

DE L'ORDRE DANS LES POLYMERES SEMI-CONDUCTEURS

Contact : Patrice Rannou - SPrAM - patrice.rannou@cea.fr

L'évaluation des propriétés électroniques intrinsèques des polymères semi-conducteurs passe par l'obtention de l'état monocristallin. Nous savons désormais faire cristalliser le polymère le plus prometteur pour les applications par une méthode utilisant un solvant cristallisable.

P3HT : de grandes espérances

Avec une mobilité proche de $1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, le P3HT (poly[3-*n*-hexylthiophène-2,5-diyl]) régiorégulier est le polymère semi-conducteur de type *p* le plus prometteur pour la réalisation de transistors à effet de champ (FET) organiques. Mélangé avec d'autres semi-conducteurs organiques de type *n*, moléculaires comme le PCBM, dérivé soluble du C_{60} ou polymères, il permet également de fabriquer des cellules solaires plastiques dont le rendement énergétique atteint à ce jour 5%.

Une problématique centrale de l'électronique organique est de connaître la mobilité intrinsèque des polymères semi-conducteurs et l'impact de la structure cristallographique sur cette mobilité. A l'état monocristallin, on s'attend à une forte anisotropie, suivant que les porteurs de charge se déplacent le long du squelette π -conjugué (i.e. le long des chaînes) ou perpendiculairement aux chaînes. Récemment, des mesures de transport électronique (en configuration FET) sur des couches actives semi-cristallines à base de P3HT ont montré que la mobilité augmente avec la longueur des chaînes. Une analyse plus quantitative n'a pas pu être menée : il faudrait en effet connaître la mobilité de référence du cristal parfait, et on ne savait pas fabriquer des monocristaux de P3HT.

De lamelles en domaines

Grâce au développement de la méthode de «cristallisation épitaxiale directionnelle» (voir encart), dans le cadre d'une collaboration entre l'Institut Charles Sadron du CNRS et le SPrAM, nous avons réussi à fabriquer des domaines monocristallins étendus et d'orientation contrôlée.

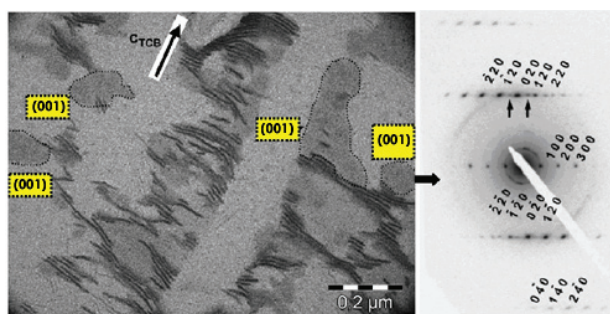
(i.e. épitaxiés) dans une couche mince (épaisseur 10-100 nm) de P3HT de faible masse moléculaire (~13 unités monomère). Nous avons également pu suivre la perte progressive de l'ordre cristallin lorsque la longueur des chaînes augmente.

Lors de la cristallisation du P3HT, les macromolécules s'organisent sous forme de lamelles monocristallines parallèles entre elles et perpendiculaires aux chaînes (Fig. 1). Lorsque les chaînes sont courtes, le P3HT présente des domaines monocristallins dans deux orientations épitaxiées : une orientation (010) dominante à lamelles verticales (où les chaînes polymères sont parallèles au film), et une deuxième orientation (001), à lamelles horizontales. La taille des domaines est d'environ $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ pour (010) et de $0.2 \times 0.2 \mu\text{m}^2$ pour (001). La situation est plus complexe lorsque les chaînes sont longues car elles passent d'une lamelle à l'autre en se repliant et en créant ainsi une zone amorphe. Pour le P3HT à chaînes longues, seule l'orientation (010) est conservée, avec une texture fibrillaire non épitaxiée.

L'analyse faite ci-dessus se base sur les observations de microscopie électronique en transmission (TEM) et de diffraction électronique (Fig. 2). Notons que la réalisation des images TEM relève ici d'un défi instrumental : l'irradiation par des électrons détruit l'échantillon en quelques secondes !

La prochaine étape sera de mesurer la mobilité de domaines monocristallins de P3HT. Pour construire un FET sur une zone monocristalline préalablement repérée, la méthode envisagée est d'évaporer des contacts source/drain à travers un nano-masque, puis d'imager le dispositif et d'étudier ses propriétés de transport par sonde locale.

Fig. 2 : Image TEM en vue plane d'un film de P3HT à chaînes courtes. Les régions (010) apparaissent comme une alternance de bandes sombres et claires, tandis que les régions (001) apparaissent en grisé, sans contraste interne. La diffraction électronique locale (à droite) montre le caractère monocristallin des régions en grisé.



«Solubiliser à chaud» pour mieux aligner

La cristallisation épitaxiale directionnelle permet, pour un polymère qui ne cristallise pas spontanément, de le contraindre à s'organiser en domaines monocristallins de dimensions micrométriques. Elle consiste à solubiliser à chaud le polymère dans un «diluant/solvant cristallisable» bien choisi (ici le 1,3,5-trichlorobenzène, ou TCB, dont le point de fusion vaut 63°C), puis à faire cristalliser ce solvant en abaissant la température. Les chaînes polymères s'alignent alors sur le réseau cristallin du solvant. On élimine ensuite le solvant par sublimation sous vide, qui laisse sur le substrat des domaines monocristallins de polymère. Pour contrôler l'orientation du réseau cristallin du solvant, la solidification est effectuée entre deux lames de verre et dans un gradient de température: l'axe cristallographique *c* du TCB s'aligne alors parallèlement au film, le long du gradient de température.

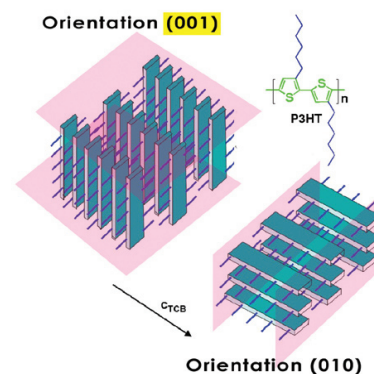
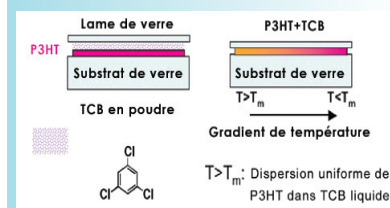


Fig. 1 : Représentation schématique des lamelles monocristallines de P3HT. Les rectangles verts symbolisent le plan des chaînes de polythiophène, les segments bleus les chaînes hexyles latérales favorisant la solubilité du P3HT. A gauche - orientation (001), les lamelles sont à plat ; à droite - orientation (010), elles sont debout. L'orientation des lamelles est représentée par rapport à l'axe c_{TCB} du solvant cristallisé.