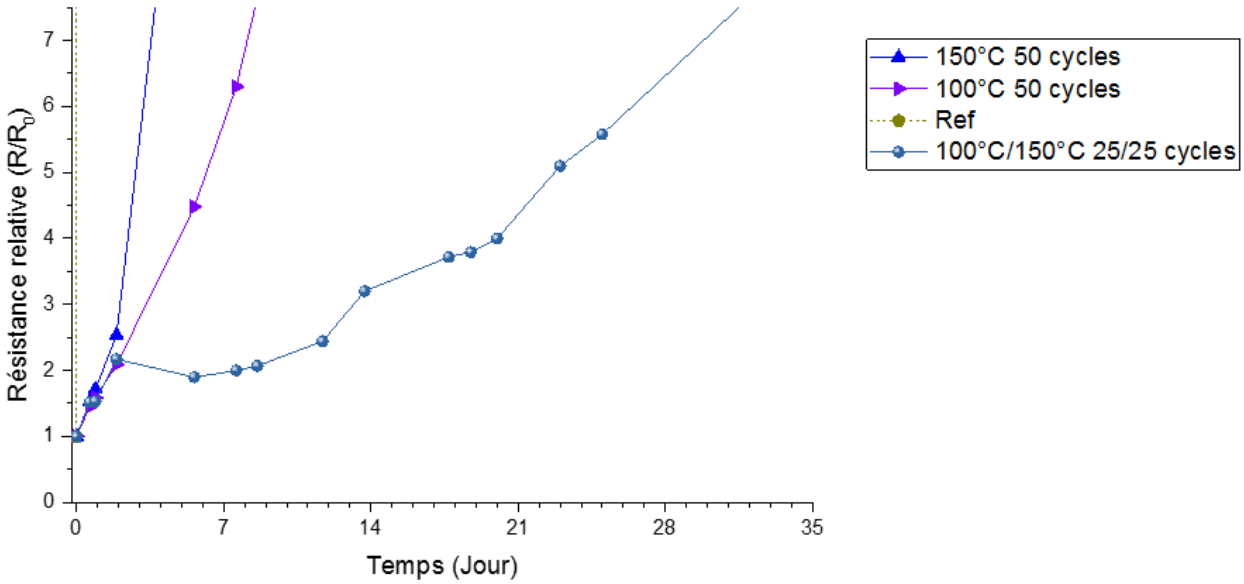


FIGURE 4.19 – Évolution de la résistance relative des électrodes avec des Cu@Al_2O_3NF réalisées avec les procédés 1 et 2 étapes, et placées sous 90 % HR à 38 °C

Comme observé précédemment, l'électrode de référence a une durée de vie très limitée, en cohérence avec les résultats du chapitre 3. Les électrodes réalisées avec le procédé une étape ont une durée de vie plus élevée que la référence avec des nanofils de cuivre nus. Cependant leur durée de vie est moindre par rapport à l'électrode réalisée avec le procédé deux étapes. On constate que les performances atteintes avec les électrodes avec une coquille ayant subi 25 cycles à 100 °C et 25 cycles à 150 °C sont les plus prometteuses avec notamment une électrode qui voit sa résistance seulement doubler après une semaine de vieillissement et être multipliée par 3.79 après 3 semaines de vieillissement. Ce résultat est très intéressant, la SALD permettant de diminuer drastiquement la cinétique de vieillissement des nanofils de cuivre. On a observé au MEB les réseaux de nanofils vieillis :

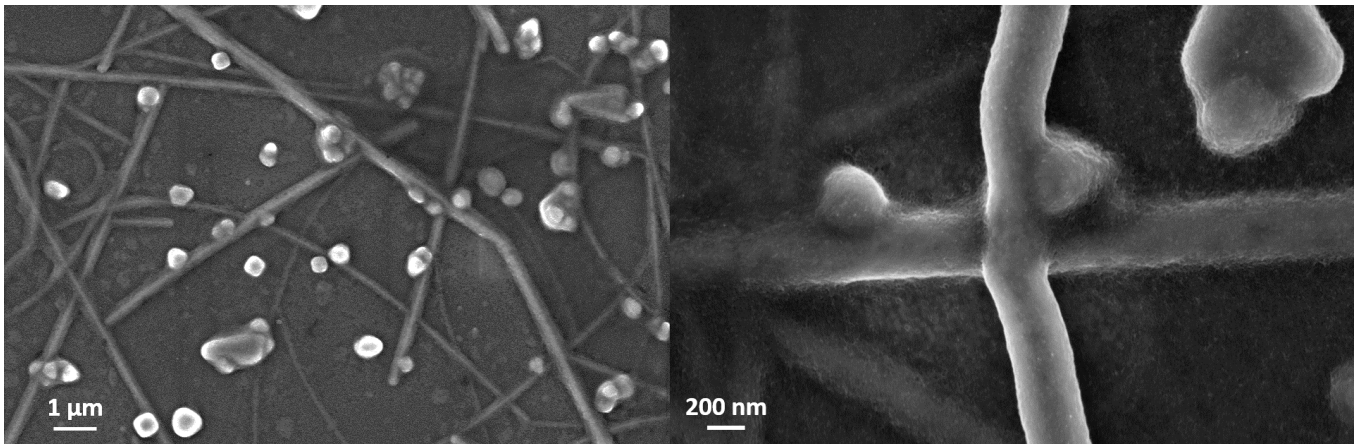


FIGURE 4.20 – Photographies MEB d'une électrode à base de Cu@Al_2O_3NF vieillie deux semaines sous 90 % HR à 38 °C

On n'observe pas de différence morphologique significative sur les clichés ci-dessus, il y a toutefois l'apparition de pores au niveau de la gaine. L'humidité peut s'infiltrer par ces derniers et pourrait expliquer la décroissance de la conductivité du réseau.

Cette méthode permet de réaliser une coquille hermétique à l'humidité, et la cinétique de vieillissement des électrodes est ainsi diminuée. De plus, ces électrodes présentent une stabilité longue par rapport à l'état de l'art, ce qui est très satisfaisant. En effet les durées de vieillissement sont limitées à moins d'une semaine. Néanmoins, il y a toujours une légère augmentation de la résistance dans le temps potentiellement due à la porosité (discontinuité des couches Al_2O_3). Une des possibilités qui peut être engagée par la suite est de réaliser des coquilles avec une rampe thermique, où chaque cycle se ferait à une température de plus en plus élevée. Cela permettrait d'obtenir une coquille très dense sans détériorer les performances initiales de l'électrode à base de nanofils de cuivre. La coquille d'alumine réalisée par le procédé en deux étapes permet une meilleure tenue des électrodes sous 90 % HR et 38 °C, il s'agit maintenant de s'assurer de son efficacité dans des environnements différents.

Stabilité sous air sec

Nous allons confronter les électrodes de Cu@Al_2O_3NF qui ont été réalisées avec la méthode optimisée en deux étapes de la partie précédente aux deux stress de référence. L'objectif est d'observer si la coquille d'alumine est stable sous air sec ce qui permettrait

ainsi de conserver les performances initiales des électrodes à base de CuNF. Les conditions de procédé sont 25 cycles à 100 °C suivis de 25 autres à 150 °C. La résistance des échantillons est stable ou diminue en ce qui concerne les électrodes avec une densité plus faible (>30 Ω/□).

La conservation des électrodes à base de CuNF en alumine est réalisée sous air sec et sous obscurité. On a mesuré la résistance des électrodes au cours du temps. Les résultats sont détaillés dans le graphique ci-dessus :

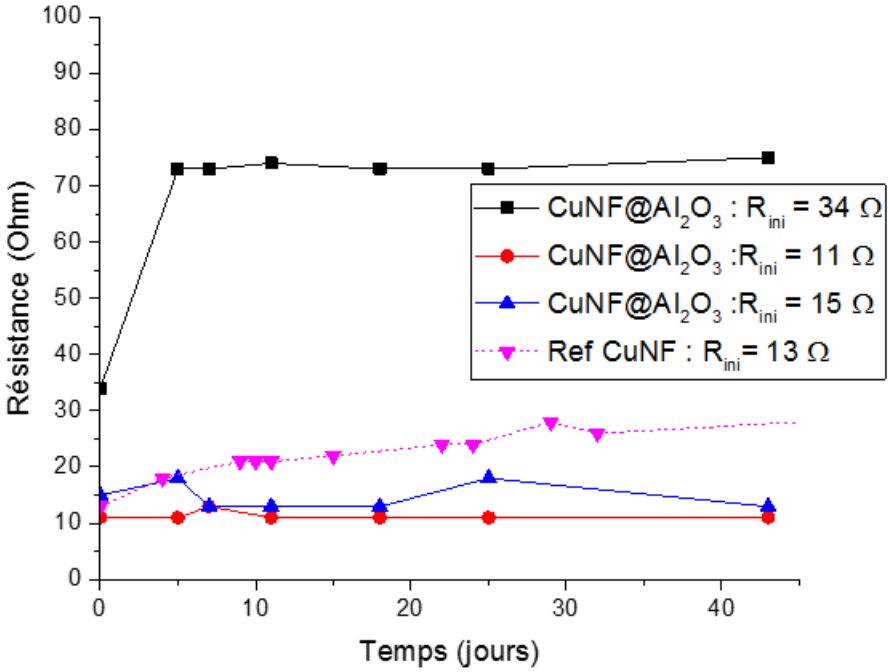


FIGURE 4.21 – Évolution de la résistance d'électrodes à base de CuNF, avec une gaine de 50 nm en alumine, placées sous air sec

On observe que la résistance varie fortement initialement, puis tend rapidement vers la valeur mesurée avant le dépôt d'alumine. L'augmentation est d'autant plus importante que la densité initiale de l'électrode est faible. On constate qu'après cette variation, la valeur de la résistance est constante dans le temps après plus de 2 semaines de vieillissement. Par la suite, il faudra comparer l'évolution de la résistance avec celle des nanofils de cuivre nus. Mais il semble que la gaine d'alumine est étanche à l'oxydation. L'oxyde d'aluminium présente l'avantage de réaliser une couche de passivation hermétique à l'oxygène [231].

Ainsi les performances des électrodes sont maintenues dans le temps en dépit d'une augmentation de la résistance initiale. La résistance est ensuite rigoureusement stable contrairement aux électrodes de CuNF qui voient leur résistance être augmentée de plus de 60 %.

Stabilité sous soleil artificiel

On a également placé des électrodes transparentes avec une gaine en alumine sous le soleil artificiel AM1.5 afin d'observer si cette coquille permet une bonne protection vis-à-vis de l'illumination. Les résistances des électrodes qui ont été réalisées diminuent également ou ne varient pas.

On constate que le dépôt d'alumine a un effet positif sur la résistance des échantillons. Le suivi de la résistance de ces électrodes au cours du temps sous stress lumineux est représenté sur le graphique ci dessous :

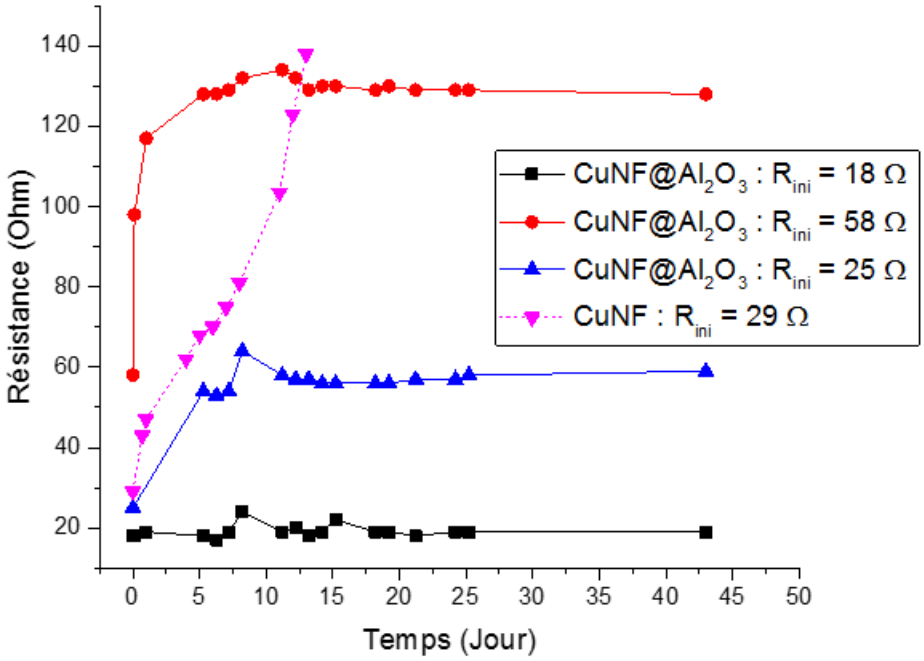


FIGURE 4.22 – Évolution de la résistance d'électrodes à base de CuNF avec une gaine de 50 nm en alumine placées sous soleil artificiel AM1.5

On remarque que la résistance croît rapidement au départ pour tendre également vers une valeur 10 % supérieure par rapport à la résistance avant dépôt d'alumine. Cette augmentation initiale semble reliée à l'effet de densité des électrodes. En effet les électrodes avec la résistance la plus élevée ont une augmentation plus significative. Après 5 jours de vieillissement, la résistance reste stable dans le temps pendant plus de 13 jours d'illumination. Ce résultat est remarquable, la résistance semble être stabilisée et l'oxydation des nanofils ne semble pas s'effectuer. De plus, par imagerie, l'intégrité du réseau de CuNF@Al_2O_3 est conservée (Figure 4.23).

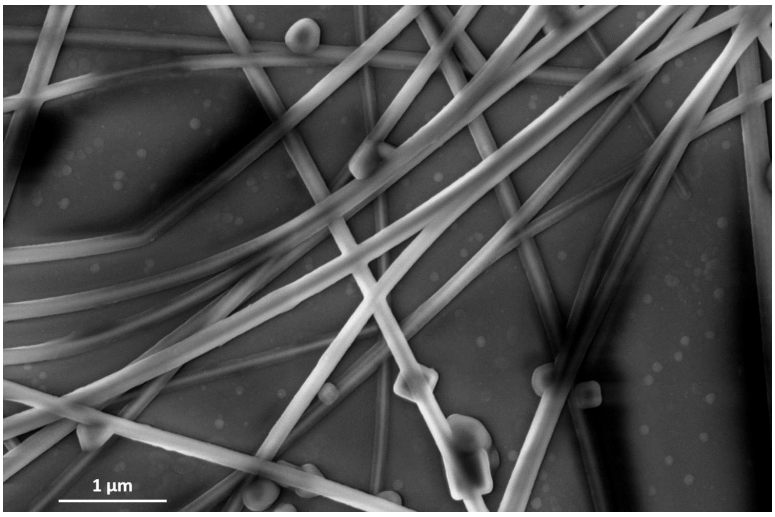


FIGURE 4.23 – Cliché MEB d'une électrode à base de CuNF@Al_2O_3 vieillie dix jours sous soleil artificiel

On constate que les nanofils de cuivre/alumine, après 10 jours de vieillissement, n'ont pas subi d'évolution morphologique, et la coquille d'alumine n'est pas dégradée. Aucun pore n'apparaît à la surface de l'alumine contrairement aux résultats sous forte humidité. Les performances électriques sont maintenues dans le temps et les contacts ne sont pas dégradés. L'apport d'une gaine en alumine permet de stabiliser les électrodes transparentes au regard d'un stress lumineux et air sec.

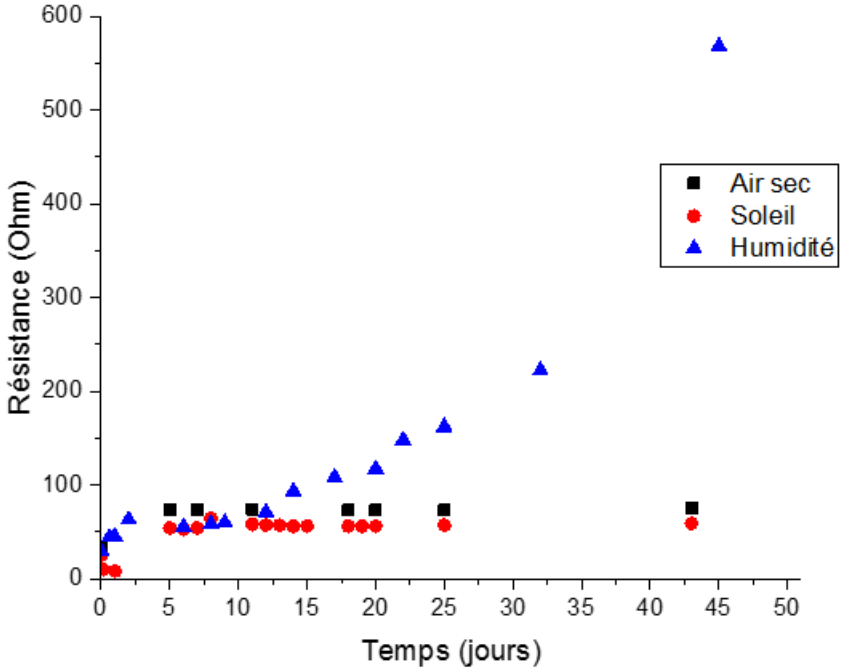


FIGURE 4.24 – Résumé de l'évolution des électrodes de CuNF@Al_2O_3 sous différents stress

Les électrodes à base de CuNF@Al_2O_3 ont un comportement satisfaisant lorsqu'on les expose à différents stress. L'humidité relative est le facteur de dégradation principal des électrodes (Figure 4.24) avec une augmentation continue de la résistance au cours du temps. Sous air sec et illumination, les électrodes ont une évolution rapide de la résistance les premiers jours puis semblent être insensibles à l'environnement extérieur. La coquille d'alumine déposée par SALD est continue mais elle est endommagée sous forte humidité (Figure 4.20). L'étape suivante sur l'étude de ces électrodes est de tester leur comportement en fonctionnement.

Stabilité en fonctionnement

Suite aux observations positives faites en vieillissement environnemental, nous avons testé les électrodes à base de CuNF@Al_2O_3 en fonctionnement. On a réalisé des paliers de température sur ces électrodes et des cycles à 50 °C. On a donc effectué des paliers afin de mesurer la densité de puissance maximale reçue par ces électrodes. Le protocole a été réalisé sur une électrode avec une résistance initiale de 18 Ω. On a appliqué sur cette électrode une intensité de 100 mA pendant 10 minutes. Après le retour de l'électrode à la température ambiante, l'opération est répétée avec une intensité incrémentée de 50 mA. On réalise ainsi des paliers d'intensité jusqu'au claquage de l'électrode. On a suivi l'évolution de la température à chacun des paliers effectués (Figure 4.25).

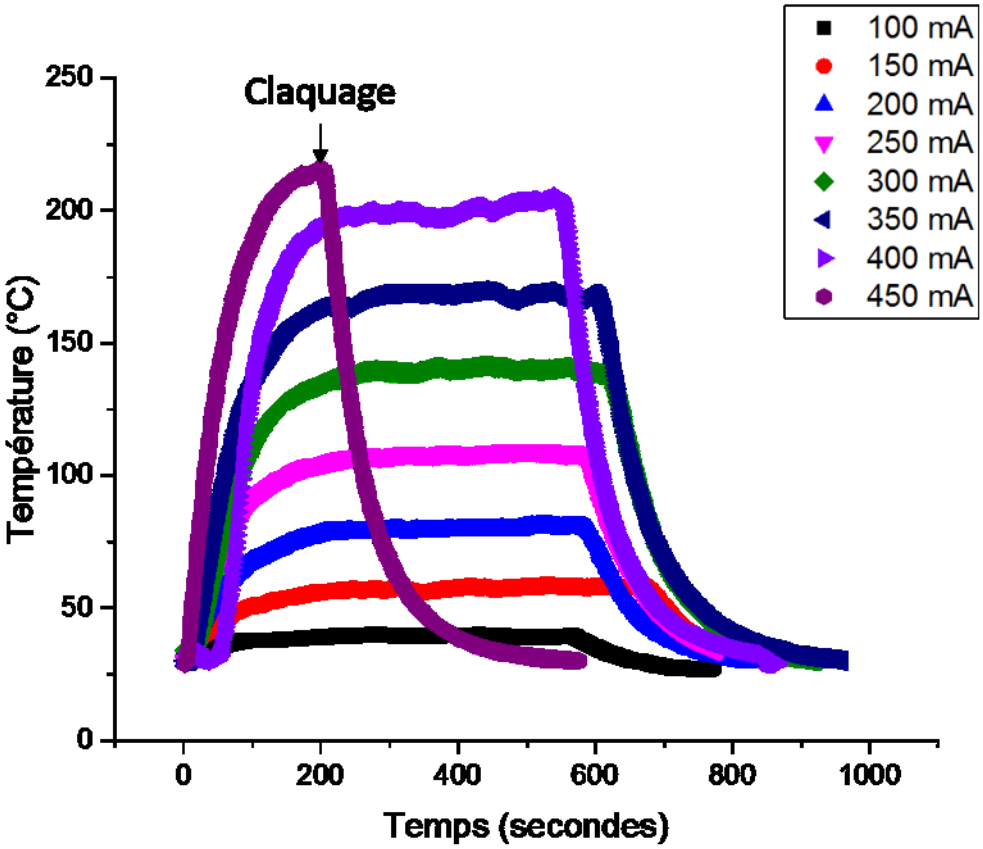


FIGURE 4.25 – Évolution de la température par effet Joule sur une électrode avec une résistance initiale de 18 Ω en fonction des paliers d'intensité

Ainsi, on constate que la température maximale atteinte par l'électrode est supérieure à 200 °C, ce qui correspond à une élévation de la température maximale atteinte de 40 °C. Cette température très élevée permet d'envisager du dégivrage avec une vitesse élevée. De plus la cinétique de chauffage maximale atteinte est supérieure à 3 °C.s^{-1}, sachant que la température est mesurée en face arrière, elle est également très élevée comparée au 9 °C.min^{-1} des nanofils sans encapsulation. La densité de puissance atteinte par cette électrode est élevée, elle vaut 1.34 W.cm^{-2} ce qui correspond au double de ce qu'on obtenait avec les électrodes à base de CuNF pour une densité égale. Des essais en température ont été effectués sur des électrodes à base de nanofils d'argent [242] : une coquille d'alumine permet d'améliorer la tenue en température. L'alumine a une température de fusion élevée (2070 °C), ce qui la laisse insensible à la température qu'on atteint avec nos films chauffants. Ainsi elle ne permet pas la diffusion des atomes de cuivre et donc la perte de la percolation du réseau.

L'électrode qui n'est plus fonctionnelle est séparée en deux par une fissure qui coupe le contact électrique entre les contacts en or. En effet, de part et d'autre de la fissure, l'électrode est toujours conductrice. Lorsqu'on observe l'électrode au MEB, on constate ceci :

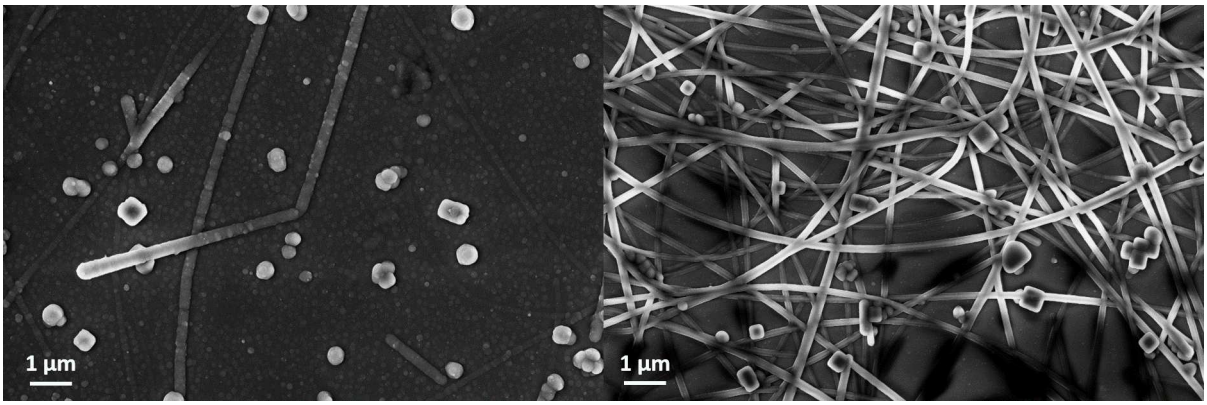


FIGURE 4.26 – Images MEB montrant l'électrode de nanofils de Cu@Al_2O_3NF au niveau de la fissure (à gauche) et de part et d'autre (à droite)

On observe ainsi que les nanofils sont détruits au niveau de la fissure, ils forment des gouttes. Il y a un phénomène de sphéroïdisation qui brise la percolation du réseau. On constate également que les nanofils hors de la fissure ne sont pas altérés. Un point chaud de température doit se former au niveau d'un défaut, à partir duquel la dégradation du réseau de nanofils apparait. Ensuite, la densité de puissance autour du point chaud augmente et propage alors la dégradation du réseau. Cette dernière est ainsi continue jusqu'à la perte de la percolation du réseau.

Des tests en cyclages ont été effectués : on applique un courant sur une électrode avec une résistance initiale de 24 Ω. Dix cycles à 50 °C sont effectués. La température a été mesurée ci-dessous :

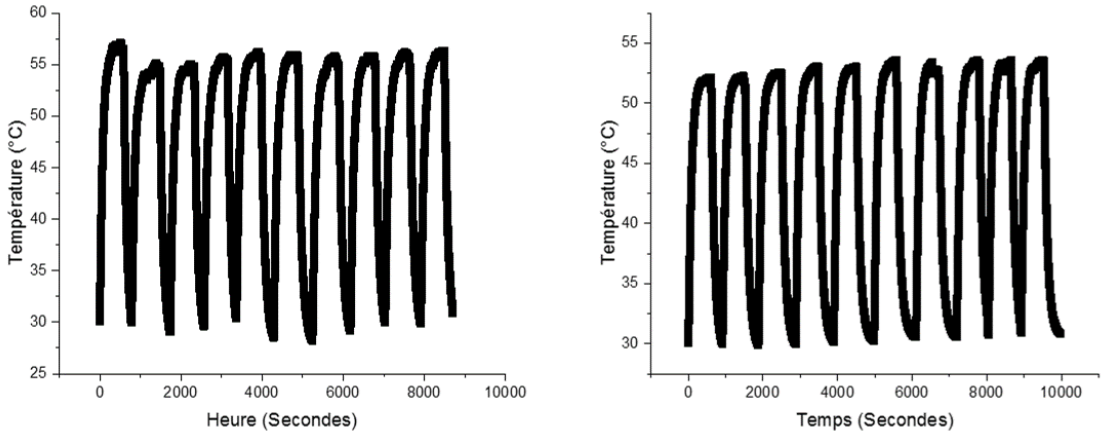


FIGURE 4.27 – Cycles d'intensité à deux semaines d'intervalle sur une électrode à base de CuNF@Al_2O_3

On constate que les cycles de température sont stables, et que la température de l'électrode est stable dans le temps lorsqu'on applique un courant de 140 mA (correspondant à une tension de 3.6 V) à ses bornes. La densité de puissance reçue par cette électrode est de 224 mW.cm^{-2}. La conductivité du réseau à la fin des 10 cycles de température est légèrement améliorée, la résistance passe de 24 Ω à 22.6 Ω. Donc on observe que les cycles de température ont un effet bénéfique sur l'électrode. La température induite par effet Joule peut entrainer un recuit des jonctions entre nanofils et ainsi améliorer la conduction globale du réseau.

Les films chauffants transparents à base de CuNF@Al_2O_3 ont une durée de vie plus élevée que les électrodes à base de CuNF et peuvent supporter une température de fonctionnement plus élevée (200 °C contre 160 °C). Les résultats sont satisfaisants et cohérents avec la littérature [242] qui a montré qu'un dépôt d'alumine permet de rendre les électrodes plus robuste vis-à-vis des stress thermiques et sous forte humidité.

4.4 Conclusion du chapitre 4

Ainsi dans cette partie, deux coquilles ont été étudiées : une à base de nickel et l'autre d'alumine. Ces deux coquilles permettent d'assurer une durée de vie plus longue des électrodes transparentes.

La coquille à base de nickel permet d'augmenter d'un facteur 3 la durée de vie des électrodes sous soleil artificiel, mais la tenue sous humidité est plus faible. Cependant on a pu observer que notre coquille de nickel était partielle et ainsi des améliorations peuvent être apportées à notre protocole. L'objectif est de rattraper l'état de l'art des électrodes avec des coquilles de cuivre/nickel. Une coquille de 12 nm de nickel permet de limiter à 20 % l'augmentation de la résistance pendant une journée dans ces conditions [69].

Dans le cadre d'une coquille en alumine, la tenue environnementale des électrodes est plus longue dans toutes les conditions, en particulier sous 38 °C et 90 % HR. Ainsi les électrodes à base de CuNF peuvent être confrontées à des stress forts. Cependant le point noir de cette technique est la faible conductivité de l'alumine. On a déposé une coquille avec une épaisseur de 50 nm. Ainsi, les électrodes à base de CuNF@Al_2O_3 permettent de fournir un courant électrique seulement de manière latérale. Ainsi la réalisation de cellules solaires ou bien d'OLEDs est impossible avec ces électrodes. Avec une coquille ayant une épaisseur plus mince, telle que 5 nm, la réalisation d'une OLED est possible [242]. Leur coquille d'alumine permet de stabiliser la résistance des électrodes d'AgNF sous 85 °C et 85 % HR pendant 45 jours. Toutefois le cuivre est un matériau plus sensible que l'argent et une coquille plus épaisse ou plus dense est nécessaire. Cependant, la réalisation de films chauffants ou d'écrans tactiles reste possible avec une coquille de 50 nm d'épaisseur. Les cellules solaires et les OLEDs peuvent être réalisées avec les électrodes à base de Cu@NiNF, de plus leur tenue dans le temps sous soleil artificiel en fait des candidates intéressantes par la suite.

Conclusion du manuscrit

Les travaux qui ont été menés pendant ces trois années de thèse ont pu démontrer tout le potentiel des électrodes transparentes à base de nanofils de cuivre. L'intérêt en termes de performances et de propriétés de ces électrodes à base de réseaux aléatoires de nanofils métalliques a été démontré par le développement de nouvelles générations d'électrodes transparentes flexibles. Elles représentent une alternative sérieuse à l'ITO (Oxyde d'indium dopé à l'oxyde d'étain) largement utilisé dans l'industrie pour les marchés s'orientant vers les dispositifs flexibles. Ces travaux se sont attachés à relater les résultats obtenus, allant de la synthèse à l'intégration dans des dispositifs flexibles de type film chauffant, en passant par la caractérisation de ces électrodes.

Différents protocoles de synthèse des nanofils de cuivre, à savoir les synthèses solvothermales et hydrothermales, ont été étudiés. Dans les deux cas, après nucléation de germes métalliques en solution, la croissance selon une direction préférentielle est possible grâce à la présence d'agents organiques encapsulants. Les deux synthèses se réalisent dans des conditions très différentes : la première sous une atmosphère d'argon, la seconde sous haute pression dans un autoclave, ce qui rend la production à grande échelle de ces nanofils plus coûteuse. Les solvants de réaction sont respectivement l'oleylamine et l'eau, et les températures de réaction sont inférieures à 180 °. Les durées de réaction sont sensiblement différentes : la synthèse solvothermale est beaucoup plus courte que la synthèse hydrothermale (5 heures contre 48 heures). Les objets doivent être purifiés et stockés en fonction de la voie d'élaboration, ces étapes sont plus aisées dans le cadre de la synthèse solvothermale. Le rendement de la synthèse hydrothermale est plus élevé, il atteint 84 %, cependant il baisse à 59 % après lavage. Les nanofils issus de la synthèse solvothermale présentent l'avantage de se disperser facilement en solution et ainsi les dépôts se réalisent aisément, tandis que ceux issus de la synthèse hydrothermale ont tendance à former des amas en solution, ce qui rend difficile leur impression. Les nanofils issus de cette synthèse ont un facteur de forme élevé de 942 (avec L = 33 μm ± 5 μm et D = 35nm ± 15 nm) contre 225 (avec L = 12.6 μm ± 7.5 μm et D = 52 nm ± 24 nm) pour la synthèse solvothermale. Ainsi les nanofils issus de cette synthèse ont une longueur plus élevée et un diamètre plus fin. Pour ces deux synthèse, il existe une forte dispersion en diamètre et en longueur. Grâce à ce facteur de forme élevé, les performances optoélectroniques obtenues après traitement acide sont de 28 Ω/□ à 88 % de transparence à 550 nm (FoM.10^3 = 9.9) contre 30 Ω/□ pour 82 % de transparence à 550 nm (FoM.10^3 = 4.5). Les valeurs de Haze sont comprises entre 1 % et 7 % pour la synthèse solvothermale et 2 % et 12 % pour la synthèse hydrothermale. Le développement des nanofils de cuivre/nickel permettrait de viser des applications plus diverses grâce à leur coquille conductrice. La synthèse hydrothermale permet de réaliser des électrodes avec des performances intéressantes mais la dispersion des nanofils reste problématique. Des voies d'amélioration pourraient être l'ajout de tensioactifs ou bien de modifier le pH du solvant de conservation.

La stabilité des électrodes à base de nanofils de cuivre est problématique, à l'air ambiant les électrodes ont une durée de vie maximale de 200 jours. La conductivité des électrodes à base de CuNF décline au fil des jours. Les problèmes de stabilité sont exacerbés par les effets de densité, les électrodes les moins denses ayant une durée de vie plus courte. La résistance des électrodes est doublée en moins de 4 jours pour une électrode à faible densité contre 50 jours pour une électrode à forte densité. Néanmoins, les électrodes réalisées avec la synthèse hydrothermale ont une durée de vie plus longue que celles réalisées avec la synthèse solvothermale dans des conditions normales (air et température ambiante sous obscurité). Différentes hypothèses expliquent cette durée de vie plus longue : l'agent de surface des nanofils, la structure cristalline des nanofils ou bien les traitements effectués sur les réseaux. La stabilité plus longue des réseaux de CuNF issus de la synthèse hydrothermale amène à étudier plus en profondeur leur stabilité.

On a étudié la stabilité des électrodes dans les conditions de stress environnementales suivantes :

— air sec,
— soleil
— 38 ° et 90 % HR

Dans le cadre des électrodes à base de nanofils de cuivre issus de la synthèse hydrothermale, les électrodes ont une durée de vie sous air sec de plus de 100 jours. On constate toutefois la présence d'oxyde de cuivre Cu_2O isolant. Sous soleil artificiel, la durée de vie est raccourcie par rapport à une électrode sous obscurité. En effet, sous le soleil artificiel, on observe la formation d'oxyde de cuivre CuO isolant en surface entrainant la perte de chemins de percolation, responsable de la perte de conduction du réseau. Sous forte humidité, il y a également ces deux phénomènes qui apparaissent plus rapidement et impliquent une augmentation forte de la résistance carrée. En effet, en seulement 2 jours, la résistance est triplée. La combinaison de l'oxygène et de l'humidité est le facteur principal de dégradation des réseaux.

Ces travaux ont mis en évidence l'intérêt d'encapsuler soit le réseau de nanofils de cuivre soit les nanofils de cuivre individuellement afin d'augmenter la stabilité dans le temps des électrodes et des dispositifs de type films chauffants associés. Ainsi des stratégies de protection des réseaux de nanofils de cuivre ont été mises en place afin d'isoler le réseau de l'oxygène et de l'humidité. La réalisation d'une couche barrière avec un adhésif transparent à base de polyacrylate (OCA) est la solution qui a été retenue. La durée de vie des électrodes protégées sous air sec et soleil artificiel reste inchangée. Néanmoins, on constate une réelle amélioration de la durée de vie sous 38 °C et 90 % HR ; la cinétique de vieillissement est divisée par 3. La durée de vie des électrodes sous forte humidité est ainsi de plusieurs jours. La perméabilité latérale de la couche barrière OCA ne permet pas une protection parfaite des réseaux de nanofils de cuivre. Les électrodes ont une durée de vie limitée dans des conditions de stress environnementales, particulièrement sous humidité, mais l'emploi d'une couche barrière permet de limiter fortement le vieillissement.

Une coquille de protection autour du nanofil de cuivre a été réalisée. Deux types de coquilles ont été étudiées : une à base de nickel déposé par électrochimie et la seconde à base d'alumine déposée par SALD. La première coquille a permis de stabiliser les électrodes sous air sec et stress lumineux. En effet, la résistance carrée est stable plus de 110 jours sous air sec et plus de deux semaines sous illumination, ce qui présente un avantage dans la réalisation de cellules solaires ou bien d'OLEDs. Cependant, l'hétérogénéité de la coquille de nickel ne permet pas de protéger les réseaux vis-à-vis de l'humidité, en atteste la durée

de vie de quelques heures dans ces conditions de vieillissement. De son côté, la coquille à base d'alumine a permis d'isoler les nanofils de cuivre. La coquille déposée par SALD ne dégrade pas les réseaux de nanofils et améliore les performances optoélectroniques dans le temps. En effet, quel que soit le stress et en particulier sous forte humidité, la cinétique de vieillissement des électrodes est considérablement diminuée. Cela est confirmé par le maintien des performances après plus de 25 jours de vieillissement et le doublement de la résistance carrée après une semaine sous forte humidité. Cependant, comme la coquille de 50 nm d'alumine ne conduit pas l'électricité, le transport du courant électrique est seulement latéral, ce qui condamne leur utilisation dans les cellules solaires ou bien les OLEDs mais cette électrode reste compatible avec les écrans tactiles ou bien les films chauffants. Une coquille moins épaisse permettrait l'utilisation de cette technique dans des cellules solaires ou bien les OLEDs. La coquille de nickel réalisée présente des porosités, ce qui explique ses limitations en termes de vieillissement sous forte humidité voire sous forte luminosité. Ainsi il y a encore des points d'amélioration dans ce domaine.

On a également testé ces électrodes en fonctionnement en les soumettant à des forts courants électriques afin de produire de la chaleur par effet Joule. Des paliers et des cycles en température induits ont été appliqués. Les électrodes à base de nanofils de cuivre peuvent endurer une température supérieure à 160 °C et restent stables après 10 cycles de 10 minutes à 50 °C. Cependant, l'électrode n'est plus fonctionnelle après deux semaines de stockage sous air ambiant et obscurité. L'emploi de l'adhésif barrière a permis de réaliser ces mêmes cycles en température à deux semaines d'intervalle sans aucune dégradation des performances. Les électrodes à base de nanofils d'argent ont des performances similaires sans l'emploi de l'adhésif barrière. Donc les performances obtenues sont comparables avec la référence à base de nanofils d'argent.

Grâce à l'optimisation de la stabilité des réseaux effectuée, nous avons pu réaliser des films chauffants transparents. La dimension de ces films a atteint 100 cm^2. Le film chauffant a pu subir des cycles d'intensité à 500 mA et a pu soutenir une intensité de 700 mA. La cinétique de chauffage est de 2 $°C.s^{-1}$ ce qui permet d'atteindre la température visée en quelques minutes. Des efforts restent à fournir concernant l'homogénéité de chauffage des échantillons de grande dimension (ici 10x10 cm^2).

Avec des électrodes à base de CuNF@Al_2O_3, les résultats sont prometteurs avec une densité de puissance acceptée supérieure à 1 $W.cm^{-2}$ et une température supérieure à 200 °C. De plus, la réalisation de cycles de température sans incidence sur les performances du réseau démontre le potentiel de ces réseaux dans le temps. Le nitrure d'aluminium est un matériau transparent, bon conducteur thermique et isolant électrique, cela permettrait d'homogénéiser la diffusion de la chaleur sur toute la surface du film. Les performances atteintes par nos réseaux sont proches de celles obtenues avec des nanofils d'argent qui atteignent une température légèrement supérieure (entre 200 °C et 250 °C [151]) sans encapsulation.

Outre la dispersion des nanofils, pour améliorer l'homogénéité des dépôts, le passage d'une méthode d'impression manuelle à une méthode semi-automatique serait bénéfique. Cette méthode pourrait être la nébulisation ou bien la sérigraphie moyennant la conception d'une encre à base de nanofils de cuivre.

À l'avenir, d'autres tests mécaniques devront être réalisés sur les électrodes à base de nanofils de cuivre et surtout sur les nanofils de cuivre encapsulés (OCA, Cu@NiNF ou bien Cu@Al_2O_3). Les propriétés mécaniques de ces électrodes doivent être maintenues. De

plus, des études complémentaires doivent être engagées, notamment en traction, en compression et en torsion. À terme, l'objectif serait d'intégrer ces électrodes sur des surfaces conformables telles que des peaux artificielles.

En ce qui concerne la stabilité des électrodes, des essais dans des conditions de stress environnementales croisées doivent être envisagés. Il faut également tester la stabilité de ces électrodes en fonctionnement dans des dispositifs pour connaitre la tenue dans le temps en conditions réelles. Il est nécessaire également d'étudier les mécanismes de vieillissement par des études MET et MET-EDS au fur et à mesure du vieillissement et d'effectuer de la microscopie Auger afin d'observer où se forment les oxydes de cuivre. On a pu constater que les nanofils de cuivre avaient une durée de vie différente suivant la voie de synthèse et de purification. Il serait intéressant de connaître quelles en sont les raisons : la cristallographie, le surfactant ou bien même la structure chimique du nanofil. Il serait intéressant d'observer où se forme l'oxyde en premier sur les nanofils : est-ce qu'il y a présence de défauts impliquant des ruptures ou bien une couche homogène d'oxyde qui se forme et se propage dans le nanofil ? L'étude de ces points permettrait d'apporter une réponse plus détaillée au vieillissement des électrodes.

Les électrodes à base de nanofils métalliques et notamment de cuivre seront toujours utilisées avec encapsulation pour des raisons pratiques et de sécurité. Il sera primordial de trouver la solution d'encapsulation adaptée à chacun des dispositifs visés. Une couche conductrice et diffusante dans les cellules solaires serait adéquate en tant qu'un oxyde métallique. Une couche conductrice avec un haze faible tel que le PEDOT :PSS serait adapté aux OLEDs.

L'obtention d'une coquille continue de nickel autour des nanofils de cuivre serait un objectif à atteindre afin de permettre une tenue plus longue dans le temps des électrodes. Les premiers tests très encourageants d'encapsulation par une coquille d'alumine incitent à aller plus loin, notamment par la réalisation d'une coquille plus dense par SALD en atteignant une température de dépôt plus élevée. Elle serait plus hermétique aux conditions environnementales extérieures, et aurait un diamètre plus fin, ce qui la rendrait compatible avec toutes les applications. À l'avenir, il serait intéressant d'élargir le panel de nanofils de cuivre disponibles et d'avoir une gamme de diamètre et de longueur adaptée aux différents dispositifs. Cela peut s'obtenir en modifiant la quantité d'amine initiale [119]. De plus, on peut également imaginer des nouveaux dispositifs qui prennent en compte le caractère ferromagnétique des nanofils de cuivre/cupronickel.

Les avancées réalisées dans cette étude ont permis de bien identifier les limites de ces nouvelles générations transparentes et de proposer des pistes sérieuses d'amélioration.

Table des figures

1 Photos de nouveaux dispositifs exposés au CES 2017 xv
2 Prévision de vente de l'ITO et de ses alternatives xvi
3 Répartition des applications des électrodes transparentes xvii

1.1 Nombre de publications Scopus par an pour la recherche indiquée en légende 2
1.2 R□ en fonction de la courbure et de l'épaisseur du film mince d'ITO 3
1.3 Cliché TEM du graphène, Structure du PEDOT :PSS, Cliché MEB de CNT 5
1.4 Illustration d'un réseau percolant 7
1.5 Exemples d'architecture de grilles métalliques de type nid d'abeille ou cercle 8
1.6 Nb de publications sur Scopus des électrodes à base de NF 9
1.7 Clichés MEB de nanofils d'argent à différents grandissements 10
1.8 Performances optoélectroniques de l'ITO et de ses alternatives flexibles . . 12
1.9 Schéma et images MET de la structure d'un nanofil d'argent 14
1.10 Principe de croissance des nanofils selon la synthèse solvothermale 16
1.11 Principe de réalisation de nanofils de cuivre par la synthèse catalytique . . 17
1.12 Principe de la synthèse hydrothermale de nanofils de cuivre 18
1.13 Schémas des différentes techniques de dépôt 23
1.14 Cliché MEB d'un réseau de nanofils d'argent après un recuit thermique . . 25
1.15 Schémas de l'interaction entre la lumière/NF et lumière/film mince 26
1.16 Spectre en transparence d'électrodes transparentes 27
1.17 Performances (R□; T) des différentes synthèses de nanofils de cuivre . . . 29
1.18 Images MEB de nanofils d'argent après différents stress 35
1.19 Clichés MEB-EDS de nanofils de cuivre avec une gaine métallique 39
1.20 Cliché MEB montrant la détérioration d'AgNF après un courant continu . 42
1.21 Schéma et photo d'une cellule solaire à hétérojonction 43
1.22 Photos d'une OLED en fonctionnement 45

2.1 Images MET, HRMET et FFT d'un nanofil de cuivre solvothermale 50
2.2 Photographie d'une solution de CuNF réalisée par une synthèse solvothermale 51
2.3 Cliché MEB et répartition D et L des nanofils de cuivre solvothermale . . . 52
2.4 Performances (R□; T) des électrodes issues de la synthèse solvothermale . 53
2.5 Cartographie 3D par AFM d'une électrode à base de nanofils de cuivre . . 53
2.6 Cliché MEB comparant les produits issus avec l'HDA et l'ODA 55
2.7 Clichés MEB avec des ratios molaires différents d'ODA 55
2.8 Images MEB de CuNF réalisées avec des températures différentes 57
2.9 Cliché MEB et répartition D et L des CuNF hydrothermale 58
2.10 Clichés HRMET et FFT d'un CuNF hydrothermale 59
2.11 Photographies de CuNF dispersés dans différents solvants 61
2.12 Photo de CuNF dispersés dans l'HCl et dans l'AAG 62

2.13 Spectre XPS des pics de cœur du cuivre et de ses transitions Auger 63
2.14 Image MEB d'une électrode à base de CuNF illustrant l'effet "coffee ring" . 66
2.15 Les performances optique et électrique des électrodes à base de CuNF . . . 67
2.16 Cartographie 3D réalisée par AFM d'une électrode de nanofils de cuivre . . 68
2.17 Spectre en transparence d'une électrode à base de CuNF 68
2.18 Évolution de la résistance relative en fonction du nombre de cycle 69
2.19 Évolution de la résistance d'électrodes de CuNF sous flexion 70
2.20 Schéma concave/convexe et évolution de R pendant une flexion 71
2.21 Évolution de la résistance des électrodes issues de la synthèse solvothermale 72
2.22 Évolution de la résistance des électrodes issues de la synthèse hydrothermale 73
2.23 Évolution de la résistance carrée avec des traitements différents avant dépôt 74
2.24 Image MEB d'une électrode à base de CuNF vieillie sous air 75
2.25 Image MEB d'une électrode après un 2nd traitement AAG 76

3.1 Schéma des électrodes transparentes qui ont été utilisées 80
3.2 Évolution de la résistance carrée d'électrodes à base de CuNF sous air sec . 81
3.3 MET et profil chimique de CuNF vieillis sous air sec 81
3.4 Spectre XPS HR de CuNF vieillis sous air sec 82
3.5 Évolution de R d'électrodes à base de CuNF placées sous illumination . . . 83
3.6 Clichés MET, MET-EDS et profil chimique d'un CuNF sous illumination . 84
3.7 Spectre XPS HR de CuNF vieillis sous illumination 85
3.8 Évolution de R d'électrodes à base CuNF placées sous forte humidité . . . 86
3.9 Photo MEB d'une électrode de CuNF vieillie sous humidité 87
3.10 Clichés MET, MET-EDS et profil chimique d'un CuNF sous humidité . . . 87
3.11 Spectre XPS HR de CuNF sous humidité 88
3.12 Évolution de R dans le temps sous différents stress 89
3.13 Spectre en transparence des différents encapsulants 90
3.14 Évolution de R d'électrodes à CuNF encapsulés placées sous air sec 91
3.15 Évolution de R d'électrodes à CuNF enscapsulés, placées sous illumination 92
3.16 Évolution de R d'électrodes à CuNF encapsulés, placées sous forte humidité 93
3.17 Photo d'une électrode à CuNF vieillie une semaine sous forte humidité . . 94
3.18 Évolution de R des électrodes vieillies sous 38 °C et 90 % HR 94
3.19 Évolution de la température induite par effet Joule en fonction du temps . 97
3.20 Images MEB d'une électrode à base de CuNF claquée 98
3.21 Cycles de température sur une électrode à base de CuNF 99
3.22 Cycles de température sur une électrode à base de CuNF + OCA 100
3.23 Photographies de l'électrode 10x10 cm^2 100
3.24 Photos de l'électrode à base de CuNF sous tension et hors tension 101
3.25 Évolution de T de l'électrode à base de CuNF à différents points 101
3.26 Évolution de T et de dT/dt lors de paliers d'intensité 102

4.1 Répartition D et L de Cu@CuNiNF et photo MEB de Cu@CuNiNF 107
4.2 Clichés MET et MET-EDS et profil chimique d'un nanofil de Cu@CuNiNF 108
4.3 Photo de Cu@CuNiNF aimantés 109
4.4 Photos du montage d'électrochimie et d'électrode de Cu@NiNF 110
4.5 Évolution du diamètre des Cu@NiNF en fonction de la durée de nickelage . 110
4.6 Images MEB montrant les CuNFs après différentes durées de nickelage . . 111
4.7 Évolution de (R□ ; T ; H) en fonction du temps de nickelage 112
4.8 Cliché MET, MET-EDS et profil chimique d'un Cu@NiNF 113

4.9 Évolution de la R□ dans le temps et de l'épaisseur de la coquille de Ni . . 114
4.10 Évolution de la résistance d'électrodes à Cu@NiNF sous air sec 115
4.11 Évolution de la résistance d'électrodes à Cu@NiNF sous illumination . . . 116
4.12 Images MEB d'une électrode à Cu@NiNF après 1 semaine sous illumination 117
4.13 Évolution de la résistance d'électrodes à Cu@NiNF sous humidité 118
4.14 Images MEB d'une électrode de Cu@NiNF vieillie sous 38°C et 90 % HR . 119
4.15 Performances des électrodes à base de CuNF@Al_2O_3 121
4.16 Image MEB d'une électrode à base de Cu@Al_2O_3 122
4.17 Évolution de R/R_0 d'électrodes de Cu@Al_2O_3NF vieillies sous humidité . . 123
4.18 Photos MEB de Cu@Al_2O_3 125
4.19 Évolution de R/R_0 des électrodes à base de Cu@Al_2O_3NF 125
4.20 Photos MEB d'une électrode à Cu@Al_2O_3NF vieillie sous humidité 126
4.21 Évolution de la résistance d'électrodes à Cu@Al_2O_3NF sous air sec 127
4.22 Évolution de la résistance d'électrodes à Cu@Al_2O_3NF sous illumination . 128
4.23 Cliché MEB d'une électrode à CuNF@Al_2O_3 vieillie sous soleil artificiel . . 129
4.24 Résumé de l'évolution des électrodes de CuNF@Al_2O_3 sous différents stress 129
4.25 Évolution de la température en fonction des paliers d'intensité 130
4.26 Images MEB montrant l'électrode de nanofils de Cu@Al_2O_3NF claquée . . 131
4.27 Cycles d'intensité sur une électrode à base de CuNF@Al_2O_3 132

A.1 Photo de la solution de CuNF en sortie de la synthèse solvothermale 146
A.2 Photo Cu@CuNi en solution 147
A.3 Schéma du traitement acide acétique glacial sur plaque 149
A.4 Schéma du principe de la SALD comparé à l'ALD 151
A.5 Schéma de l'interaction entre la lumière et un milieu quelconque 152
A.6 Schéma d'une couche mince 153
A.7 Schéma explicatif de la mesure de la résistance 4 pointes 154
A.8 Principe de fonctionnement d'un MEB [243] 155
A.9 Schéma d'un MET [244] 156
A.10 Schéma du principe de l'XPS sur le cuivre 157
A.11 Schéma du principe d'un AFM [245] 159

Liste des tableaux

1.1 Avantages et inconvénients des électrodes flexibles et transparentes 11
1.2 Résumé des différentes voies de synthèses des nanofils de cuivre 20
1.3 Calcul de la figure de mérite de deux électrodes transparentes 28
1.4 Stabilité des électrodes à base d'AgNF sous vide et air 32
1.5 Stabilité des électrodes à base d'AgNF sous humidité 32
1.6 Stabilité des électrodes à base d'AgNF sous illumination 33
1.7 Stabilité des électrodes à base d'AgNF vis-à-vis de la sulfuration 33
1.8 Stabilité des électrodes à base d'AgNF sous forte température 34
1.9 Stabilité des électrodes à base de CuNF sous air 36
1.10 Stabilité des électrodes à base de CuNF sous forte humidité 37
1.11 Stabilité des électrodes à base de CuNF sous stress chimique 37
1.12 Stabilité des électrodes à base de CuNF sous forte température 38

2.1 Performances des électrodes à base de CuNF avant et après traitement acide 64
2.2 Influence du traitement acide plaque sur des électrodes 75

4.1 Tableau résumant les différents dépôts réalisés à 100 °C par SALD 120
4.2 Tableau résumant les différents dépôts réalisés à 150 °C par SALD 120
4.3 Tableau résumant les différents dépôts réalisés à 200 °C par SALD 121
4.4 Électrodes réalisées par SALD qui ont été vieillies sous forte humidité . . . 124

Annexe A

Partie expérimentale

A.1 Synthèse et purification des nanofils de cuivre

A.1.1 Protocole de la synthèse hydrothermale en autoclave

Le protocole utilisé dans ce manuscrit est décrit par Moon et al. [118]. Les réactifs ont été fournis par Sigma Aldrich et utilisés sans modification ultérieure. L'eau déionisée (EDI) est produite au laboratoire avec le système Purelab : UHQ. Le protocole expérimental de cette synthèse est le suivant :

— Dans un ballon de 100 mL : 13 mmol.L^{-1} (139.4 mg) de chlorure de cuivre anhydre (pureté >99.995 %) sont mélangés avec 52 mmol.L^{-1} (1121 mg) d'octadecylamine (pureté >99.0 %) et 13 mmol.L^{-1} (187.2 mg) de D-glucose (pureté >99.5 %) dans 80 mL d'EDI à température ambiante

— Après agitation : le ballon est placé pendant 45 minutes dans un bain ultrasonique pour obtenir une émulsion bleue

— L'émulsion est placée dans une enveloppe en Téflon située dans un autoclave

— Chauffage dans un four à 160 °C pendant 48 h

— Refroidissement brutal avec un filet d'eau froide

On obtient une solution rouge/marron avec un dépôt de couleur cuivrée au fond de l'enveloppe. La solution est placée dans 3 piluliers (A-B-C) de 40 mL, le dépôt cuivré est retiré avec 30 mL d'EDI et placé dans un pilulier également. Les quatre piluliers sont ensuite centrifugés à 5500 tr.min^{-1} pendant 4 minutes. Le surnageant est retiré. Dans le cas des trois piluliers A-B-C, au fond côté extérieur, un dépôt rouge se forme, et en haut côté intérieur, un dépôt marron apparait. La partie marron composée d'éléments organiques est retirée avec de l'EDI et la partie rouge est dispersée dans l'EDI. Pour le dernier pilulier, le surnageant est retiré, il n'y a pas de partie marron. Ensuite, on reproduit deux fois cette étape afin de retirer le maximum de matière organique. On réalise une nouvelle centrifugation dans les mêmes conditions que précédemment pour disperser les nanofils dans l'isopropanol. L'isopropanol de conservation est préalablement dégazé afin de limiter l'oxydation des nanofils dans le solvant.

A.1.2 Protocole de la synthèse solvothermale des nanofils de cuivre

Tous les réactifs de cette réaction sont fournis par Sigma Aldrich, le chlorure de cuivre anhydre est utilisé avec une pureté de (> 99.995 %), le nickel acetylacetonate (> 95 %) et de l'oleylamine (OLA) avec une pureté de 90 %. Le protocole expérimental est le suivant :

— Dans un ballon de 100 mL, 1.6 mmol de $CuCl_2$ (215 mg) et 1 mmol de $Ni(acac)_2$ (256 mg) sont mélangés dans 16 mL d'oleylamine. Le mélange est placé dans un bain ultrasonique pendant 45 minutes afin de solubiliser les sels métalliques. Après dissolution, la solution a une couleur bleu roi.
— Un réfrigérant à boules est positionné en sortie du ballon. Le montage est relié à une rampe à vide. Des cycles vide/argon sont réalisés. Le montage est placé sous un flux d'argon. Le mélange est agité à l'aide d'un barreau magnétique, à 250 tours.min^{-1}.
— Le ballon est placé dans un bain d'huile chauffé à 109 °C (100 °C dans le ballon) pendant 30 minutes : formation des germes métalliques
— La température du bain d'huile est réglée à 191 °C (180 °C dans le ballon) pendant 2 heures : croissance des nanofils de cuivre,
— Optionnel : La température du bain d'huile est portée à 215 °C (205 °C dans le ballon) pendant une heure. Il y a formation d'une coquille de nickel autour des nanofils de cuivre,
— Le ballon est refroidi, le mélange a une couleur marron (Figure A.1) ou noire respectivement pour les nanofils de cuivre et de cuivre/nickel puis 30 mL d'hexane sont ajoutés à la solution afin d'extraire les nanofils. Le mélange devient bleu foncé.

FIGURE A.1 – Photographie de la solution de nanofils de cuivre en sortie de la synthèse solvothermale

— Le mélange est centrifugé pendant 3 minutes à 10000 tours par minute, le surnageant est retiré et un mélange hexane/acétone (2 volumes d'hexane pour 3 volumes d'acétone) est ajouté. On centrifuge de nouveau dans ces conditions et on répète cette étape,
— Les nanofils extraits sont conservés ensuite dans 100 mL de cyclohexane (Figure

A.2).

FIGURE A.2 – Photographie d'une dispersion de nanofils de cuivre/cupronickel dans l'hexane réalisés par la synthèse solvothermale

A.2 Dépôt des nanofils de cuivre sur un substrat transparent

Les dépôts de nanofils de cuivre sont réalisés à partir d'un aérographe de la marque Aztek. Dans le cas des nanofils conservés dans l'IPA, les substrats sont préalablement traités afin d'augmenter leur caractère hydrophile. En effet, plus le substrat est hydrophile, plus les gouttes s'étaleront sur celui-ci et s'évaporeront rapidement. Deux types de traitements sont envisageables : un à l'acide piranha ou au plasma O_2 est réalisé. Pour le verre, le traitement à l'acide piranha est retenu. Les substrats en verre (dans notre cas, des lames de microscope ou des verres Corning Eagle XG) préalablement lavés sont trempés dans un mélange de 2 volumes d'acide sulfurique et un volume de peroxyde d'hydrogène pendant 10 minutes afin de nettoyer le substrat et de le traiter. Deux bains d'eau sont ensuite effectués afin de retirer tout l'acide résiduel. Dans le cadre des substrats à base de polymère comme le PEN ou le PET, le traitement piranha dissout ces matériaux, il est donc inenvisageable. On réalise ainsi un traitement au plasma O_2. Celui-ci va réagir avec toutes les traces de carbone en surface pour les retirer sous forme de radicaux et également traiter la surface afin de la rendre plus hydrophile.

Une fois que le substrat est traité, il est fixé sur une plaque chauffante protégée par du papier aluminium. La température de la plaque est portée à 120 °C car le cyclohexane et l'IPA ont une température d'ébullition autour de 80 °C (respectivement 81 °C et 83 °C). L'aérographe est alimenté avec de l'air sous une pression de 4 bar et il est placé 7 cm au-dessus de la zone à imprimer. Le réservoir de l'aérographe est composé de 10 mL de CuNF et de 10 mL de solvant supplémentaire (cyclohexane ou IPA suivant la synthèse effectuée). L'air circulant dans l'aérographe va pomper, par effet Venturi, le liquide du réservoir puis le plaquer sur le substrat. Des mouvements réguliers de gauche à droite et de haut en bas sont réalisés afin de s'assurer que le dépôt soit le plus homogène possible.

A.3 Traitement acide solution des nanofils de cuivre

On a mis en place un traitement acide en solution des nanofils de cuivre afin que le réseau de nanofils de cuivre soit conducteur sans traitement postérieur au dépôt. Le protocole est le suivant :

— On verse un volume de nanofils de cuivre dans un pilulier (généralement 25 mL)
— On centrifuge 15 minutes à 3000 tr.min^{-1}
— On retire l'IPA du pilulier et on verse un volume d'acide chlorhydrique 1%m IPA
— On centrifuge 15 minutes à 3000 tr.min^{-1}
— On retire l'acide du pilulier et on disperse dans l'IPA
— On centrifuge dans les mêmes conditions puis on disperse dans l'IPA

Après ces différentes étapes, les nanofils sont dits "activés électriquement", ils peuvent être déposés par aérographe. Le dépôt qui sera réalisé sera conducteur sans traitement ultérieur.

A.4 Le traitement acide plaque des électrodes transparentes

Une fine couche d'oxyde de cuivre est située autour des nanofils de cuivre déposés, on réalise alors un traitement à l'acide acétique glacial afin de le retirer. L'acide acétique réagit avec l'oxyde de cuivre afin de former des acétates de cuivre mais réagit très peu avec le cuivre métal. Les électrodes réalisées sont placées dans un bain d'AAG pendant 10 minutes, puis transférées dans un bain d'éthanol afin de retirer l'acide. Les électrodes sont ensuite séchées au-dessus d'une plaque chauffante portée à 80 °C (Figure A.3). Après cette étape, les électrodes à base de nanofils de cuivre sont conductrices.

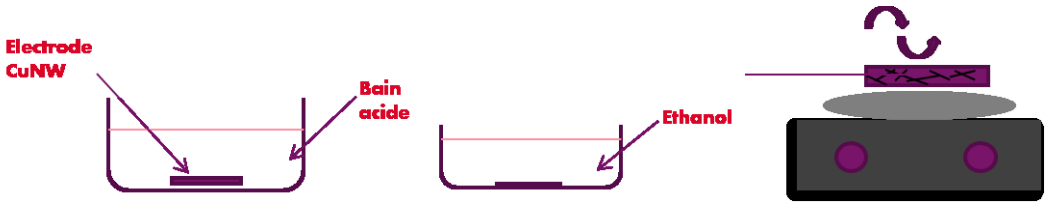


FIGURE A.3 – Schéma du traitement acide acétique glacial sur plaque

A.5 La réalisation d'une coquille de nickel par électrodéposition

Les électrodes conductrices à base de nanofils de cuivre ont une tenue dans le temps assez limitée, ainsi on a cherché à réaliser une coquille de nickel autour des nanofils afin de contrecarrer ce problème. Le protocole est le suivant :

- L'électrolyte est composé de 1054 mg de $NiCl_2$ dans 200 mL d'EDI
- L'électrode de référence est une électrode Ag/AgCl saturée en KCl, la contre-électrode est composée de platine et l'électrode de travail est à base de CuNF
- Le logiciel ECLab nous permet d'alimenter le montage et de mesurer l'intensité et la tension du milieu
- On applique un potentiel de -0,9 V entre l'électrode de travail et l'électrode de référence
- Le potentiel est appliqué pendant 1, 2, 5 ou 10 minutes suivant l'épaisseur de coquille de nickel recherchée
- L'électrode à base de CuNF est ensuite placée dans un bain d'EtOH afin de retirer les sels métalliques résiduels. Elle est ensuite séchée à 80 °C au-dessus d'une plaque chauffante

Après ces différentes étapes, on obtient une électrode avec une coquille de nickel qui va protéger les nanofils vis-à-vis de l'oxydation.

A.6 Réalisation d'une coquille d'alumine par SALD

Avec l'aide du LMGP, nous avons réalisé des coquilles d'alumine par SALD. Cette technique permet de déposer des couches ultraminces avec une épaisseur entre 1 nm et 100 nm. La différence entre l'ALD et la SALD est la vitesse du procédé. Dans l'ALD, les gaz précurseurs sont introduits de manière séquentielle sur un substrat fixe. Les gaz injectés doivent être purgés entre chaque séquence. Dans la SALD, les gaz sont injectés de manière continue sur un substrat mobile. Les différents gaz sont séparés par un gaz inerte. Ainsi, les temps de purge sont économisés ; on passe d'une journée à quelques minutes pour déposer une épaisseur de 100 nm [246]. Le retrait de ces étapes de purge et la possibilité de réaliser un dépôt de couche sous pression atmosphérique permettent de réduire le coût de fabrication. De plus, la température des dépôts est plus faible car elle peut se réaliser à partir de 100 °C.

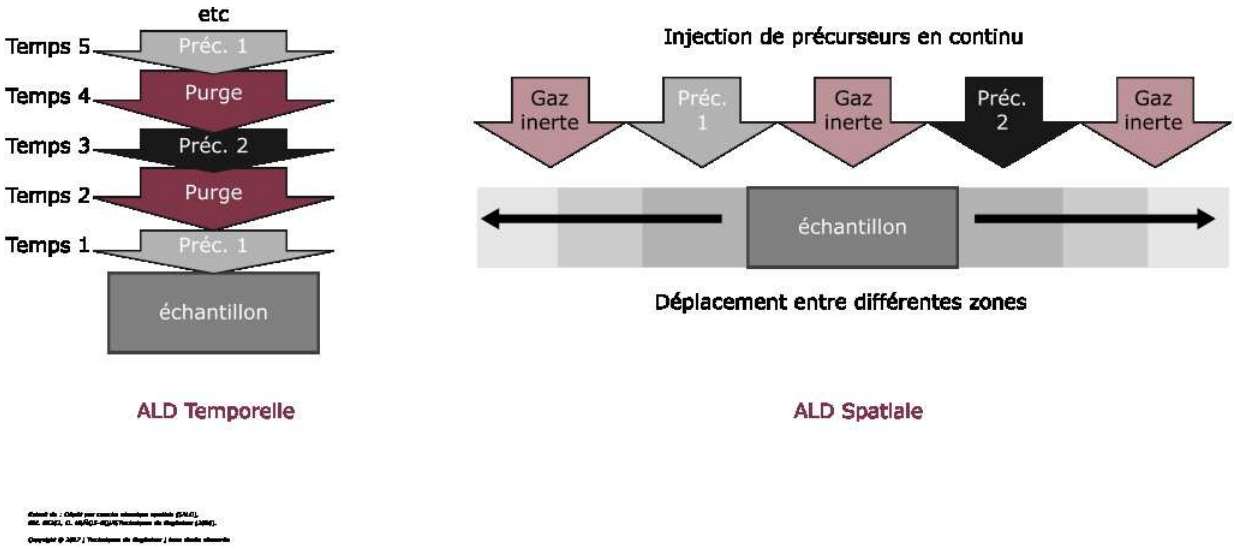


FIGURE A.4 – Schéma du principe de la SALD comparé à l'ALD

Dans notre cas, le précurseur est du trimethylaluminium. Il est chauffé dans un réacteur LTNO, la vitesse de dépôt est de 0.16 nm.s^{-1} à 100 °C et de 1.2 nm.s^{-1} à 200 °C. Le nombre de cycles réalisés varie entre 10 et 50, avec une température choisie entre 100 °C, 150 °C et 200 °C.

A.7 La mesure de la transparence et du facteur Haze

Les trois grandeurs de référence des électrodes transparentes sont la transparence, le facteur haze et la résistance carrée. Dans cette partie, on va aborder les appareils de mesure de ces performances optoélectroniques.

La transparence et le facteur haze sont mesurés dans notre laboratoire avec un spectromètre Cary UV-vis 5000 de la marque Agilent. Le principe de fonctionnement d'un spectromètre est d'éclater le spectre lumineux à partir d'un réseau et de mesurer l'intensité du rayonnement qui est réfléchi ou transmis à travers un échantillon (Figure A.5). On a ainsi la réflexion, la transparence ou l'absorption d'un milieu à chaque longueur d'onde. Deux lampes permettent d'assurer l'illumination d'un domaine spectral allant de 175 nm à 3500 nm. Il s'agit d'une lampe au deutérium et d'une lampe à filament. Dans le cadre des électrodes transparentes, on prend comme référence la longueur d'onde de 550 nm qui est située dans le vert car c'est celle qui est la plus visible pour l'œil humain.

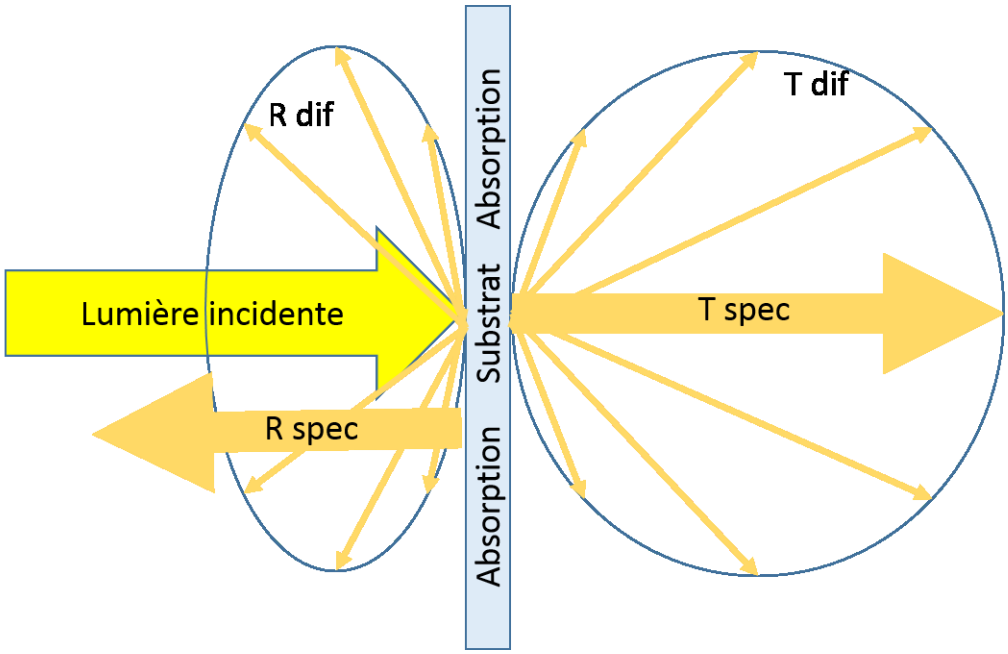


FIGURE A.5 – Schéma de l'interaction entre la lumière et un milieu quelconque

Le spectromètre du laboratoire possède une sphère d'intégration, elle permet d'intégrer la lumière qui est transmise quel que soit l'angle solide en sortie de l'échantillon. On peut mesurer la transparence totale d'un échantillon mais également la transparence diffuse en retirant la composante spéculaire. Grâce à ces deux mesures, on peut ainsi obtenir le facteur Haze qui représente la part de lumière diffuse à travers un substrat. Ainsi, on verra de manière claire un objet à travers un matériau avec un Haze faible. Inversement, lorsque le Haze est fort, l'objet sera trouble, il y aura une sensation de brouillard.

A.8 La mesure de la résistance carrée des électrodes

La résistance carrée est une grandeur reliée à la résistance électrique de l'électrode, elle mesure la résistivité d'une couche mince. C'est une mesure de la résistance surfacique du plan conducteur. La résistance carrée est invariante à la surface de l'échantillon, à ses dimensions. Elle correspond à la résistance entre deux contacts de conduction infinie d'un carré théorique. L'unité de cette grandeur devrait être le Ohm, mais afin d'éviter la confusion avec la résistance classique, on nomme Ohm/carré ($\Omega/\square$) l'unité de mesure de cette résistance.

La définition générale de la résistance d'une couche mince est définie ci-dessous :

$$R = \rho\frac{L}{S} = \rho\frac{L}{eW} = R_{\square}\frac{L}{W} \tag{A.1}$$

Sachant que :

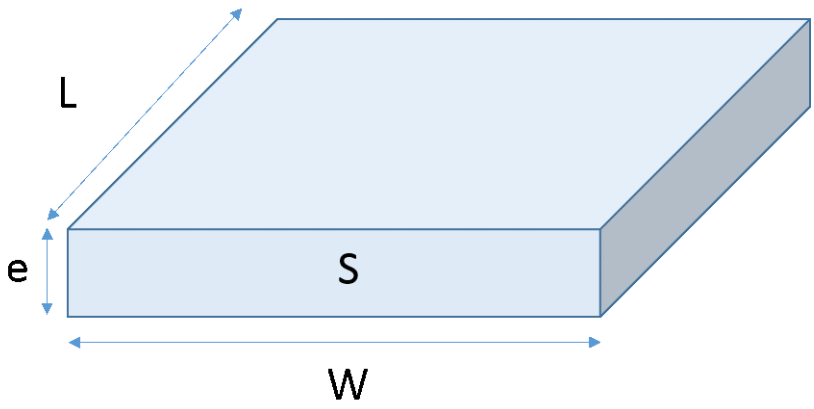


FIGURE A.6 – Schéma d'une couche mince

La résistance carrée correspond au rapport entre la résistivité et l'épaisseur de l'échantillon. Ainsi, grâce à la mesure de la résistance carrée, on peut retrouver la résistivité de celui-ci. Cependant, dans le cadre des nanofils métalliques, étant donné qu'ils ne forment pas une couche mince homogène, il n'est pas possible de retrouver la résistivité de l'échantillon.

La résistance carrée est mesurée par un Loresta-EC MCP-T360, dont le principe est le suivant :

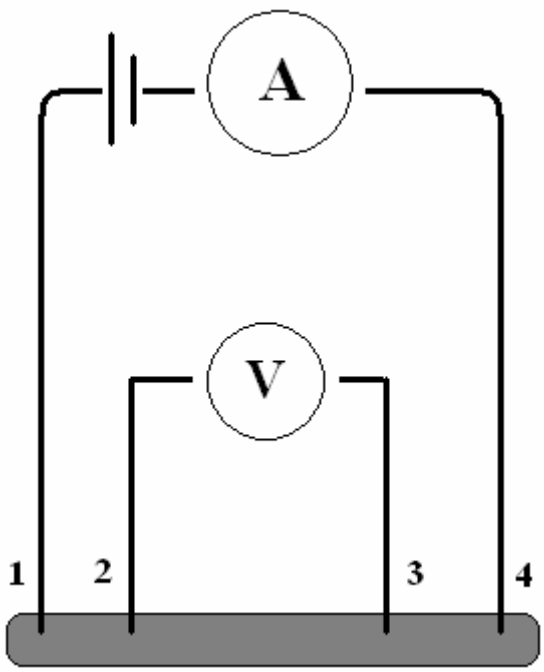


FIGURE A.7 – Schéma explicatif de la mesure de la résistance 4 pointes

Un courant est délivré entre les pointes 1 et 4 et la tension est mesurée entre les pointes 2 et 3. Les résistivités entre les pointes 1 et 2 et 1 et 3 sont également mesurées. L'intérêt de cette mesure est de s'affranchir des résistances de contact parasites. La valeur de la résistance carrée est égale au rapport entre la tension mesurée et l'intensité envoyée, multipliée par un coefficient correctif lié à la géométrie de l'échantillon et la distance entre les pointes. Ce paramètre sans dimension est nommé le RCF (Resistivity Correction Factor). Dans le cadre des électrodes à base de nanofils de cuivre avec une taille de 2,5x2,5 cm^2, le RCF adéquat est de 4,414. Cette mesure de la résistance carrée prend en compte les dimensions de l'échantillon et elle est invariante par rapport à la taille du substrat.

A.9 Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique d'observation qui permet d'aller au-delà de la limite de diffraction traditionnelle de la microscopie optique. Dans le cadre de cette thèse, un MEB LEO – 1530 VP (FEG) a été utilisé. Un faisceau d'électrons avec une énergie de quelques keV balaye un échantillon, les électrons sont en partie réfléchis et l'intensité de la partie réfléchie sur le détecteur permet de réaliser une image point par point de l'échantillon observé. On obtient une image tridimensionnelle avec une profondeur de champ élevée et une résolution de l'ordre du nanomètre [243]. Le principe de fonctionnement est expliqué sur le schéma suivant :

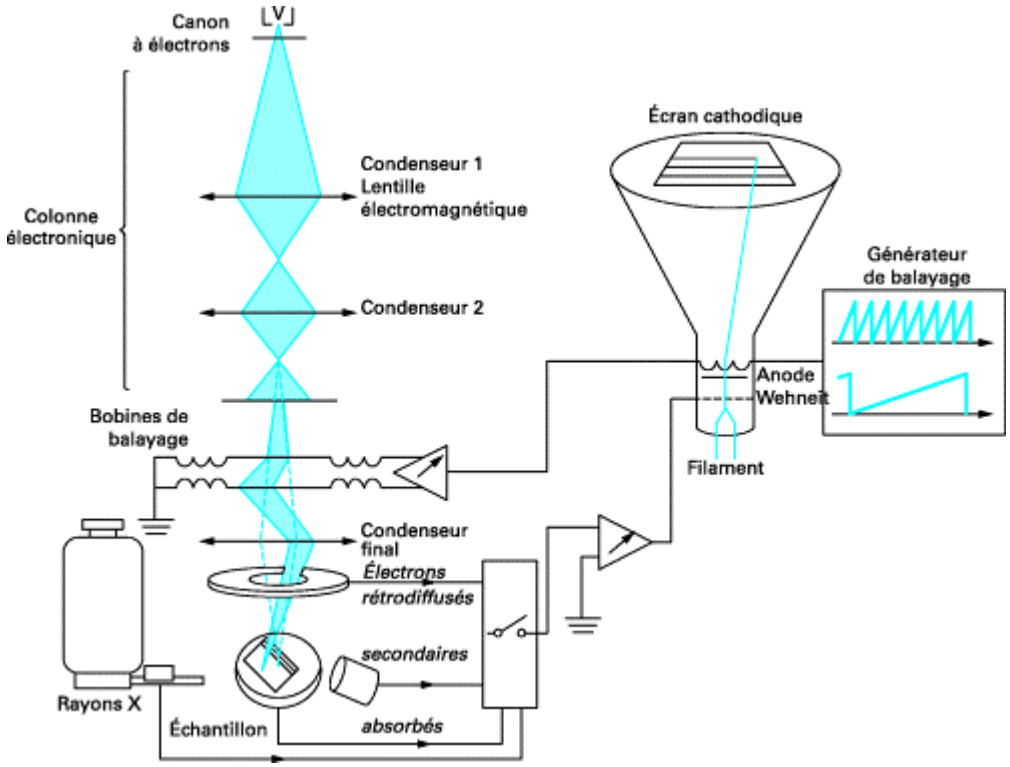


FIGURE A.8 – Principe de fonctionnement d'un MEB [243]

L'interaction entre le faisceau d'électrons et la matière fait émerger des électrons avec des natures différentes qui donnent chacun des informations spécifiques, notamment sur l'état de la surface avec les électrons secondaires ou bien sur la nature chimique avec l'émission de rayons X. Nous avons effectué des clichés MEB couplés à cette technique EDS. Le faisceau d'électrons interagit avec les atomes de surface, une interaction inélastique entre un électron primaire et du cœur se produit, celle-ci ionise l'atome en question. Cette technique s'applique particulièrement sur les atomes lourds (Z>11). Un électron provenant d'un niveau supérieur comble le niveau de conduction vacant, ce qui émet un photon X caractéristique de l'atome. Ainsi, le MEB couplé à l'EDS permet de réaliser des cartographies chimiques des échantillons.

A.10 Microscopie électronique à transmission

La microscopie électronique à transmission est une technique de microscopie qui a une résolution très élevée. Elle s'utilise à travers des échantillons très minces sur une grille conductrice. Dans le cadre de notre étude, nous avons utilisé les MET Tecnai Osiris et Titan Ultimate avec des grilles MET en cuivre/or. Un faisceau d'électrons passe à travers un échantillon et on mesure la projection de cette image électronique sur un écran phosphorescent. La puissance du faisceau d'électrons requise est plus élevée que celle du MEB, elle dépasse la centaine de keV. Outre sa résolution inférieure au nanomètre, cette technique permet d'observer la cristallographie des échantillons. La transformée de Fourier rapide de l'image permet d'observer les plans cristallins et la distance interatomique du cuivre dans les nanofils. Cette technique peut également être couplée à de l'analyse de rayon X, la précision de l'EDS couplée au MET est supérieure à celle couplée au MEB.

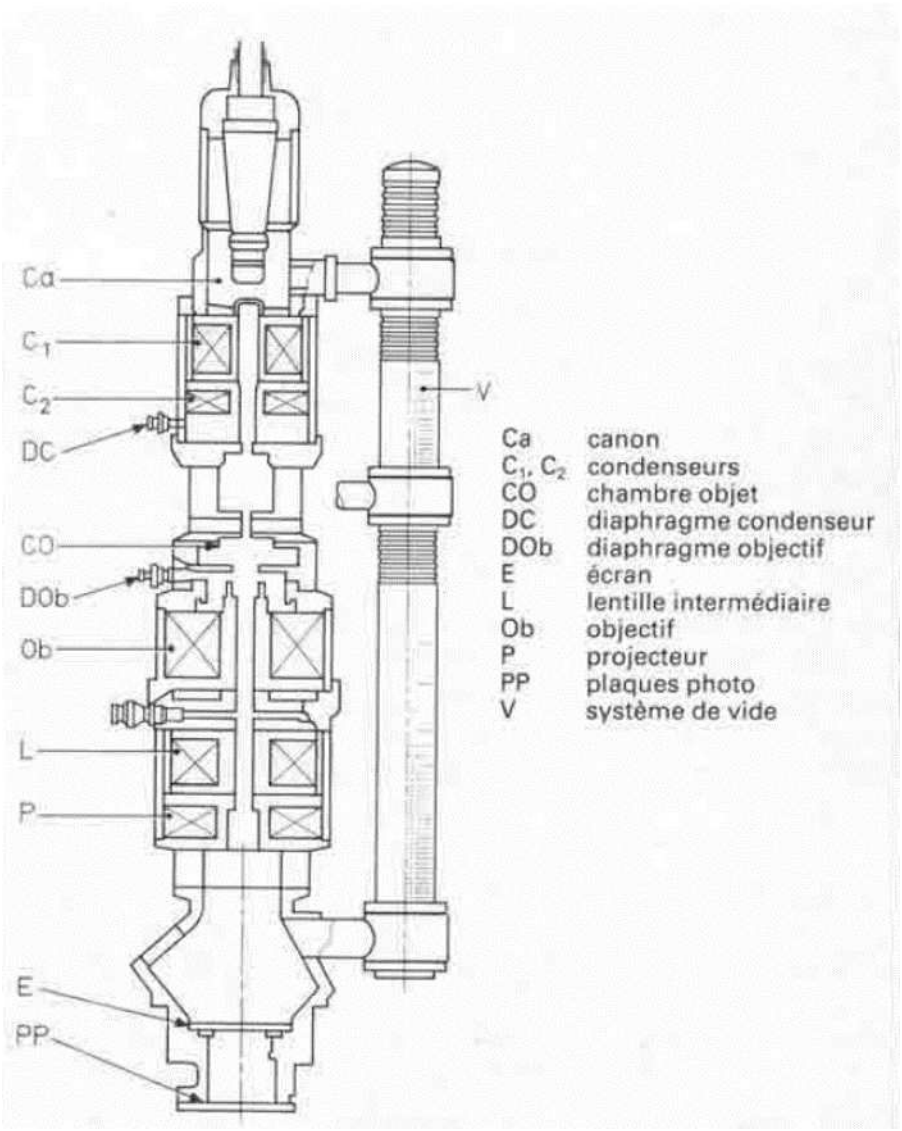


FIGURE A.9 – Schéma d'un MET [244]

A.11 Spectroscopie de photoélectrons X

L'objectif de la spectroscopie de photoélectrons X consiste à analyser l'énergie des électrons émis lorsqu'on irradie une surface avec du rayonnement X [247]. On a réalisé les mesures avec le ULVAC PHI 5000 VersaProbe II. Cette analyse permet d'obtenir la composition chimique jusqu'à 10 nm de profondeur. Lorsque la matière est irradiée, l'énergie des photons X est absorbée par les électrons des atomes (Figure A.10). L'énergie est absorbée sous la forme de l'énergie de liaison (E_l) et par l'émission d'un photoélectron. Ce dernier aura donc une énergie cinétique correspondant à hν - E_l par la loi de conservation de l'énergie. Les électrons mesurés sont seulement ceux de la surface car ces derniers ne peuvent parcourir qu'une distance limitée dans la matière, cette distance est appelée libre parcours moyen. En mesurant l'énergie cinétique des électrons en sortie de la surface et en connaissant l'énergie du rayonnement électromagnétique émis (en l'occurrence hν = 1486.6 eV), on retrouve les énergies de liaison caractéristiques des atomes entre eux. On peut mesurer seulement les énergies de liaison qui ont une énergie inférieure à celle du rayonnement incident. Tous les atomes peuvent ainsi être identifiés et quantifiés à l'exception de l'hydrogène et de l'hélium qui ne possèdent pas d'électrons de cœur.

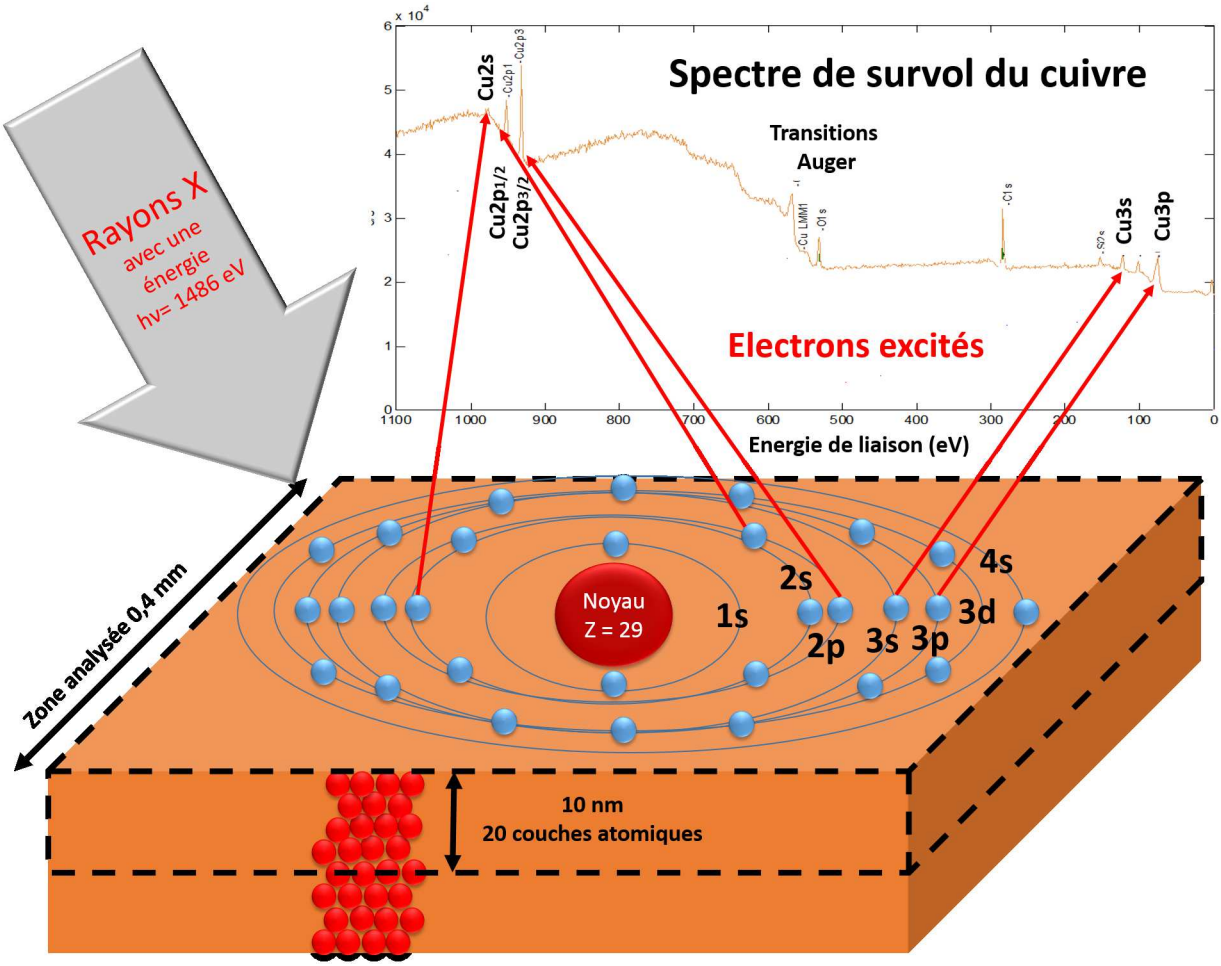


FIGURE A.10 – Schéma du principe de l'XPS sur le cuivre

Par cette technique, en plus d'obtenir la composition atomique de la surface, on obtient la nature du composé chimique. En effet, les liaisons entre atomes induisent un changement

de l'énergie de liaison électronique (Figure A.10). L'énergie cinétique mesurée varie ainsi de quelques 0.1 eV à quelques eV. Ce déplacement chimique est causé par la nature et la quantité d'atomes environnant l'atome émetteur. Par le biais de ces modifications, on identifie l'environnement de l'atome émetteur et ainsi la structure des composés chimiques de la surface.

A.12 Microscopie à force atomique

La microscopie à force atomique (AFM) est une technique à base d'une sonde locale qui détermine la topographie de la surface d'un échantillon [245]. Dans le cadre de cette thèse, les mesures ont été réalisées avec un Bruker Innova en mode tapping. Le principe de cette technique est une pointe qui parcourt de long en large une surface. Celle-ci est montée sur un cantilever (levier) contenant un matériau piézoélectrique qui oscille selon une fréquence et une amplitude fixée. Un laser est collimaté sur la pointe et se réfléchi sur une photodiode. La pointe balaye un échantillon et détecte les changements de hauteur. En effet, les oscillations de la pointe sont modifiées par la distance entre cette dernière et la surface. Les modifications d'oscillations sont mesurées par la photodiode ce qui permet de retrouver la hauteur de l'échantillon. La pointe est également reliée à un système d'asservissement qui permet d'éviter le contact et une distance trop importante entre la pointe et la surface. Par ce biais, on réalise une carte des variations d'épaisseur d'un échantillon sur une surface.

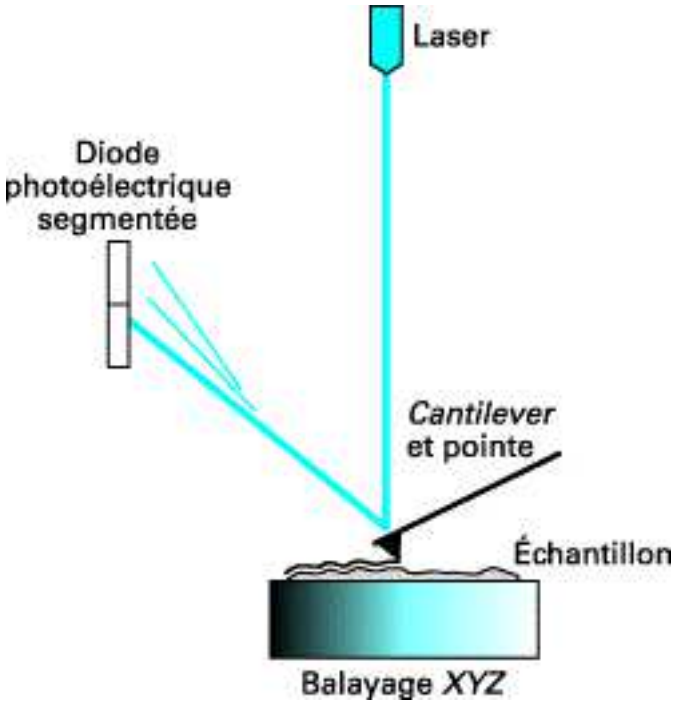


FIGURE A.11 – Schéma du principe d'un AFM [245]

Bibliographie

[1] Roumet Bonadeo. Encres transparentes conductrices et applications. Master's thesis, Grenoble INP, 2013.

[2] Tobias Königer and Helmut Münstedt. Influence of polyvinylpyrrolidone on properties of flexible electrically conducting indium tin oxide nanoparticle coatings. *J Mater Sci*, 44(11) :2736–2742, March 2009.

[3] A. M. Bazargan, Farhad Sharif, S. Mazinani, and N. Naderi. A high quality ITO/PET electrode for flexible and transparent optoelectronic devices. *Journal of Materials Science : Materials in Electronics*, October 2016.

[4] Hui Wu, Liangbing Hu, Thomas Carney, Zhichao Ruan, Desheng Kong, Zongfu Yu, Yan Yao, Judy J. Cha, Jia Zhu, Shanhui Fan, and Yi Cui. Low Reflectivity and High Flexibility of Tin-Doped Indium Oxide Nanofiber Transparent Electrodes. *J. Am. Chem. Soc.*, 133(1) :27–29, January 2011.

[5] Tin-doped indium oxide films for highly flexible transparent conducting electrodes.

[6] Shih-Feng Tseng, Wen-Tse Hsiao, Donyau Chiang, Kuo-Cheng Huang, and Chang-Pin Chou. Mechanical and optoelectric properties of post-annealed fluorine-doped tin oxide films by ultraviolet laser irradiation. *Applied Surface Science*, 257(16) :7204–7209, June 2011.

[7] T. P. Dhakal, M. M. Hamasha, A. S. Nandur, D. Vanhart, P. Vasekar, S. Lu, A. Sharma, and C. R. Westgate. Moisture-Induced Surface Corrosion in AZO Thin Films Formed by Atomic Layer Deposition. *IEEE Transactions on Device and Materials Reliability*, 12(2) :347–356, June 2012.

[8] Jih-Jen Wu, Wen-Pin Liao, and Masahiro Yoshimura. Soft processing of hierarchical oxide nanostructures for dye-sensitized solar cell applications. *Nano Energy*, 2(6) :1354–1372, November 2013.

[9] Seung H. Ko, Inkyu Park, Heng Pan, Nipun Misra, Matthew S. Rogers, Costas P. Grigoropoulos, and Albert P. Pisano. ZnO nanowire network transistor fabrication on a polymer substrate by low-temperature, all-inorganic nanoparticle solution process. *Applied Physics Letters*, 92(15) :154102, 2008.

[10] Daisuke Ito, Keiichiro Masuko, Benjamin A. Weintraub, Lallie C. McKenzie, and James E. Hutchison. Convenient preparation of ITO nanoparticles inks for transparent conductive thin films. *J Nanopart Res*, 14(12) :1274, December 2012.

[11] Gill Sang Han, Sangwook Lee, Young Un Jin, In Sun Cho, and Hyun Suk Jung. Facile transfer fabrication of transparent, conductive and flexible In2o3 :Sn (ITO) nanowire arrays electrode via selective wet-etching ZnO sacrificial layer. *Materials Letters*, 158 :304–308, November 2015.

[12] Yuewen Sheng, Youmin Rong, Zhengyu He, Ye Fan, and Jamie H. Warner. Uniformity of large-area bilayer graphene grown by chemical vapor deposition. *Nanotechnology*, 26(39) :395601, October 2015.

[13] Seong-Ku Kim, Tao Liu, and Xiaogong Wang. Flexible, Highly Durable, and Thermally Stable SWCNT/Polyimide Transparent Electrodes. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7(37) :20865–20874, September 2015.

[14] C. K. Chiang, C. R. Fincher, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, and Alan G. MacDiarmid. Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene. *Physical Review Letters*, 39(17) :1098–1101, October 1977.

[15] Yangping Wen and Jingkun Xu. Scientific Importance of Water-Processable PEDOT-PSS and Preparation, Challenge and New Application in Sensors of Its Film Electrode : A Review. *Journal of Polymer Science Part A : Polymer Chemistry*, 55(7) :1121–1150, April 2017.

[16] Kuan Sun, Pengcheng Li, Yijie Xia, Jingjing Chang, and Jianyong Ouyang. Transparent Conductive Oxide-Free Perovskite Solar Cells with PEDOT :PSS as Transparent Electrode. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7(28) :15314–15320, July 2015.

[17] Xinkai Wu, Jun Liu, and Gufeng He. A highly conductive PEDOT :PSS film with the dipping treatment by hydroiodic acid as anode for organic light emitting diode. *Organic Electronics*, 22 :160–165, July 2015.

[18] Magatte N. Gueye, Alexandre Carella, Nicolas Massonnet, Etienne Yvenou, Sophie Brenet, Jérôme Faure-Vincent, Stéphanie Pouget, François Rieutord, Hanako Okuno, Anass Benayad, Renaud Demadrille, and Jean-Pierre Simonato. Structure and Dopant Engineering in PEDOT Thin Films : Practical Tools for a Dramatic Conductivity Enhancement. *Chemistry of Materials*, 28(10) :3462–3468, May 2016.

[19] Ahra Cho, Seyul Kim, Soyeon Kim, Wonseok Cho, Chanil Park, Felix Sunjoo Kim, and Jung Hyun Kim. Influence of imidazole-based acidity control of PEDOT :PSS on its electrical properties and environmental stability. *Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics*, 54(15) :1530–1536, August 2016.

[20] Xi Fan, Jinzhao Wang, Hanbin Wang, Xiang Liu, and Hao Wang. Bendable ITO-free Organic Solar Cells with Highly Conductive and Flexible PEDOT :PSS Electrodes on Plastic Substrates. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7(30) :16287–16295, August 2015.

[21] Ali Fallahzadeh, Jaber Saghaei, and Tayebeh Saghaei. Ultra-smooth poly(3,4-ethylene dioxythiophene) :poly(styrene sulfonate) films for flexible indium tin oxide-free organic light-emitting diodes. *Journal of Luminescence*, 169 :251–255, January 2016.

[22] Qingshuo Wei, Masakazu Mukaida, Yasuhisa Naitoh, and Takao Ishida. Morphological Change and Mobility Enhancement in PEDOT :PSS by Adding Co-solvents. *Advanced Materials*, 25(20) :2831–2836, May 2013.

[23] Akhilesh Verma, Bo Weng, Roderick Shepherd, Christophe Fumeaux, Van-Tan Truong, Gordon G. Wallace, and Bevan D. Bates. 6 GHz microstrip patch antennas with PEDOT and polypyrrole conducting polymers. pages 329–332. IEEE, September 2010.

[24] Near Infrared Shielding Properties of PEDOT :PSS with Different Additives.

[25] A. K. Geim and K. S. Novoselov. The rise of graphene. *Nature Materials*, 6(3) :183–191, March 2007.

[26] Jens Baringhaus, Ming Ruan, Frederik Edler, Antonio Tejeda, Muriel Sicot, Amina Taleb-Ibrahimi, An-Ping Li, Zhigang Jiang, Edward H. Conrad, Claire Berger, Christoph Tegenkamp, and Walt A. de Heer. Exceptional ballistic transport in epitaxial graphene nanoribbons. *Nature*, 506(7488) :349–354, February 2014.

[27] R. R. Nair, P. Blake, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov, T. J. Booth, T. Stauber, N. M. R. Peres, and A. K. Geim. Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene. *Science*, 320(5881) :1308–1308, June 2008.

[28] Hobeom Kim, Sang-Hoon Bae, Tae-Hee Han, Kyung-Geun Lim, Jong-Hyun Ahn, and Tae-Woo Lee. Organic solar cells using CVD-grown graphene electrodes. *Nanotechnology*, 25(1) :014012, 2014.

[29] Sukang Bae, Hyeongkeun Kim, Youngbin Lee, Xiangfan Xu, Jae-Sung Park, Yi Zheng, Jayakumar Balakrishnan, Tian Lei, Hye Ri Kim, Young Il Song, Young-Jin Kim, Kwang S. Kim, Barbaros Özyilmaz, Jong-Hyun Ahn, Byung Hee Hong, and Sumio Iijima. Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes. *Nature Nanotechnology*, 5(8) :574–578, August 2010.

[30] Hyun Ho Kim, Yoonyoung Chung, Eunho Lee, Seong Kyu Lee, and Kilwon Cho. Water-Free Transfer Method for CVD-Grown Graphene and Its Application to Flexible Air-Stable Graphene Transistors. *Advanced Materials*, 26(20) :3213–3217, May 2014.

[31] LePing Yu, Cameron Shearer, and Joseph Shapter. Recent Development of Carbon Nanotube Transparent Conductive Films. *Chemical Reviews*, 116(22) :13413–13453, November 2016.

[32] Núria Ferrer-Anglada, Jordi Pérez-Puigdemont, Jordi Figueras, Muhammad Iqbal, and Siegmar Roth. Flexible, transparent electrodes using carbon nanotubes. *Nanoscale Research Letters*, 7(1) :571, 2012.

[33] Xueshen Wang, Qunqing Li, Jing Xie, Zhong Jin, Jinyong Wang, Yan Li, Kaili Jiang, and Shoushan Fan. Fabrication of Ultralong and Electrically Uniform Single-Walled Carbon Nanotubes on Clean Substrates. *Nano Lett.*, 9(9) :3137–3141, September 2009.

[34] Effect of carbon nanotubes shape on the properties of multiwall carbon nanotubes/polyethylene flexible transparent conductive films | SpringerLink.

[35] *Percolation Process*. 1964.

[36] Silver nanowire networks : Physical properties and potential integration in solar cells.

[37] M. B. Isichenko. Percolation, statistical topography, and transport in random media. *Reviews of Modern Physics*, 64(4) :961–1043, October 1992.

[38] Yangxin Zhou, Liangbing Hu, and George Grüner. A method of printing carbon nanotube thin films. *Applied Physics Letters*, 88(12) :123109, 2006.

[39] Fushen Lu, Mohammed J. Meziani, Li Cao, and Ya-Ping Sun. Separated Metallic and Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes : Opportunities in Transparent Electrodes and Beyond. *Langmuir*, 27(8) :4339–4350, April 2011.

[40] G. Haacke. New figure of merit for transparent conductors. *Journal of Applied Physics*, 47(9) :4086, 1976.

[41] L. Hu, D. S. Hecht, and G. Grüner. Percolation in Transparent and Conducting Carbon Nanotube Networks. *Nano Letters*, 4(12) :2513–2517, December 2004.

[42] Jana Zaumseil. Single-walled carbon nanotube networks for flexible and printed electronics. *Semiconductor Science and Technology*, 30(7) :074001, July 2015.

[43] Tae Hoon Seo, Gun Hee Lee, Sungchan Park, S. Chandramohan, Ah Hyun Park, Hyunjin Cho, Min Park, Myung Jong Kim, and Eun-Kyung Suh. Hybrid electrode based on carbon nanotube and graphene for ultraviolet light-emitting diodes. *Applied Physics Express*, 8(10) :102101, October 2015.

[44] Iskandar N. Kholmanov, Carl W. Magnuson, Richard Piner, Jin-Young Kim, Ali E. Aliev, Cheng Tan, Tae Young Kim, Anvar A. Zakhidov, Giorgio Sberveglieri, Ray H. Baughman, and Rodney S. Ruoff. Optical, Electrical, and Electromechanical Properties of Hybrid Graphene/Carbon Nanotube Films. *Adv. Mater.*, 27(19) :3053–3059, May 2015.

[45] Mark C. Rosamond, Andrew J. Gallant, Joe J. Atherton, Michael C. Petty, Oleg Kolosov, and Dagou A. Zeze. Transparent gold nanowire electrodes. pages 604–607. IEEE, August 2011.

[46] Won-Kyung Kim, Seunghun Lee, Duck Hee Lee, In Hee Park, Jong Seong Bae, Tae Woo Lee, Ji-Young Kim, Ji Hun Park, Yong Chan Cho, Chae Ryong Cho, and Se-Young Jeong. Cu Mesh for Flexible Transparent Conductive Electrodes. *Scientific Reports*, 5 :10715, June 2015.

[47] Tongchuan Gao, Po-Shun Huang, Jung-Kun Lee, and Paul W. Leu. Hierarchical metal nanomesh/microgrid structures for high performance transparent electrodes. *RSC Advances*, 5(87) :70713–70717, 2015.

[48] Chulhee Lee, Chuntae Kim, Minseok Jeong, Jeonghyo Kim, Jaewook Lee, Jin-Woo Oh, Jaebeom Lee, Soo Hyung Kim, Simon S. Park, and Jong-Man Kim. Highly flexible and transparent metal grids made of metal nanowire networks. *RSC Adv.*, 5(94) :77288–77295, 2015.

[49] Melinda Mohl, Aron Dombovari, Robert Vajtai, Pulickel M. Ajayan, and Krisztian Kordas. Self-assembled large scale metal alloy grid patterns as flexible transparent conductive layers. *Scientific Reports*, 5 :13710, September 2015.

[50] Michael Layani, Alexander Kamyshny, and Shlomo Magdassi. Transparent conductors composed of nanomaterials. *Nanoscale*, 6(11) :5581, 2014.

[51] Semitransparent organic solar cells with hybrid monolayer graphene/metal grid as top electrodes.

[52] Jong-Su Yu, Inyoung Kim, Jung-Su Kim, Jeongdai Jo, Thue T. Larsen-Olsen, Roar R. Søndergaard, Markus Hösel, Dechan Angmo, Mikkel Jørgensen, and Frederik C. Krebs. Silver front electrode grids for ITO-free all printed polymer solar cells with embedded and raised topographies, prepared by thermal imprint, flexographic and inkjet roll-to-roll processes. 4(19) :6032–6040, September 2012.

[53] Bo Li, Shengrong Ye, Ian E. Stewart, Samuel Alvarez, and Benjamin J. Wiley. Synthesis and Purification of Silver Nanowires To Make Conducting Films with a Transmittance of 99%. *Nano Lett.*, 15(10) :6722–6726, October 2015.

[54] Daniel Langley, Gaël Giusti, Céline Mayousse, Caroline Celle, Daniel Bellet, and Jean-Pierre Simonato. Flexible transparent conductive materials based on silver nanowire networks : a review. *Nanotechnology*, 24(45) :452001, November 2013.

[55] Céline Mayousse, Caroline Celle, Eléonore Moreau, Jean-François Mainguet, Alexandre Carella, and Jean-Pierre Simonato. Improvements in purification of silver nanowires by decantation and fabrication of flexible transparent electrodes. Application to capacitive touch sensors. *Nanotechnology*, 24(21) :215501, May 2013.

[56] Eun-Jong Lee, Yong-Hoe Kim, Do Kyung Hwang, Won Kook Choi, and Jin-Yeol Kim. Synthesis and optoelectronic characteristics of 20 nm diameter silver nanowires for highly transparent electrode films. 6(14) :11702–11710, January 2016.

[57] Aaron R. Rathmell and Benjamin J. Wiley. The Synthesis and Coating of Long, Thin Copper Nanowires to Make Flexible, Transparent Conducting Films on Plastic Substrates. *Advanced Materials*, 23(41) :4798–4803, November 2011.

[58] Maryamsadat Hosseini, Davoud Haghshenas Fatmehsari, and Seyed Pirooz Hoveida Marashi. Synthesis of different copper nanostructures by the use of polyol technique. *Applied Physics A*, 120(4) :1579–1586, September 2015.

[59] Shenjie Li, Yanyan Chen, Lijian Huang, and Daocheng Pan. Large-Scale Synthesis of Well-Dispersed Copper Nanowires in an Electric Pressure Cooker and Their Application in Transparent and Conductive Networks. *Inorganic Chemistry*, 53(9) :4440–4444, May 2014.

[60] Céline Mayousse, Caroline Celle, Alexandre Carella, and Jean-Pierre Simonato. Synthesis and purification of long copper nanowires. Application to high performance flexible transparent electrodes with and without PEDOT :PSS. *Nano Research*, 7(3) :315–324, March 2014.

[61] Samuel Alvarez, Shengrong Ye, Patrick F. Flowers, and Benjamin J. Wiley. Photocatalytic Growth of Copper Nanowires from Cu_2O Seeds. *Chemistry of Materials*, 27(2) :570–573, January 2015.

[62] M. Kevin, Gregory Y. R. Lim, and G. W. Ho. Facile control of copper nanowire dimensions via the Maillard reaction : using food chemistry for fabricating large-scale transparent flexible conductors. *Green Chem.*, 17(2) :1120–1126, 2015.

[63] Jeongmo Kim, Wilson Jose da Silva, Abd. Rashid bin Mohd Yusoff, and Jin Jang. Organic devices based on nickel nanowires transparent electrode. *Scientific Reports*, 6 :19813, January 2016.

[64] Johannes H. M. Maurer, Lola González-García, Beate Reiser, Ioannis Kanelidis, and Tobias Kraus. Templated Self-Assembly of Ultrathin Gold Nanowires by Nanoimprinting for Transparent Flexible Electronics. *Nano Letters*, 16(5) :2921–2925, May 2016.

[65] Shengrong Ye, Aaron R. Rathmell, Zuofeng Chen, Ian E. Stewart, and Benjamin J. Wiley. Metal Nanowire Networks : The Next Generation of Transparent Conductors. *Advanced Materials*, 26(39) :6670–6687, October 2014.

[66] Xiao Wang, Ranran Wang, Liangjing Shi, and Jing Sun. Synthesis of Metal/Bimetal Nanowires and Their Applications as Flexible Transparent Electrodes. *Small*, 11(36) :4737–4744, September 2015.

[67] Jong-Wook Lim, Da-Young Cho, Jihoon-Kim, Seok-In Na, and Han-Ki Kim. Simple brush-painting of flexible and transparent Ag nanowire network electrodes as an alternative ITO anode for cost-efficient flexible organic solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 107 :348–354, December 2012.

[68] Ju-Hyun Lee, Hyun-Su Shin, Yong-Jin Noh, Seok-In Na, and Han-Ki Kim. Brush painting of transparent PEDOT/Ag nanowire/PEDOT multilayer electrodes for flexible organic solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 114 :15–23, July 2013.

[69] Ian E. Stewart, Aaron R. Rathmell, Liang Yan, Shengrong Ye, Patrick F. Flowers, Wei You, and Benjamin J. Wiley. Solution-processed copper–nickel nanowire anodes for organic solar cells. *Nanoscale*, 6(11) :5980, 2014.

[70] Fei Guo, Xiangdong Zhu, Karen Forberich, Johannes Krantz, Tobias Stubhan, Michael Salinas, Marcus Halik, Stefanie Spallek, Benjamin Butz, Erdmann Spiecker, Tayebeh Ameri, Ning Li, Peter Kubis, Dirk M. Guldi, Gebhard J. Matt, and Christoph J. Brabec. ITO-Free and Fully Solution-Processed Semitransparent Organic Solar Cells with High Fill Factors. *Advanced Energy Materials*, 3(8) :1062–1067, August 2013.

[71] Whitney Gaynor, Simone Hofmann, M. Greyson Christoforo, Christoph Sachse, Saahil Mehra, Alberto Salleo, Michael D. McGehee, Malte C. Gather, Björn Lüssem, Lars Müller-Meskamp, Peter Peumans, and Karl Leo. Color in the Corners : ITO-Free White OLEDs with Angular Color Stability. *Adv. Mater.*, 25(29) :4006–4013, August 2013.

[72] Hyungjin Lee, Donghwa Lee, Yumi Ahn, Eun-Woo Lee, Lee Soon Park, and Youngu Lee. Highly efficient and low voltage silver nanowire-based OLEDs employing a n-type hole injection layer. *Nanoscale*, 6(15) :8565–8570, August 2014.

[73] Sahin Coskun, Elif Selen Ates, and Husnu Emrah Unalan. Optimization of silver nanowire networks for polymer light emitting diode electrodes. *Nanotechnology*, 24(12) :125202, March 2013.

[74] Zhibin Yu, Qingwu Zhang, Lu Li, Qi Chen, Xiaofan Niu, Jun Liu, and Qibing Pei. Highly Flexible Silver Nanowire Electrodes for Shape-Memory Polymer Light-Emitting Diodes. *Adv. Mater.*, 23(5) :664–668, February 2011.

[75] Caroline Celle, Céline Mayousse, Eléonore Moreau, Henda Basti, Alexandre Carella, and Jean-Pierre Simonato. Highly flexible transparent film heaters based on random networks of silver nanowires. *Nano Research*, 5(6) :427–433, June 2012.

[76] Haitao Zhai, Ranran Wang, Xiao Wang, Yin Cheng, Liangjing Shi, and Jing Sun. Transparent heaters based on highly stable Cu nanowire films. *Nano Research*, 9(12) :3924–3936, December 2016.

[77] Xin He, A'lei Liu, Xuyang Hu, Mingxia Song, Feng Duan, Qiuming Lan, Jundong Xiao, Junyan Liu, Mei Zhang, Yeqing Chen, and Qingguang Zeng. Temperature-controlled transparent-film heater based on silver nanowire–PMMA composite film. *Nanotechnology*, 27(47) :475709, November 2016.

[78] Jinhwan Lee, Phillip Lee, Hyungman Lee, Dongjin Lee, Seung Seob Lee, and Seung Hwan Ko. Very long Ag nanowire synthesis and its application in a highly transparent, conductive and flexible metal electrode touch panel. *Nanoscale*, 4(20) :6408, 2012.

[79] Jinhwan Lee, Phillip Lee, Ha Beom Lee, Sukjoon Hong, Inhwa Lee, Junyeob Yeo, Seung Seob Lee, Taek-Soo Kim, Dongjin Lee, and Seung Hwan Ko. Room-Temperature Nanosoldering of a Very Long Metal Nanowire Network by Conducting-Polymer-Assisted Joining for a Flexible Touch-Panel Application. *Adv. Funct. Mater.*, 23(34) :4171–4176, September 2013.

[80] Iskandar N. Kholmanov, Carl W. Magnuson, Ali E. Aliev, Huifeng Li, Bin Zhang, Ji Won Suk, Li Li Zhang, Eric Peng, S. Hossein Mousavi, Alexander B. Khanikaev, Richard Piner, Gennady Shvets, and Rodney S. Ruoff. Improved Electrical Conductivity of Graphene Films Integrated with Metal Nanowires. *Nano Letters*, 12(11) :5679–5683, November 2012.

[81] Iskandar N. Kholmanov, Sergio H. Domingues, Harry Chou, Xiaohan Wang, Cheng Tan, Jin-Young Kim, Huifeng Li, Richard Piner, Aldo J. G. Zarbin, and Rodney S. Ruoff. Reduced Graphene Oxide/Copper Nanowire Hybrid Films as High-Performance Transparent Electrodes. *ACS Nano*, 7(2) :1811–1816, February 2013.

[82] Thomas Ackermann, Serhat Sahakalkan, Yu Zhang, Andreas Mettenborger, Sanjay Mathur, Ivica Kolanc, and Engelbert Westkamper. Improved performance of transparent silver nanowire electrodes by adding carbon nanotubes. pages 81–85. IEEE, April 2014.

[83] Thomas Ackermann, Serhat Sahakalkan, Ivica Kolaric, Engelbert Westkämper, and Siegmar Roth. Co-percolation of carbon nanotubes and silver nanowires at low area densities : Tuning the optoelectrical performance of transparent electrodes : Co-percolation of carbon nanotubes and silver nanowires at low area densities : Tuning the optoelectrical performance of transparent electrodes. *physica status solidi (RRL) - Rapid Research Letters*, 9(2) :141–144, February 2015.

[84] S. Chen, L. Song, Z. Tao, X. Shao, Y. Huang, Q. Cui, and X. Guo. Neutral-pH PEDOT :PSS as over-coating layer for stable silver nanowire flexible transparent conductive films. *Organic Electronics*, 15(12) :3654–3659, December 2014.

[85] Jianyu Chen, Weixin Zhou, Jun Chen, Yong Fan, Ziqiang Zhang, Zhendong Huang, Xiaomiao Feng, Baoxiu Mi, Yanwen Ma, and Wei Huang. Solution-processed copper nanowire flexible transparent electrodes with PEDOT :PSS as binder, protector and oxide-layer scavenger for polymer solar cells. *Nano Research*, 8(3) :1017–1025, March 2015.

[86] Sslimsearom You, Yong Seo Park, Hyung Wook Choi, and Kyung Hwan Kim. Fabrication of Ag nanowire and Al-doped ZnO hybrid transparent electrodes. *Japanese Journal of Applied Physics*, 55(1S) :01AE14, January 2016.

[87] Jun Han, Shuai Yuan, Lina Liu, Xiaofeng Qiu, Haibo Gong, Xiaopeng Yang, Cuncheng Li, Yufeng Hao, and Bingqiang Cao. Fully indium-free flexible Ag nanowires/ZnO :F composite transparent conductive electrodes with high haze. *J. Mater. Chem. A*, 3(10) :5375–5384, 2015.

[88] Andrew J Stapleton, Soniya D Yambem, Ashley H Johns, Rakesh A Afre, Amanda V Ellis, Joe G Shapter, Gunther G Andersson, Jamie S Quinton, Paul L Burn, Paul Meredith, and David A Lewis. Planar silver nanowire, carbon nanotube and PEDOT :PSS nanocomposite transparent electrodes. *Science and Technology of Advanced Materials*, 16(2) :025002, April 2015.

[89] Haitao Zhai, Ranran Wang, Xiao Wang, Yin Cheng, Liangjing Shi, and Jing Sun. Transparent heaters based on highly stable Cu nanowire films. *Nano Research*, 9(12) :3924–3936, December 2016.

[90] Thanh-Hung Duong, Nguyen-Hung Tran, and Hyun-Chul Kim. Low cost fabrication of flexible transparent electrodes using copper nanowires. *Thin Solid Films*, 622 :17–22, January 2017.

[91] Kirill Zilberberg and Thomas Riedl. Metal-nanostructures – a modern and powerful platform to create transparent electrodes for thin-film photovoltaics. *J. Mater. Chem. A*, 4(38) :14481–14508, September 2016.

[92] Yumi Ahn, Youngjun Jeong, Donghwa Lee, and Youngu Lee. Copper Nanowire–Graphene Core–Shell Nanostructure for Highly Stable Transparent Conducting Electrodes. *ACS Nano*, 9(3) :3125–3133, March 2015.

[93] Céline Mayousse, Caroline Celle, Alexandra Fraczkiewicz, and Jean-Pierre Simonato. Stability of silver nanowire based electrodes under environmental and electrical stresses. *Nanoscale*, 7(5) :2107–2115, January 2015.

[94] Jie Xue, Jizhong Song, Yousheng Zou, Chengxue Huo, Yuhui Dong, Leimeng Xu, Jianhai Li, and Haibo Zeng. Nickel concentration-dependent opto-electrical performances and stability of Cu@CuNi nanowire transparent conductors. *RSC Adv.*, 6(94) :91394–91400, 2016.

[95] Ian E. Stewart, Shengrong Ye, Zuofeng Chen, Patrick F. Flowers, and Benjamin J. Wiley. Synthesis of Cu–Ag, Cu–Au, and Cu–Pt Core–Shell Nanowires and Their Use in Transparent Conducting Films. *Chem. Mater.*, 27(22) :7788–7794, November 2015.

[96] Hyung Duk Yun, Jinsung Kwak, Se-Yang Kim, Han Seo, In Cheol Bang, Sung Youb Kim, Seoktae Kang, and Soon-Yong Kwon. High performance all-carbon composite transparent electrodes containing uniform carbon nanotube networks. *Journal of Alloys and Compounds*, 675 :37–45, August 2016.

[97] David S. Hecht, Liangbing Hu, and Glen Irvin. Emerging Transparent Electrodes Based on Thin Films of Carbon Nanotubes, Graphene, and Metallic Nanostructures. *Adv. Mater.*, 23(13) :1482–1513, April 2011.

[98] Fernand Fievet, Fran oise Fievet-Vincent, Jean-Pierre Lagier, Bernard Dumont, and Michel Figlarz. Controlled nucleation and growth of micrometre-size copper particles prepared by the polyol process. *Journal of Materials Chemistry*, 3(6) :627, 1993.

[99] Yugang Sun, Brian Mayers, Thurston Herricks, and Younan Xia. Polyol Synthesis of Uniform Silver Nanowires : A Plausible Growth Mechanism and the Supporting Evidence. *Nano Letters*, 3(7) :955–960, July 2003.

[100] Yugang Sun, Byron Gates, Brian Mayers, and Younan Xia. Crystalline Silver Nanowires by Soft Solution Processing. *Nano Letters*, 2(2) :165–168, February 2002.

[101] Yugang Sun, Yang Ren, Yuzi Liu, Jianguo Wen, John S. Okasinski, and Dean J. Miller. Ambient-stable tetragonal phase in silver nanostructures. *Nature Communications*, 3 :971, July 2012.

[102] Younan Xia, Yujie Xiong, Byungkwon Lim, and Sara E. Skrabalak. Shape-Controlled Synthesis of Metal Nanocrystals : Simple Chemistry Meets Complex Physics ? *Angewandte Chemie International Edition*, 48(1) :60–103, January 2009.

[103] Xiping Zeng, Bingpu Zhou, Yibo Gao, Cong Wang, Shunbo Li, Chau Yeung Yeung, and WeiJia Wen. Structural dependence of silver nanowires on polyvinyl pyrrolidone (PVP) chain length. *Nanotechnology*, 25(49) :495601, December 2014.

[104] Jinyoung Hwang, Youngseon Shim, Seon-Mi Yoon, Sang Hyun Lee, and Sung-Hoon Park. Influence of polyvinylpyrrolidone (PVP) capping layer on silver nanowire networks : theoretical and experimental studies. *RSC Adv.*, 6(37) :30972–30977, 2016.

[105] Sahin Coskun, Burcu Aksoy, and Husnu Emrah Unalan. Polyol Synthesis of Silver Nanowires : An Extensive Parametric Study. *Crystal Growth & Design*, 11(11) :4963–4969, November 2011.

[106] Robson Rosa da Silva, Miaoxin Yang, Sang-Il Choi, Miaofang Chi, Ming Luo, Chao Zhang, Zhi-Yuan Li, Pedro H. C. Camargo, Sidney José Lima Ribeiro, and Younan Xia. Facile Synthesis of Sub-20 nm Silver Nanowires through a Bromide-Mediated Polyol Method. *ACS Nano*, 10(8) :7892–7900, August 2016.

[107] Aveek Bid, Achyut Bora, and A. K. Raychaudhuri. Temperature dependence of the resistance of metallic nanowires of diameter 15 nm : Applicability of Bloch-Grüneisen theorem. *Physical Review B*, 74(3), July 2006.

[108] Maryamsadat Hosseini, Davoud Haghshenas Fatmehsari, and Seyed Pirooz Hoveida Marashi. Synthesis of different copper nanostructures by the use of polyol technique. *Applied Physics A*, 120(4) :1579–1586, September 2015.

[109] Yuxin Zhao, Ying Zhang, Yanpeng Li, and Zifeng Yan. Soft synthesis of single-crystal coppernanowires of various scales. *New J. Chem.*, 36(1) :130–138, 2012.

[110] Zhenxing Yin, Seung Keun Song, Sanghun Cho, Duck-Jae You, Jeeyoung Yoo, Suk Tai Chang, and Youn Sang Kim. Curved copper nanowires-based robust flexible transparent electrodes via all-solution approach. *Nano Research*, March 2017.

[111] Huizhang Guo, Na Lin, Yuanzhi Chen, Zhenwei Wang, Qingshui Xie, Tongchang Zheng, Na Gao, Shuping Li, Junyong Kang, Duanjun Cai, and Dong-Liang Peng. Copper Nanowires as Fully Transparent Conductive Electrodes. *Scientific Reports*, 3, July 2013.

[112] Dieqing Zhang, Ranran Wang, Meicheng Wen, Ding Weng, Xia Cui, Jing Sun, Hexing Li, and Yunfeng Lu. Synthesis of Ultralong Copper Nanowires for High-Performance Transparent Electrodes. *Journal of the American Chemical Society*, 134(35) :14283–14286, September 2012.

[113] D. V. Ravi Kumar, Kyoohee Woo, and Jooho Moon. Promising wet chemical strategies to synthesize Cu nanowires for emerging electronic applications. *Nanoscale*, 7(41) :17195–17210, 2015.

[114] Yin Cheng, Shouling Wang, Ranran Wang, Jing Sun, and Lian Gao. Copper nanowire based transparent conductive films with high stability and superior stretchability. *Journal of Materials Chemistry C*, 2(27) :5309, 2014.

[115] Shengrong Ye, Aaron R. Rathmell, Yoon-Cheol Ha, Adria R. Wilson, and Benjamin J. Wiley. The Role of Cuprous Oxide Seeds in the One-Pot and Seeded Syntheses of Copper Nanowires. *Small*, 10(9) :1771–1778, May 2014.

[116] Aaron R. Rathmell, Stephen M. Bergin, Yi-Lei Hua, Zhi-Yuan Li, and Benjamin J. Wiley. The Growth Mechanism of Copper Nanowires and Their Properties in Flexible, Transparent Conducting Films. *Advanced Materials*, 22(32) :3558–3563, August 2010.

[117] Shengrong Ye, Aaron R. Rathmell, Ian E. Stewart, Yoon-Cheol Ha, Adria R. Wilson, Zuofeng Chen, and Benjamin J. Wiley. A rapid synthesis of high aspect ratio copper nanowires for high-performance transparent conducting films. *Chem. Commun.*, 50(20) :2562–2564, 2014.

[118] D. V. Ravi Kumar, Inhyuk Kim, Zhaoyang Zhong, Kyujin Kim, Daehee Lee, and Jooho Moon. Cu(ii)–alkyl amine complex mediated hydrothermal synthesis of Cu

nanowires : exploring the dual role of alkyl amines. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(40) :22107–22115, 2014.

[119] H. Yoon D.S. Shin B. Babu T.G. Kim K.M. Song and J. Park. Control of copper nanowire network properties and application to transparent conducting layer in led. *Materials and Design*, 2017.

[120] M Kevin, W L Ong, G H Lee, and G W Ho. Formation of hybrid structures : copper oxide nanocrystals templated on ultralong copper nanowires for open network sensing at room temperature. *Nanotechnology*, 22(23) :235701, June 2011.

[121] Sushrut Bhanushali, Prakash Ghosh, Anuradda Ganesh, and Wenlong Cheng. 1d Copper Nanostructures : Progress, Challenges and Opportunities. *Small*, 11(11) :1232–1252, March 2015.

[122] Yong-Qiang Liu, Meng Zhang, Feng-Xia Wang, and Ge-Bo Pan. Facile microwave-assisted synthesis of uniform single-crystal copper nanowires with excellent electrical conductivity. *RSC Advances*, 2(30) :11235, 2012.

[123] Mostafa Baghbanzadeh, Luigi Carbone, P. Davide Cozzoli, and C. Oliver Kappe. Microwave-Assisted Synthesis of Colloidal Inorganic Nanocrystals. *Angewandte Chemie International Edition*, 50(48) :11312–11359, November 2011.

[124] Cheng Yang, Hongwei Gu, Wei Lin, Matthew M. Yuen, Ching Ping Wong, Mingyong Xiong, and Bo Gao. Silver Nanowires : From Scalable Synthesis to Recyclable Foldable Electronics. *Advanced Materials*, 23(27) :3052–3056, July 2011.

[125] Y. Sun and Y. Xia. Large-Scale Synthesis of Uniform Silver Nanowires Through a Soft, Self-Seeding, Polyol Process. *Advanced Materials*, 14(11) :833, June 2002.

[126] R. Jarrett and R. Crook. Silver nanowire purification and separation by size and shape using multi-pass filtration. *Materials Research Innovations*, 20(2) :86–91, February 2016.

[127] Taegeon Kim, Ali Canlier, Geun Hong Kim, Jaeho Choi, Minkyu Park, and Seung Min Han. Electrostatic Spray Deposition of Highly Transparent Silver Nanowire Electrode on Flexible Substrate. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 5(3) :788–794, February 2013.

[128] Y. Gao, P. Jiang, D. F. Liu, H. J. Yuan, X. Q. Yan, Z. P. Zhou, J. X. Wang, L. Song, L. F. Liu, W. Y. Zhou, G. Wang, C. Y. Wang, S. S. Xie, J. M. Zhang, and D. Y. Shen. Evidence for the Monolayer Assembly of Poly(vinylpyrrolidone) on the Surfaces of Silver Nanowires. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(34) :12877–12881, August 2004.

[129] Ken C. Pradel, Kwonnam Sohn, and Jiaxing Huang. Cross-Flow Purification of Nanowires. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 50(15) :3412–3416, April 2011.

[130] Takehiro Tokuno, Masaya Nogi, Makoto Karakawa, Jinting Jiu, Thi Thi Nge, Yoshio Aso, and Katsuaki Suganuma. Fabrication of silver nanowire transparent electrodes at room temperature. *Nano Research*, 4(12) :1215–1222, December 2011.

[131] Whitney Gaynor, George F. Burkhard, Michael D. McGehee, and Peter Peumans. Smooth Nanowire/Polymer Composite Transparent Electrodes. *Advanced Materials*, 23(26) :2905–2910, July 2011.

[132] Jizhong Song, Jianhai Li, Jiayue Xu, and Haibo Zeng. Superstable Transparent Conductive Cu@Cu $_4$ Ni Nanowire Elastomer Composites against Oxidation, Bending, Stretching, and Twisting for Flexible and Stretchable Optoelectronics. *Nano Letters*, 14(11) :6298–6305, November 2014.

[133] Anuj R Madaria, Akshay Kumar, and Chongwu Zhou. Large scale, highly conductive and patterned transparent films of silver nanowires on arbitrary substrates and their application in touch screens. *Nanotechnology*, 22(24) :245201, June 2011.

[134] Christoph Sachse, Lars Müller-Meskamp, Ludwig Bormann, Yong Hyun Kim, Fritz Lehnert, André Philipp, Beatrice Beyer, and Karl Leo. Transparent, dip-coated silver nanowire electrodes for small molecule organic solar cells. *Organic Electronics*, 14(1) :143–148, January 2013.

[135] Sheng-kai Duan, Qiao-li Niu, Jun-feng Wei, Jie-bing He, Yi-an Yin, and Yong Zhang. Water-bath assisted convective assembly of aligned silver nanowire films for transparent electrodes. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 17(12) :8106–8112, 2015.

[136] Tze-Bin Song, Yu Chen, Choong-Heui Chung, Yang (Michael) Yang, Brion Bob, Hsin-Sheng Duan, Gang Li, King-Ning Tu, Yu Huang, and Yang Yang. Nanoscale Joule Heating and Electromigration Enhanced Ripening of Silver Nanowire Contacts. *ACS Nano*, 8(3) :2804–2811, March 2014.

[137] Jong Hyuk Yim, Sung-yoon Joe, Christina Pang, Kyung Moon Lee, Huiseong Jeong, Ji-Yong Park, Yeong Hwan Ahn, John C. de Mello, and Soonil Lee. Fully Solution-Processed Semitransparent Organic Solar Cells with a Silver Nanowire Cathode and a Conducting Polymer Anode. *ACS Nano*, 8(3) :2857–2863, March 2014.

[138] Robert M. Pasquarelli, David S. Ginley, and Ryan O'Hayre. Solution processing of transparent conductors : from flask to film. *Chemical Society Reviews*, 40(11) :5406, 2011.

[139] Yuan-Jun Song, Jing Chen, Jing-Yuan Wu, and Tong Zhang. Applications of Silver Nanowires on Transparent Conducting Film and Electrode of Electrochemical Capacitor. *Journal of Nanomaterials*, 2014 :e193201, June 2014.

[140] Ross E. Triambulo, Hahn-Gil Cheong, and Jin-Woo Park. All-solution-processed foldable transparent electrodes of Ag nanowire mesh and metal matrix films for flexible electronics. *Organic Electronics*, 15(11) :2685–2695, November 2014.

[141] Shohreh Hemmati, Dale P. Barkey, and Nivedita Gupta. Rheological behavior of silver nanowire conductive inks during screen printing. *Journal of Nanoparticle Research*, 18(8), August 2016.

[142] Dechan Angmo, Thomas R. Andersen, Janet J. Bentzen, Martin Helgesen, Roar R. Søndergaard, Mikkel Jørgensen, Jon E. Carlé, Eva Bundgaard, and Frederik C. Krebs. Roll-to-Roll Printed Silver Nanowire Semitransparent Electrodes for Fully Ambient Solution-Processed Tandem Polymer Solar Cells. *Advanced Functional Materials*, 25(28) :4539–4547, July 2015.

[143] Fanny Hoeng, Aurore Denneulin, Nadège Reverdy-Bruas, Guillaume Krosnicki, and Julien Bras. Rheology of cellulose nanofibrils/silver nanowires suspension for the production of transparent and conductive electrodes by screen printing. *Applied Surface Science*, 394 :160–168, February 2017.

[144] David J. Finn, Mustafa Lotya, and Jonathan N. Coleman. Inkjet Printing of Silver Nanowire Networks. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7(17) :9254–9261, May 2015.

[145] Jin-Young Lee, Dongkyun Shin, and Jongwoon Park. Fabrication of silver nanowire-based stretchable electrodes using spray coating. *Thin Solid Films*, 608 :34–43, June 2016.

[146] Hsun-Chen Chu, Yen-Chen Chang, Yow Lin, Shu-Hao Chang, Wei-Chung Chang, Guo-An Li, and Hsing-Yu Tuan. Spray-Deposited Large-Area Copper Nanowire Transparent Conductive Electrodes and Their Uses for Touch Screen Applications. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8(20) :13009–13017, May 2016.

[147] Xin He, Ruihui He, Qiuming Lan, Weijie Wu, Feng Duan, Jundong Xiao, Mei Zhang, Qingguang Zeng, Jianhao Wu, and Junyan Liu. Screen-Printed Fabrication of PEDOT :PSS/Silver Nanowire Composite Films for Transparent Heaters. *Materials*, 10(3) :220, February 2017.

[148] Liangbing Hu, Han Sun Kim, Jung-Yong Lee, Peter Peumans, and Yi Cui. Scalable Coating and Properties of Transparent, Flexible, Silver Nanowire Electrodes. *ACS Nano*, 4(5) :2955–2963, May 2010.

[149] Chuan-Ling Zhang, Kong-Peng Lv, Nai-Yin Hu, Le Yu, Xi-Feng Ren, Shi-Lin Liu, and Shu-Hong Yu. Macroscopic-Scale Alignment of Ultralong Ag Nanowires in Polymer Nanofiber Mat and Their Hierarchical Structures by Magnetic-Field-Assisted Electrospinning. *Small*, 8(19) :2936–2940, October 2012.

[150] Po-Chun Hsu, Desheng Kong, Shuang Wang, Haotian Wang, Alex J. Welch, Hui Wu, and Yi Cui. Electrolessly Deposited Electrospun Metal Nanowire Transparent Electrodes. *Journal of the American Chemical Society*, 136(30) :10593–10596, July 2014.

[151] M. Lagrange, D. P. Langley, G. Giusti, C. Jiménez, Y. Bréchet, and D. Bellet. Optimization of silver nanowire-based transparent electrodes : effects of density, size and thermal annealing. *Nanoscale*, 7(41) :17410–17423, 2015.

[152] Sukanta De, Paul J. King, Philip E. Lyons, Umar Khan, and Jonathan N. Coleman. Size Effects and the Problem with Percolation in Nanostructured Transparent Conductors. *ACS Nano*, 4(12) :7064–7072, December 2010.

[153] Byoungchoo Park, In-Gon Bae, and Yoon Ho Huh. Aligned silver nanowire-based transparent electrodes for engineering polarisation-selective optoelectronics. *Scientific Reports*, 6(1), May 2016.

[154] D. P. Langley, M. Lagrange, G. Giusti, C. Jiménez, Y. Bréchet, N. D. Nguyen, and D. Bellet. Metallic nanowire networks : effects of thermal annealing on electrical resistance. *Nanoscale*, 6(22) :13535–13543, September 2014.

[155] Nelli Weiß, Lars Müller-Meskamp, Franz Selzer, Ludwig Bormann, Alexander Eychmüller, and Karl Leo and Nikolai Gaponik. Humidity assisted annealing technique for transparent conductive silver nanowire networks. *RSC Adv.*, 5(25) :19659–19665, February 2015.

[156] Joshua A. Spechler, Ken A. Nagamatsu, James C. Sturm, and Craig B. Arnold. Improved Efficiency of Hybrid Organic Photovoltaics by Pulsed Laser Sintering of Silver Nanowire Network Transparent Electrode. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 7(19) :10556–10562, May 2015.

[157] K. Mallikarjuna, Hyun-Jun Hwang, Wan-Ho Chung, and Hak-Sung Kim. Photonic welding of ultra-long copper nanowire network for flexible transparent electrodes using white flash light sintering. *RSC Adv.*, 6(6) :4770–4779, 2016.

[158] So Hee Lee, Sooman Lim, and Haekyoung Kim. Smooth-surface silver nanowire electrode with high conductivity and transparency on functional layer coated flexible film. *Thin Solid Films*, 589 :403–407, August 2015.

[159] Dan Mo, Jie Liu, Jinglai Duan, Huijun Yao, Yonghui Chen, Youmei Sun, and Pengfei Zhai. Plasmon resonance of copper nanowire arrays embedded in etched ion-track mica templates. *Materials Letters*, 68 :201–203, February 2012.

[160] Harald Ditlbacher, Andreas Hohenau, Dieter Wagner, Uwe Kreibig, Michael Rogers, Ferdinand Hofer, Franz R. Aussenegg, and Joachim R. Krenn. Silver Nanowires as Surface Plasmon Resonators. *Physical Review Letters*, 95(25), December 2005.

[161] Colin Preston, Yunlu Xu, Xiaogang Han, Jeremy N. Munday, and Liangbing Hu. Optical haze of transparent and conductive silver nanowire films. *Nano Research*, 6(7) :461–468, July 2013.

[162] Teppei Araki, Jinting Jiu, Masaya Nogi, Hirotaka Koga, Shijo Nagao, Tohru Sugahara, and Katsuaki Suganuma. Low haze transparent electrodes and highly conducting air dried films with ultra-long silver nanowires synthesized by one-step polyol method. *Nano Res.*, 7(2) :236–245, February 2014.

[163] Saahil Mehra, Mark G. Christoforo, Peter Peumans, and Alberto Salleo. Solution processed zinc oxide nanopyramid/silver nanowire transparent network films with highly tunable light scattering properties. *Nanoscale*, 5(10) :4400, 2013.

[164] Chao Chen, Yan Zhao, Wei Wei, Jingqi Tao, Guowei Lei, Dan Jia, Mengjuan Wan, Shuxin Li, Shulin Ji, and Changhui Ye. Fabrication of silver nanowire transparent conductive films with an ultra-low haze and ultra-high uniformity and their application in transparent electronics. *J. Mater. Chem. C*, 5(9) :2240–2246, March 2017.

[165] Hezhi Zhang, Xing Dai, Nan Guan, Agnes Messanvi, Vladimir Neplokh, Valerio Piazza, Martin Vallo, Catherine Bougerol, François H. Julien, Andrey Babichev, Nicolas Cavassilas, Marc Bescond, Fabienne Michelini, Martin Foldyna, Eric Gautier, Christophe Durand, Joël Eymery, and Maria Tchernycheva. Flexible Photodiodes Based on Nitride Core/Shell p–n Junction Nanowires. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8(39) :26198–26206, October 2016.

[166] G. Khanarian, J. Joo, X.-Q. Liu, P. Eastman, D. Werner, K. O'Connell, and P. Trefonas. The optical and electrical properties of silver nanowire mesh films. *Journal of Applied Physics*, 114(2) :024302, 2013.

[167] Sukanta De, Thomas M. Higgins, Philip E. Lyons, Evelyn M. Doherty, Peter N. Nirmalraj, Werner J. Blau, John J. Boland, and Jonathan N. Coleman. Silver Nanowire Networks as Flexible, Transparent, Conducting Films : Extremely High DC to Optical Conductivity Ratios. *ACS Nano*, 3(7) :1767–1774, July 2009.

[168] Hyun Jun Lee, Ju Hyun Hwang, Kyung Bok Choi, Sun-Gyu Jung, Kyu Nyun Kim, Yong Sub Shim, Cheol Hwee Park, Young Wook Park, and Byeong-Kwon Ju. Effective Indium-Doped Zinc Oxide Buffer Layer on Silver Nanowires for Electrically Highly Stable, Flexible, Transparent, and Conductive Composite Electrodes. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 5(21) :10397–10403, November 2013.

[169] Amjadi Pichitpajongkit Lee Ryu and Park. Highly stretchable and sensitive strain sensor based on silver nanowire-elastomer nanocomposite. *ACS Nano*, 2014.

[170] Yulim Won, Areum Kim, Wooseok Yang, Sunho Jeong, and Jooho Moon. A highly stretchable, helical copper nanowire conductor exhibiting a stretchability of 700%. *NPG Asia Materials*, 6(9) :e132, September 2014.

[171] Weili Hu, Ranran Wang, Yunfeng Lu, and Qibing Pei. An elastomeric transparent composite electrode based on copper nanowires and polyurethane. *J. Mater. Chem. C*, 2(7) :1298–1305, 2014.

[172] Zhenxing Yin, Seung Keun Song, Duck-Jae You, Yeongun Ko, Sanghun Cho, Jeeyoung Yoo, Si Yun Park, Yuanzhe Piao, Suk Tai Chang, and Youn Sang Kim. Novel Synthesis, Coating, and Networking of Curved Copper Nanowires for Flexible Transparent Conductive Electrodes. *Small*, 11(35) :4576–4583, September 2015.

[173] Yin Cheng, Ranran Wang, Haitao Zhai, and Jing Sun. Stretchable electronic skin based on silver nanowire composite fiber electrodes for sensing pressure, proximity, and multidirectional strain. *Nanoscale*, 9(11) :3834–3842, 2017.

[174] Jun Wang, Jinting Jiu, Masaya Nogi, Tohru Sugahara, Shijo Nagao, Hirotaka Koga, Peng He, and Katsuaki Suganuma. A highly sensitive and flexible pressure sensor with electrodes and elastomeric interlayer containing silver nanowires. *Nanoscale*, 7(7) :2926–2932, 2015.

[175] Su Ding, Jinting Jiu, Yue Gao, Yanhong Tian, Teppei Araki, Tohru Sugahara, Shijo Nagao, Masaya Nogi, Hirotaka Koga, Katsuaki Suganuma, and Hiroshi Uchida. One-Step Fabrication of Stretchable Copper Nanowire Conductors by a Fast Photonic Sintering Technique and Its Application in Wearable Devices. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8(9) :6190–6199, March 2016.

[176] Doga Doganay, Sahin Coskun, Sevim Polat Genlik, and Husnu Emrah Unalan. Silver nanowire decorated heatable textiles. *Nanotechnology*, 27(43) :435201, October 2016.

[177] Choong-Heui Chung, Tze-Bin Song, Brion Bob, Rui Zhu, and Yang Yang. Solution-processed flexible transparent conductors composed of silver nanowire networks embedded in indium tin oxide nanoparticle matrices. *Nano Research*, 5(11) :805–814, November 2012.

[178] Céline Mayousse, Caroline Celle, Alexandra Fraczkiewicz, and Jean-Pierre Simonato. Stability of silver nanowire based electrodes under environmental and electrical stresses. *Nanoscale*, 7(5) :2107–2115, 2015.

[179] Jinting Jiu, Jun Wang, Tohru Sugahara, Shijio Nagao, Masaya Nogi, Hirotaka Koga, Katsuaki Suganuma, Masanao Hara, Eri Nakazawa, and Hiroshi Uchida. The effect of light and humidity on the stability of silver nanowire transparent electrodes. *RSC Adv.*, 5(35) :27657–27664, 2015.

[180] Bo-Tau Liu and Shao-Xian Huang. Transparent conductive silver nanowire electrodes with high resistance to oxidation and thermal shock. *RSC Adv.*, 4(103) :59226–59232, October 2014.

[181] J Idier, W Neri, C Labrugère, I Ly, P Poulin, and R Backov. Modified silver nanowire transparent electrodes with exceptional stability against oxidation. *Nanotechnology*, 27(10) :105705, March 2016.

[182] Bing Deng, Po-Chun Hsu, Guanchu Chen, B. N. Chandrashekar, Lei Liao, Zhawulie Ayitimuda, Jinxiong Wu, Yunfan Guo, Li Lin, Yu Zhou, Mahaya Aisijiang, Qin Xie, Yi Cui, Zhongfan Liu, and Hailin Peng. Roll-to-Roll Encapsulation of Metal Nanowires between Graphene and Plastic Substrate for High-Performance Flexible Transparent Electrodes. *Nano Letters*, 15(6) :4206–4213, June 2015.

[183] Aladar Tvarusko. The Electric Resistivity of AgO.

[184] Highly Flexible and Transparent Ag Nanowire Electrode Encapsulated with Ultra-Thin Al2o3 : Thermal, Ambient, and Mechanical Stabilities : Scientific Reports.

[185] Yue Chau Garen Kwan, Quang Luan Le, and Cheng Hon Alfred Huan. Time to failure modeling of silver nanowire transparent conducting electrodes and effects of a reduced graphene oxide over layer. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 144 :102–108, January 2016.

[186] Kirill Zilberberg, Felix Gasse, Richie Pagui, Andreas Polywka, Andreas Behrendt, Sara Trost, Ralf Heiderhoff, Patrick Görrn, and Thomas Riedl. Highly Robust Indium-Free Transparent Conductive Electrodes Based on Composites of Silver Nanowires and Conductive Metal Oxides. *Advanced Functional Materials*, 24(12) :1671–1678, March 2014.

[187] Hyeonjin Eom, Jaemin Lee, Aekachan Pichitpajongkit, Morteza Amjadi, Jun-Ho Jeong, Eungsug Lee, Jung-Yong Lee, and Inkyu Park. Ag@Ni Core-Shell Nanowire Network for Robust Transparent Electrodes Against Oxidation and Sulfurization. *Small*, pages n/a–n/a, June 2014.

[188] Tze-Bin Song, You Seung Rim, Fengmin Liu, Brion Bob, Shenglin Ye, Yao-Tsung Hsieh, and Yang Yang. Highly Robust Silver Nanowire Network for Transparent Electrode. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 7(44) :24601–24607, November 2015.

[189] B. Hwang, M. Park, T. Kim, and S. M. Han. Effect of RGO deposition on chemical and mechanical reliability of Ag nanowire flexible transparent electrode. *RSC Adv.*, 6(71) :67389–67395, 2016.

[190] Taegeon Kim, Ali Canlier, Changsoon Cho, Vepa Rozyyev, Jung-Yong Lee, and Seung Min Han. Highly Transparent Au-Coated Ag Nanowire Transparent Electrode with Reduction in Haze. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6(16) :13527–13534, August 2014.

[191] Areum Kim, Yulim Won, Kyoohee Woo, Chul-Hong Kim, and Jooho Moon. Highly Transparent Low Resistance ZnO/Ag Nanowire/ZnO Composite Electrode for Thin Film Solar Cells. *ACS Nano*, 7(2) :1081–1091, February 2013.

[192] Haifei Lu, Di Zhang, Jiaqi Cheng, Jian Liu, Jian Mao, and Wallace C. H. Choy. Locally Welded Silver Nano-Network Transparent Electrodes with High Operational Stability by a Simple Alcohol-Based Chemical Approach. *Advanced Functional Materials*, 25(27) :4211–4218, July 2015.

[193] H.G. Tompkins M.R. Pinnel and D.E. Heath. Oxidation of nickel and nickel-gold alloys in air at 50°c–150°c. *Journal of The Electrochemical Society*, 1979.

[194] Liang Xu, Yuan Yang, Zeng-Wen Hu, and Shu-Hong Yu. Comparison Study on the Stability of Copper Nanowires and Their Oxidation Kinetics in Gas and Liquid. *ACS Nano*, 10(3) :3823–3834, March 2016.

[195] Jun Wang, Jinting Jiu, Masaya Nogi, Tohru Sugahara, Shijo Nagao, Hirotaka Koga, Peng He, and Katsuaki Suganuma. A highly sensitive and flexible pressure sensor with electrodes and elastomeric interlayer containing silver nanowires. *Nanoscale*, 7(7) :2926–2932, 2015.

[196] Go Kawamura, Samuel Alvarez, Ian E. Stewart, Matthew Catenacci, Zuofeng Chen, and Yoon-Cheol Ha. Production of Oxidation-Resistant Cu-Based Nanoparticles by Wire Explosion. *Scientific Reports*, 5 :18333, December 2015.

[197] Ranlong Wang and Haibo Ruan. Synthesis of copper nanowires and its application to flexible transparent electrode. *Journal of Alloys and Compounds*, 656 :936–943, January 2016.

[198] Cho Rong Chu, Changsoo Lee, Jahyun Koo, and Hyuck Mo Lee. Fabrication of sintering-free flexible copper nanowire/polymer composite transparent electrodes with enhanced chemical and mechanical stability. *Nano Research*, 9(7) :2162–2173, July 2016.

[199] Letian Dou, Fan Cui, Yi Yu, Garo Khanarian, Samuel W. Eaton, Qin Yang, Joaquin Resasco, Christian Schildknecht, Kerstin Schierle-Arndt, and Peidong Yang. Solution-Processed Copper/Reduced-Graphene-Oxide Core/Shell Nanowire Transparent Conductors. *ACS Nano*, 10(2) :2600–2606, February 2016.

[200] Zuofeng Chen, Shengrong Ye, Ian E. Stewart, and Benjamin J. Wiley. Copper Nanowire Networks with Transparent Oxide Shells That Prevent Oxidation without Reducing Transmittance. *ACS Nano*, 8(9) :9673–9679, September 2014.

[201] Aaron R. Rathmell, Minh Nguyen, Miaofang Chi, and Benjamin J. Wiley. Synthesis of Oxidation-Resistant Cupronickel Nanowires for Transparent Conducting Nanowire Networks. *Nano Lett.*, 12(6) :3193–3199, June 2012.

[202] Hyeon-Gyun Im, Soo-Ho Jung, Jungho Jin, Dasom Lee, Jaemin Lee, Daewon Lee, Jung-Yong Lee, Il-Doo Kim, and Byeong-Soo Bae. Flexible Transparent Conducting Hybrid Film Using a Surface-Embedded Copper Nanowire Network : A Highly Oxidation-Resistant Copper Nanowire Electrode for Flexible Optoelectronics. *ACS Nano*, 8(10) :10973–10979, October 2014.

[203] Shiting Wu, Long Yang, Mingchu Zou, Yanbing Yang, Mingde Du, Wenjing Xu, Liusi Yang, Ying Fang, and Anyuan Cao. Blown-Bubble Assembly and in Situ Fabrication of Sausage-like Graphene Nanotubes Containing Copper Nanoblocks. *Nano Letters*, 16(8) :4917–4924, August 2016.

[204] Fan Cui, Yi Yu, Letian Dou, Jianwei Sun, Qin Yang, Christian Schildknecht, Kerstin Schierle-Arndt, and Peidong Yang. Synthesis of Ultrathin Copper Nanowires Using Tris(trimethylsilyl)silane for High-Performance and Low-Haze Transparent Conductors, October 2015.

[205] Yingqiong Yong, Tetsu Yonezawa, Masaki Matsubara, and Hiroki Tsukamoto. The mechanism of alkylamine-stabilized copper fine particles towards improving the electrical conductivity of copper films at low sintering temperature. 3(23) :5890–5895, June 2015.

[206] Shengrong Ye, Ian E. Stewart, Zuofeng Chen, Bo Li, Aaron R. Rathmell, and Benjamin J. Wiley. How Copper Nanowires Grow and How To Control Their Properties. *Accounts of Chemical Research*, 49(3) :442–451, March 2016.

[207] Zuofeng Chen, Shengrong Ye, Adria R. Wilson, Yoon-Cheol Ha, and Benjamin J. Wiley. Optically transparent hydrogen evolution catalysts made from networks of copper–platinum core–shell nanowires. *Energy & Environmental Science*, 7(4) :1461, 2014.

[208] Jun Zhao, Dongming Zhang, and Xiuli Zhang. Preparation and characterization of copper/silver bimetallic nanowires with core-shell structure. *Surf. Interface Anal.*, 47(4) :529–534, April 2015.

[209] Chin-Yen Chou, Huan-Shen Liu, and Guey-Sheng Liou. Highly transparent silver nanowire–polyimide electrode as a snow-cleaning device. 6(66) :61386–61392, June 2016.

[210] Jiong Zhao, Hongyu Sun, Sheng Dai, Yan Wang, and Jing Zhu. Electrical Breakdown of Nanowires. *Nano Lett.*, 11(11) :4647–4651, November 2011.

[211] Qiaojian Huang, Carmen M Lilley, and Ralu Divan. An *in situ* investigation of electromigration in Cu nanowires. *Nanotechnology*, 20(7) :075706, February 2009.

[212] Thomas Sannicolo, Mélanie Lagrange, Anthony Cabos, Caroline Celle, Jean-Pierre Simonato, and Daniel Bellet. Metallic Nanowire-Based Transparent Electrodes for Next Generation Flexible Devices : a Review. *Small*, 12(44) :6052–6075, November 2016.

[213] Menéndez Gomez Martinez Bristow Kettle Menéndez Andrés and Ruiz. Rapid synthesis of ultra-long silver nanowires for tailor-made transparent conductive electrodes : proof of concept in organic solar cells. *Nanotechnology*, 2015.

[214] Kubis Przybilla Spiecker Hollmann Langner Forberich Guo and Brabec. Nanowire interconnects for printed large-area semitransparent organic photovoltaic modules. *Adv Energy Materials*, 2015.

[215] Pantea Aurang, Doga Doganay, Alpan Bek, Rasit Turan, and Husnu Emrah Unalan. Silver nanowire networks as transparent top electrodes for silicon solar cells. *Solar Energy*, 141 :110–117, January 2017.

[216] Manuel Reinhard, Ralph Eckstein, Anatoliy Slobodskyy, Uli Lemmer, and Alexander Colsmann. Solution-processed polymer–silver nanowire top electrodes for inverted semi-transparent solar cells. *Organic Electronics*, 14(1) :273–277, January 2013.

[217] Philipp Maisch, Kai Cheong Tam, Frank W. Fecher, Hans-Joachim Egelhaaf, Christoph J. Brabec, Horst Scheiber, and Eugen Maier. Inkjet printing of highly conductive nanoparticle dispersions for organic electronics. pages 1–5. IEEE, September 2016.

[218] Somayeh Gholipour, Juan-Pablo Correa-Baena, Konrad Domanski, Taisuke Matsui, Ludmilla Steier, Fabrizio Giordano, Fariba Tajabadi, Wolfgang Tress, Michael Saliba, Antonio Abate, Abdollah Morteza Ali, Nima Taghavinia, Michael Grätzel, and Anders Hagfeldt. Highly Efficient and Stable Perovskite Solar Cells based on a Low-Cost Carbon Cloth. *Advanced Energy Materials*, 6(20) :1601116, October 2016.

[219] Michael Grätzel. Dye-sensitized solar cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology C : Photochemistry Reviews*, 4(2) :145–153, October 2003.

[220] George Y. Margulis, M. Greyson Christoforo, David Lam, Zach M. Beiley, Andrea R. Bowring, Colin D. Bailie, Alberto Salleo, and Michael D. McGehee. Spray Deposition of Silver Nanowire Electrodes for Semitransparent Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells. *Advanced Energy Materials*, 3(12) :1657–1663, December 2013.

[221] Yuxin Zhao, Ying Zhang, Yanpeng Li, Zhaoyang He, and Zifeng Yan. Rapid and large-scale synthesis of Cu nanowires via a continuous flow solvothermal process and its application in dye-sensitized solar cells (DSSCs). *RSC Advances*, 2(30) :11544, 2012.

[222] Xiao-Yan Zeng, Qi-Kai Zhang, Rong-Min Yu, and Can-Zhong Lu. A New Transparent Conductor : Silver Nanowire Film Buried at the Surface of a Transparent Polymer. *Adv. Mater.*, 22(40) :4484–4488, October 2010.

[223] Lu Li, Zhibin Yu, Weili Hu, Chia-hao Chang, Qi Chen, and Qibing Pei. Efficient Flexible Phosphorescent Polymer Light-Emitting Diodes Based on Silver Nanowire-Polymer Composite Electrode. *Advanced Materials*, 23(46) :5563–5567, December 2011.

[224] Jiajie Liang, Lu Li, Xiaofan Niu, Zhibin Yu, and Qibing Pei. Elastomeric polymer light-emitting devices and displays. *Nat Photon*, 7(10) :817–824, October 2013.

[225] Zuofeng Chen, Shengrong Ye, Ian E. Stewart, and Benjamin J. Wiley. Copper Nanowire Networks with Transparent Oxide Shells That Prevent Oxidation without Reducing Transmittance. *ACS Nano*, 8(9) :9673–9679, September 2014.

[226] Liangjing Shi, Ranran Wang, Haitao Zhai, Yangqiao Liu, Lian Gao, and Jing Sun. A long-term oxidation barrier for copper nanowires : graphene says yes. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 17(6) :4231–4236, 2015.

[227] Huizhang Guo, Yuanzhi Chen, Hemei Ping, Laisen Wang, and Dong-Liang Peng. One-pot synthesis of hexagonal and triangular nickel–copper alloy nanoplates and their magnetic and catalytic properties. *Journal of Materials Chemistry*, 22(17) :8336–8344, 2012.

[228] Chen Shi, Li and Huang. Obtaining ultra-long copper nanowires via a hydrothermal process. *Adv Mater*, 2005.

[229] Melinda Mohl, Peter Pusztai, Akos Kukovecz, Zoltan Konya, Jarmo Kukkola, Krisztian Kordas, Robert Vajtai, and Pulickel M. Ajayan. Low-Temperature Large-Scale Synthesis and Electrical Testing of Ultralong Copper Nanowires †. *Langmuir*, 26(21) :16496–16502, November 2010.

[230] K. L. Chavez and D. W. Hess. A Novel Method of Etching Copper Oxide Using Acetic Acid. *Journal of The Electrochemical Society*, 148(11) :G640, 2001.

[231] *Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press Inc, 2009.

[232] Dahlang Tahir and Sven Tougaard. Electronic and optical properties of Cu, CuO and Cu $_2$ O studied by electron spectroscopy. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 24(17) :175002, May 2012.

[233] Semiconductors : Data Handbook - Springer.

[234] Yoshio Homma, Seiichi Kondo, Noriyuki Sakuma, Kenji Hinode, Junji Noguchi, Naofumi Ohashi, Hizuru Yamaguchi, and Nobuo Owada. Control of Photocorrosion in the Copper Damascene Process. *J. Electrochem. Soc.*, 147(3) :1193–1198, March 2000.

[235] Zenjiro Osawa, Eng-Liang Cheu, and Kosaku Nagashima. Study of the degradation of polyurethanes. III. Mechanism of the photodegradation of polyurethane. *Journal of Polymer Science : Polymer Chemistry Edition*, 15(2) :445–450, February 1977.

[236] Jan F. RABEK. *Polymer Photodegradation : Mechanisms and experimental methods*. Springer Science & Business Media, December 2012. Google-Books-ID : 0MTrCAAAQBAJ.

[237] Kazuya Nakata and Akira Fujishima. TiO2 photocatalysis : Design and applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology C : Photochemistry Reviews*, 13(3) :169–189, September 2012.

[238] Jianyu Chen, Jun Chen, Yi Li, Weixin Zhou, Xiaomiao Feng, Qingli Huang, Jian-Guo Zheng, Ruiqing Liu, Yanwen Ma, and Wei Huang. Enhanced oxidation-resistant Cu–Ni core–shell nanowires : controllable one-pot synthesis and solution processing to transparent flexible heaters. *Nanoscale*, 7(40) :16874–16879, 2015.

[239] Carl Wagner. Theoretical analysis of the diffusion processes determining the oxidation rate of alloys. *Journal of The Electrochemical Society*, 1952.

[240] *Modern electroplating*. John Wiley & Sons, 2011.

[241] B.E.Conway M.A.Sattar D.Gilroy. Electrochemistry of the nickel-oxide electrode—v. self-passivation effects in oxygen-evolution kinetics. *Electrochimica Acta*, 1969.

[242] Byungil Hwang, Youngseo An, Hyangsook Lee, Eunha Lee, Stefan Becker, Yong-Hoon Kim, and Hyoungsub Kim. Highly Flexible and Transparent Ag Nanowire Electrode Encapsulated with Ultra-Thin Al2o3 : Thermal, Ambient, and Mechanical Stabilities. *Scientific Reports*, 7 :41336, January 2017.

[243] Jacky RUSTE. Microscopie électronique à balayage - images, applications et développements. Technical report, 2013.

[244] P GUYOT. Microscopie électronique en transmission transmission conventionnelle et balayage en transmission. Technical report, 1988.

[245] C FRETIGNY J-C RIVOAL. Microscopie à force atomique (afm). Technical report, CEA Saclay, 2005.

[246] David Muñoz-Rojas and Judith MacManus-Driscoll. Spatial atmospheric atomic layer deposition : a new laboratory and industrial tool for low-cost photovoltaics. *Mater. Horiz.*, 1(3) :314–320, April 2014.

[247] Guy HOLLINGER. Spectroscopies de photoélectrons : Xps ou esca ou ups. Technical report, Université de Lyon I, 1986.

Résumé

Nouveaux nanomatériaux pour la fabrication d'électrodes flexibles transparentes

Les électrodes transparentes font partie intégrante de nombreux dispositifs variés tels que les cellules solaires, les OLEDs, les écrans tactiles ou les films chauffants. Compte tenu de l'évolution des marchés vers des dispositifs flexibles, le remplacement de l'ITO, matériau de référence dans l'industrie, est nécessaire. Les réseaux percolants à base de nanofils (NF) métalliques sont une alternative de choix pour ce qui est des performances optoélectroniques, du coût et de la flexibilité. En effet, les NF d'argent, très largement étudiés, ont fait leurs preuves. L'objectif de cette thèse est donc de développer de nouvelles électrodes transparentes à NF avec un métal de substitution. Le cuivre est un candidat intéressant car à conductivité électrique équivalente, son prix est cent fois moins élevé que l'argent. Dans ce manuscrit, différentes voies de synthèse des nanofils de cuivre (CuNF) seront étudiées, ainsi que leur impression et l'évaluation des performances associées. L'étude de la stabilité des électrodes à CuNF sous différents stress environnementaux (air sec, soleil, humidité) sera effectuée pour mettre en évidence la stabilité moindre des CuNF par rapport aux NF d'argent. Pour pallier cela, deux stratégies de protection des réseaux de CuNF ont été mises en place à base, soit d'une couche encapsulante sur le réseau, soit d'un système cœur-coquille à l'échelle du NF. En plus des sollicitations environnementales, la stabilité en fonctionnement de ces électrodes à travers l'intégration des CuNF dans des films chauffants transparents sera rapportée.

Mots-clés : Électrode transparente, nanofils de cuivre, réseaux percolants, flexibilité, stabilité, film chauffant

Transparent and flexible electrode based on new nanomaterials

Transparent electrodes are implanted in various devices such as solar cells, OLEDs, touch screens or transparent film heaters. Market trends toward flexible devices lead to the replacement of the well-known brittle ITO. Metallic nanowires (NW) based on percolative networks are a promising alternative in terms of performances, cost and flexibility. The widely reported silver NW already exhibit outstanding optoelectrical performances. The objective of this thesis is to develop new NW-based transparent electrodes using other metals. Among candidates, copper appears to be the most promising one because of its high conductivity and its low price, one hundred times cheaper than silver. In this manuscript, we detail different synthesis methods for copper nanowires (CuNW), as well as the printing process that results in the depicted performances. Subsequently ageing under environmental stresses (dry air, sun and humidity) is studied. The stability of CuNW networks is very low compared to silver ones. In order to improve the stability of CuNW, two strategies are presented, one based on a capping layer encapsulating CuNW and the other on core-shell nanostructure. Finally, an application such as stable and efficient transparent heater is demonstrated.

Keywords : Transparent electrode, copper nanowire, percolative network, flexibility, stability, thin film heater