Propriétés électroniques des polymères en couches minces

Nicolas LECLERC
Laboratoire d'Ingénierie des Polymères pour les Hautes Technologies
Tel: 03 68 85 27 07 Email: leclercn@unistra.fr

Stage Pédagogique 2010 du GFP, Mulhouse

Propriétés électroniques des polymères en couches minces

1) Introduction aux semiconducteurs organiques

2) Propriétés des polymères semiconducteurs organiques

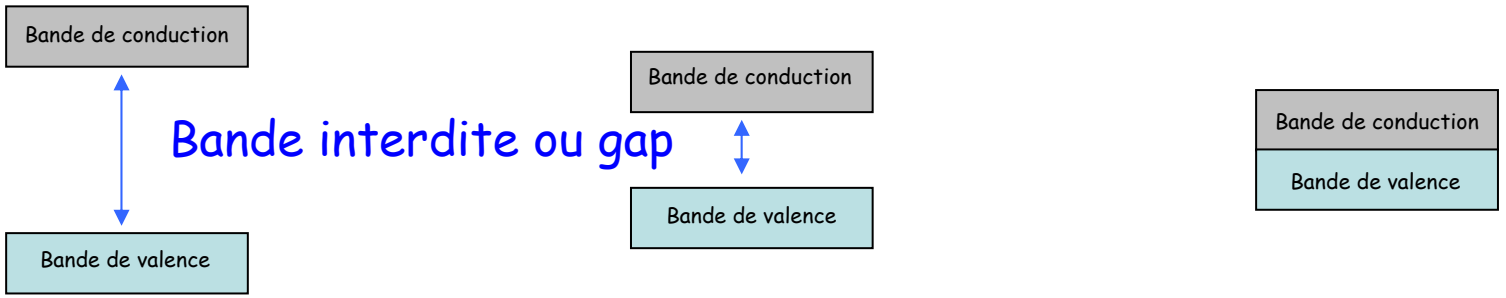
3) Chimie des polymères semiconducteurs organiques

4) Applications principales des polymères semiconducteurs organiques

Introduction aux semiconducteurs organiques

Semiconducteur : matériau qui a les caractéristiques électriques d'un isolant, mais pour lequel la probabilité qu'un électron puisse passer de la bande de valence à la bande de conduction est non nulle.

Théorie des bandes (modélisation des valeurs d'énergie que peuvent prendre les électrons d'un solide)



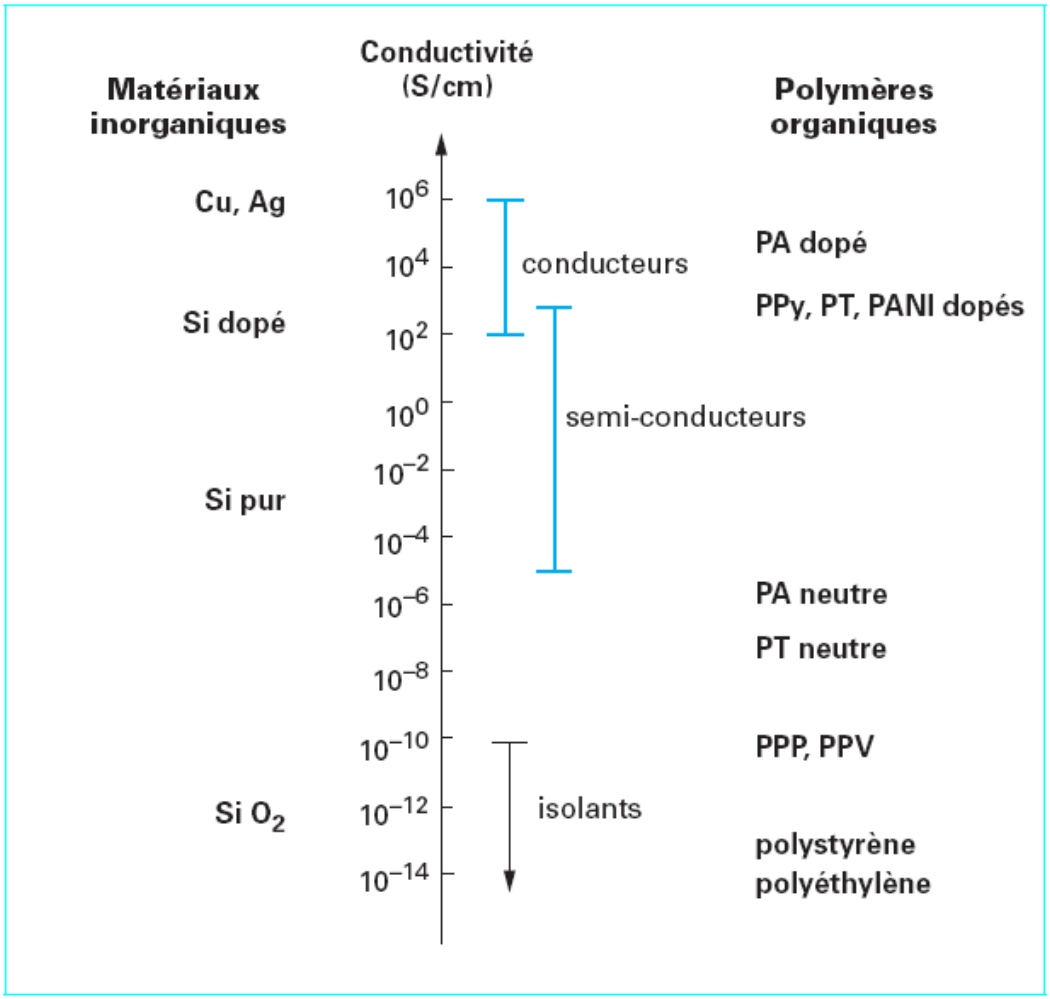
Isolant | Semi-conducteur | Métal

Bande de valence — Les électrons de la bande de valence contribuent à la cohésion locale du solide et sont dans des états localisés.

Bande de conduction — Les électrons de la bande de conduction sont délocalisés et participent donc à la conduction électrique

Introduction aux semiconducteurs organiques

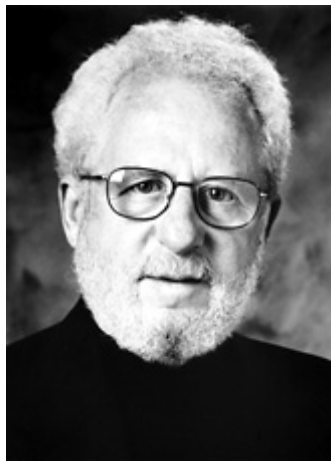
La conductivité électrique des semiconducteurs est intermédiaire entre celle des métaux et des isolants



Introduction aux semiconducteurs organiques

Semiconducteur organique : matériau organique (carbone et hydrogène) qui possède des propriétés similaires aux semi-conducteurs inorganiques.

Prix Nobel de Chimie année 2000



Alan J. Heeger

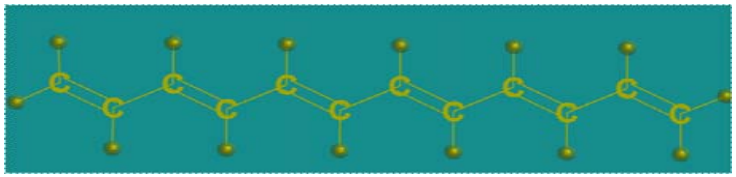


Alan G. MacDiarmid



Hideki Shirakawa

They have been awarded the Nobel Prize in Chemistry for showing how plastic can be made to conduct electric current

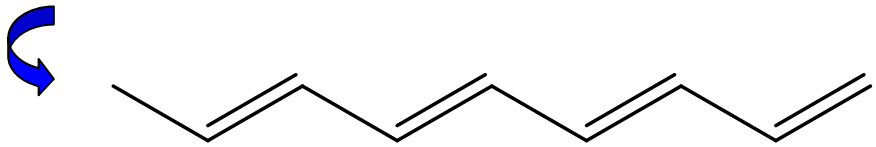


http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2000/

Introduction aux semiconducteurs organiques

Caractéristique d'un polymère semiconducteur organique : la structure carbonée insaturée alternant simples et doubles liaisons.

Modèle : Polyacétylène



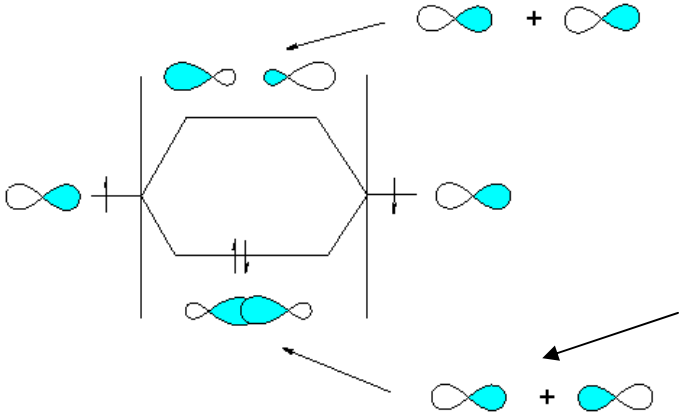
forme Trans

Introduction aux semiconducteurs organiques, la liaison

Liaison chimique : elle résulte du recouvrement de deux orbitales atomiques qui donne naissance à deux orbitales moléculaires d'énergies différentes : liante et antiliante

✓ Recouvrement en phase de 2 orbitales atomiques : création d'une orbitale moléculaire liante de plus faible énergie

✓ Recouvrement en phase opposée de 2 orbitales atomiques : création d'une orbitale moléculaire antiliante de plus haute énergie



Interférence destructive entre deux fonctions d'onde, annulation de l'amplitude de la fonction d'onde dans l'espace interatomique.

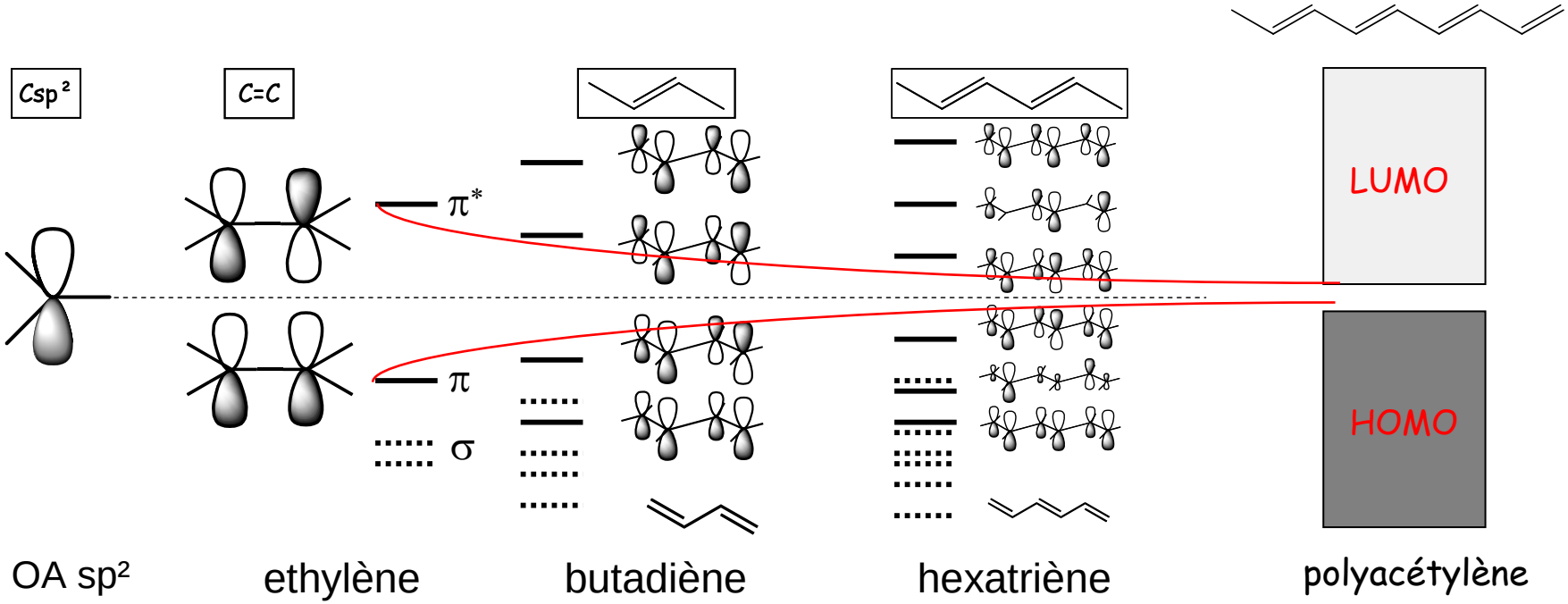
Interférence constructive entre deux fonctions d'onde, renforcement de la fonction d'onde qui caractérise l'espace internucléaire.

Levée de dégénérescence

Introduction aux semiconducteurs organiques, la délocalisation

Augmentation du nombre d'atomes : combinaison linéaire des orbitales atomiques

Cas de la chaîne de polymère : le polyacétylène

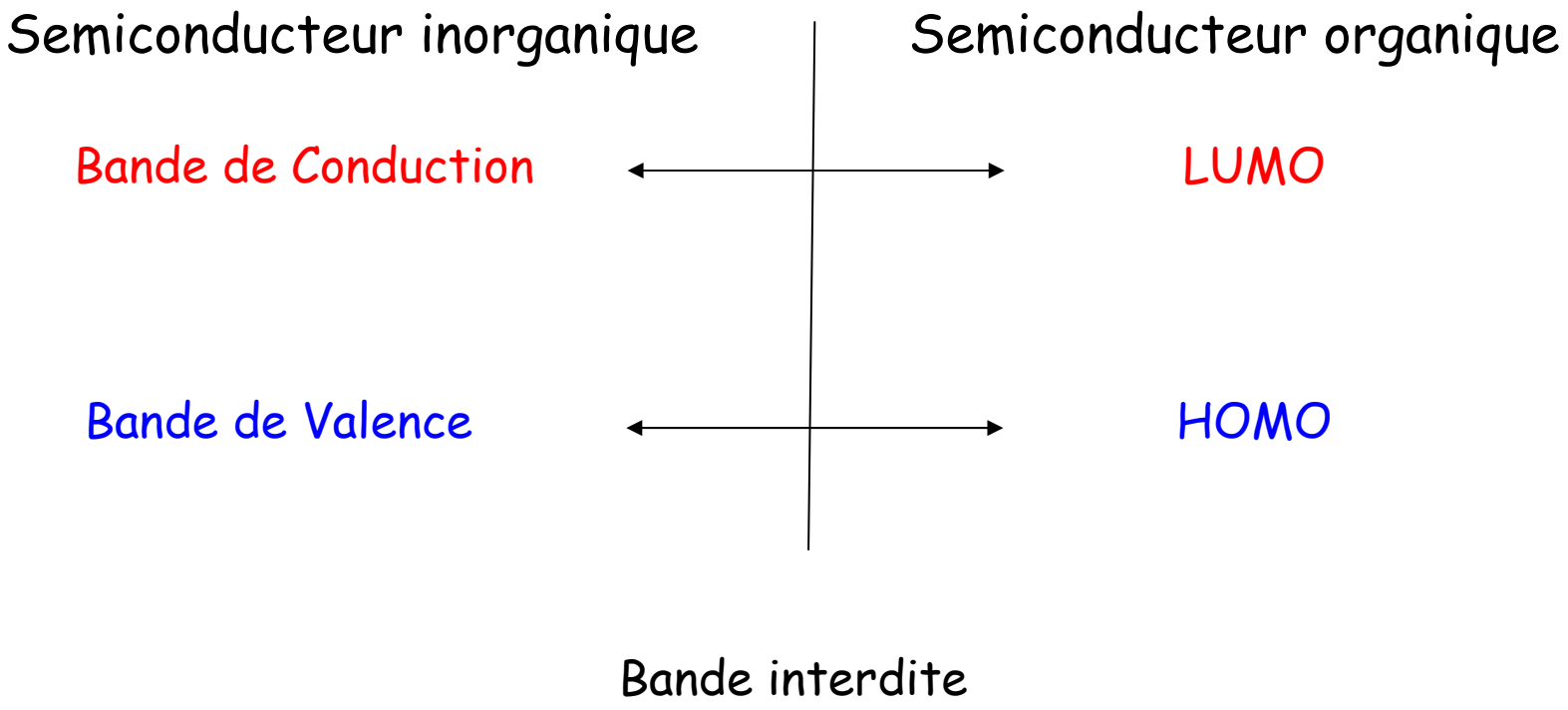


HOMO = Bande de valence
LUMO = Bande de conduction

Principe de la levée de dégénérescence : la bande interdite tend vers zéro avec l'augmentation du nombre d'atome.

Le gap peut il atteindre zéro et le polyacétylène peut devenir métallique ?

Introduction aux semiconducteurs organiques

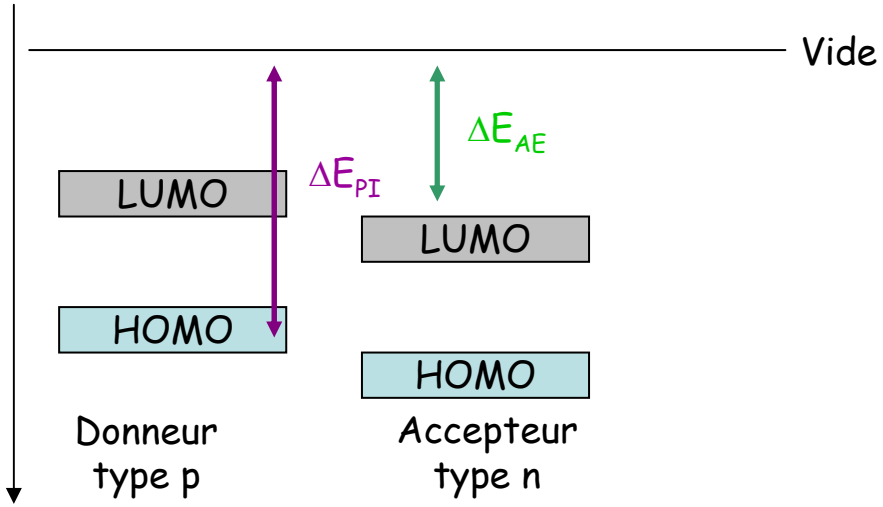


Introduction aux semiconducteurs organiques

Semi-conducteur de type p ou de type n (analogie aux semiconducteurs inorganiques)

Dopage de type positif (trou) Dopage de type négatif (électron)

Les semi-conducteurs organiques sont tous intrinsèquement ambivalents (trou et électron)



ΔE_{AE} = Affinité électronique (AE)

ΔE_{PI} = Potentiel d'ionisation (AE)

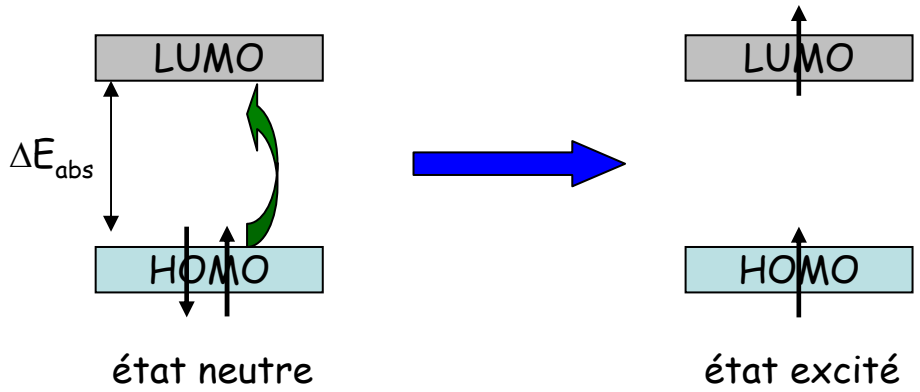
Propriétés des polymères semiconducteurs

2 propriétés particulières discutées ici :

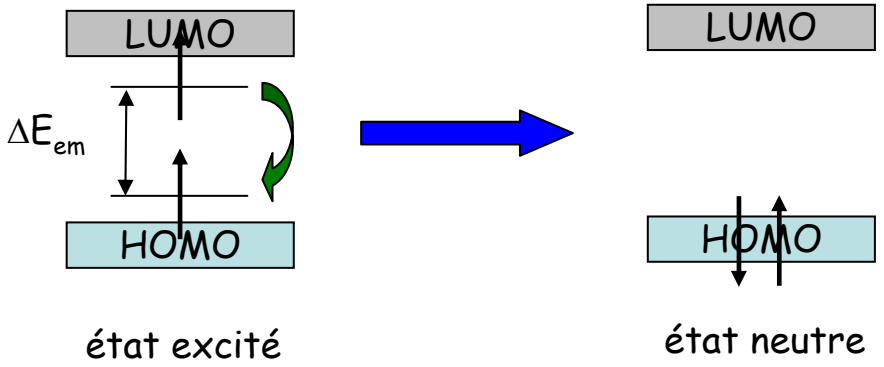
- Propriétés optiques
- Propriété de transport de charges

Propriétés optiques

Absorption : excitation de la molécule



Emission : désexcitation radiative

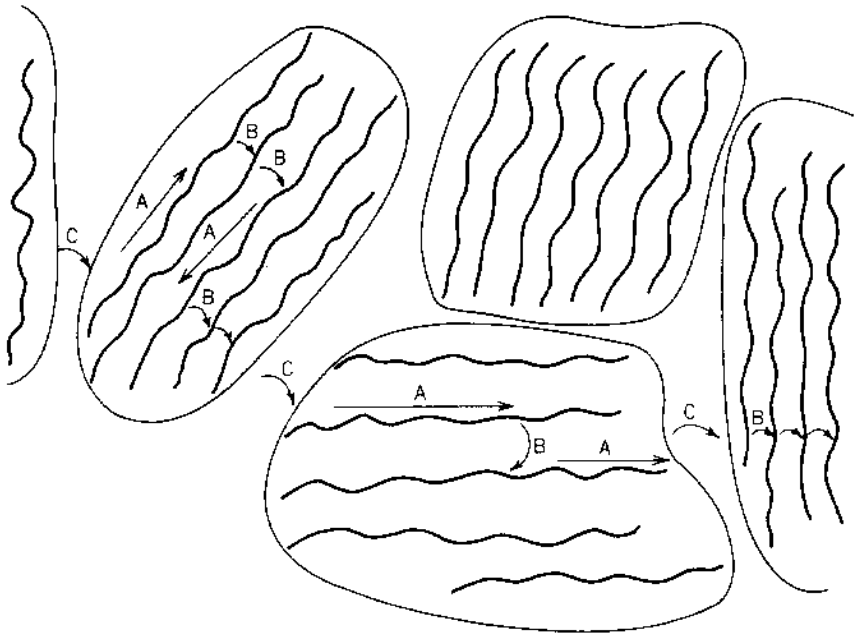


✓ Absorption et émissions dépendent de la largeur (en eV) de la bande interdite (band gap), qui dépend de la longueur de conjugaison

✓ La longueur d'onde d'émission est toujours décalée vers les basses énergies en comparaison à la longueur d'onde d'absorption.

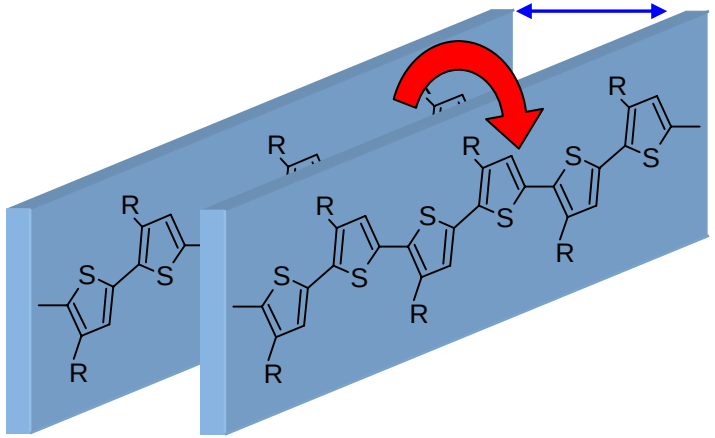
Propriété de transport de charges

➡ Transport de charge **intra**moléculaire (A) + **inter**moléculaire (B,C)

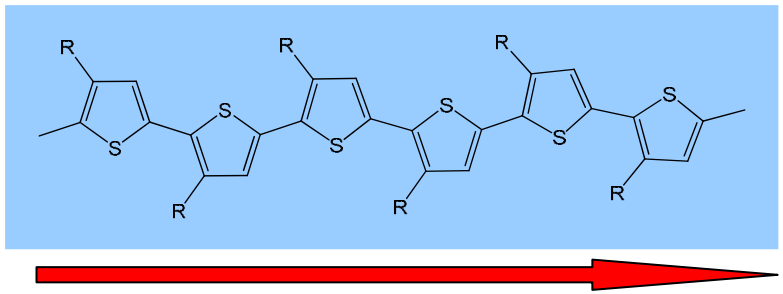


B, C : Conjugaison inter-chaîne ou inter-molécule dépendant de l'organisation du matériau à l'état solide

Interactions π-π ou π-stacking



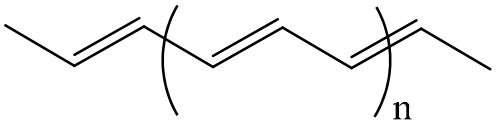
A : transport le long de la chaîne (macro-)moléculaire:



Chimie des polymères semiconducteurs organiques

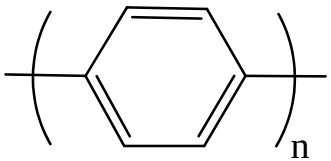
Chimie des polymères semiconducteurs organiques

Polyacétylène :



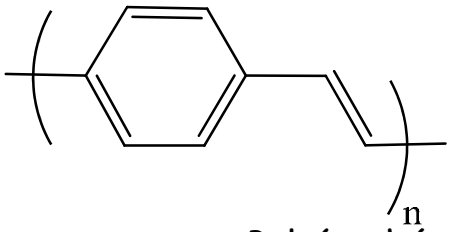
3 classes de polymères conjugués :

✓ Les polyarylènes :



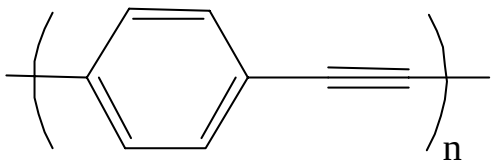
Poly(*p*-phénylène) ou PPP

✓ Les poly(arylène-vinylène)s :



Poly(*p*-phénylène-vinylène) ou PPV

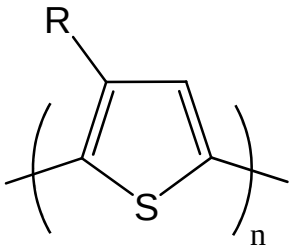
✓ Les poly(arylène-éthynylène)s :



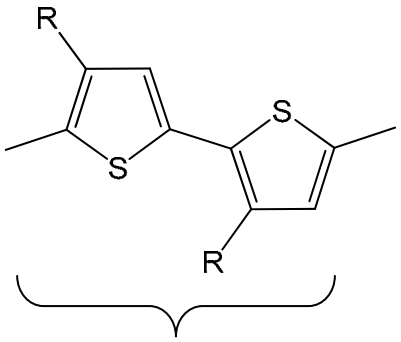
Poly(*p*-phénylène-éthynylène) ou PPE

Principe architecturaux : cas du P3AT

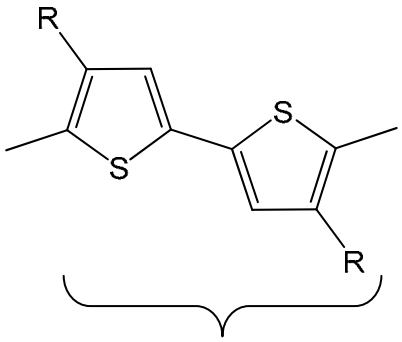
Cas du poly(3-alkylthiophène) ou P3AT : matériau de référence dans l'OPV



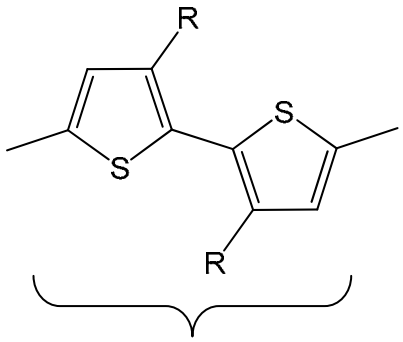
3 enchainements d'unités possibles : on parle de régiorégularité



Queue-Tête



Queue-Queue

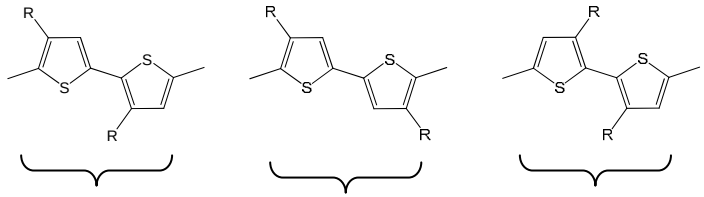


Tête-Tête

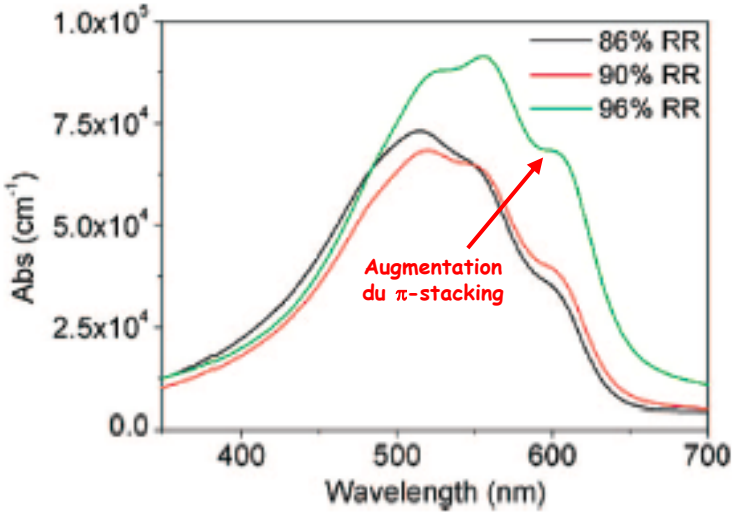
On définit donc un taux de régiorégularité par rapport au ratio [QT]/[monomères]

Principe architecturaux : cas du P3AT

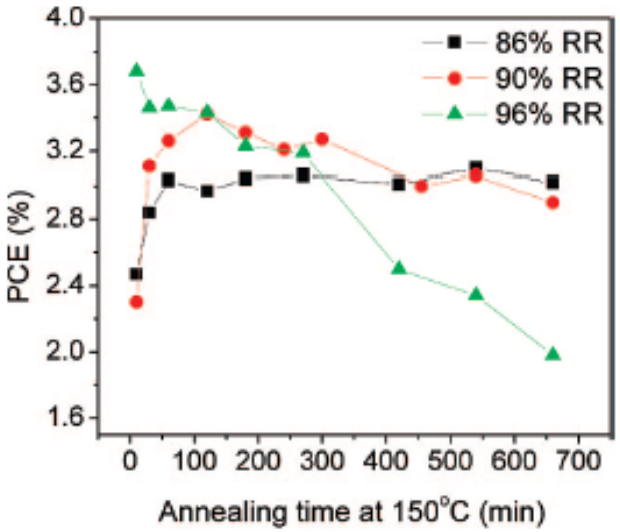
Cas du poly(3-alkylthiophène) ou P3AT : matériau de référence dans l'OPV



Spectre d'absorption de différents P3HT



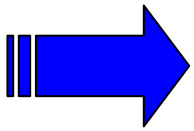
Rendement de la cellule PV en fonction du taux de régiorégularité



Jean M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, *130*, 16324-16329

Polymères π-conjugués : chimie

Variétés de réactions chimiques :



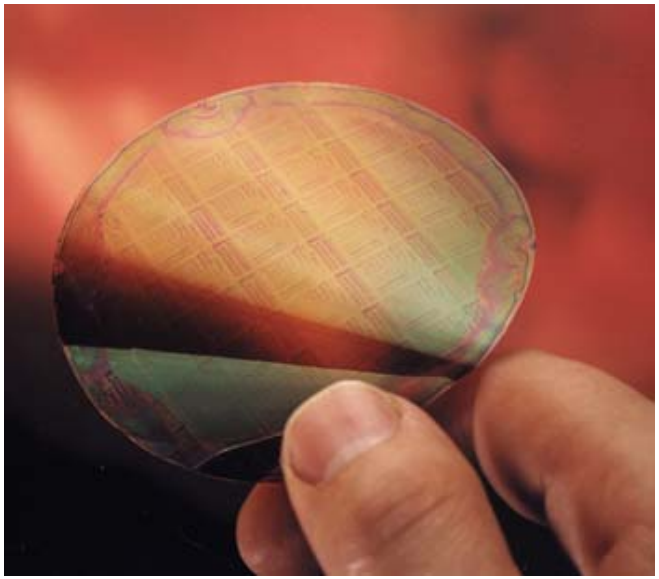
- Kumada
- Ulmann
- Suzuki
- Stille
- Sonogashira
- Heck
- Méthatèse d'alcynes
- Wittig
- Horner
- Knoevenagel
- Siegrist
- Couplages oxydants (chimie, électrochimie)

Réactions organométalliques,
catalysées par des métaux de transition

Applications principales des polymères semiconducteurs organiques

- ✓ Transistors à Effet de Champs Organiques (OFET)
- ✓ Diodes Electroluminescentes Organiques (OLED)
- ✓ Cellules Solaires Organiques (OPV)

Polymères semiconducteurs en couche mince : application OFET



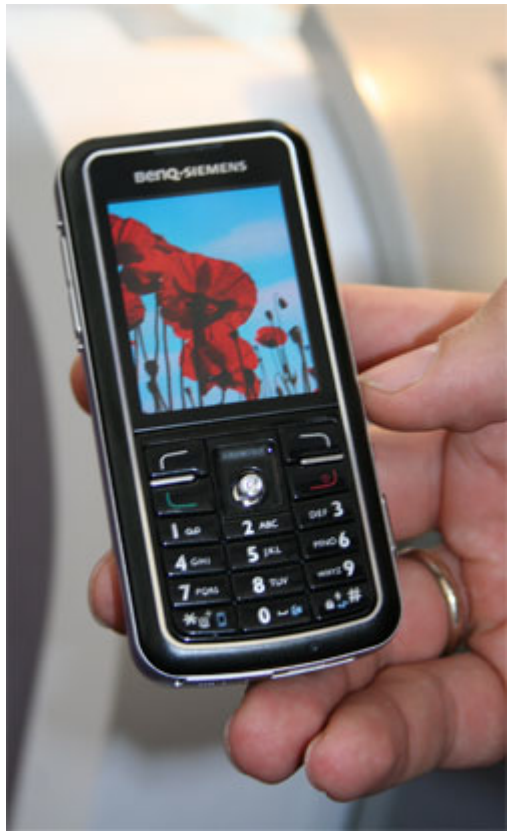


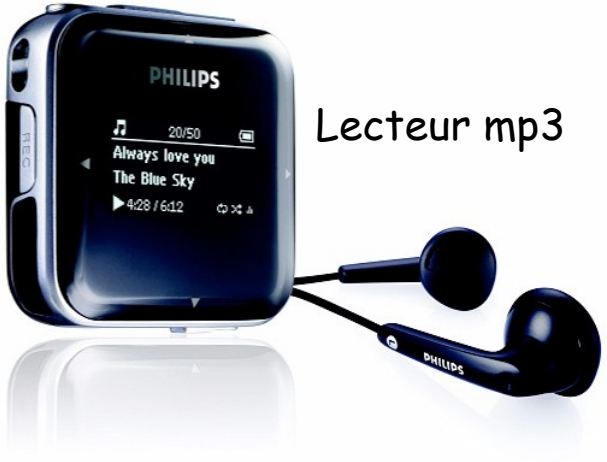
Polymères semiconducteurs en couche mince : application OLED

Premières applications : essentiellement petites molécules et écrans monochromes



Autoradio : 1997





Lecteur mp3

Téléphones mobiles

Polymères semiconducteurs en couche mince : application OLED

Applications actuelles : écrans et téléviseurs



Samsung, 2005



Panasonic, 2010



Philips 13" PolyLED TV prototype

Polymères semiconducteurs en couche mince : application OLED

Applications de demain : affichage souple, papier éléctronique









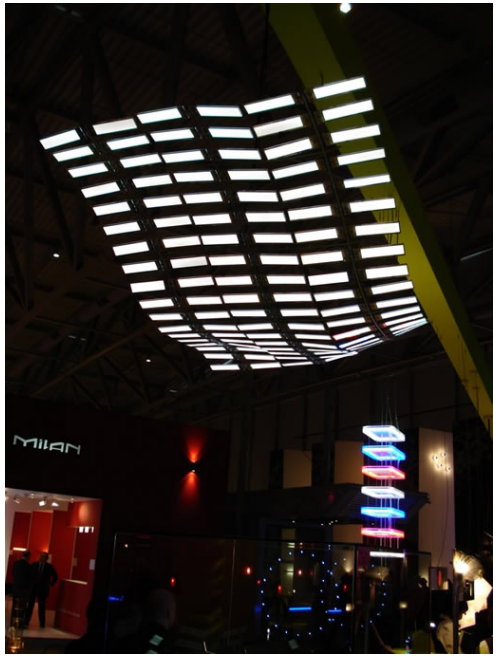
Image credit: Rockwell Collins

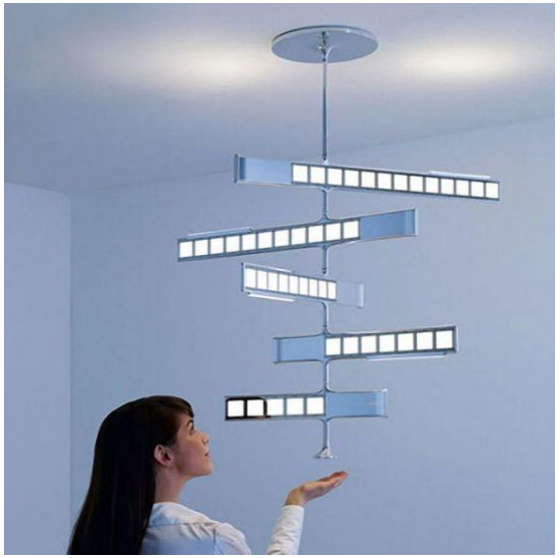
http://www.sony.co.jp/SonyInfo/News/Press/201005/10-070/

Polymères semiconducteurs en couche mince : application OLED

Applications de demain : éclairage





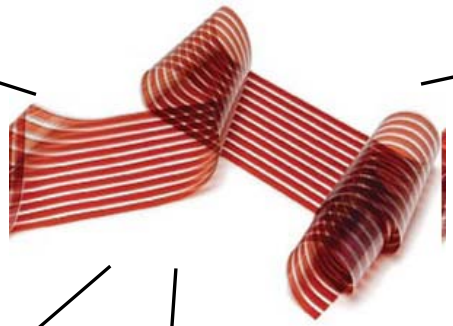


Polymères semiconducteurs en couche mince : application OPV

OPV

Powerplastic de Konarka













Performances: 4 W
(surface : 0,7x0,34m²)

http://www.konarka.com

Polymères semiconducteurs en couche mince : application OPV

OPV de demain, le batiment :



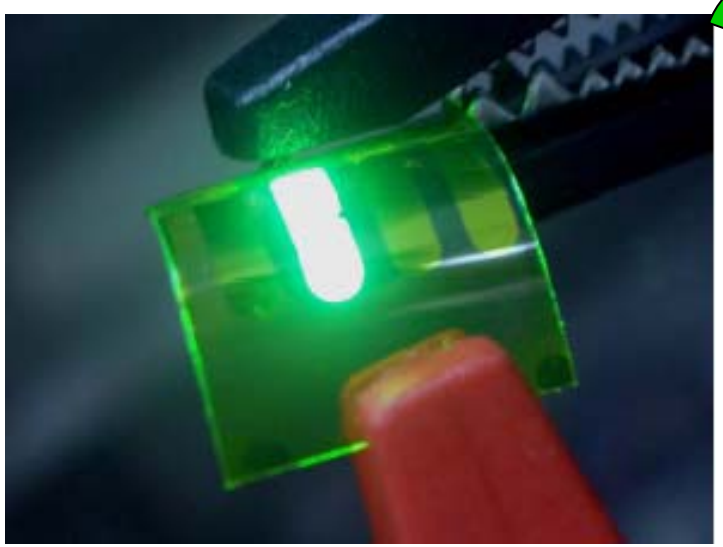




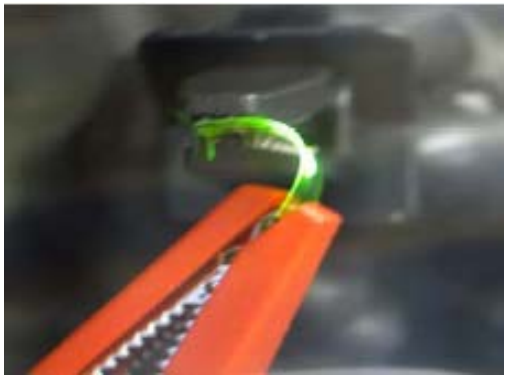
http://www.konarka.com

Polymères semiconducteurs en couche mince : au laboratoire

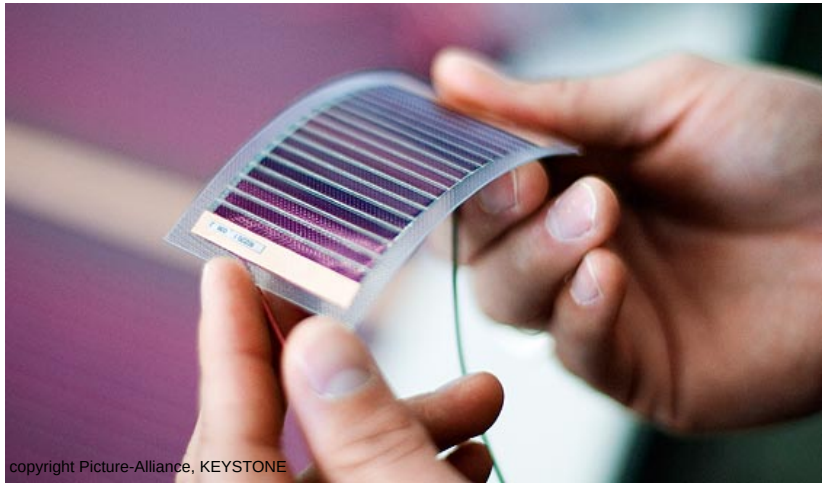
OLED : IMS, Bordeaux



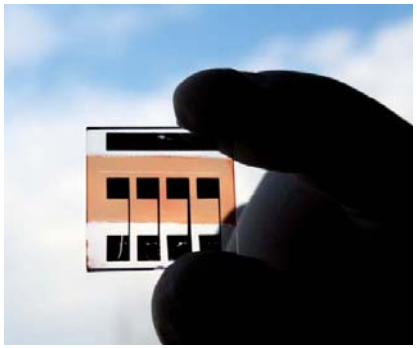
Flexibilité



OPV

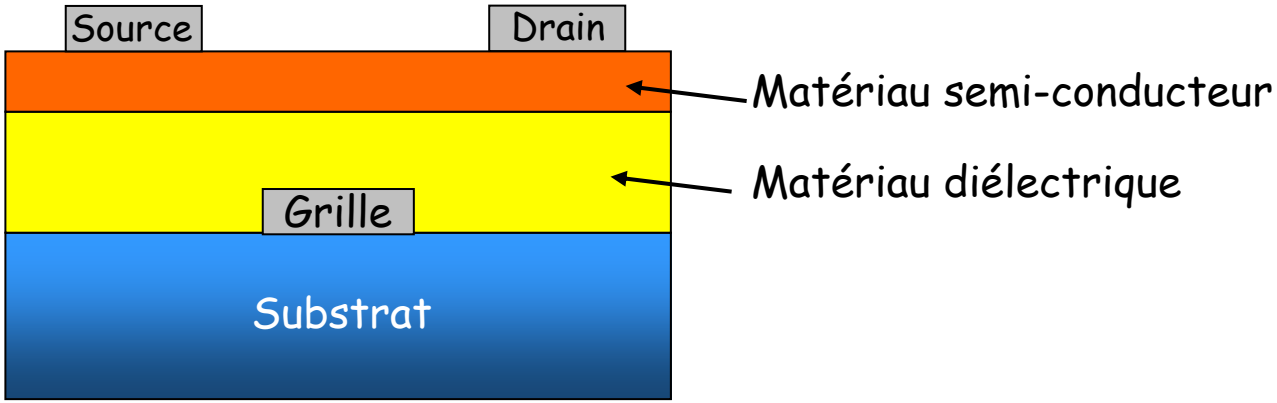


OPV : LiPHT



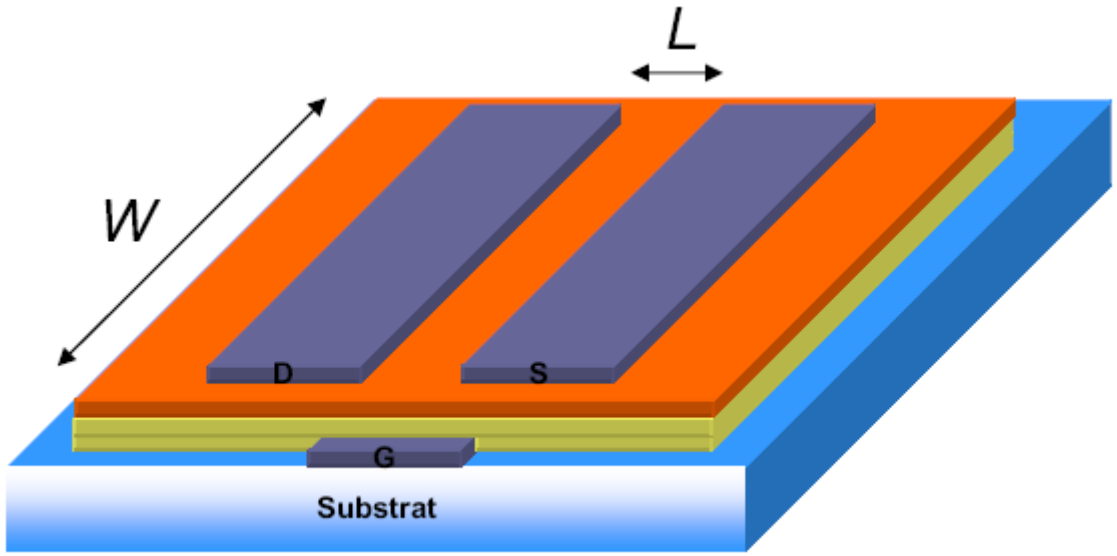
Transistors à effet de champ organiques à base de polymères semiconducteurs

Qu'est ce qu'un OFET ?



L longueur du canal
W largeur du canal

$$L / W << 1$$

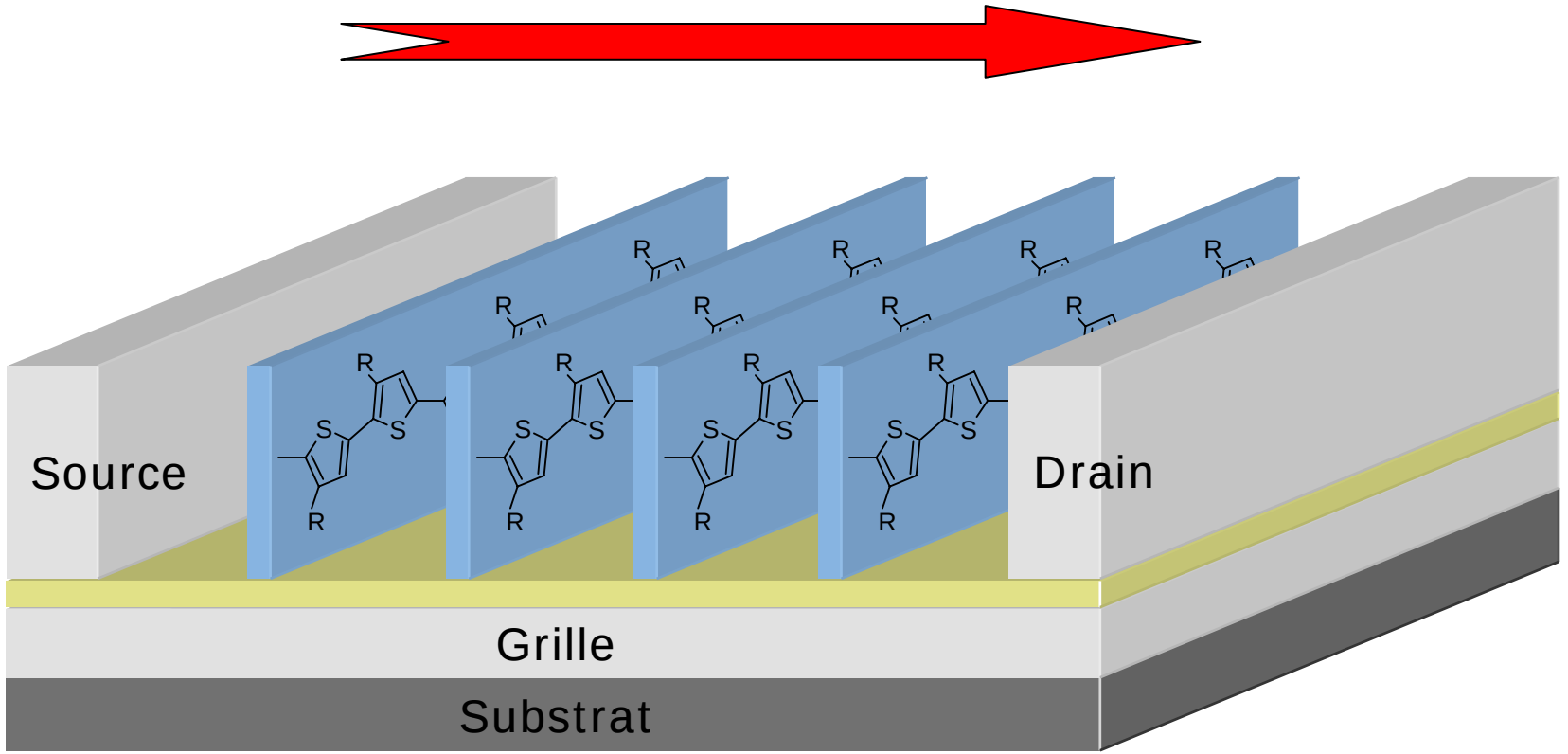


OFET : propriétés visées

- Haute mobilité par effet de champ (μ_{FE})
  - 1 $cm^2V^{-1}s^{-1}$
- Ratio du courant à l'état ouvert et fermé de l'ordre 10^6 (I_{on} / I_{off})
  - Important courant de drain à l'état ouvert
  - Très faible courant de drain à l'état fermé
- Faible résistance de contact entre l'électrode et le semiconducteur organique
  - Meilleure injection possible de charges à l'intérieur du matériau
    - Potentiel de fonctionnement entre 0 et 15 V.

Matériaux organiques pour les OFET

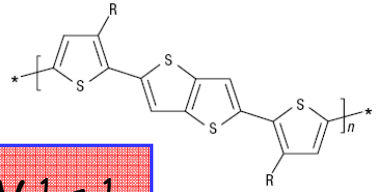
L'organisation du matériau à la surface du diélectrique : paramètre clé



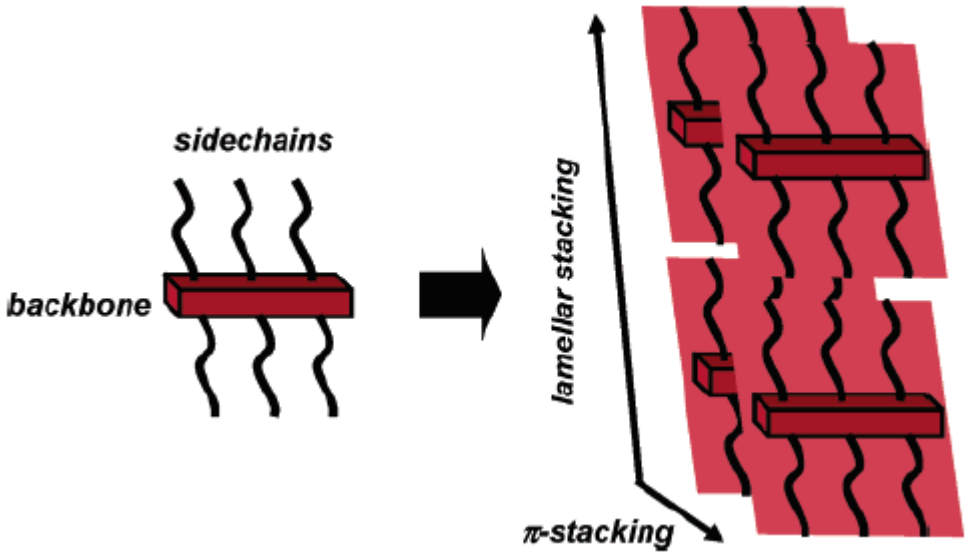
Matériaux organiques pour les OFET

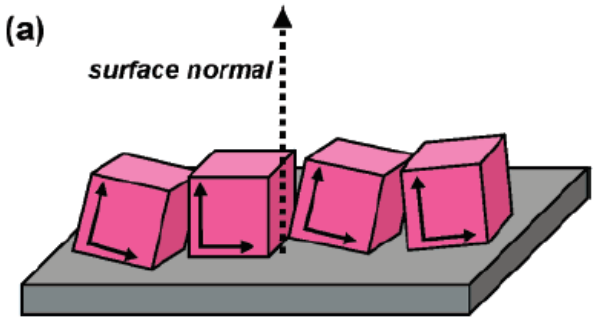
paramètre clé = organisation, structure cristalline, π-stacking

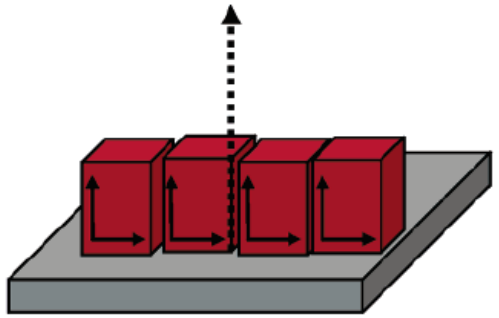
PBTTT : Matériau semi-cristallin (cristal-liquide)
Cristallisation selon un arrangement lamellaire



μ_h = 0,6 $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$
I_{on}/I_{off} = 10^6





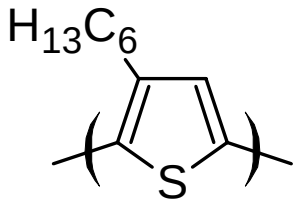


➡ Mélange de zones très organisées et moins organisées

M. Heeney, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 3226-3237
I. McCulloch, *Science*, **2006**, vol. 5, 329-333

Matériaux organiques pour les OFET

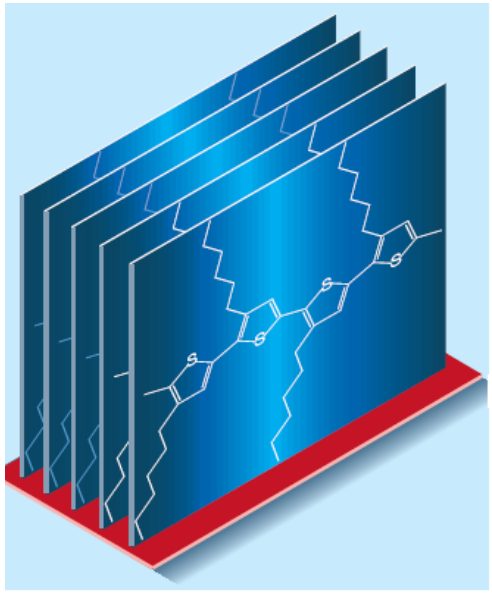
Importance de la structure cristalline : cas du P3HT

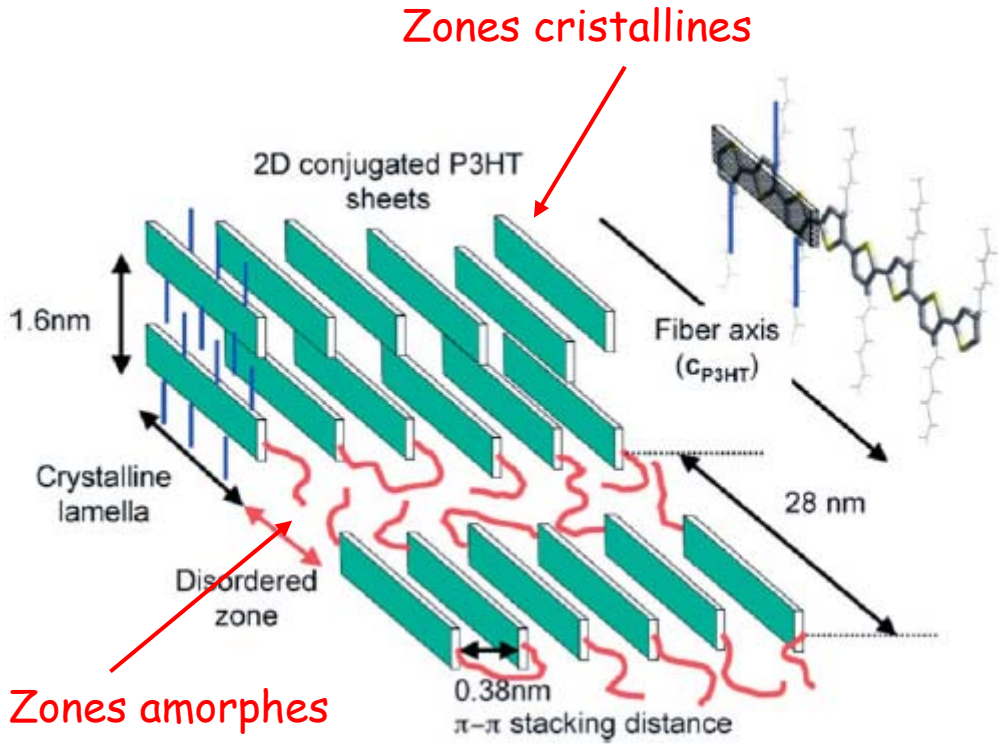


Poly(3-hexylthiophène)

μ_h = 0,12 $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$

I_{on}/I_{off} = 10^6





Dépend étroitement de la masse moléculaire et de la régiorégularité

J.-F. Chang et al., *Chem. Mater.*, **2004**, *16*, 4772.
M. Brinkmann et al., *Adv. Mater.*, **2006**, *18*, 860–863

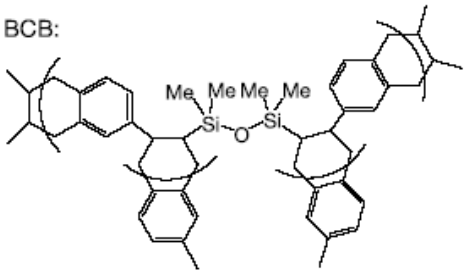
Matériaux organiques pour les OFET

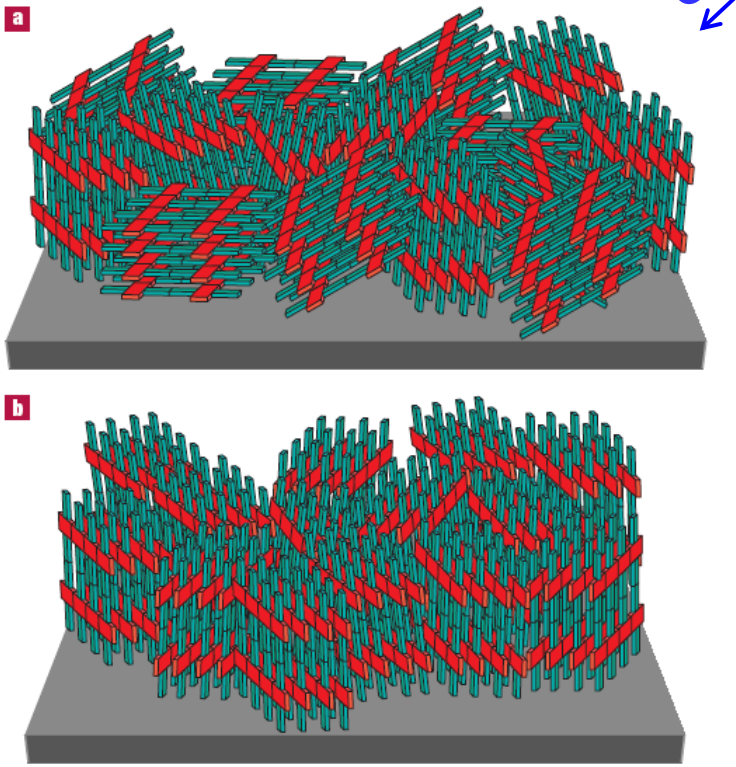
Importance de la nature de l'interface : cas du P3HT

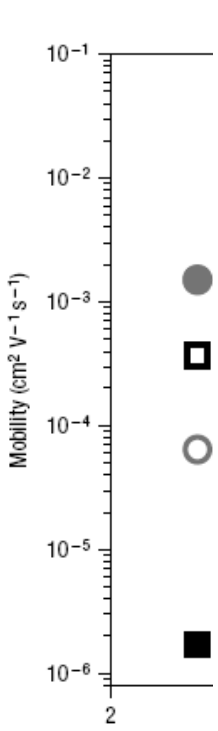
Organisation

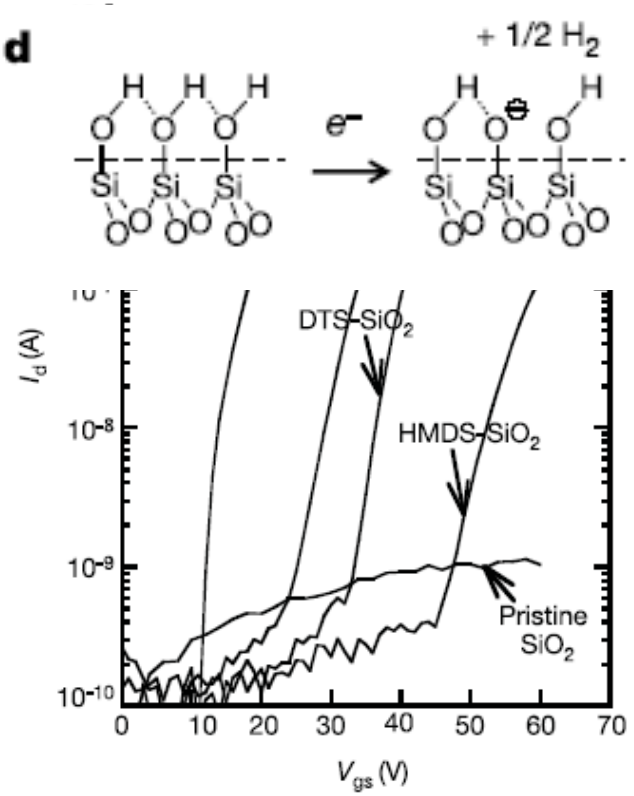
Transport d'électrons

BCB:









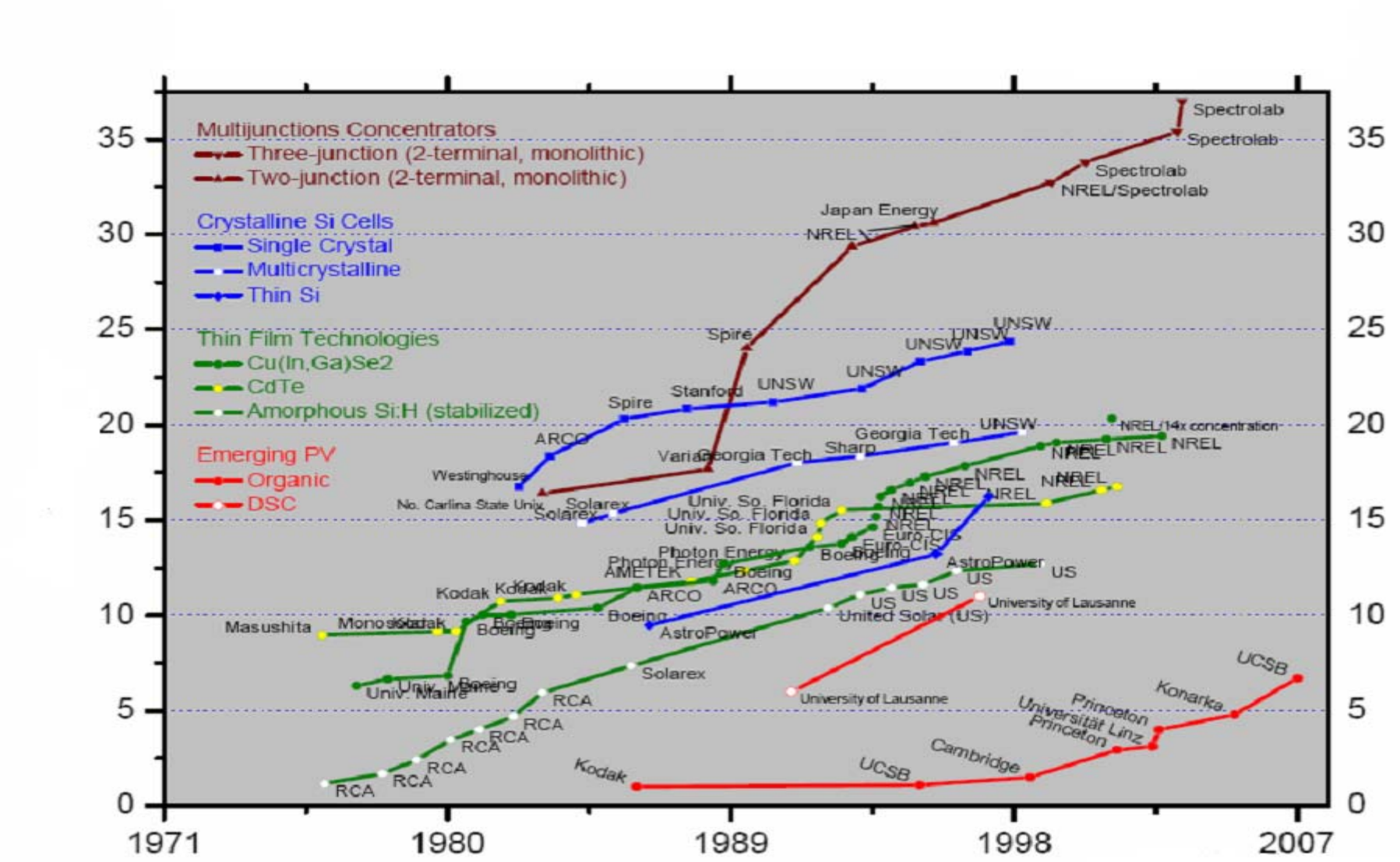
M.-F. Toney et al., *Nat. Mater.*, **2006**, *5*, 222.
R. Friend et al., *Nature*, **2005**, *434*, 194

Cellules Photovoltaïques à base de polymères semiconducteurs

N. Leclerc, Stage Pédagogique 2010 du GFP

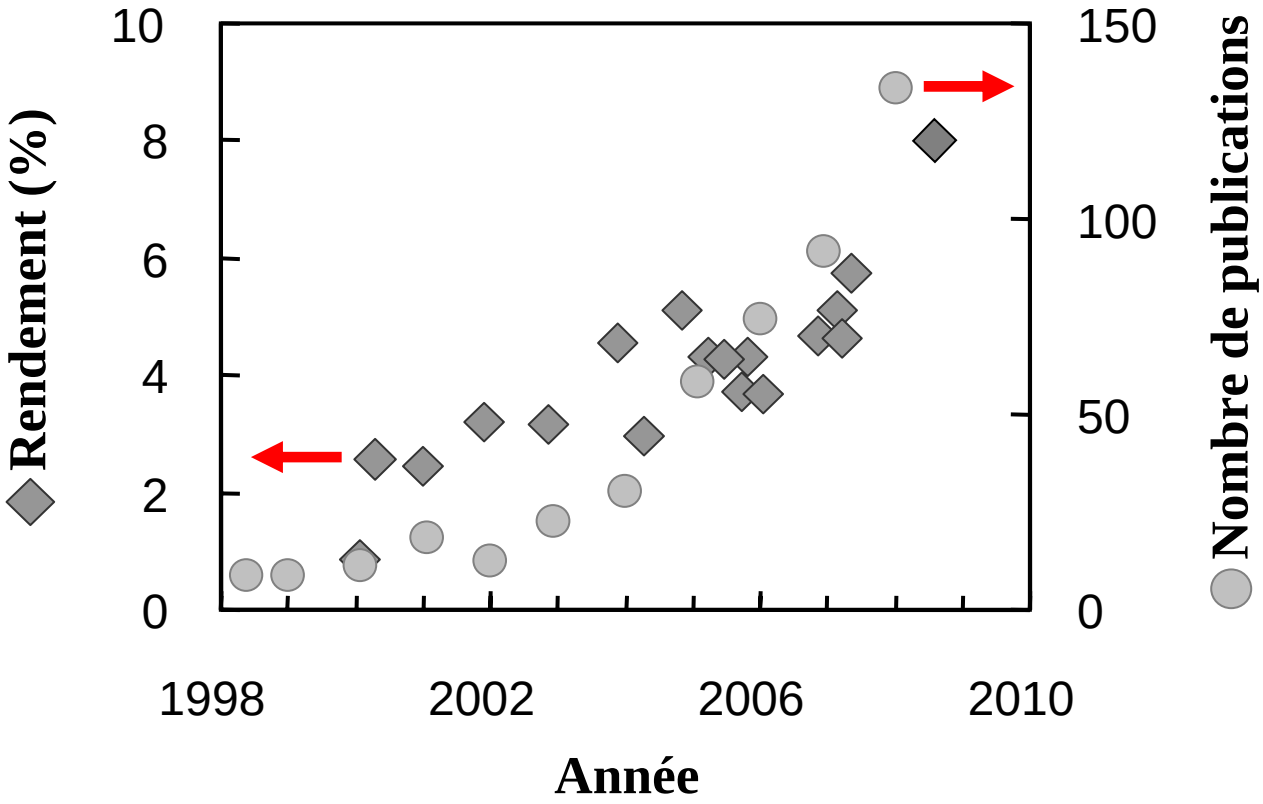
Application : Cellules PV organiques





Cellules PV organiques : évolution





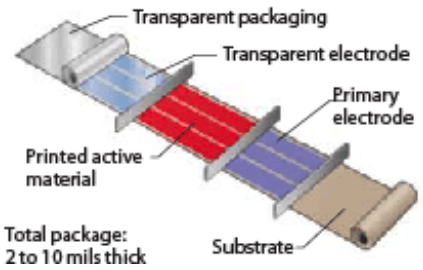
Cellules PV organiques : avantages



Avantages d'une cellule PV organique

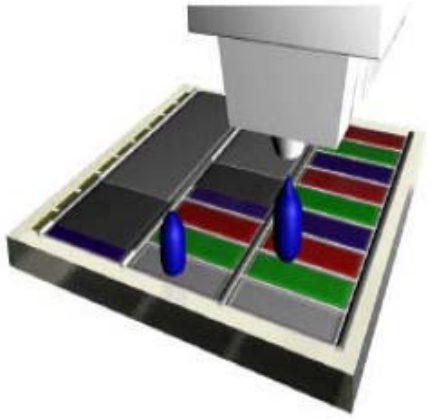
-Matière « bon marché »
-Gap ajustable
-Coefficient d'absorption élevé (peu de matière)
-Coefficient de réflexion faible (pas de traitement antireflet)
-Procédés basse température (< 200°C) (substrats souples)
-Fabrication Roll to roll et Ink-jet printing possibles

Roll to roll process





Konarka

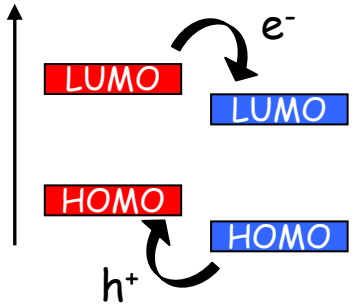


Ink-Jet printing

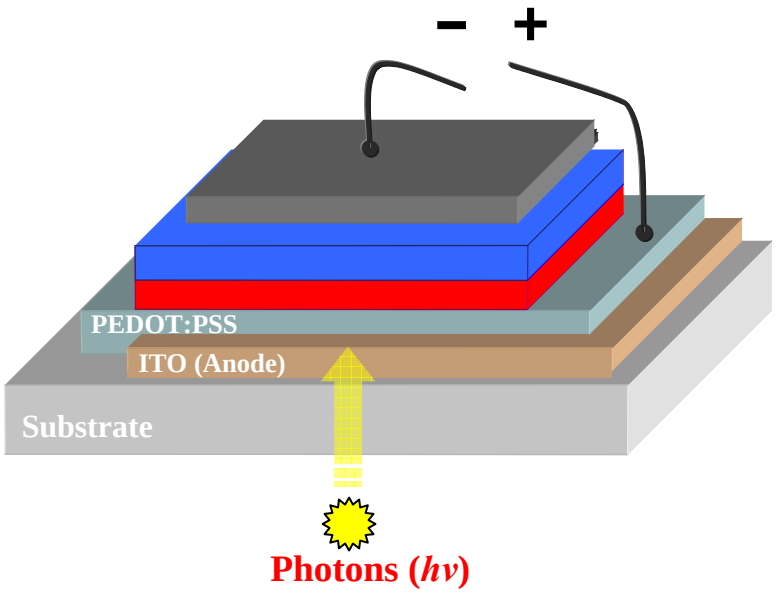
Cellules PV organiques : avantages



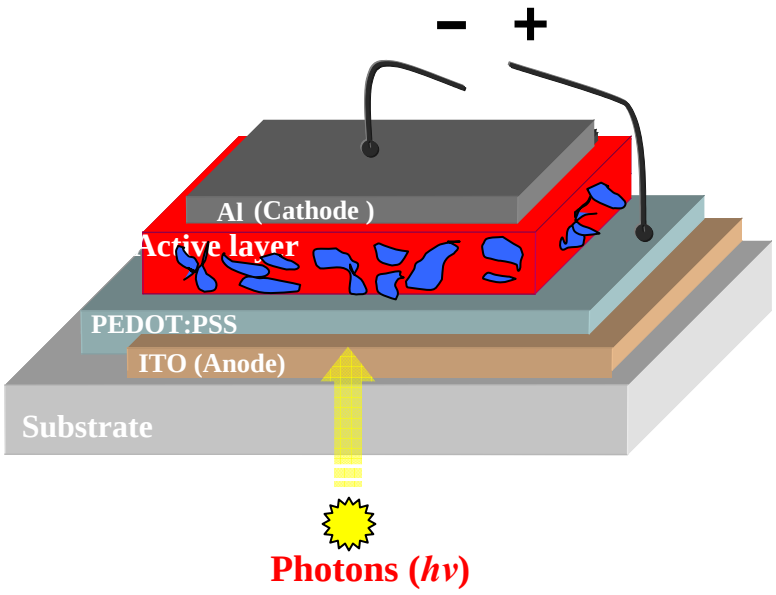
La cellule PV organique nécessite une interface entre un matériau donneur et un matériau accepteur d'électrons, de façon à dissocier l'exciton.



2 configurations de dispositifs :



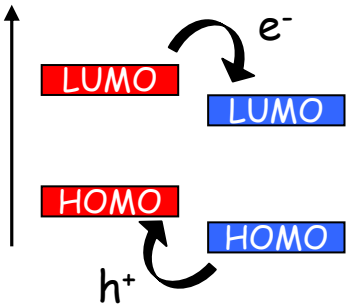
Bicouche



Hétérojonction en volume

Cellules PV Organiques : principe de fonctionnement





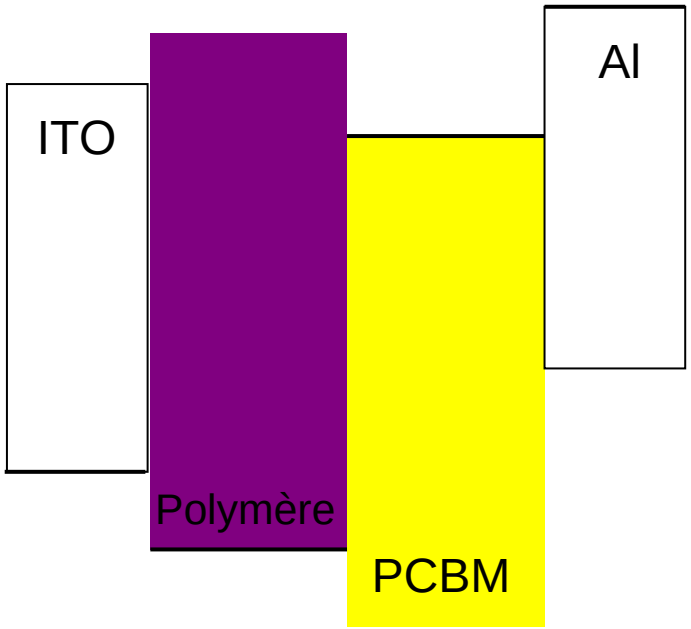
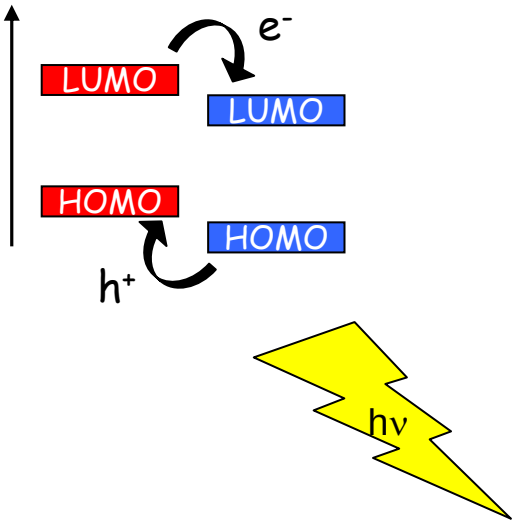
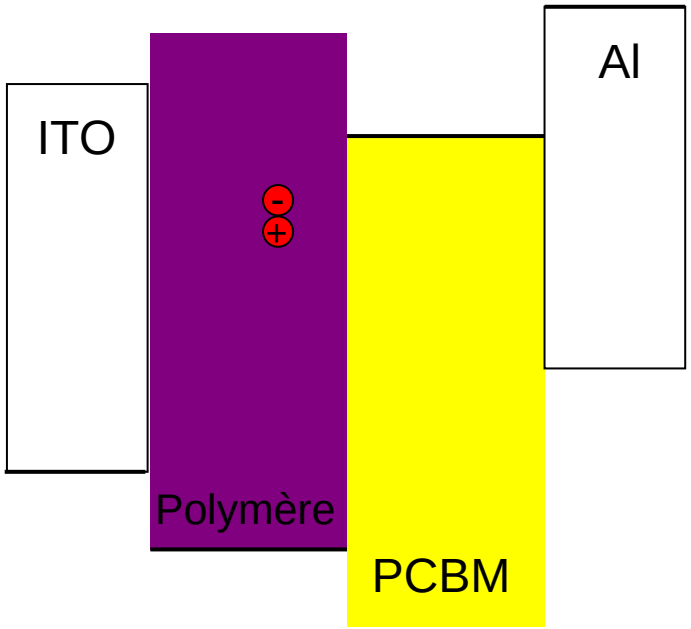


Schéma simplifié d'une cellule solaire

Cellules PV Organiques : principe de fonctionnement



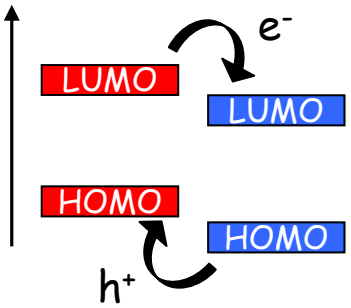


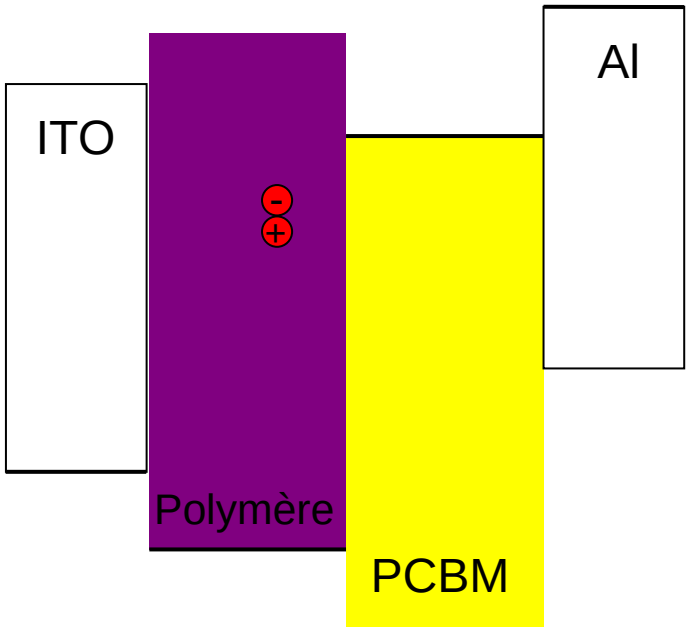


1) Absorption de photons et génération d'exciton

Cellules PV Organiques : principe de fonctionnement



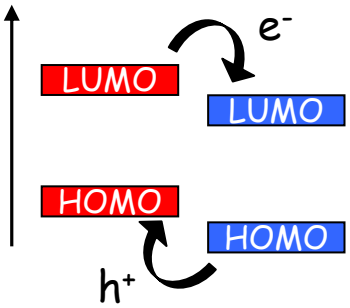


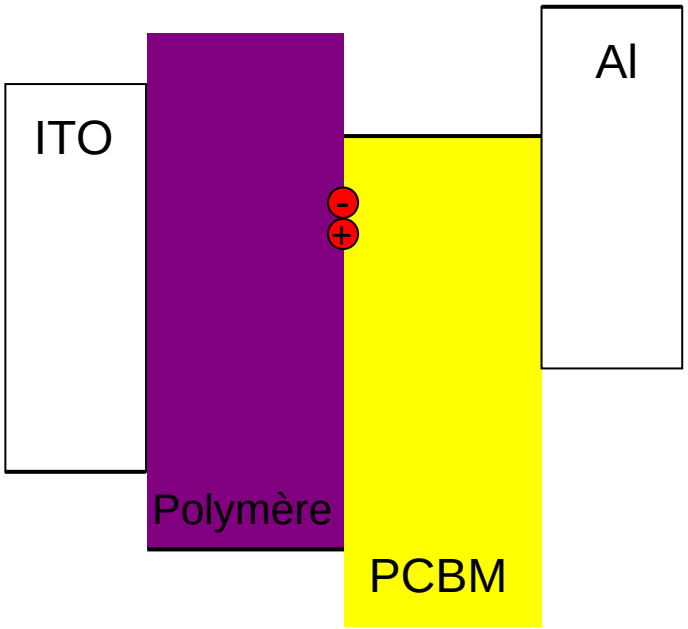


2) Migration de l'exciton à l'interface donneur/accepteur

Cellules PV Organiques : principe de fonctionnement



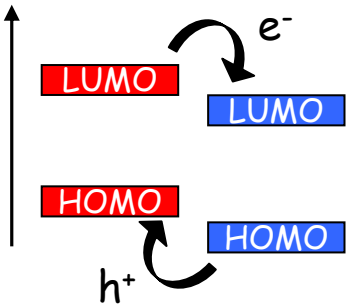


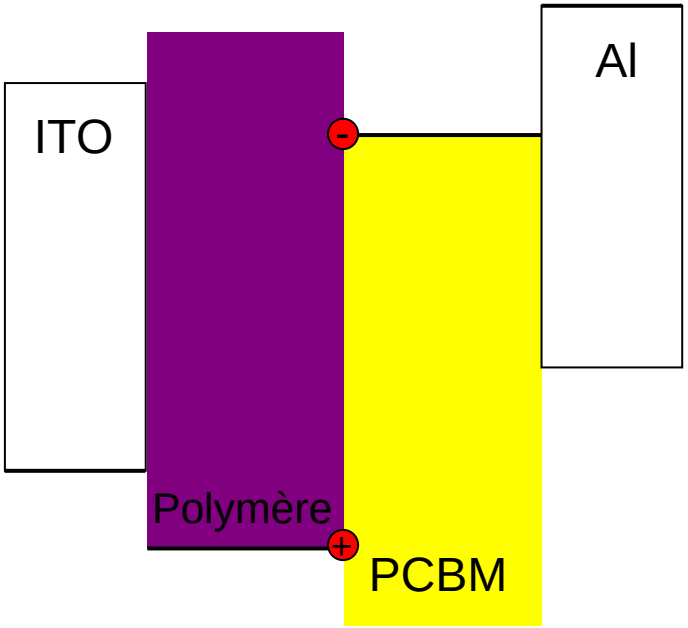


3) Dissociation de l'exciton à l'interface et création de charges libres

Cellules PV Organiques : principe de fonctionnement





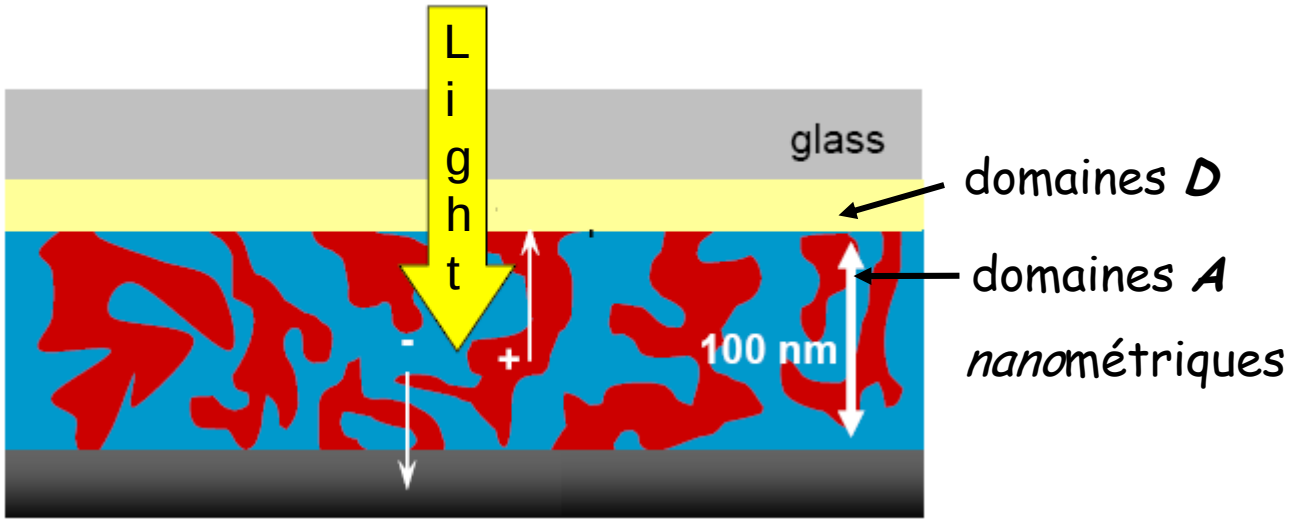


4) Transport des charges aux électrodes

Cellules PV organiques : quelques clés



- Réseaux D/A interpénétrés ou Hétérojonction distribuée en volume (BHJ)



interface D/A ↗ transport de charges ↘

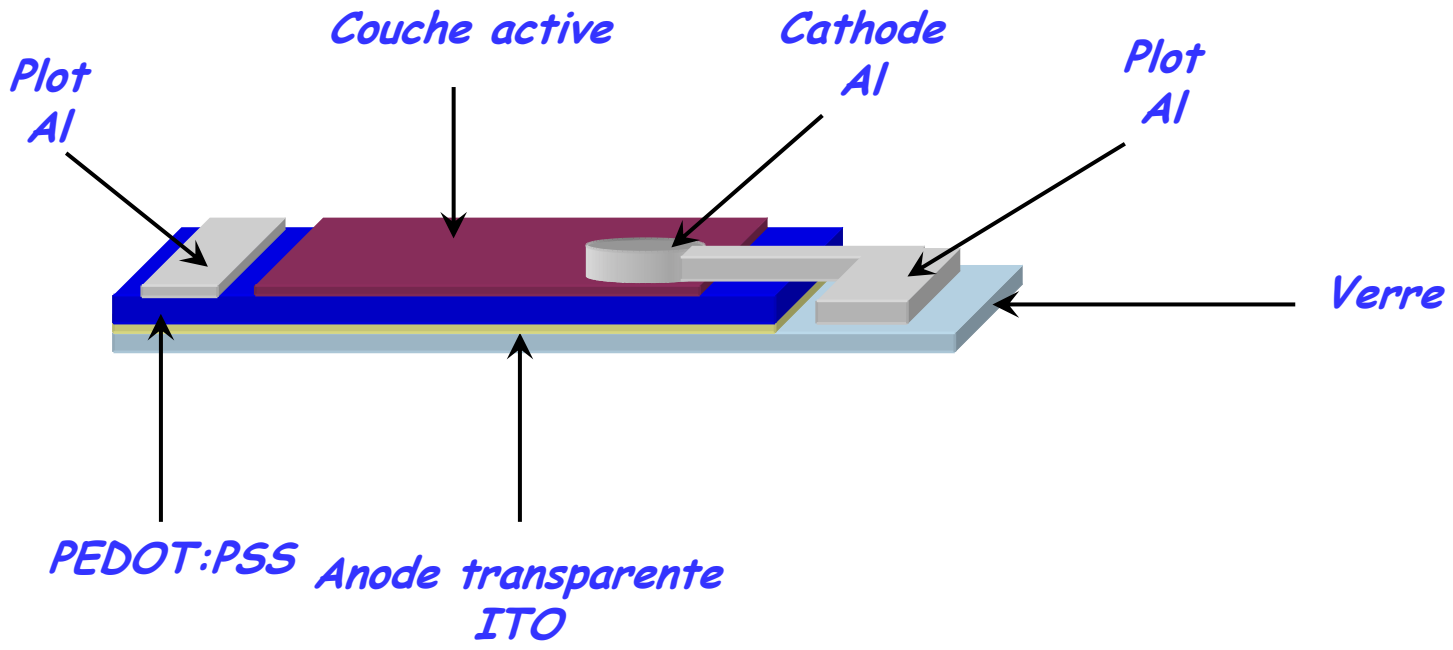
- Longueur de diffusion de l'exciton de l'ordre de 20 nm

↪ Besoin d'une interface importante et de chemins de percolation des charges vers les électrodes.

Fabrication d'une cellule PV organique



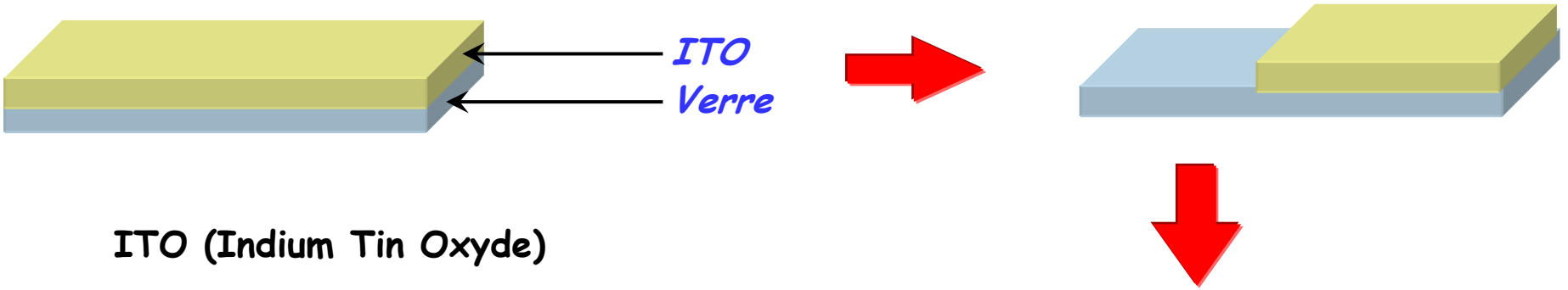
Cellule PV organique au laboratoire :



Fabrication d'une cellule PV organique



1) Gravure de l'ITO :



ITO (Indium Tin Oxyde)

Transparent dans le visible

- Travail d'extraction W_n = 4,5 – 5,1 eV
- En forme de couche minces (~ 110 nm)
- Commercialement disponible (écrans LCD)
- Propriétés spécifiques :
  - *Rugosité < 10 nm*
  - *Résistance carrée* $R_{\square}$ = 20 Ω/□

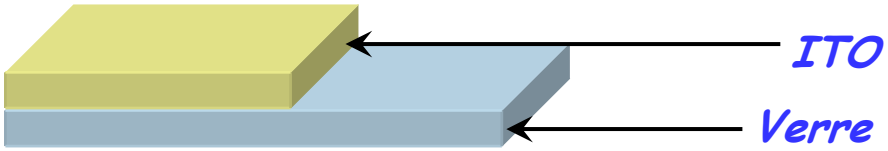
Gravure de l'ITO

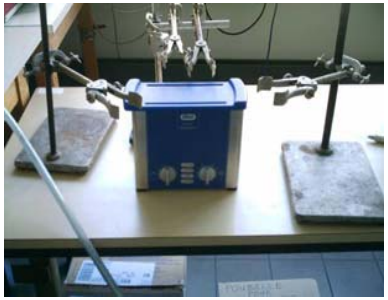
- Masque : scotch galvanoplastique
- Gravure humide : HCL/HNO_3 (3/1)

Fabrication d'une cellule PV organique



2) Nettoyage de l'ITO :





Traitement à l'UV-ozone



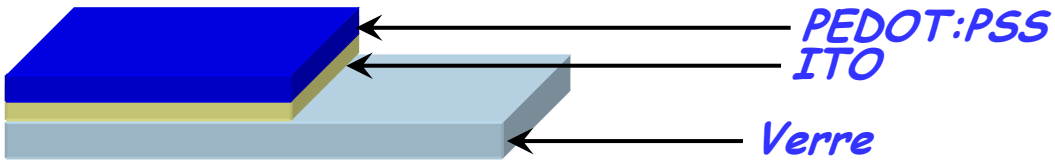
Enrichissement en oxygène de l'ITO :

- ***Wn*** de l'ITO **augmente**
  - ➔ Réduction de la barrière d'injection des trous
- Rend la surface de l'ITO **hydrophile**

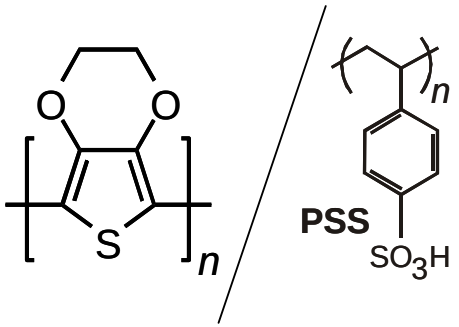
Fabrication d'une cellule PV organique



3) Dépôt et gravure du PEDOT:PSS :



PEDOT:PSS



- Transparent dans le visible et soluble dans l'eau
- polymère conjugué fortement dopé au PSS
  - ➔ polymère conducteur
- W_n PEDOT:PSS > W_n ITO
- Résistivité PEDOT:PSS > Résistivité de l'ITO

Couche mince ~ 40nm

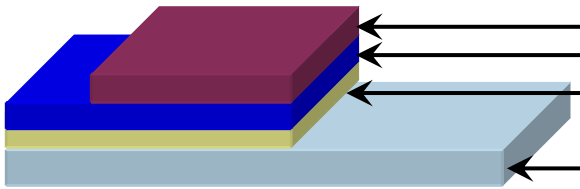


- ➔ Réduction de la rugosité
- ➔ Augmente l'efficacité de l'anode
- ➔ Empêche la diffusion de l'oxygène dans le SCO

Fabrication d'une cellule PV organique



4) Dépôt et gravure de la couche active :



Recuit thermique sous vide :
À 120 °C durant 15 minutes

Transfert dans les boites à gants

Couche mince ~ 100nm



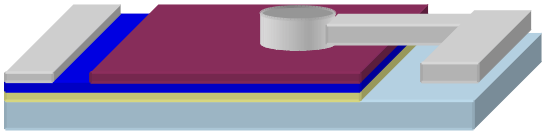
Dépôt de la couche active



Fabrication d'une cellule PV organique



5) Evaporation de la cathode en aluminium :



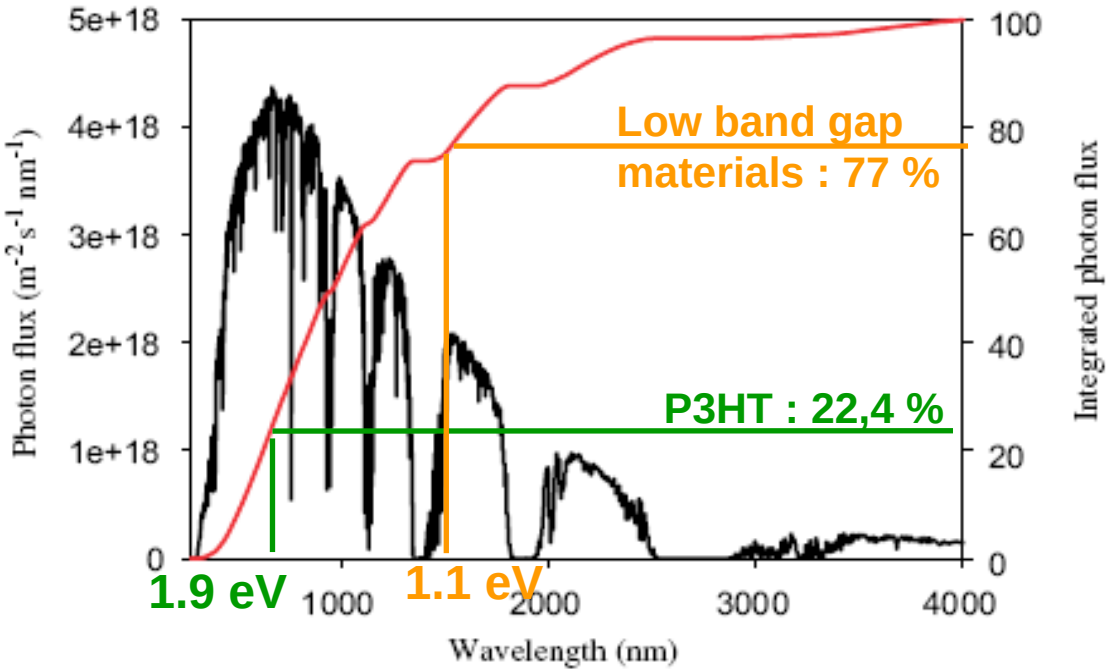
Évaporation thermique de la cathode en Aluminium (~ 120nm)





Niveaux énergétiques et absorption



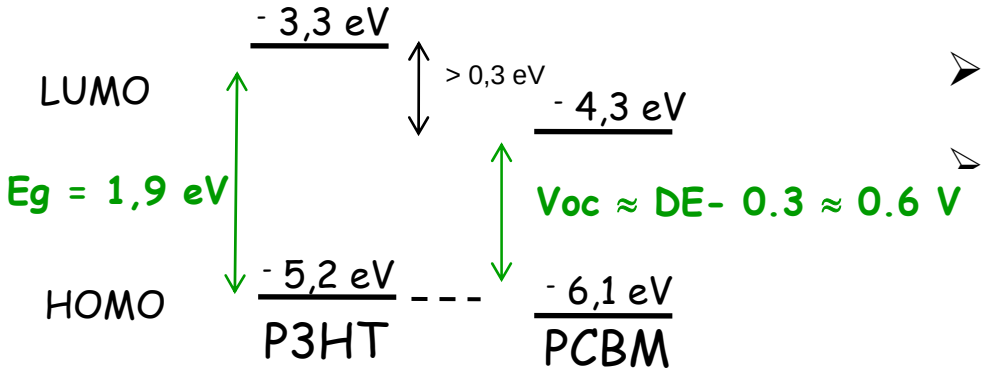


↘ Band gap

⬇

Meilleure absorption du spectre solaire

Cependant ↘ PCE si Voc ↘



➢ ↘ Eg ⇨ red-shifted absorption

➢ stabilizing HOMO

⇨ higher IP (↗ chemical stability)

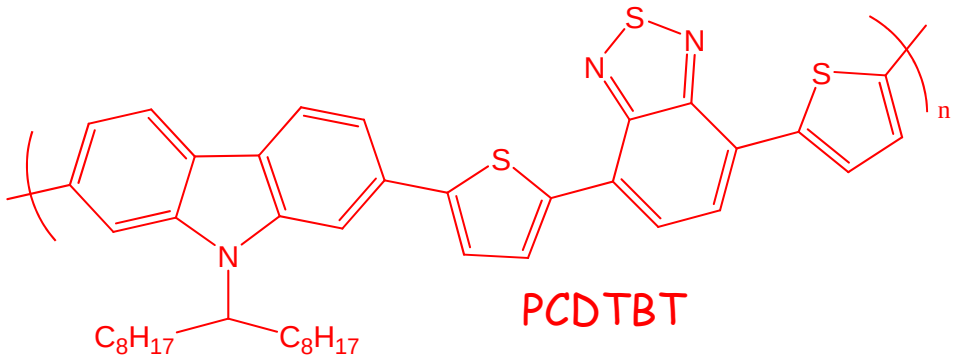
⇨ higher Voc

Ajustement des niveaux énergétiques ⇒ Augmentation des performances PV

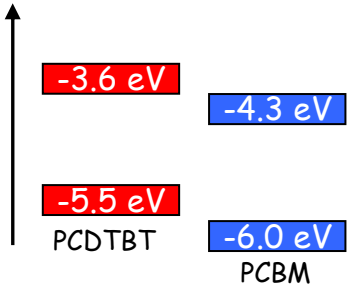
Bundgaard et al., *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2007, 91, 954

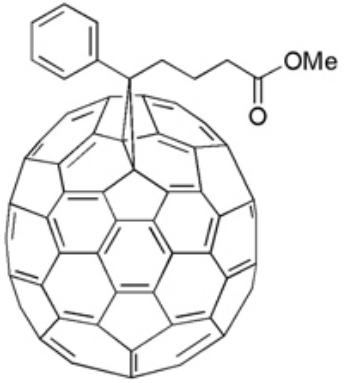
Matériaux pour les OPV

Polymère à faible gap : bande interdite < 2eV

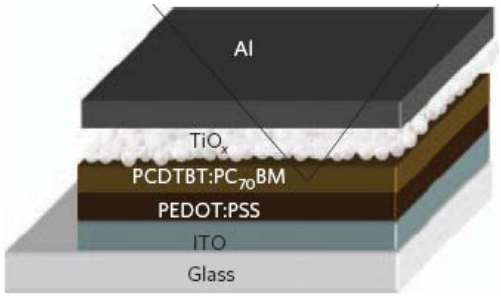


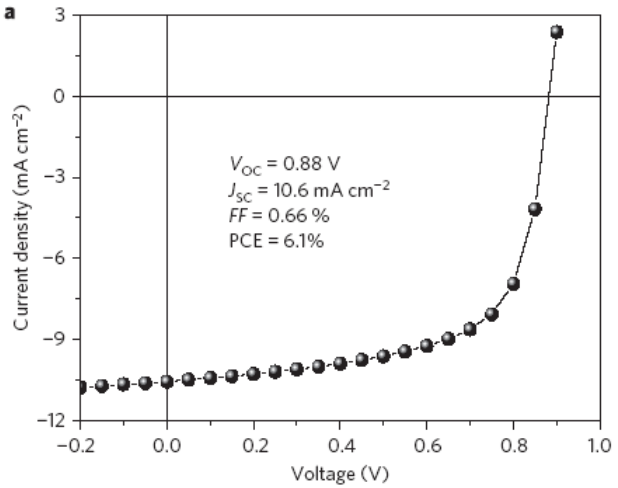
PCDTBT





PCBM-C70



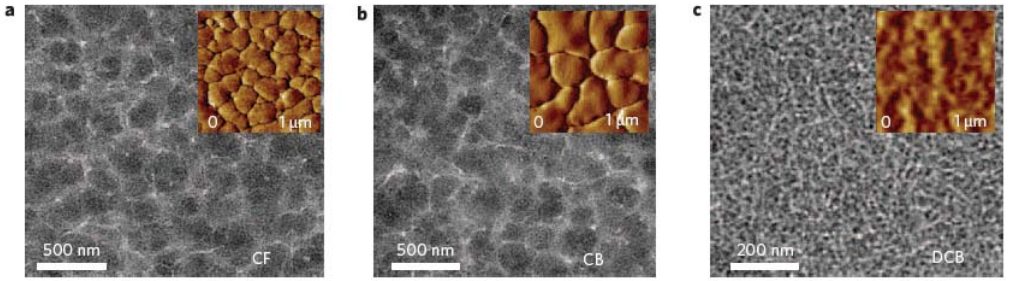


J_{sc} = 10.6 mA/cm²
V_{oc} = 0.88 V
PCE ~ 6.1 %

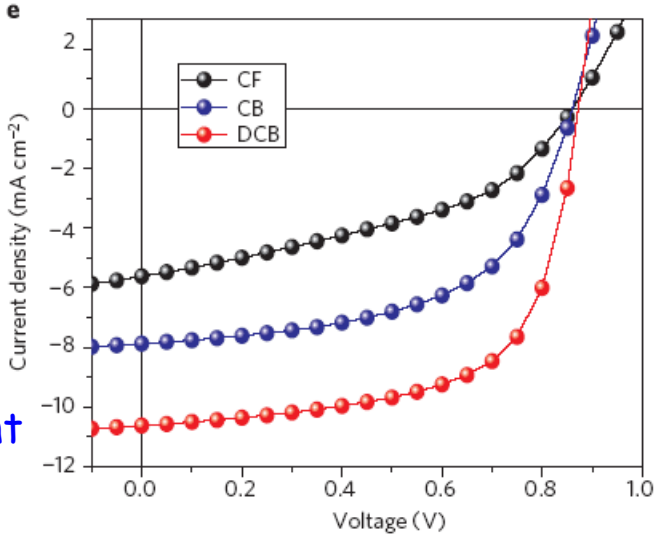
M. Leclerc, A.J. Heeger, *Nature Photonics*, 2009, vol 3, 297-303

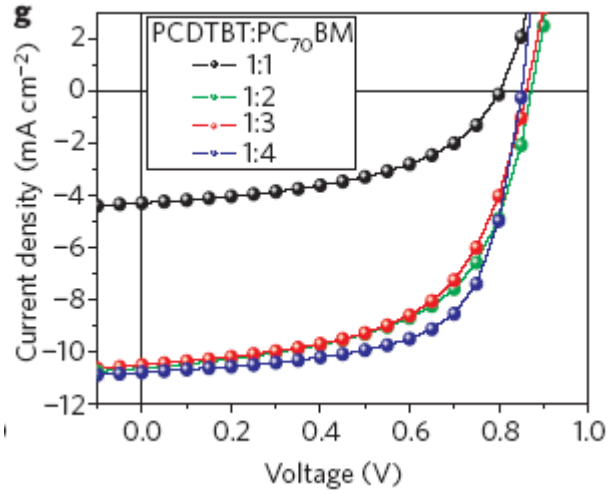
Matériaux pour les OPV

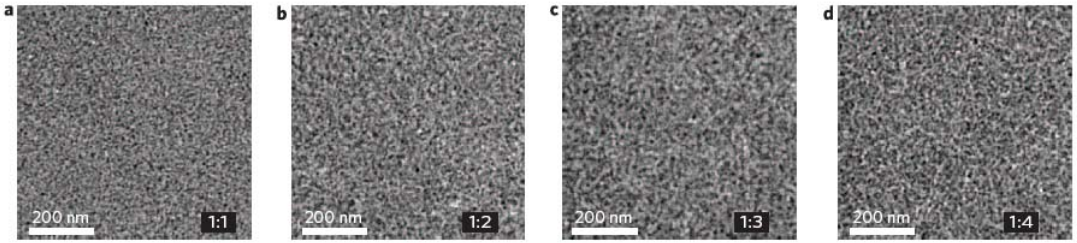
Polymère à faible gap : bande interdite < 2eV



Fonction du solvant





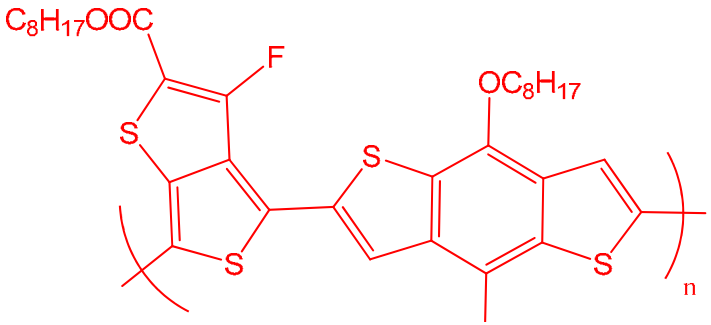


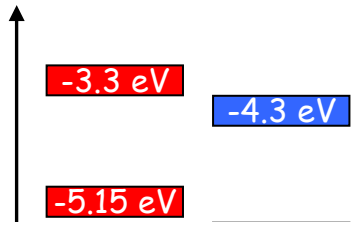
Fonction du ratio polymère / PCBM

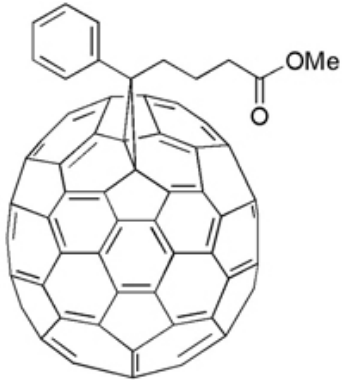
M. Leclerc, A.J. Heeger, *Nature Photonics*, 2009, vol 3, 297-303

Matériaux pour les OPV

Polymère à faible gap : bande interdite < 2eV



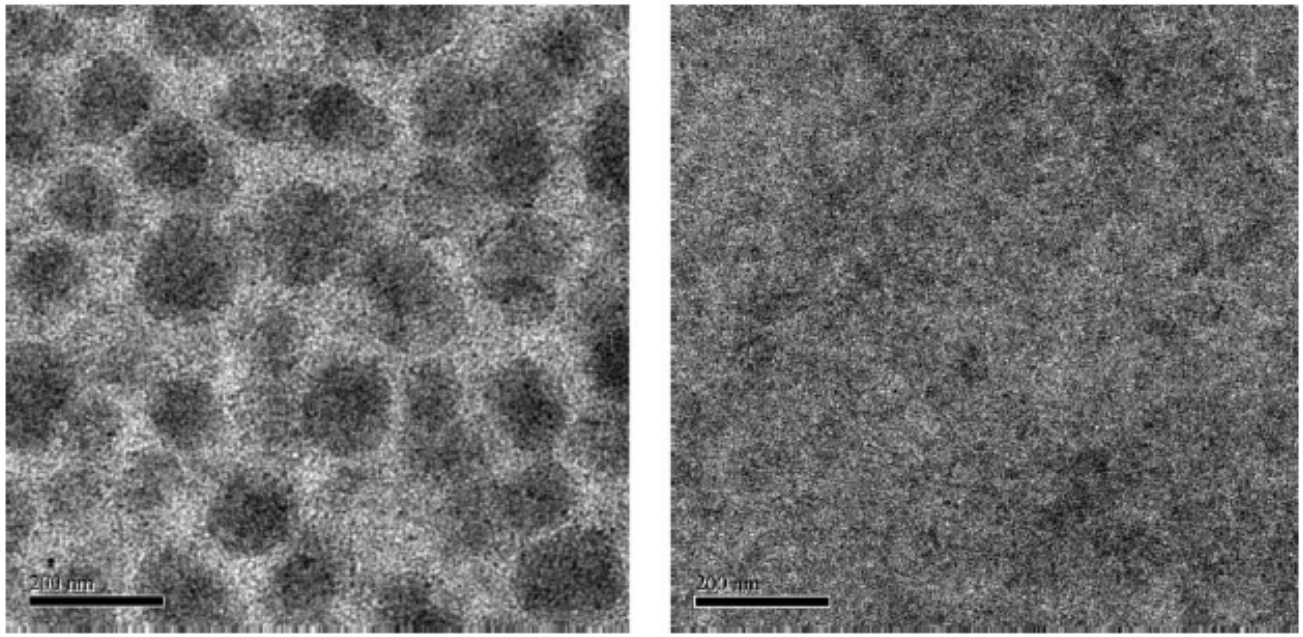




PCBM-C70

a) Sans DIO

b) Avec DIO



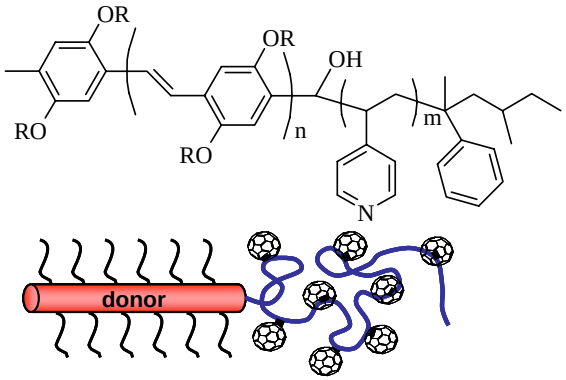
J_{sc} = 14.5 mA/cm²
V_{oc} = 0.74 V
PCE ~ 7.9 %

L. Yu, *Adv. Mater.*, 2010, ASAP, DOI: 10.1002/adma.200903528

Matériaux pour les OPV

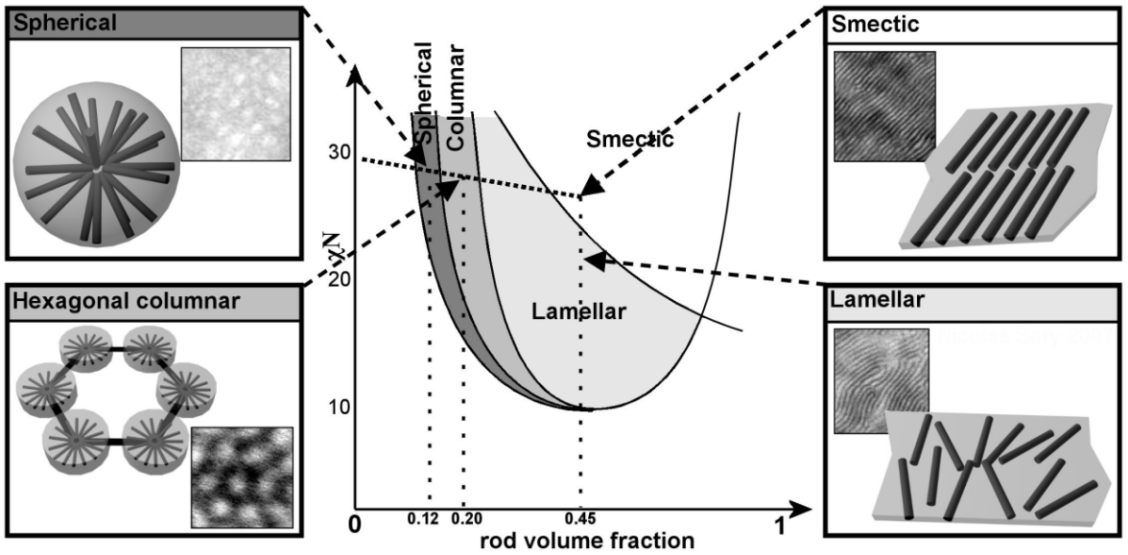
Contrôle de la morphologie et de la ségrégation de phase : nouvelles approches chimiques

Copolymères à blocs du type donneur-accepteur : auto-assemblage



PPV-b-P4VP : ségrégation modérée

Diagramme de phase :

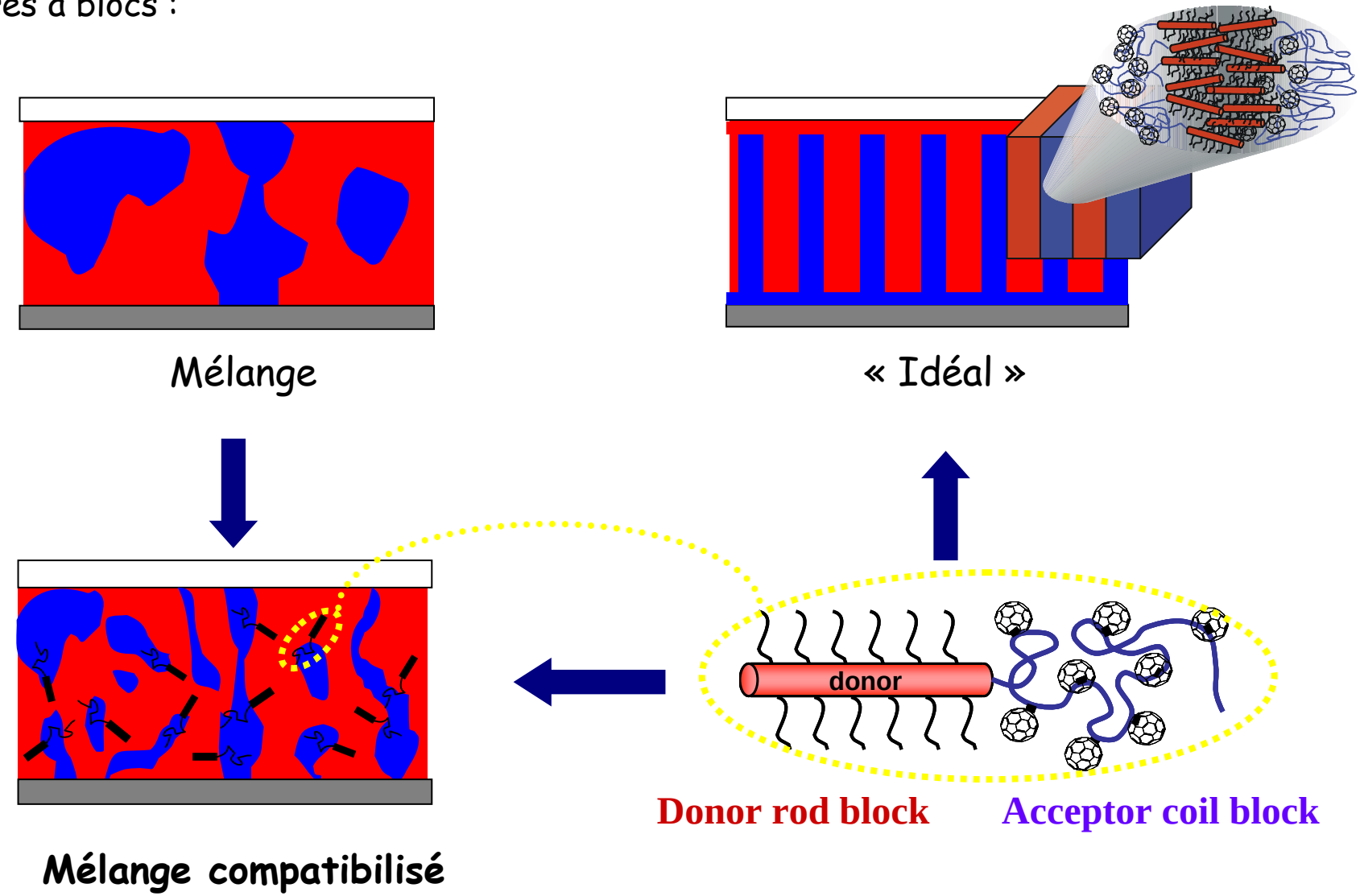


N. Sary, *Macromolecules*, 2007, 40, 6990

N. Sary, *Eur. Phys. J. E.*, 2007, 24, 379

Matériaux pour les OPV

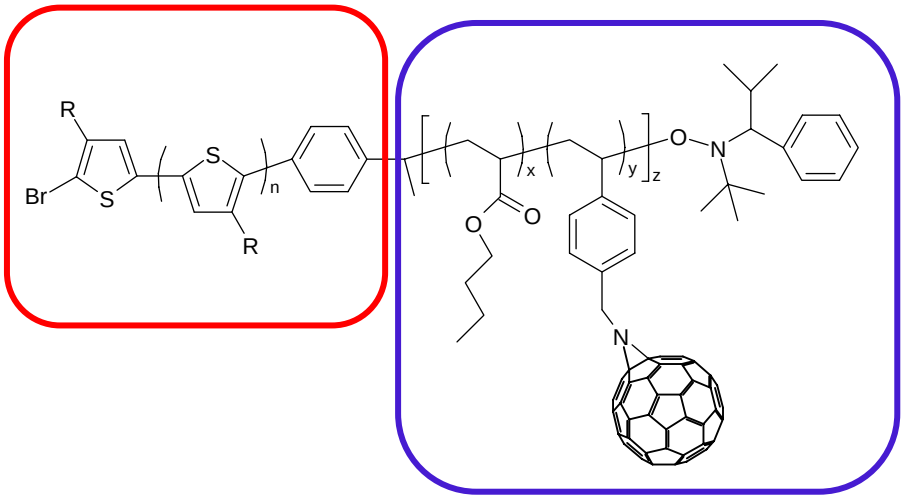
Copolymères à blocs :



Matériaux pour les OPV

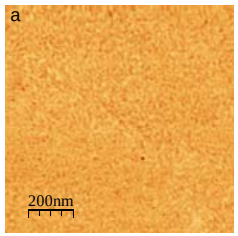
Copolymères à blocs :

➢P3HT-*b*-P(BA-CMS(C60))

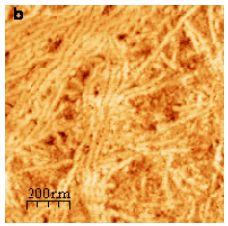


tensioactif :

Sans



Avec (2.5% wt)

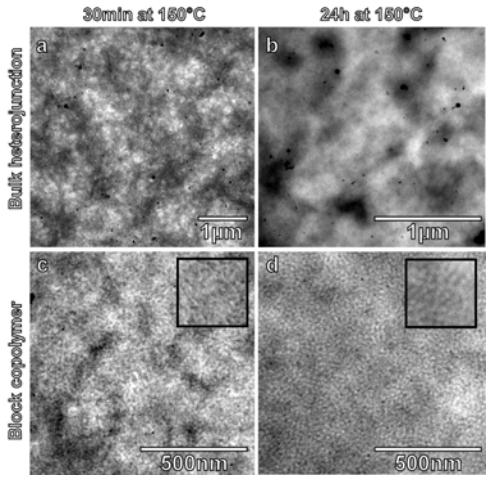


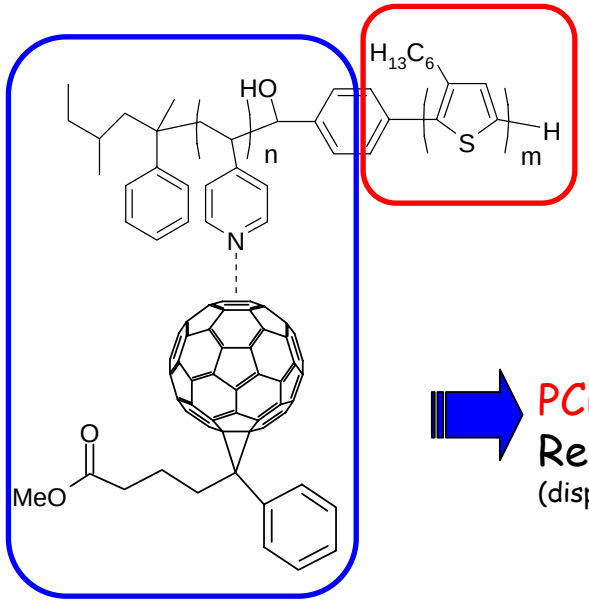
➢P3HT-*b*-P4VP

Couche active :

Mélange classique ➡

Copoymère à blocs ➡





➡ PCE~1.6%
Record
(dispositif inversé)

N. Leclerc, *Macromol. Rapid. Commun.*, 2008, *29*, 885

N. Leclerc, *Adv. Mater.*, 2010, *22*, 763

Que faut il retenir ?

- Semiconduction, Conjugaison !
  - Orbitales hybrides !
    - Délocalisation !
      - Bande interdite ou band gap !
- Propriétés :
  - Optiques : absorption, émission !
    - Transport de charges !
- Chimie, influences sur la conjugaison !
  - Squelette conjugué !
    - Substituents !
- Principales applications !
  - Problématique des couleurs, transport de charges !
  - OLED !
    - Problématique: absorption, morphologie niveaux énergétiques !
  - OPV !
    - Problématique transport de charge !
  - OFET !