

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX I

Ecole doctorale des Sciences Chimiques

Par

LAURENT MAILLAUD

pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Spécialité : Chimie-Physique

Formulation d'encres conductrices à base de nanotubes de carbone pour le développement d'électrodes transparentes

Soutenue le 27 Novembre 2013

Après avis de : M. Jinbo BAI Rapporteur

Mme. Pascale CHENEVIER Rapporteur

Devant la commission d'examen formée de :

| | | |
|------------------------|-----------------------------------|--------------------|
| M. Jinbo BAI | Directeur de recherche, CNRS | Rapporteur |
| M. Olivier CHAUVET | Professeur, Université de Nantes | Examineur |
| Mme. Pascale CHENEVIER | Directeur de recherche, CEA | Rapporteur |
| M. Eric CLOUTET | Directeur de recherche, CNRS | Examineur |
| M. Philippe POULIN | Directeur de recherche, CNRS | Directeur de thèse |
| M. Cécile ZAKRI | Professeur, Université Bordeaux I | Directeur de thèse |

REMERCIEMENTS

Tout d'abord, je tiens à remercier Philippe Richetti et toute l'équipe de direction du Centre de Recherche Paul Pascal pour leur accueil au sein du laboratoire pendant mes trois années de doctorat.

J'ai eu grand plaisir à travailler au sein de l'équipe NTG sous la direction de Philippe POULIN et de Cécile ZAKRI. Je tiens tout particulièrement à les remercier pour m'avoir donné l'opportunité de travailler librement et d'avoir pu mener au mieux mes travaux de recherche. Merci aussi à eux pour les bons moments partagé ensemble hors du labo...

Je tiens également à remercier les personnes au près desquelles j'ai pu trouver une aide précieuse pour le bon déroulement de mes travaux. Je pense notamment à Will et Ahmed sans qui certains petits problèmes deviennent de vraies galères ! Merci aussi à « Coach Ahmed » pour ces nombreuses virés de courses à pied dans les bois de Thouars !

Je remercie également les personnes indispensables au bon fonctionnement du CRPP, à qui on oublie parfois de dire merci mais dont on ne pourrait se passer tant leur aide est précieuse : la cellule instrumentation, la cellule chimie, l'atelier mécanique, le service gestion et le service informatique

Je remercie tout particulièrement Isabelle Ly pour les nombreuses heures de HR-MEB passées ensemble dans la bonne ambiance !

Merci aussi à mes collègues de thèse, Kiki et la Michaude, avec qui j'ai partagé trois années vraiment sympa. Je n'oublie pas non plus tout les anciens thésards du

labo (Nico, Fabich, Max, Damien, Samy, Tati, Amélie, Ludivine, Mélanie, Besira, Ludivine, Julien, ...) qui ont laissé un grand vide derrière eux...

Plus que quiconque, je tiens à remercier ma femme, pour son soutien infailible ces trois dernières années et en particulier pendant la rédaction de cette thèse... Je remercie également ma future fille qui a été une grande source d'inspiration et de motivation.

J'aimerais ensuite remercier mes parents Eric et Anne-Marie, sans qui je ne serai jamais arrivé à accéder à ce doctorat. Je les remercie également pour l'éducation exemplaire qu'ils m'ont apportée et pour m'avoir toujours encouragé et soutenue quels que soient mes choix professionnels et personnels. Je pense aussi très fort à mon beau-père Alain.

Je voudrais tout particulièrement remercier mon frère Julien, avec qui j'entretiens une complicité à toute épreuve. Je suis vraiment chanceux de l'avoir, merci bro !

Merci à ma belle-famille (Josefa, Jean-Pierre et Gérald) avec qui je m'entends à la perfection et qui a toujours participé à mon bonheur.

Merci

Table des Matières

| | |
|--|-----------|
| Introduction générale | 11 |
| Chapitre I : Etat de l'art et problématiques | 15 |
| I.1 Les films transparents conducteurs existants : oxydes inorganiques | 17 |
| I.2 Les alternatives en cours d'étude | 18 |
| I.2.1 Polymères conducteurs | 18 |
| I.2.2 Nanostructures métalliques..... | 19 |
| I.2.3 Nanostructures carbonées | 22 |
| I.2.4 Le graphène | 22 |
| I.2.5 Les nanotubes de carbone | 25 |
| I.2.6 Bilan..... | 34 |
| I.3 Les voies d'amélioration des électrodes transparentes à base de nanotubes de carbone | 35 |
| I.3.1 Notions de conduction électrique d'un réseau de particules | 35 |
| I.3.2 Optimisation des propriétés électriques des films transparents de NTs | 42 |
| I.4 Bilan et problématiques | 49 |
| I.5 Bibliographie..... | 51 |
| Chapitre II : Dépôts de nanotubes de carbone en couche minces : influence de la formulation et des procédés | 59 |
| II.1 Introduction | 61 |
| II.2 Aspects expérimentaux..... | 62 |
| II.2.1 Types de nanotubes..... | 62 |
| II.2.2 Additifs | 62 |
| II.2.3 Préparation des dispersions aqueuses de nanotubes | 63 |
| II.2.4 Mesures de viscosité | 64 |
| II.3 Formulation et comportement rhéologique des dispersions..... | 64 |

| | | |
|--|---|------------|
| II.3.1 | Tests SWNT/SDS | 64 |
| II.3.2 | Dispersions SWNT/SDS/TX100 | 66 |
| II.3.3 | Dispersions SWNT/PEDOT/TX100..... | 70 |
| II.3.4 | Dispersion SWNT/PEDOT..... | 72 |
| II.3.5 | Bilan..... | 73 |
| II.4 | Propriétés électro-optiques des films | 74 |
| II.4.1 | Aspects expérimentaux..... | 74 |
| II.4.2 | Caractérisation des films NTs/SDS/TX100..... | 77 |
| II.4.3 | Caractérisation des films SWNT/PEDOT/TX100..... | 78 |
| II.4.4 | Caractérisation des films SWNT/PEDOT | 79 |
| II.4.5 | Figures de mérite | 80 |
| II.4.6 | Caractérisation de la rugosité des films | 81 |
| II.5 | Conclusions..... | 82 |
| II.6 | Bibliographie..... | 83 |
| | | |
| Chapitre III : Auto-assemblage de nanotubes de carbone : effet de la morphologie sur les propriétés des films | | 85 |
| | | |
| III.1 | Les nanotubes de carbone en dispersion aqueuse..... | 87 |
| III.1.1 | Tensioactifs en solution et interactions colloïdales | 87 |
| III.1.2 | Interactions entre nanotubes de carbone et tensioactifs..... | 90 |
| III.2 | Problématique de l'étude | 92 |
| III.3 | Observation à l'échelle locale de NTs en solution..... | 95 |
| III.3.1 | Préparation des dispersions..... | 95 |
| III.3.2 | Cryomicroscopie électronique | 96 |
| III.4 | Elaboration des films..... | 101 |
| III.4.1 | Choix des NTs et préparation de la dispersion | 101 |
| III.4.2 | Méthode et protocole de dépôt | 102 |
| III.5 | Caractérisations des films | 104 |
| III.5.1 | Analyse de surface : XPS | 104 |
| III.5.2 | Mesures d'épaisseur..... | 106 |
| III.5.3 | Mesures électriques en quatre points | 107 |
| III.6 | Influence de la morphologie sur les propriétés des films | 109 |
| III.6.1 | Influence de l'épaisseur | 109 |

| | | |
|-----------------------------------|---|------------|
| III.6.2 | Influence de la morphologie des films pour une épaisseur fixe | 112 |
| III.6.3 | Discussion..... | 118 |
| III.7 | Conclusion | 121 |
| III.8 | Bibliographie..... | 122 |
| | | |
| Chapitre IV | : Films composites copolymère à blocs/nanotubes de carbone | 123 |
| IV.1 | Introduction | 125 |
| IV.2 | Problématique..... | 126 |
| IV.3 | Description du copolymère P3HT-b-(PS-co-PSSA)..... | 127 |
| IV.4 | Dispersion de NTs par le copolymère P3HT-b-(PS-co-PSSA)..... | 129 |
| IV.4.1 | Mise en solution du copolymère P3HT-b-(PS-co-PSSA) | 129 |
| IV.4.2 | Suivi de la concentration en NTs par spectroscopie UV-Visible | 132 |
| IV.4.3 | Dispersions SWNT/P3HT-b-(PS-co-PSSA)..... | 133 |
| IV.5 | Films composites SWNT/P3HT-b-(PS-co-PSSA) | 136 |
| IV.5.1 | Aspects expérimentaux | 136 |
| IV.5.2 | Propriétés électro-optiques | 138 |
| IV.6 | Conclusion | 142 |
| IV.7 | Bibliographie..... | 143 |
| | | |
| Conclusion et perspectives | | 145 |
| | | |
| Glossaire | | 147 |
| | | |
| Annexe 1 | | 149 |
| Annexe 2 | | 152 |
| Annexe 3 | | 153 |

Introduction générale

Depuis plus d'une dizaine d'années, les dispositifs optoélectroniques envahissent de plus en plus le quotidien de tout un chacun. Les téléphones portables, les tablettes tactiles, les écrans de télévision ou les panneaux photovoltaïques représentent les plus connus. L'ensemble de ces dispositifs nécessite au moins une couche transparente à la lumière du visible et conductrice du courant électrique. De nos jours, le principal matériau utilisé pour remplir la fonction de film transparent conducteur (FTC) est l'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO). Déposé sous forme d'une couche mince à la surface d'un substrat, l'ITO présente alors une excellente conductivité comprise entre 10^3 et 10^4 S.cm⁻¹ combinée à une transmittance optique dans le visible supérieure à 85%. Cependant, l'ITO souffre d'inconvénients techniques et économiques qui ne correspondent plus à l'évolution des dispositifs optoélectroniques qui tendent vers de nouvelles fonctionnalités et des prix toujours plus compétitifs. Le coût de l'ITO est notamment en constante augmentation à cause de la raréfaction de l'indium couplé à un quasi-monopole de purification des terres rares par la Chine. De plus, la fragilité de l'ITO, liée à un comportement mécanique de type céramique, représente une limitation technologique importante quant à son développement en tant qu'électrode transparente flexible. Ces différents problèmes et un marché grandissant ont participé à l'émergence de nouvelles alternatives développées dans le but de remplacer l'ITO et d'ouvrir l'utilisation des FTC à de nouvelles applications.

C'est ainsi qu'est notamment apparu le domaine de l'électronique organique (aussi appelée « l'électronique tout carbone ») dans lequel s'inscrit le projet ANR « Innovative Materials for Photovoltaic solar cell EleCtrodes » (IMPEC) qui finance cette thèse. Il a pour but principal l'étude et la conception de FTC grâce à l'utilisation de polymères conducteurs (PC) et de nanostructures carbonées telles que les nanotubes de carbone (NTs).

Les nanotubes de carbone, sont un matériau tubulaire fermé, constitué d'atomes de carbone en hybridation sp². Leur longueur peut atteindre plusieurs microns avec un diamètre compris entre 1 nm et 60 nm. Les nanotubes possèdent des propriétés physico-chimiques prometteuses qui en font un matériau de choix dans la réalisation de FTC. Cependant, à l'échelle du film (réseau de nanotubes), les propriétés de conduction électrique intrinsèque des NTs sont loin d'être totalement restituées. Il est donc primordial de comprendre les phénomènes mis en jeu et d'élaborer des

stratégies d'optimisation afin d'obtenir les meilleures propriétés macroscopiques possible. De plus, leurs dimensions à l'échelle du nanomètre permettent de réaliser des dispersions de NTs (ou encres conductrices) compatibles avec une multitude de techniques de dépôts. L'élaboration des dispersions représente alors un paramètre clé pour pouvoir ensuite utiliser les NTs en tant qu'électrode transparente. L'une des méthodes de choix pour atteindre ce résultat sans détériorer leurs propriétés électriques et la fonctionnalisation non-covalente des NTs par des tensioactifs ou des polymères.

La fonctionnalisation non-covalente de NTs s'avère très efficace avec nombre de tensioactifs (ioniques ou non-ioniques) ou de polymères qui, en s'adsorbant à leur surface, contrebalancent les forces de van der Waals et préviennent leur réaggrégation. Cette méthode permet de réaliser des dispersions stables de NTs individualisés en milieu aqueux en évitant l'utilisation de solvants organiques et des conditions de formulation plus restrictives. Cependant, l'ajout d'un composé isolant au sein de la dispersion de NTs peut-être ensuite néfaste pour les propriétés électriques des FTC. A partir de ce constat, l'utilisation de PC semble être une stratégie de choix afin de conserver de bons contacts électriques entre les NTs. Malheureusement, les PC souffrent d'une faible solubilité dans la plupart des solvants et en particulier dans l'eau.

Nous comprenons alors que la réalisation de FTC performants à partir d'encres conductrices passe par la recherche du meilleur compromis entre différentes propriétés, comme le nombre de contacts, la géométrie des contacts (alignement des NTs) mais aussi la chimie des contacts entre les NTs, qui sont étroitement liées aux caractéristiques des dispersions de NTs. Dans le cadre de cette thèse, différentes voies sont explorées afin d'évaluer l'influence de la formulation de dispersions à base de NTs sur la fabrication et/ou les propriétés électriques des FTC.

Dans le chapitre I, nous présenterons en premier lieu un aperçu des différentes solutions alternatives à l'ITO. Nous verrons également les différentes méthodes de dépôts communes à la réalisation de FTC à partir de solutions de particules. Dans une seconde partie, nous décrirons également différentes stratégies mises en place pour optimiser les propriétés électro-optiques de films de NTs.

Les propriétés rhéologiques des dispersions de nanotubes de carbones conditionnent fortement leur mise en œuvre dans le but de réaliser des FTC. Le second chapitre présente une étude faisant le lien entre la formulation de dispersions aqueuses de NTs et la formation de films transparents conducteurs à l'aide d'une méthode de dépôt par enduction. Nous nous attarderons sur l'importance des additifs utilisés et leur impact sur la dynamique d'étalement des dispersions liée à un changement de viscosité. L'origine de l'augmentation de viscosité des dispersions sera reliée au comportement en solution des NTs. De plus, nous verrons que la nature des additifs conditionne les propriétés finales des films en jouant sur la qualité des contacts entre les NTs.

Le chapitre III est consacré à l'étude de l'influence d'interactions attractives entre NTs sur les propriétés électriques de FTC. Nous décrivons comment créer et modifier finement l'intensité de ces interactions en solution et les répercussions sur l'organisation des NTs. Nous utiliserons une technique de dépôt par filtration pour la réalisation des films. Nous verrons notamment que la conservation de l'organisation des NTs en solution pour la fabrication des films nécessitera l'adaptation de la méthode. Les films seront ensuite étudiés et nous tenterons de faire le lien entre les différentes structurations du réseau de nanotube de carbone et les propriétés électriques des films. La discussion concernera également l'influence du changement de morphologie du réseau en fonction de l'épaisseur des films.

Enfin, une étude plus exploratoire portera sur la réalisation de films transparents composites à base de NTs et d'une matrice copolymère à blocs dans le but de comprendre son influence sur la nature des contacts entre les nanotubes. Cette étude a été menée en collaboration avec l'équipe « électronique organique et photovoltaïque » du Laboratoire de Chimie des Polymère Organiques (LCPO), également porteuse du projet ANR IMPEC. La première partie de ce quatrième chapitre concernera la mise en solution du copolymère et nous tenterons de faire le lien entre la sélectivité du solvant et la structuration du copolymère. Les différentes solutions de copolymère obtenues permettront ensuite la mise en suspension de NTs par fonctionnalisation non covalente. Dans une seconde partie, une troisième méthode de dépôt permettra de réaliser des films transparents. Nous commenterons les propriétés électro-optiques observées en fonction de la nature des dispersions dont ils sont issus.

Chapitre I : Etat de l'art et problématiques

Dans un premier temps, nous nous intéresserons à décrire le plus largement possible les différents types de films transparents conducteurs en commentant les matériaux et techniques de fabrication utilisés. Nous présenterons plus en détail les nanotubes de carbone, ainsi que leur potentiel pour les électrodes transparentes. Pour clore ce chapitre, nous discuterons les différentes stratégies employées pour améliorer les propriétés des films transparents à base de nanotubes de carbone.

| | | |
|------------|---|-----------|
| I.1 | Les films transparents conducteurs existants : oxydes inorganiques | 17 |
| I.2 | Les alternatives en cours d'étude | 18 |
| I.2.1 | Polymères conducteurs | 18 |
| I.2.2 | Nanostructures métalliques..... | 19 |
| I.2.3 | Nanostructures carbonées | 22 |
| I.2.4 | Le graphène | 22 |
| I.2.5 | Les nanotubes de carbone | 25 |
| I.2.5.1 | Structure des nanotubes | 25 |
| I.2.5.2 | Propriétés électriques des nanotubes | 26 |
| I.2.5.3 | Propriétés mécaniques des nanotubes | 27 |
| I.2.5.4 | Films de nanotubes de carbone | 28 |
| I.2.5.5 | Films de nanotubes de carbone à matrice polymère..... | 32 |
| I.2.6 | Bilan..... | 34 |
| I.3 | Les voies d'amélioration des électrodes transparentes à base de nanotubes de carbone 35 | 35 |
| I.3.1 | Notions de conduction électrique d'un réseau de particules | 35 |
| I.3.1.1 | Phénomène de percolation..... | 35 |
| I.3.1.2 | Figures de mérite | 39 |
| I.3.1.3 | Résistance de contact..... | 40 |
| I.3.2 | Optimisation des propriétés électriques des films transparents de NTs | 42 |
| I.3.2.1 | Types et qualité des nanotubes de carbone | 43 |
| I.3.2.2 | Tri des nanotubes métalliques/semi-conducteurs..... | 44 |
| I.3.2.3 | Dopage..... | 45 |
| I.3.2.4 | Rapport d'aspect des nanotubes de carbone..... | 46 |
| I.3.2.5 | Diminution des résistances de contact..... | 47 |
| I.4 | Bilan et problématiques | 49 |
| I.5 | Bibliographie | 51 |

I.1 Les films transparents conducteurs existants : oxydes inorganiques

Depuis le début des années 2000 et l'essor de l'électronique grand public, nous avons de plus en plus besoin de films transparents conducteurs (FTC) ou électrodes transparentes. En effet, ils se retrouvent dans de nombreux dispositifs comme les écrans plats (télévision, téléphone mobile, ordinateur), les écrans tactiles, les panneaux photovoltaïques ou encore les diodes électroluminescentes. Ces différents dispositifs connaissent une croissance importante de leur vente et la fabrication des matériaux inorganiques historiquement employés n'est plus suffisante.

De nos jours, la grande majorité des électrodes transparentes est réalisée à partir de couches transparentes d'oxydes métalliques aussi appelées TCO (Transparent Conductive Oxides), dont le plus connu est l'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO).

L'ITO est un semi-conducteur de type n, qui consiste en un mélange d'oxyde d'étain(IV) (SnO_2) et d'oxyde d'indium(III) (In_2O_3) en proportion atomique 10/90 pour atteindre des propriétés électro-optiques optimales. On le retrouve généralement sous forme de film dense à la surface de substrats transparents tel que le verre avec lequel il développe une forte adhérence. Il a l'avantage d'être très transparent dans le domaine du visible (>85% à 550 nm pour une épaisseur de 250 nm) tout en atteignant des valeurs de résistivité surfacique extrêmement faibles de l'ordre de 10-20 Ω/sq selon les conditions de synthèse. Il existe différentes méthodes pour déposer l'ITO. Nous pouvons citer parmi les plus utilisées : l'ablation laser¹, le dépôt thermique², l'évaporation par faisceau d'électrons³, le procédé sol-gel⁴ et le dépôt par pulvérisation cathodique.⁵

Malgré des propriétés électro-optiques exceptionnelles, l'ITO présente un inconvénient majeur de par sa composition. En effet cet oxyde est principalement constitué d'Indium (environ 75% massique pour un film classique), un élément rare (concentration dans la croûte terrestre estimée à 0.1 ppm) et compliqué à purifier. Son coût est des plus élevé et fluctuant en raison d'une demande toujours plus importante, avec l'avènement de dispositifs, toujours plus nombreux, nécessitant une électrode transparente. L'oxyde d'Indium se retrouve le plus souvent sous forme de poudre dont la toxicité n'est pas négligeable.⁶ De ce fait, et pour palier à ce problème, divers oxydes de substitution ont vu le jour, comme par exemple : Zn-In-Sn-O, Ga-Zn-O ou l'oxyde de fluor dopé à l'étain (FTO), afin de limiter la proportion d'Indium ou tout simplement de l'éliminer. Malheureusement, tous ces oxydes ne présentent pas une stabilité électrique comparable à celle de l'ITO, notamment vis-à-vis de l'humidité⁷, et cela affecte beaucoup leur utilisation.

Lorsque l'on envisage l'utilisation de ces matériaux pour de nouvelles applications, en particulier l'électronique flexible, deux problèmes majeurs se présentent. Tout d'abord, l'ensemble des techniques de dépôt d'oxydes inorganiques comprend au moins une étape réalisée à haute température ($>250^{\circ}\text{C}$) éliminant toutes possibilités d'utiliser un substrat polymère flexible. En effet, la plupart des polymères transparents voient leurs propriétés mécaniques et optiques altérées au-delà de 200°C . Egalement, après dépôt, les oxydes conducteurs transparents nécessitent un recuit thermique supérieur à 300°C pour optimiser leurs propriétés de conduction électrique.

De plus, ces matériaux présentent un caractère fragile, là encore non compatible avec des substrats flexibles soumis à des sollicitations mécaniques. La conséquence étant la formation de fissures se propageant à travers tout le matériau et donc l'augmentation brusque de la résistance de surface du film.^{8,9}

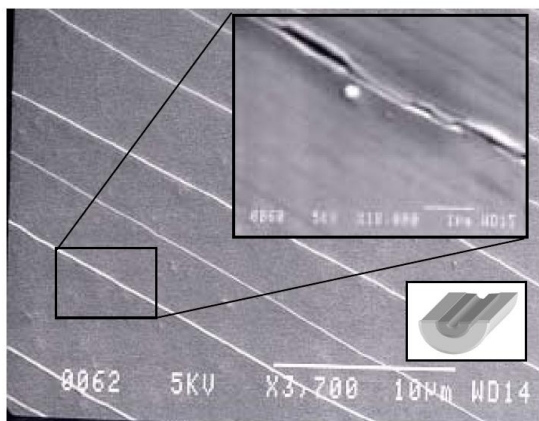


Figure I.1-1 : Image de microscopie électronique à balayage (MEB) d'un revêtement ITO déposé sur un substrat de polyéthylène téréphtalate (PET) présentant de nombreuses fissures après flexion.¹³

I.2 Les alternatives en cours d'étude

Récemment, les progrès en nanotechnologie ont permis le développement de nouveaux matériaux transparents et conducteurs. En plus de ces propriétés essentielles, ces matériaux sont souvent plus légers et confèrent aux électrodes transparentes de nouvelles fonctionnalités comme par exemple la flexibilité mécanique. Nous sommes à l'aube des premiers films transparents conducteurs flexibles mais il ne s'agit que de prototypes.

Dans ce paragraphe nous allons décrire et commenter les principaux matériaux utilisés pour l'élaboration des films transparents conducteurs. L'accent sera porté sur les propriétés électro-optiques et les méthodes de fabrication.

I.2.1 Polymères conducteurs

Les polymères conducteurs (PC) ont pris de l'importance en tant que technologie viable dans les années 1980, quand une large gamme de polymères (le polypyrrole, la polyaniline, le

polythiophène, etc) ont révélé d'importantes conductivités électriques par de simples mécanismes de dopage chimique. Deux structures ont été principalement étudiées : le polythiophène (PT) et la polyaniline (PANI), ainsi que leurs dérivés respectifs. Le dopage chimique des polymères semi-conducteurs consiste à réduire ou oxyder le polymère par l'ajout d'agents réducteurs ou oxydants. Par exemple, l'un des polymères les plus cités est le poly(3,4-éthylènedioxythiophène) couplé au poly(styrène sulfonate) de sodium (PEDOT:PSS).¹⁰

Pour réaliser des FTC, les polymères conducteurs ont l'avantage de se manipuler facilement et d'être déposés sous forme liquide à température ambiante. Ainsi, ils peuvent être mis sous forme de couches minces à l'aide de multiples techniques de dépôts opérant à température ambiante. De plus, ils ont la particularité d'être relativement ductiles, donc leurs propriétés électriques ne sont pas affectées lors de sollicitations mécaniques.

Mais de nos jours, les électrodes transparentes réalisées à partir de ces matériaux organiques sont difficilement exploitables à cause de leur mauvaise stabilité chimique. Ainsi, lorsqu'ils sont confrontés à un changement de température, à une exposition aux rayonnements ultraviolets (UV) ou à l'humidité, leurs propriétés électroniques sont affectées.^{11,12,13} De plus, ils présentent souvent une coloration non désirée pour de nombreuses applications.

I.2.2 Nanostructures métalliques

Longtemps, l'utilisation de métaux pour la réalisation de films transparents conducteurs ne semblait pas envisageable, car, bien qu'ils soient employés en tant que matériaux conducteurs pour leurs excellentes propriétés électriques, aucun d'entre eux n'est transparent dans la gamme du visible. Cependant depuis l'avènement des nanotechnologies, il est devenu possible d'élaborer des couches minces métalliques (≤ 10 nm) pour être transparentes. Pour cela, trois stratégies principales ont vu le jour : les films métalliques ultra-fins (UTMF), les grilles métalliques et les réseaux de nanofils métalliques.

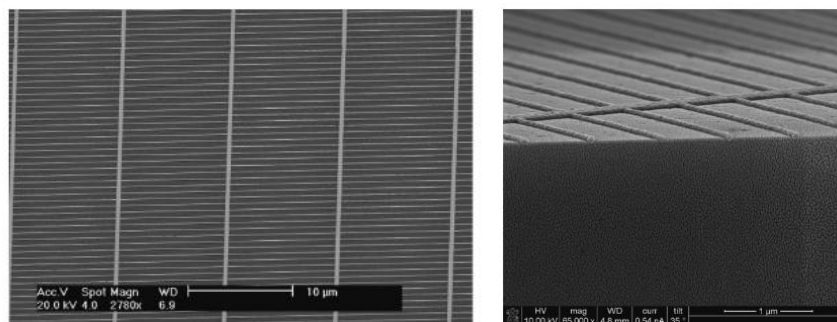
- **Films métalliques ultra-fins :**

Cette première voie consiste la plupart du temps à déposer une fine couche de métal sur un substrat flexible transparent tel qu'une feuille de poly(éthylène téréphtalate) (PET) par évaporation d'une source métallique. Les métaux les plus utilisés sont l'argent, l'or, le nickel et le cuivre en raison de leurs propriétés électriques. Nous pouvons citer les travaux de *Podde et al* concernant l'intégration d'une double couche métallique Ca-Ag en tant qu'électrode transparente pour OLED (Organic

Light-Emitting Diode), avec une transmittance moyenne de 75% pour $12 \Omega/\text{sq}$.¹⁴ *Pruneri et al* proposent des films à base de Nickel et de Chrome dont les propriétés électro-optiques se rapprochent de celles d'ITO commercial.¹⁵ Cependant, de tels films ont l'inconvénient majeur d'être fortement sensibles à l'oxydation, qui provoque une forte augmentation de la résistance de surface. Le contrôle des conditions de dépôt doit être également extrêmement précis afin d'obtenir un film sans défaut pouvant altérer la conduction électrique.

- **Grilles métalliques :**

La Figure I.2-1 présente des images de microscopie électronique à balayage (MEB) d'une grille de cuivre. Le principal avantage d'utiliser une grille par rapport à un film continu est que la transmittance entre les lignes de la grille est de 100% par rapport au substrat. De ce fait, à propriétés électriques égales, la transmittance globale de ce type de structure est améliorée comparativement à un film continu. En effet, dans ce cas, il est possible de compenser la perte de volume de matière et donc de conductivité électrique par l'augmentation de l'épaisseur des lignes de la grille. Mais ceci induit une forte augmentation de la rugosité non-compatible avec certains dispositifs, au risque de créer des courts circuits en son sein. L'une des études à ce sujet, menée par *Kank et al*, montre que par rapport à un film d'or continu de transmittance égale à 7%, une grille métallique d'or de la même épaisseur (40 nm) présente une transmittance de 81%.¹⁶ Plusieurs compagnies comme PolyIC, Dai Nippon Printing et Gunze commercialisent déjà ce type d'électrodes transparentes en utilisant la technologie d'impression par rouleau sur substrat polymère flexible.¹⁷



*Figure I.2-1 : a) Image MEB d'une grille métallique (Cu) déposée sur verre ; b) Vue en perspective de a).*²³

- **Nanofils métalliques :**

Les nanofils métalliques (NM) sont des nanoparticules de métal qui présentent un fort rapport d'aspect et peuvent ainsi former un réseau conducteur à faible concentration. Grâce à cela, peu de matière suffit pour former un chemin conducteur du courant électrique à travers le matériau et donc

la transmittance globale est élevée. Les principales études se concentrent sur des nanofils d'argent synthétisés à partir de nitrate d'argent réduit en présence de poly(vinylpyrrolidone) (PVP) et d'éthylène glycol.^{18,19}

Après synthèse, les NM se retrouvent en solution et peuvent ainsi être déposés sous forme de films formant un réseau. L'une des premières réalisations de tels films est issue des travaux de *J-Y Lee et al.* Ils obtiennent une résistance surfacique de $10 \Omega/\text{sq}$ pour 85% de transmittance, très proche des performances de l'ITO. De plus, leur film déposé sur PET flexible présente des performances inchangées après plus de 1000 flexions.²⁰ Plus tard, *Hu et al* ont confirmé ces résultats tout en utilisant une méthode d'enduction industrialisable.²¹ Plus récemment, des études démontrent la bonne tenue mécanique de tels films, notamment en traction. *P. Lee et al* ont réalisé une LED (Light-Emitting Diode) dont l'électrode transparente est constituée de NM. Ils font état du bon fonctionnement de la LED après étirement de 400%.²² Il est aussi intéressant de noter que le dépôt des nanofils à la surface d'un substrat pré-étiré permet une meilleure conservation des propriétés de l'électrode lors de futures sollicitations mécaniques.²³

Malgré leurs bonnes propriétés électro-optiques, les électrodes transparentes à base de nanofils métalliques possèdent certains inconvénients, rédhibitoires selon l'application visée. De par leur diamètre, allant de 50 à 200 nm, les nanofils confèrent une grande rugosité au film final limitant leur utilisation dans des dispositifs en couches minces, au risque de provoquer des courts-circuits. Aussi, leur nature métallique engendre des phénomènes de réflexion de la lumière non désirés. Tout comme les films ultrafins et les grilles métalliques, les nanofils sont sensibles à l'oxydation, ce qui implique l'augmentation de la résistance électrique.²⁴ Pour finir, le passage du courant électrique à travers des NM d'argent peut provoquer l'électromigration d'ions Ag^+ , et conduire à leur corrosion.²⁵ Ce phénomène restreint leur utilisation concernant des dispositifs où une grande capacité de transport de courant est nécessaire.

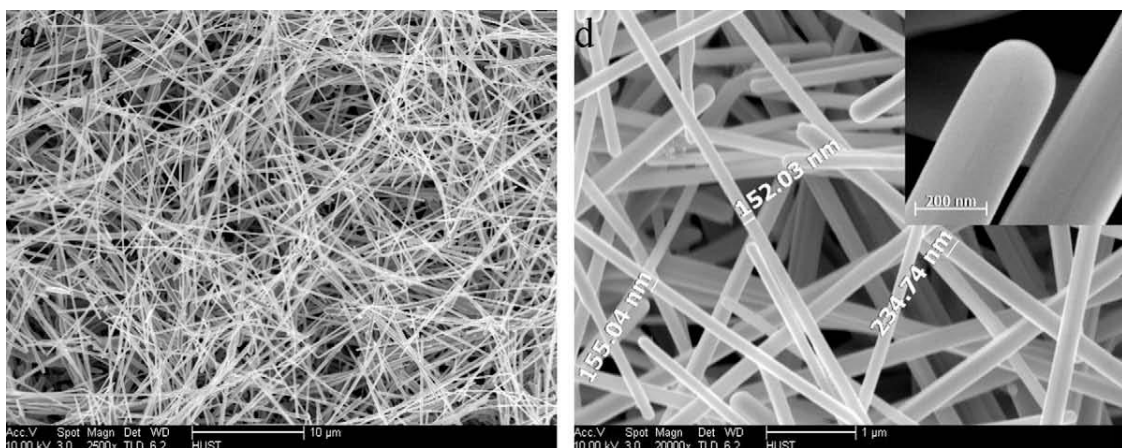


Figure I.2-2 : Images MEB de nanofils d'argent.²⁵

I.2.3 Nanostructures carbonées

Dans la prochaine partie, nous allons décrire les électrodes transparentes réalisées à base de nanostructures carbonées telles que le graphène et les nanotubes de carbone. Ces nanoparticules, à l'instar des nanofils métalliques, possèdent également un fort rapport d'aspect, une grande conductivité électrique et une stabilité chimique accrue.

A cette occasion, nous présenterons les principales méthodes utilisées pour la réalisation de telles électrodes. Nous nous focaliserons sur les techniques les plus pertinentes dans le cadre de cette thèse. Il est à noter que certaines des méthodes de dépôt en solution sont également utilisées dans le cas des polymères conducteurs et des nanofils métalliques.

I.2.4 Le graphène

De par ses propriétés électro-optiques uniques, le graphène fait partie des nanostructures à fort potentiel pour la réalisation de FTCs. La résistivité de surface du graphène varie comme $R_s \sim 62,4/N \Omega/\text{sq}^{26}$ et la transmittance selon $T \sim 100 - 2,3N$, où N est le nombre de couches²⁷. De plus, le graphène peut être issu de l'exfoliation du graphite, un matériau naturel, abondant, relativement peu cher. La production en masse de graphène peut être effectuée par une mise en solution du graphite qui est alors oxydé, exfolié puis de nouveau réduit par un agent réducteur ou par traitement thermique après dépôt sur substrat. L'oxydation du graphite par un acide permet la formation de groupes fonctionnels à sa surface qui le rendent hydrophile et soluble en milieu aqueux. La dispersion de graphène oxydé est alors déposée sous forme de film, qu'il convient ensuite de réduire. En effet le graphène oxydé présente des défauts de structure dus aux groupements fonctionnels de surface qui font chuter ses propriétés de conduction électrique. Le développement du graphène, proche des NTs de par ses dimensions et sa nature carbonée, profite d'une bonne partie du savoir précédemment acquis sur les NTs.

Les premiers travaux concernant l'utilisation du graphène comme électrode transparente remontent à 2008. L'équipe de *K. Mullen* a pour la première fois réduit le graphène oxydé après l'avoir déposé par « spin-coating » sous forme de film.²⁸ La réduction est ensuite réalisée par traitement thermique. Les données indiquent que plus la température du recuit est élevée, meilleures sont la transparence (dans la région des infrarouges) et la conductivité électrique du film. Par exemple, un film de 10 nm d'épaisseur recuit à 1100°C présente une transmittance de 70% ($\lambda = 1000 \text{ nm}$) pour une résistance de surface de l'ordre de 1,8 k Ω/sq . Par rapport à l'ITO, le graphène est moins absorbant dans la

région des infrarouges ce qui représente un avantage dans le cas de la réalisation de cellules solaires capables de capter de telles longueurs d'ondes.

Toujours en passant par une mise en solution des feuillets de graphène, *Coleman et al* ont pu réaliser des dépôts selon deux méthodes différentes.²⁹ Afin de réaliser leurs dispersions, ils s'inspirent de ce qui fonctionne pour les NTs, à savoir l'individualisation et la stabilisation par tensio-actif en milieu aqueux. Pour visualiser les feuillets par AFM (Atomic Force Microscopy), la méthode de pulvérisation par « spray-coating » sur mica est choisie. D'autre part, la filtration sous vide sur membrane alumine ou cellulose est employée pour obtenir des films conducteurs. Les performances, $R_s = 970 \text{ k}\Omega/\text{sq}$ pour une transmittance de 62% à 632 nm, sont cependant encore loin de celles atteintes par un film de NTs utilisant le même procédé. Même après un recuit de 2h à 200°C, dans le but d'éliminer l'excès de tensio-actif néfaste aux contacts électriques entre feuillets, la résistance surfacique n'est ramenée qu'à 22,5 kΩ/sq, soit trois à quatre ordres de grandeur de plus que les nanotubes pour une même transmittance.

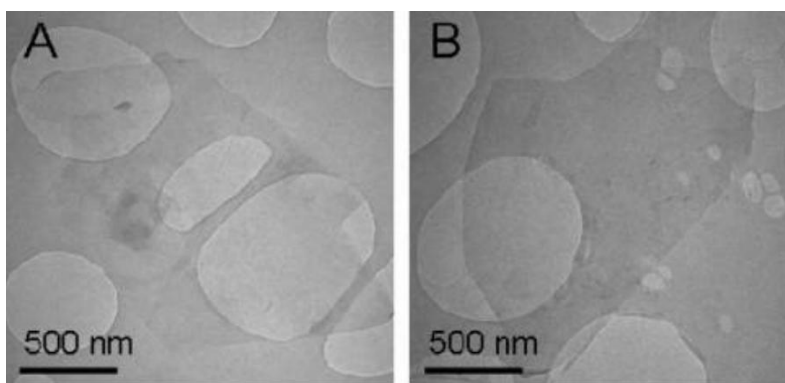


Figure I.2-3 : Images de microscopie électronique à transmission (MET) de graphène exfolié à l'aide de tensio-actif. A : un mono-feuillet ; B : un bi-feuillet.²⁹

En 2008, un procédé d'exfoliation/intercalation du graphite permet d'obtenir des feuillets de graphène stabilisés par tensio-actif dans un solvant organique.³⁰ L'avantage de ce procédé est le faible endommagement du graphène tout au long de sa production permettant de conserver au mieux ses propriétés de conduction électrique. En effet, avec cette méthode, on évite ainsi le passage par un état oxydé du graphène, qui altère sa structure. La suspension de graphène est ensuite déposée sur du verre par la technique de Langmir-Blodgett. Un film de trois couches présente une $R_s = 1,8 \text{ k}\Omega/\text{sq}$ pour une transmittance de 83% à 1000 nm.

Il existe d'autres possibilités que la voie solvant pour produire du graphène de meilleure qualité, mais avec un rendement beaucoup plus faible. Il s'agit principalement de l'exfoliation mécanique

du graphite³¹ ou de la croissance en phase vapeur d'un feuillet de graphène^{32,33}, solution la plus réaliste dans le but de produire des électrodes transparentes.

L'une des études pionnières concernant la croissance de monocouche est celle réalisée par *Kim et al* en 2009.³² Ils développent la synthèse de graphène par CVD (Chemical Vapor Deposition) mais également deux voies de transfert sur substrat flexible (Figure I.2-4). Les propriétés des films de graphène ainsi obtenus sont nettement supérieures comparées à celles des films fabriqués par voie solvant. Pour une transmittance de 80% on atteint ici des valeurs de résistance de surface ($280 \Omega/\text{sq}$) comparables à celle des meilleurs films transparents à base de NTs. Les propriétés mécaniques sont également étudiées en utilisant différents substrats flexibles tels que le poly(diméthylsiloxane) (PDMS) ou le PET pour les sollicitations en traction, ou en flexion, respectivement. Toutefois la technique CVD implique l'utilisation de hautes températures ($\pm 1000^\circ\text{C}$) entraînant un surcoût et une consommation d'énergie non négligeable. De plus, la surface de graphène qu'il est possible de synthétiser (limitée par celle du réacteur) et l'utilisation de couches métalliques sacrificielles, ne permettent pas d'envisager une production à grande échelle viable. Mais la recherche dans ce domaine reste très active compte tenu des propriétés déjà démontrées.

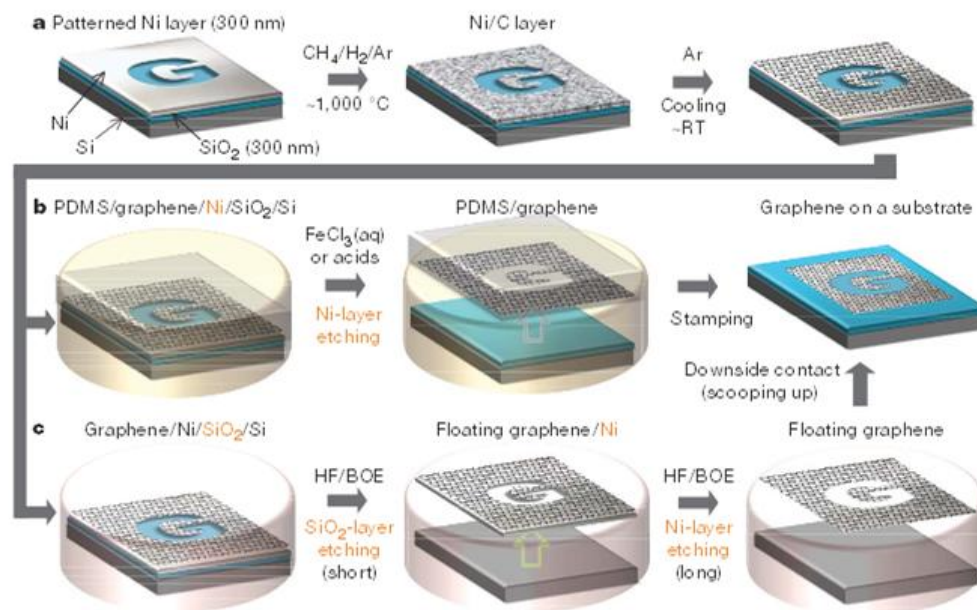


Figure I.2-4 : a) Croissance CVD d'un feuillet de graphène sur substrat Nickel et son transfert par tampon PDMS b) ou par flottaison c).³²

I.2.5 Les nanotubes de carbone

Au regard de leur forme ainsi que de leurs propriétés électriques, les nanotubes de carbone (NTs) représentent d'excellents candidats pour la réalisation d'électrodes transparentes.

I.2.5.1 Structure des nanotubes

Parmi les différentes formes allotropiques du carbone, les nanotubes de carbone (NTs) se distinguent par leur structure originale unidimensionnelle. En effet, ils sont souvent définis comme un ou plusieurs feuillets de graphène enroulés sur eux-mêmes formant un cylindre. Il existe donc deux types de NTs :

- Les nanotubes de carbone mono-paroi, SWNT (single-walled carbon nanotubes)
- Les nanotubes de carbone multi-parois, MWNT (multi-walled carbon nanotubes)

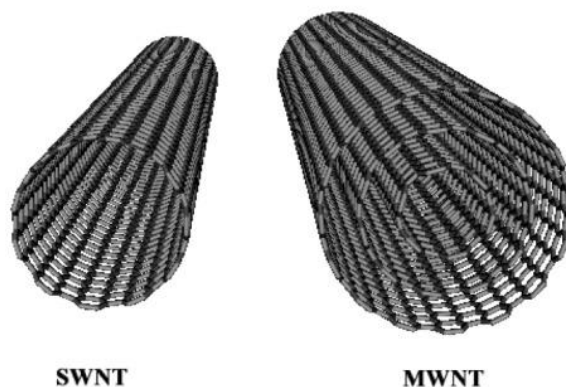


Figure I.2-5 : Représentation schématique des deux types de nanotubes de carbone

A l'état brut, les NTs se trouvent sous forme de poudre et forment des agrégats dus aux interactions attractives de van der Waals qui s'exercent entre eux. Dans le cas des SWNT leur densité est comprise entre 1,33 et 1,40³⁴ alors que les MWNT présentent une densité variable autour de 1,8³⁵.

Les SWNT ont généralement un diamètre inférieur à 2 nm³⁴ alors que celui des multi-parois peut atteindre plusieurs dizaines de nm. Ces derniers sont constitués de plusieurs parois espacées de 3,4 Å, ce qui correspond à la distance entre deux plans de graphène dans le graphite. La longueur des NTs est très variable, elle est souvent comprise entre quelques centaines de nanomètres jusqu'à la centaine de micromètres. Les nanotubes possèdent donc un rapport d'aspect très important, variant entre 10³ et 10⁵, qui les rend très intéressants pour obtenir, notamment, du renfort mécanique ou de la conduction électrique à faible concentration. Les différences de structure (longueur et diamètre) ainsi que le type des nanotubes de carbone déterminent leurs propriétés intrinsèques.

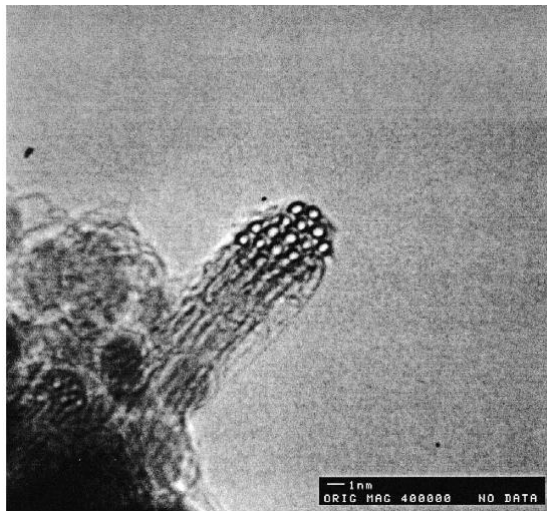


Figure I.2-6 : Image MEB d'un faisceau de SWNT. ³⁶

I.2.5.2 Propriétés électriques des nanotubes

Dans le cas des SWNT, la propriété de conduction électrique est liée à la façon dont est enroulé le plan de graphène. En fonction de leur conformation, les SWNT possèdent un caractère métallique ou semi-conducteur. En effet, à l'issue de leur synthèse, les SWNT présentent plusieurs conformations, on distingue principalement les nanotubes chiraux et les nanotubes achiraux. Il existe deux sous-catégories de nanotubes achiraux, de conformation chaise (armchair) ou de type zigzag. Les différents nanotubes mono-paroi sont représentés Figure I.2-7 selon leur conformation. Les études théoriques montrent que les nanotubes de type chaise présentent tous un comportement métallique. Dans le cas des SWNT zigzags et chiraux, on retrouve un mélange des comportements métalliques et semi-conducteurs en fonction de leur enroulement.^{37,38} De façon statistique, il est attendu qu'1/3 des nanotubes soit métallique et que 2/3 aient un comportement semi-conducteur dans une poudre brute. Les MWNT présentent quand à eux un comportement principalement métallique.

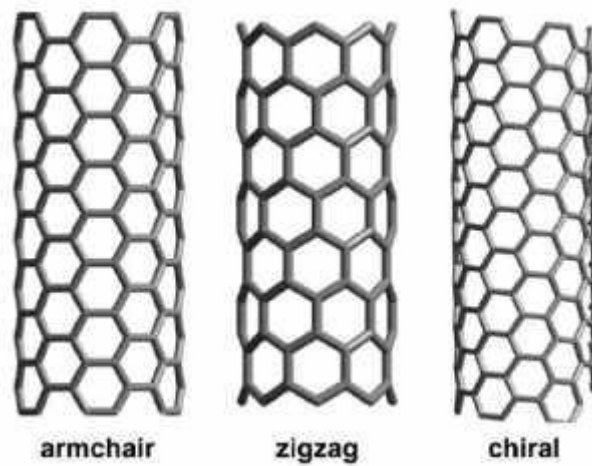


Figure I.2-7 : Représentation des différentes conformations adoptées par les nanotubes mono-paroi.

Intrinsèquement, les nanotubes de carbone affichent d'excellentes propriétés de conduction électrique. Il est théoriquement prédit que les nanotubes peuvent supporter une densité de courant estimée à 10^{13} A.m⁻². Les travaux expérimentaux de *Yao et al*, en 2000, montrent des valeurs relativement plus faibles de l'ordre de 10^9 A.m⁻².³⁹ Cette différence est attribuée à la présence de défauts au sein de la structure des nanotubes. Cependant les densités de courant atteintes restent particulièrement élevées comparativement à celles des matériaux conducteurs traditionnels comme le cuivre, par exemple, avec 10^4 A.m⁻². La mobilité des électrons peut être exceptionnellement élevée, $100\ 000$ cm².V⁻¹.s⁻¹, comme ont pu le constater *Durkop et al*, en 2004.⁴⁰ Ainsi, les NTs présentent une faible résistivité électrique généralement estimée autour de 10^{-4} Ω.cm. Grâce à ces propriétés, les nanotubes sont intensivement étudiés et très prometteurs dans le domaine de l'électronique.

I.2.5.3 Propriétés mécaniques des nanotubes

Tout comme les propriétés électriques, les propriétés mécaniques des nanotubes de carbone dépendent beaucoup du taux de défauts présents au sein de leur structure.⁴¹ Il existe donc des différences entre les valeurs théoriquement calculées et celles mesurées. Cependant, grâce à leur structure tubulaire et à la force des liaisons C=C, les NTs affichent un comportement mécanique exceptionnel. Par exemple, le module d'Young calculé a été estimé entre 600 et 5500 GPa selon le type de nanotube considéré et le modèle utilisé.⁴²⁻⁴⁴ Les premières mesures expérimentales ont été réalisées en 1996 par *Treacy et al*, et confirment cet ordre de grandeur.⁴⁵ Par la suite, des mesures directes par microscopie à force atomique (AFM) voient le jour et permettent une meilleure estimation des propriétés mécaniques des NTs.^{46,47} D'après la littérature, les valeurs du module d'Young des SWNT varient entre 1000 et 3000 GPa⁴⁸⁻⁵⁰ et ceux des MWNT autour de 1000

GPa.^{45,51} Notons également des valeurs de contrainte à la rupture élevées comprises entre 15 et 55 GPa.^{47,49,52,53} De plus, *Iijima et al*, montrent que les NTs peuvent se plier sans rompre jusqu'à des angles de 120 degrés.⁵⁴ Les propriétés mécaniques des nanotubes représentent un atout quant à leur utilisation comme matériau structural pour le renforcement de matrice. De telles caractéristiques permettent également de les mettre en forme sans matrice et de les utiliser malgré de fortes sollicitations mécaniques.

La combinaison de propriétés électriques et mécaniques font des nanotubes de carbone d'excellents candidats pour de nombreuses applications. Ils peuvent notamment jouer un rôle essentiel dans le domaine de l'électronique organique, aussi appelé électronique flexible. Ce domaine d'application est caractérisé par des dispositifs électroniques légers pouvant parfaitement fonctionner sous contraintes mécaniques intenses (flexion, compression, traction...). Nous pouvons citer, comme exemples, les cellules photovoltaïques (OPV)⁵⁵, les transistors^{56,57} ou encore les diodes électroluminescentes organiques (OLED)⁵⁸. Dans de tels dispositifs, les nanotubes de carbone sont prometteurs, en particulier afin de constituer l'électrode transparente flexible. Ils sont alors déposés sous forme de couche mince et constituent un réseau conducteur suffisamment fin pour laisser passer la lumière du visible.

1.2.5.4 Films de nanotubes de carbone

Les techniques de dépôt sous forme de couche mince et les traitements chimiques conditionnent fortement les propriétés finales des films. Le principal défi réside dans l'obtention d'un film homogène, d'épaisseur comprise entre 5 et 50 nm, possédant une résistance de surface la plus faible possible associée à une transparence dans le visible maximale. Il existe deux grandes familles de techniques de dépôt : par voie dite « sèche » ou en solution. Mais, de par sa versatilité et compatibilité avec des procédés à grande échelle déjà existants, la voie en solution est largement préférée.

L'avantage de mettre en solution les nanotubes de carbone est qu'il devient possible de les manipuler grâce à de nombreuses méthodes déjà bien connues : la filtration sur membrane en fait partie. L'une des premières études parues est celle réalisée par *Wu et al* en 2004, décrivant cette méthode comme simple et permettant l'utilisation de nombreux substrats.⁵⁹ Il s'agit de filtrer une dispersion aqueuse de NTs à travers une membrane en cellulose puis de transférer le dépôt de NTs sur le substrat désiré en dissolvant la membrane par de l'acétone. L'épaisseur, donc les propriétés électro-optiques des électrodes, est définie par le volume de dispersion aqueuse de NTs filtré. Les films obtenus possèdent une bonne homogénéité de par la variation du flux de solution en fonction

de l'épaisseur de matière déposée. En effet, le flux de dispersion à travers la membrane s'oriente naturellement vers les zones les moins obstruées par les nanotubes et donc ceux-ci se déposent continuellement dans les zones où ils sont le moins présents. Les films de NTs ont été transférés sur différents substrats rigides (verre, saphir) ou flexibles (PET). Déposé sur verre et pour une épaisseur de 50 nm, un film ainsi réalisé présente une résistance surfacique de 30 Ω /sq et une transmittance de 90%. Cette faible résistance de surface est en partie due à la qualité et au traitement acide des nanotubes utilisés.

Nous pouvons citer une autre stratégie de dépôt originale, qui combine la formation du film de NTs par spin-coating puis son transfert par impression à l'aide d'un tampon.⁶⁰ La dispersion aqueuse de NTs est déposée en même temps qu'un bon solvant du tensio-actif utilisé pour stabiliser les nanotubes. Le tensio-actif est alors éliminé, ce qui permet une meilleure adhérence des NTs à la surface du tampon en PDMS. Ensuite le film peut être transféré simplement par pression sur divers substrats plans tels que du verre, film PET, surface SiO₂/Si voire même des surfaces courbes.

Les techniques de dépôt par immersion (dip-coating), aérosolisation (spray-coating) ou enduction au rouleau (rod coating) permettent également d'obtenir facilement des films de NTs tout en ayant l'avantage de pouvoir produire de plus grandes surfaces.

La première consiste à immerger le substrat au sein d'une dispersion de nanotubes de carbone puis à le retirer à vitesse contrôlée afin de déposer une fine couche de dispersion à sa surface. Une fois séché, un film transparent homogène est formé. Par exemple en 2008, *Y-H Kim et al* ont étudié l'influence de la vitesse de dépôt ainsi que de la concentration en NTs de la dispersion aqueuse utilisée sur les propriétés électro-optiques des films.⁶¹ Ils ont également remarqué que l'épaisseur du dépôt final n'est pas proportionnelle au nombre d'immersions réalisées, ceci étant dû à la diminution de la tension de surface après plusieurs dépôts. Grâce à cette technique, une surface d'un diamètre d'environ 10 cm a pu être immergée et recouverte d'un film de NTs homogène. Pour une transmittance moyenne de 80% dans le visible, un tel film présente une R_s d'environ 600 Ω /sq. Plus récemment, *M. Pasquali et al* ont réussi à préparer des films par dip-coating présentant une résistance de surface de 100 Ω /sq pour une transparence optique de l'ordre de 90%.⁶² L'originalité de ce travail réside dans l'utilisation d'un super-acide pour individualiser les nanotubes. En règle générale, les NTs sont mélangés à des tensio-actifs dispersés à l'aide d'ultrasons qui ont l'inconvénient d'endommager leur structure, voir de les couper. L'endommagement et la scission nuit aux propriétés de conduction des nanotubes et donc aux performances des films.

La méthode d'aérosolisation consiste à vaporiser une dispersion de nanotube entraînée par un gaz vecteur à travers un pistolet applicateur. Sous l'effet de la pression, la dispersion est projetée sous forme de fines gouttelettes qui viennent tapisser le substrat. L'inconvénient majeur est la difficulté

d'obtenir une répartition constante du dépôt ainsi qu'un film homogène à l'échelle des gouttelettes.⁶³ Mais, d'après l'étude récente menée par *R. C. Tenent et al*, des films homogènes de faible rugosité ont pu être fabriqués sur de larges surfaces par cette technique.⁶⁴ L'amélioration de l'état de surface est attribuée à deux facteurs principaux : l'utilisation d'un dérivé polymérique de la cellulose (carboxyméthylcellulose (CMC)) comme dispersant des nanotubes, mais aussi d'une nouvelle génération d'appareillage utilisant les ultrasons pour vaporiser le liquide. Ainsi, la rugosité de leurs films est réduite à seulement 3 nm sur une surface de 10 μm^2 . L'utilisation d'ultrasons permet d'obtenir également de plus fines gouttelettes lors de l'aérosolisation de la dispersion et donc d'avoir un film plus homogène. Après traitement à l'acide nitrique, dans le but d'éliminer l'excès de CMC, des films de 150 Ω/sq avec 78% de transmittance à 550 nm sont réalisés.

L'enduction au rouleau est très utilisée dans l'industrie de la peinture car elle permet de réaliser rapidement une couche mince par étalement du fluide sur un substrat. Une barre en acier enroulée par un fil fin du même matériau pousse le fluide qui se dépose à la surface du substrat avec une épaisseur contrôlée (Figure I.2-8). En 2009, *M. Pasquali et al* ont utilisé cette technique dans le but de réaliser des films à partir d'encre conductrice de nanotubes.⁶⁵ Ils ont remarqué que l'obtention d'un film homogène réside dans la maîtrise des propriétés rhéologiques de la dispersion aqueuse afin d'éviter tout phénomène de démouillage. Dans ce cas, la formulation de la dispersion de NTs est déterminante. Des films avec une résistance surfacique de 200 et 600 Ω/sq pour des transmittances respectives de 50 et 90 % ont pu être synthétisés.

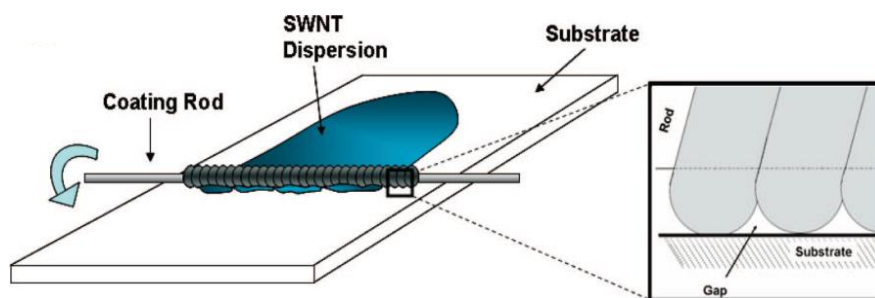


Figure I.2-8 : Etalement d'une dispersion aqueuse de nanotubes par « rod coating ».⁶⁵

En prenant comme exemple les nanotubes de carbone, nous avons décrit les principales techniques, à l'échelle du laboratoire, pour réaliser des films transparents conducteurs par voie en solution. Mais certaines applications nécessitent des motifs de films transparents bien particuliers avec des dimensions de l'ordre du μm . L'une des méthodes les plus étudiée est l'impression par jet d'encre.⁶⁶ En effet les dispersions de NTs, aussi appelées encres conductrices, sont tout à fait adaptées à cette technique. Il est possible de réaliser des motifs fins de 5-10 μm en utilisant les appareillages

modernes à jet d'encre. Cependant, les tailles des motifs restent limitées car les buses projetant l'encre peuvent facilement être obstruées par les nanotubes les plus longs. De plus, la bonne adhésion de l'encre sur les substrats reste un point critique qui nécessite parfois le dépôt préalable d'une couche polymère d'accroche ou un traitement de surface préalable sur le substrat.

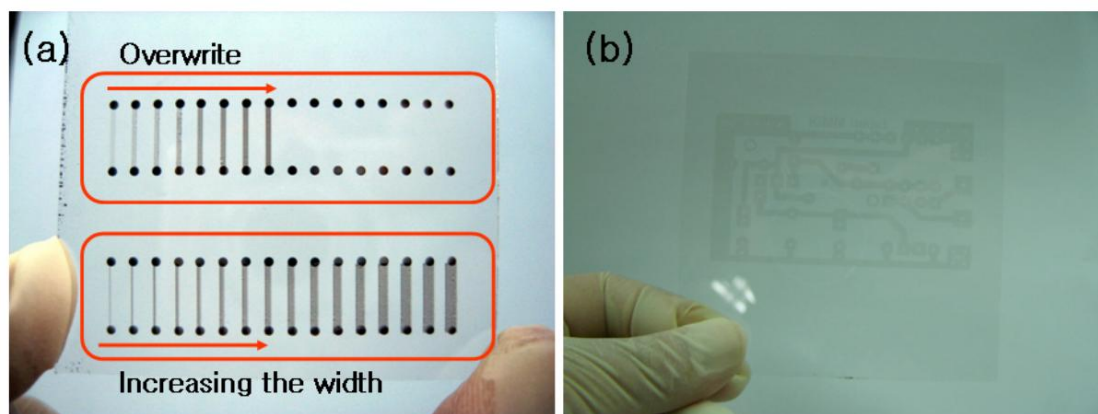


Figure I.2-9 : Dépôts d'une dispersion de NTs par jet d'encre. a) Impressions de lignes : en haut de gauche à droite : de 1 à 8 impressions ; en bas : selon différentes largeur pour un même temps d'impression. La première ligne à gauche est large de 175 μm . b) Impression d'un motif de circuit imprimé sur verre ($T = 85\%$).⁶⁶

La figure suivante résume les propriétés des films transparents conducteurs de NTs les plus performants issus de la littérature récente. Elle permet de comparer leur résistance de surface en fonction de la transmittance.

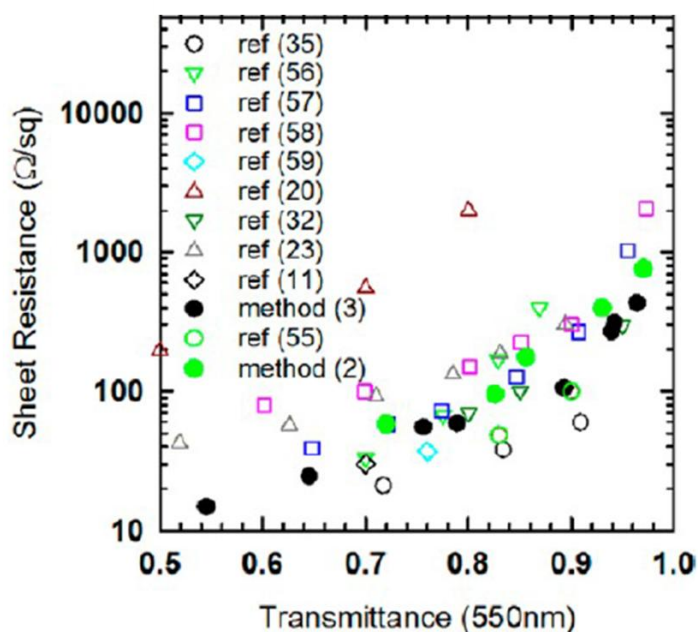


Figure I.2-10 : Résistance de surface en fonction de la transmittance des films de nanotubes de carbone les plus performants réalisés avant 2013.⁶²

A l'heure actuelle, les films les plus performants, réf (35) de la Figure I.2-10 et symbolisés par des cercles noirs, sont fabriqués par filtration sur membrane.⁶⁷ Les nanotubes sont individualisés à l'aide d'une solution superacide et déposés sur PET. La résistance de surface et la transmittance (à 550 nm) sont alors de 60 Ω/sq et 90.9% respectivement, ce qui correspond à une conductivité de 12825 $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. De telles performances sont atteintes grâce à la qualité des NTs et à l'utilisation d'un superacide comme exfoliant et dopant des NTs. Cette étude démontre que les films transparents de NTs n'ont pas encore atteint leurs limites, et que des améliorations continues pourront envisager de les utiliser comme électrodes transparentes dans de nombreuses applications.

I.2.5.5 Films de nanotubes de carbone à matrice polymère

Par définition, un matériau composite est un assemblage d'au moins deux matériaux (ou phases) non miscibles. Le nouveau matériau ainsi constitué possède des propriétés que les éléments seuls ne possèdent pas. Il s'agit, en général, de charges (grains, fibres, particules...) enrobées dans une matrice (céramique, polymère, métallique...) qui assure la cohésion du matériau. On parle plus précisément de nanocomposites lorsque la charge possède au moins une de ses dimensions inférieure à 100 nm. C'est donc naturellement que de nombreuses recherches se sont orientées vers de tels matériaux pour réaliser des électrodes transparentes flexibles ayant la particularité de pouvoir être auto-supportées (free-standing). En particulier, les travaux se concentrent sur l'incorporation de nanoparticules conductrices au sein de matrices polymères souples. De par leurs propriétés électriques, les nanotubes de carbone ainsi que le graphène représentent des charges de choix. Comme nous l'avons vu précédemment, les films transparents à base de nanoparticules présentent une rugosité relativement importante limitant leur utilisation dans certains dispositifs. Les polymères permettent de réduire considérablement ces défauts de surface.

En général, l'utilisation de polymères conducteurs (PC) est favorisée afin de conserver de bonnes propriétés électriques. En effet, une matrice polymère non conductrice a tendance à isoler électriquement les charges les unes des autres et donc à augmenter fortement la résistance électrique du composite (ou la résistance de surface d'un film).^{68,69} Toutefois comme le montrent *X. Li et al*, il est possible de s'affranchir de cet inconvénient en procédant aux dépôts successifs des NTs puis du polymère par enduction au rouleau.⁷⁰ La première couche est issue de l'évaporation d'une dispersion aqueuse de NTs stabilisés à l'aide d'un tensio-actif dérivé de la cellulose, la carboxyméthylcellulose (CMC). Une fois sèche, la couche est lavée par un traitement acide permettant l'élimination du tensio-actif et la formation de bons contacts électriques entre les nanotubes. Puis dans un second temps, un polymère en solution est de la même manière déposé à la surface de la première couche (Figure I.2-11). Il en résulte des films homogènes qu'il est possible de détacher du substrat (Figure I.2-12).

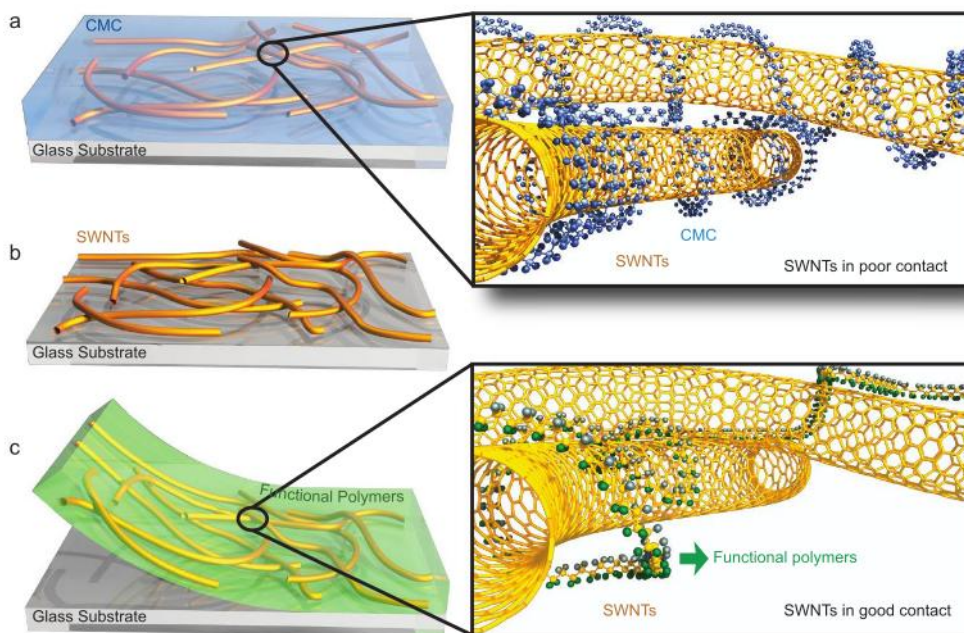


Figure I.2-11 : Schémas illustrant la réalisation d'un composite NTs/Polymère par enduction au rouleau. a) Dépôt d'une dispersion aqueuse de NTs stabilisés par CMC sur verre. b) NTs en contact direct après élimination de la CMC. c) Enrobage des NTs par un polymère fonctionnel sans détériorer la qualité des contacts inter-nanotubes et formation d'un film composite auto-supporté.⁷⁰

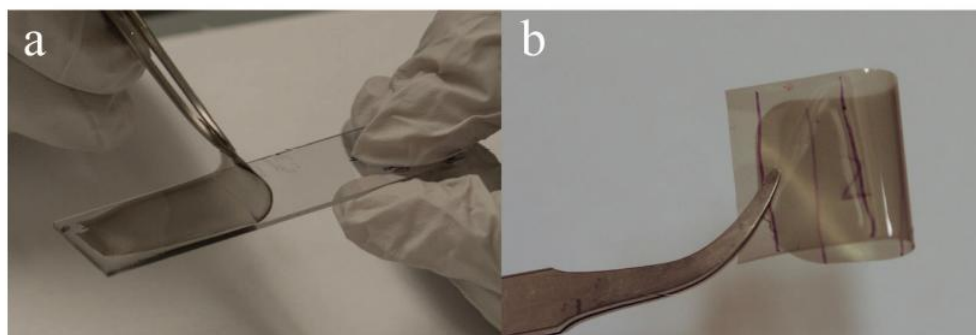


Figure I.2-12 : Photographies de films composites autosupportés a) PVA/SWNT et b) PVDF/SWNT.⁷⁰

Avant enduction de la deuxième couche de polymère, un tel film de SWNT présente une R_s de 300 Ω/sq pour une transmittance d'environ 80%. Cependant, après le dépôt de la couche polymère, la résistance de surface est multipliée par 3 ou 10 selon le polymère (isolant) utilisé.

Il est également possible de synthétiser par CVD les NTs, de les transférer sous forme de film à la surface d'un substrat puis de déposer une couche de polymère par-dessus. C'est ainsi qu'en 2008, *H. Peng* réalise de telles électrodes transparentes en utilisant différents polymères, certains isolants comme le poly(styrène) (PS), le poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) et le poly(éther

éthercétone sulfoné) (SPEEK), mais aussi conducteurs électriques comme le poly(3-hexylthiophène-2,5-diyl) (P3HT) et le poly(diacéthylène) (PDA).⁷¹ Il observe dans le cas des films composites issus de polymères isolants une grande transparence, supérieure à 80% pour 5 μm d'épaisseur. Il obtient de meilleures propriétés électriques avec les deux autres polymères conducteurs (P3HT et PDA), cependant les films sont colorés (rouge et bleu, respectivement). Ce phénomène est dû à l'absorption des polymères conducteurs dans le domaine du visible. Cette absorption se rajoutant à celle des NTs (ou du graphène) représente une limitation quant à la réalisation de films composites auto-supportés à l'aide d'un polymère conducteur.

L'amélioration de la conductivité due à l'interaction avec un polymère à également été observée dans le cas des nanotubes de carbone. *J. Zhu et al* dispersent des NTs à l'aide de SPEEK dans l'eau.⁷² Ils évoquent un mécanisme de couplage d'électrons π entre le SPEEK et les NTs qui conduit au dopage p des nanotubes. Ces films, réalisés couche par couche (méthode Layer-by-Layer), présentent au mieux une R_s de 920 Ω/sq pour une transmittance de 86.7% à 550 nm.

La plupart des travaux sur les films composites NTs/polymère conducteur se sont concentrés sur l'utilisation du PEDOT:PSS du fait de ses très bonnes propriétés électriques et de sa stabilité accrue, comparées aux autres polymères conducteurs. *S. De et al* étudient de tels systèmes à base de NTs en utilisant le polymère comme dispersant. Au final, les films, avec un pourcentage massique en NTs compris entre 55 et 60%, présentent les meilleures propriétés électro-optiques. Une résistance de surface de l'ordre de 80 Ω/sq et 75% de transmittance sont atteintes pour des nanocomposites de 80 nm d'épaisseur.⁷³

Pour finir, le graphène, tout comme les NTs, peut lui-aussi être utilisé comme charge dans des matrices polymères. Cependant, les propriétés atteintes par de tels films sont pour le moment trop faibles pour envisager leur utilisation en tant qu'électrode transparente.^{68,74}

I.2.6 Bilan

A travers la précédente description des films transparents conducteurs nous comprenons qu'il existe une grande variété de matériaux susceptibles de convenir à leur fabrication. Le choix du matériau est à faire en fonction du type de dispositif et donc des propriétés souhaitées. De manière générale, l'ensemble des études menées à leur sujet a pour but d'atteindre le meilleur compromis transmittance/résistance de surface, allié à une grande stabilité.

Les nanotubes de carbone, représentent une réelle alternative à l'ITO, tout en apportant d'autres caractéristiques originales à l'électrode. En particulier, un film transparent de nanotubes a la

capacité d'adopter différentes formes et de conserver ses propriétés électriques sous contraintes mécaniques.

Cependant les propriétés électriques d'un tel réseau de nanoparticules sont bien moins élevées que celles intrinsèques aux nanotubes. Il est donc essentiel de comprendre les phénomènes mis en jeu dans de telles structures et d'identifier les paramètres limitants afin d'en améliorer les propriétés.

I.3 Les voies d'amélioration des électrodes transparentes à base de nanotubes de carbone

Comme vu précédemment, une électrode transparente constituée de nanotubes de carbone doit avoir une épaisseur relativement faible (< 50 nm) afin de posséder une transparence correcte pour son utilisation ($> 80\%$). Cependant, plus son épaisseur diminue, plus sa résistance de surface augmente. C'est dans ce contexte, que diverses voies d'optimisation sont étudiées et appliquées au film de nanotubes. Nous allons, au travers de cette partie, décrire les principales causes qui limitent la conductivité au sein d'un réseau de nanotubes. Nous discuterons également des différentes stratégies adoptées ou envisagées pour répondre à ces problématiques.

I.3.1 Notions de conduction électrique d'un réseau de particules

I.3.1.1 Phénomène de percolation

La percolation est un concept statistique qui décrit dans le cas de particules la formation d'un réseau connecté. Elle est caractérisée par le seuil de percolation qui se traduit par un changement brutal des propriétés du milieu observé. Ce phénomène est étudié pour les matériaux composites où sont dispersées des particules conductrices au sein d'une matrice isolante. Dans ce cas le seuil de percolation traduit le passage d'un état isolant à un état conducteur. En effet, pour une certaine concentration en particules conductrices, celles-ci forment un réseau continu et permettent le passage du courant électrique à travers tout le matériau.

Il existe en théorie, en considérant des particules conductrices ayant un facteur de forme supérieur à 100, trois régimes de conduction électrique (Figure I.3-1). La conductivité électrique s'exprime différemment en fonction de la densité en particule :

- a) En dessous du seuil de percolation. Il n'existe pas de chemin conducteur à travers tout le matériau, celui-ci est isolant.

- b) Au niveau du seuil de percolation. Dans ce cas, la conductivité électrique du réseau est liée à la densité de particules conductrices selon une loi de puissance :

$$\sigma_{DC} \propto (N - N_c)^\alpha \quad \text{pour } N > N_c,$$

où N correspond à la densité en PC et N_c à la densité critique en particules conductrices au-delà de laquelle se forme un réseau conducteur. Le coefficient critique α dépend de la dimensionnalité du système. Pour un film en deux dimensions, celui-ci est égal à 1.33 alors que sa valeur atteint 1.94 pour un système 3D.⁷⁵

- c) Au delà du seuil de percolation. La concentration en particules est suffisamment importante pour permettre le passage du courant. L'épaisseur du réseau est telle que la conductivité électrique est proportionnelle à la densité de particules conductrices.

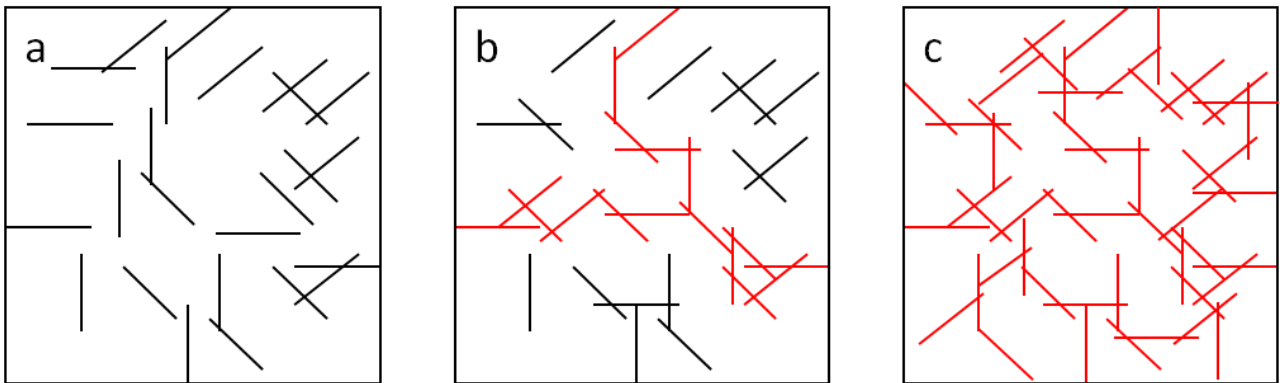


Figure I.3-1 : Schématisation des trois régimes de conduction électrique, a) en dessous du seuil de percolation, b) au seuil de percolation et c) au-delà du seuil de percolation.

Nous pouvons citer l'étude, menée par *S. De et al*, qui met en évidence le changement de l'évolution de la conductivité électrique en fonction de l'épaisseur des films transparents.⁷⁶

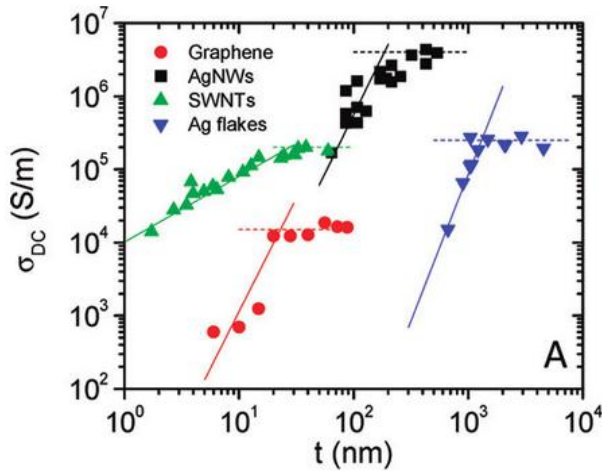


Figure I.3-2 : Evolution de la conductivité électrique en fonction de l'épaisseur des films d'électrodes transparentes réalisées avec différents matériaux nanostructurés.⁷⁶

La Figure I.3-2 présente les valeurs expérimentales des propriétés de films transparents conducteurs réalisées à partir de nanostructures telles que les nanotubes de carbone, le graphène, les nanofils d'argent ou encore les feuillets d'argent. Le graphique montre clairement une modification de l'évolution de la conductivité électrique pour une épaisseur de film inférieure à une épaisseur critique. En dessous de cette épaisseur critique, la conductivité du film n'est plus proportionnelle à son épaisseur comme dans le cas d'un matériau massif et varie selon la loi en puissance caractéristique d'une densité de particules proche du seuil de percolation.

L'intérêt d'utiliser des particules conductrices à fort rapport d'aspect telles que les nanotubes de carbone est d'atteindre le seuil de percolation pour de très faibles concentrations. En effet, le seuil de percolation est inversement proportionnel au rapport d'aspect (longueur/diamètre) des particules. Pour s'en rendre compte, la notion de volume exclu, noté $\langle V_{ex} \rangle$ doit être introduite. Celui-ci est défini comme le volume autour d'un objet dans lequel le centre d'un autre objet n'est pas autorisé à pénétrer.⁷⁷

Le volume V d'une particule cylindrique de longueur L et de diamètre d s'exprime de la façon suivante :

$$V = \frac{d^2}{4} L \pi \quad (1)$$

Considérons deux particules cylindriques de volume V formant un angle γ . Le volume exclu peut alors s'exprimer comme⁷⁸ :

$$\langle V_{ex} \rangle = \frac{4\pi}{3} d^3 + 2\pi L d^2 + 2L^2 d \langle \sin(\gamma) \rangle \quad (2)$$

Notons que dans ce modèle purement géométrique, les particules sont considérées sans interactions.

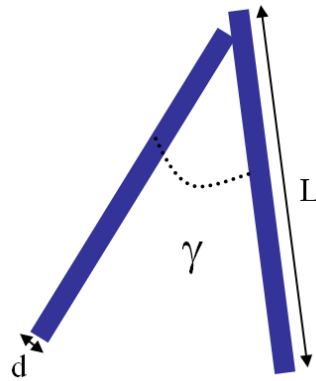


Figure I.3-3 : Représentation schématique de deux particules cylindriques en contact formant un angle γ .

Le seuil de percolation est alors proportionnel au rapport du volume réel sur le volume exclu des particules.⁷⁹ :

$$\rho_c \propto \frac{V_{NTC}}{\langle V_{ex} \rangle} = \frac{\pi \frac{L}{d}}{\frac{16\pi}{3} + 2\pi \frac{L}{d} + 2 \left(\frac{L}{d}\right)^2 \langle \sin(\gamma) \rangle} \quad (3)$$

Ainsi, le seuil de percolation est exprimé uniquement en fonction des paramètres géométriques des particules et de leur orientation les unes par rapport aux autres. Dans le cas de particules fortement anisotropes comme les nanotubes de carbone dont le rapport d'aspect est compris entre 10^3 et 10^5 , L est très grand devant d . En considérant également une distribution aléatoire de γ , le seuil de percolation peut être estimé à l'inverse du rapport d'aspect :

$$\rho_c \propto \frac{d}{L}$$

D'après cette description de la percolation pour des cylindres sans interactions, le seuil de percolation diminue fortement avec l'augmentation du rapport d'aspect. En effet, des particules dont le rapport d'aspect est de l'ordre de 1000 tel que des SWNT ($L \approx 1000$ nm et $d \approx 1$ nm), permettent d'atteindre le seuil de percolation pour seulement 0.1%_{vol}. Cet ordre de grandeur est confirmé par des études expérimentales dans des composites massifs à matrice polymère isolante chargée en NTs.^{80,81}

Le phénomène de percolation a aussi été étudié pour des films transparents conducteurs à base de nanotubes de carbone. *Hu et al* réalisent des films par filtration afin de contrôler de manière efficace le volume critique de suspension pour atteindre le seuil de percolation.⁸² Le système considéré comme bidimensionnel, ne présente pas un coefficient critique α de 1.33 (théorique) mais égal à

1.5. Cette valeur peut être attribuée à différents critères qui ne sont pas compatibles avec le modèle classique de la percolation statistique 2D. Premièrement, même lorsque le réseau de NTs est proche du seuil de percolation électrique, celui-ci ne peut pas être considéré comme strictement 2D. Il existe toujours des recouvrements de nanotubes qui donnent un aspect tridimensionnel au réseau qui peut expliquer cette valeur intermédiaire de 1.5 comprise entre 1.33 (2D) et 1.94 (3D). De plus, l'estimation de la densité en NTs des films est approximative, celle-ci est issue de comptages de NTs à partir d'images de microscopie électronique à balayage des films.

L'expression (3) prend également en compte l'orientation des particules et prédit que le seuil de percolation est d'autant plus élevé que les particules sont alignées entre elles. Lorsque celles-ci tendent à s'aligner, l'angle γ (Figure I.3-3) devient plus faible et donc la valeur de $\langle \sin(\gamma) \rangle$ diminue elle aussi. Cette orientation a aussi son importance en ce qui concerne la conductivité du film. Plusieurs études montrent une anisotropie de la conductivité du film lorsque les NTs sont orientés préférentiellement.⁸³⁻⁸⁵ L'alignement global des nanotubes peut être caractérisé par spectroscopie Raman polarisée ou diffraction des rayons X aux petits angles (SAXS). De ces mesures peut être extrait le paramètre d'ordre, noté S , qui pour un réseau en 2D s'exprime :

$$S = \langle 2\cos^2\theta - 1 \rangle$$

où θ définit l'angle formé par l'axe longitudinal des NTs et la direction de l'alignement.

Ce paramètre représente l'orientation moyenne des nanotubes de carbone dans le matériau, il est compris entre 0 et 1. Lorsque S tend vers 1 (pour de faibles θ) ceci indique que l'orientation moyenne des NTs se rapproche de la direction de l'alignement global. Ainsi, *C. Zamora-Ledezma et al.*, ont mesuré des rapports conductivité parallèle/conductivité perpendiculaire supérieurs à 8 pour un paramètre d'ordre environ égal à 0.6. Une telle anisotropie de conductivité électrique est expliquée par la conduction préférentielle des électrons selon les chemins conducteurs formés par les nanotubes de carbone.⁸³

I.3.1.2 Figures de mérite

Les figures de mérite (FOM), permettent de comparer rapidement les électrodes transparentes en tenant compte à la fois de leurs propriétés électriques et optiques. Il existe plusieurs définitions dans la littérature, qui varient selon les matériaux et les différents critères pris en compte.⁸⁶⁻⁸⁸ Elles sont établies à partir de la loi de Beer-Lamber :

$$T = e^{-\alpha t} \quad (4)$$

où T est la transmittance, α est le coefficient d'absorption et t l'épaisseur du film,

et de l'expression de la résistance de surface :

$$Rs = (\sigma_{DC}t)^{-1} \quad (5)$$

où σ_{DC} représente la conductivité électrique du film à fréquence nulle.

En combinant (4) et (5), il est alors possible de s'affranchir de l'épaisseur du film selon l'expression suivante :

$$T = e^{-\alpha/\sigma_{DC}Rs} \quad (6)$$

Ici, la FOM = α/σ_{DC} est un paramètre constant pour un film homogène et uniforme. Ainsi, plus la valeur de FOM est faible plus le film présente de bonnes performances. Cette FOM n'est cependant plus adaptée dans le cas où l'épaisseur du film est inférieure à la longueur d'onde de la lumière.

Une autre figure de mérite, utilisée pour des films transparents dans l'air, est définie comme suivant :

$$T = \left(1 + \frac{Z_0}{2} \sigma_{Op}t\right)^{-2} = \left(1 + \frac{Z_0}{2Rs} \frac{\sigma_{Op}}{\sigma_{DC}}\right)^{-2} \quad (7)$$

où Z_0 est l'impédance caractéristique du vide ($\approx 377 \Omega$) et σ_{Op} la conductivité optique. Cette dernière est environ égale à α/Z_0 au premier ordre.

Dans cette expression, la figure de mérite est donnée par le rapport σ_{DC}/σ_{Op} , définit par des propriétés intrinsèques au film. Une valeur élevée du rapport σ_{DC}/σ_{Op} correspond à un matériau avec une forte conductivité et une faible absorption optique. Dans ce cas, un matériau présentant une $Rs \approx 100 \Omega/\text{sq}$ pour une $T \approx 90\%$ est caractérisé par une FOM = $\sigma_{Op}/\sigma_{DC} = 35$. La valeur de FOM précédente est souvent donnée comme objectif à atteindre car elle correspond aux propriétés électro-optiques de l'ITO.

I.3.1.3 Résistance de contact

La conductivité d'un nanotube de carbone peut atteindre $200\,000 \text{ S/cm}^{89}$ et une mobilité d'électrons de l'ordre de $100\,000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1\,40}$. Alors que dans le cas d'un réseau de NTs les meilleures valeurs reportées sont bien moins importantes, $\sigma_{DC} < 13\,000 \text{ S/cm}^{59}$ et une mobilité de $1\text{-}10 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1\,90}$.

Au sein d'un réseau de nanotube de carbone, le passage du courant électrique est limité par deux sources de résistances distinctes : la résistance intrinsèque d'un NT (Rc) et la résistance au niveau des jonctions entre les nanotubes, aussi appelée, résistance de contact (Rct).

La résistance d'un NT d'1 μm de long est de l'ordre de $10 \text{ k}\Omega$ ⁹². Même si la longueur des nanotubes peut varier selon la méthode de synthèse et les traitements subits par les NTs (ultrasons, traitement acide,...), celle-ci n'excède pas 10 μm en temps normal. Nous pouvons donc estimer que R_c ne dépasse pas la centaine de $\text{k}\Omega$. La résistance de contact dépend de plusieurs paramètres mais elle peut être évaluée entre 200 $\text{k}\Omega$ et 20 $\text{M}\Omega$ ⁹¹

Il est donc raisonnable de considérer que la résistance des films est largement gouvernée par les résistances de contact entre les NTs.

La conduction électrique entre deux NTs en contact direct peut être établie par recouvrement des orbitales π du réseau carboné. Cependant, un recouvrement efficace des orbitales nécessite un arrangement bien précis des atomes de carbone, comme par exemple dans le graphite. Ce mode de conduction entre deux NTs n'est donc pas prédominant. De plus, à l'état de film (ou autre matériau) solide, les NTs sont souvent séparés par une fine couche isolante, notamment, lorsque des agents dispersants (polymère, tensioactifs) sont nécessaires pour leur mise en suspension avant de procéder au dépôt.

La résistance de contact est liée au passage du courant par effet tunnel, elle est aussi appelée résistance tunnel, R_t . Celle-ci est donnée par⁹⁴ :

$$R_t = \frac{h^2 d}{A e^2 2 m \lambda} \exp\left(\frac{4 \pi d}{h} \cdot 2 m \lambda\right) \quad (8)$$

où m est la masse d'un électron, e est la charge élémentaire, h est la constante de Planck, d est la distance entre deux NTs, et A est la surface de contact entre deux NTs.

Elle dépend fortement de la surface, de la distance de séparation et du milieu entre les nanotubes.

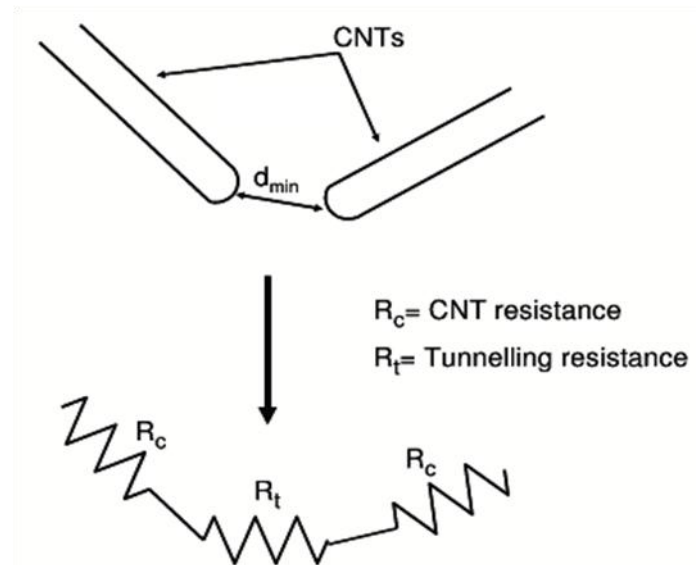


Figure I.3-4 : Représentations schématiques de deux nanotubes séparés par une couche isolante et du circuit électrique équivalent.⁹³

Au vu de ces remarques, il apparaît primordial de réaliser, entre les NTs, des contacts les moins résistifs possibles. Idéalement, il serait souhaitable d'avoir la plus grande surface de contact possible, une faible distance de séparation et un milieu conducteur entre les NTs. Ce constat, motive une grande partie des travaux de cette thèse où des approches ont été explorées pour diminuer les résistances de contact.

L'introduction des notions précédentes, permet d'envisager plusieurs manières d'optimiser un réseau de nanotubes de carbone dans le but de lui conférer des propriétés électriques maximales. Au-delà de la qualité des nanotubes utilisés, la réalisation ainsi que la structuration du réseau de nanotubes représentent des voies d'améliorations non négligeables. C'est encore plus vrai dans le cas des films transparents conducteurs où la quantité de NTs est limitée, au risque d'obtenir une transparence insuffisante.

I.3.2 Optimisation des propriétés électriques des films transparents de NTs

Plusieurs facteurs interviennent dans l'amélioration de la conductivité électrique (σ_{DC}) d'un film de NTs pour une transmittance donnée. Celle-ci est proportionnelle au nombre de porteurs de charges (n) ainsi qu'à leur mobilité (μ) à travers le film. Ces deux facteurs peuvent être optimisés en jouant sur les propriétés intrinsèques des nanotubes ou directement sur le réseau formé.

I.3.2.1 Types et qualité des nanotubes de carbone

Comme nous l'avons vu précédemment, il existe deux types principaux de nanotubes, les mono-paroi et les multi-parois. Malgré le fait que les MWNT possèdent un comportement métallique ils ne représentent pas forcément un choix judicieux dans le but de réaliser des électrodes transparentes.⁶³ En effet, la conduction électrique supplémentaire initiée par les parois internes de ces tubes ne suffit pas à compenser leur forte absorption de la lumière. Autrement dit, le fait que les MWNT soient tous métalliques ne compense pas la perte de transmittance qu'ils induisent. De plus, pour des NTs de longueurs similaires, et à quantité de carbone égale, un film de SWNT contient plus de nanotubes qu'un film réalisé avec des MWNT. Il y a donc également plus de chemins conducteurs créés, rendant le film moins résistif. Il existe un type intermédiaire de NTs, les nanotubes de carbone double-parois (DWNT). Ils ont la particularité de combiner les avantages des SWNT et des MWNT : ils sont faiblement absorbants de la lumière visible et possèdent une plus forte probabilité d'être métalliques. Ce dernier type de nanotube a été comparé aux deux autres et apparaît comme un bon compromis pour la réalisation d'électrodes transparentes.⁹⁵

Cependant, il convient de noter que les propriétés électriques des nanotubes, SWNT, DWNT ou MWNT sont fortement liées à leur qualité. On distingue principalement deux facteurs altérant les propriétés : le taux de défauts de structure et le taux d'impuretés. Le premier est lié à la présence de différents défauts (Figure I.3-5) au sein de la structure carbonée des nanotubes qui influent beaucoup sur leurs propriétés électriques intrinsèques.

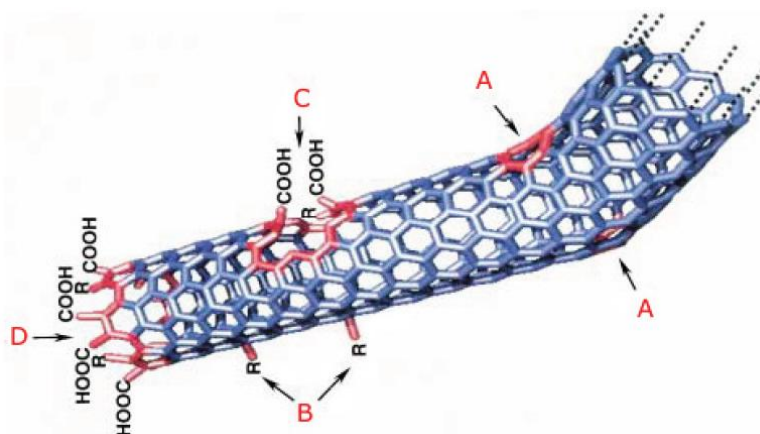


Figure I.3-5 : Défauts usuels des SWNT. A : Cycles à 5 ou 7 carbones dans la structure conduisant à un coude. B : site hybridé sp³ (R = H ou OH). C : Endommagement par des conditions oxydantes laissant un trou dans la structure et des fonctions acides. D : Ouverture d'un SWNT à une extrémité et terminée par des fonctions acides.⁹⁶

Le taux d'impuretés est lié au fait que lors de leur synthèse, les NTs ne sont jamais purs à 100%, il existe toujours une certaine proportion d'impuretés dans une poudre de nanotubes. Les principales

impuretés sont du carbone amorphe (résidu de synthèse) ou des particules de catalyseur lorsqu'elles sont nécessaires à la synthèse. La présence de carbone amorphe autour des NTs augmente notamment la résistance de contact aux jonctions des nanotubes. Il est néanmoins possible de les purifier post-synthèse selon différentes méthodes.^{97,98} La qualité des NTs représente encore une des limitations de leur utilisation comme matériaux conducteurs pour les électrodes transparentes.

I.3.2.2 Tri des nanotubes métalliques/semi-conducteurs

L'idée d'utiliser uniquement les SWNT métalliques paraît être une bonne solution pour améliorer la conductivité des films. Mais en temps normal, les synthèses classiques de SWNT donnent lieu à 1/3 de métalliques et 2/3 de semi-conducteurs. Deux manières de trier les nanotubes peuvent être envisagées.

La première stratégie est de trier les NTs post-synthèse. Plusieurs méthodes ont été utilisées comme la fonctionnalisation chimique⁹⁹, la destruction sélective sous champ électrique¹⁰⁰, l'électrophorèse¹⁰¹, la chromatographie¹⁰² ou encore l'ultracentrifugation¹⁰³. Cependant, toutes ces méthodes sont très laborieuses et les rendements restent trop faibles pour envisager l'utilisation de ces NTs pour des applications.

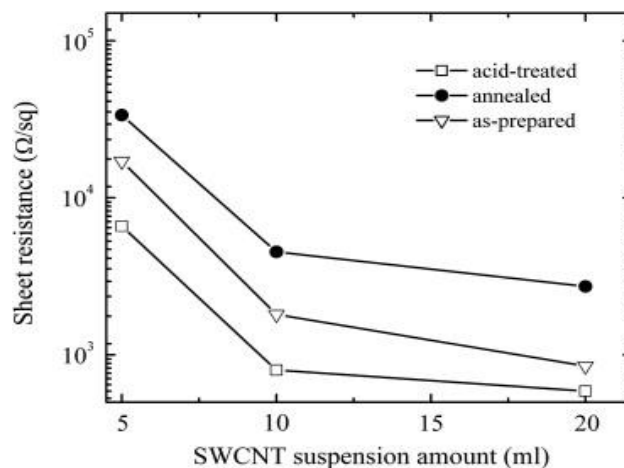
La seconde est de réussir à synthétiser de façon sélective les SWNT selon leur chiralité et ne retenir que celles qui confèrent un caractère métallique aux nanotubes. La méthode de synthèse qui permet un tel contrôle de la croissance des NTs est la CCVD (Catalytic Chemical Vapor Deposition). En jouant sur les différentes conditions de synthèse (température, nature du catalyseur, source carbonée, ...) il est possible d'orienter la sélectivité des nanotubes.^{104,105} Plus récemment, *Harytyunyan et al*, ont ouvert la voie à la production de NTs essentiellement métalliques (~90%) à partir de catalyseurs ferreux. Ils décrivent notamment que la sélection des nanotubes varie selon les proportions de mélange de gaz inertes (Ar, He, H₂) et la durée du traitement thermique. Cette voie de sélection semble la plus prometteuse mais reste encore soumise à de nombreuses études afin de comprendre les phénomènes mis en jeu et d'optimiser les rendements de production.

Le fait d'utiliser uniquement (ou majoritairement) des nanotubes métalliques participerait également à réduire les résistances de contact aux jonctions de ceux-ci. En effet, des mesures électriques réalisées sur des SWNT connus (métalliques ou semi-conducteurs) montrent clairement des résistances de contact plus faibles entre deux SWNT métalliques que pour les autres combinaisons, à savoir métallique/semi-conducteur ou semi-conducteur/semi-conducteur.⁹¹

I.3.2.3 Dopage

A l'instar des matériaux inorganiques semi-conducteurs utilisés en électronique, les nanotubes semi-conducteurs peuvent également être dopés négativement (n) ou positivement (p). La création de niveaux énergétiques intermédiaires dans la bande interdite améliore la promotion d'électrons depuis la bande de valence vers la bande de conduction. Comme la mobilité des trous est plus importante que celle des électrons pour les NTs, et que les nanotubes sont déjà dopés p par l'oxygène présent dans l'air, les dopants p représentent le meilleur moyen de dopage des NTs. De nombreuses molécules fortement oxydantes ont été utilisées dans cette optique telles que NO_2 ¹⁰⁶, Br_2 ¹⁰⁷, SOCl_2 ¹⁰⁸ ou HNO_3 ¹¹⁹⁻¹²¹ et ce phénomène a même pu être constaté dans le cas de polymères comme le Nafion¹⁰⁹ ou le SPEEK⁷². En moyenne ces différents traitements améliorent de la conductivité électrique du réseau de NTs d'un facteur 3-4.

*Figure I.3-6 : Diminution de la résistance de surface d'un film de NTs après dopage p à l'aide d' HNO_3 .*¹¹⁰



Des valeurs de conductivité record ($> 12800 \text{ S/cm}$ pour $T = 90.5\%$) ont été atteintes pour des films grâce à l'utilisation de superacides, comme l'acide chlorosulfonique (CSA)^{62,67}. Dans ce cas, le superacide sert à la fois de solvant des NTs et de dopant p.

L'inconvénient majeur du dopage des NTs est sa faible stabilité dans le temps, due à l'altération des éléments dopants par les conditions extérieures comme l'humidité présente dans l'atmosphère ambiante.¹¹¹. L'élévation de la température entraîne la désorption ou l'évaporation des petites molécules qui peuvent alors migrer. D'une part, elles ne participent plus au dopage des NTs et d'autre part celles-ci représentent une source de contamination ou d'altération pour les autres couches constitutives du système (ex : matière organique active des OLEDs). Différentes stratégies ont été envisagées pour remédier à cette instabilité comme l'encapsulation des agents dopants par

un polymère ou encore la formation de liaisons chimiques avec les NTs mais elles ne semblent pas être convaincantes.

Pour finir, le dopage p des NTs peut également être réalisé par l'incorporation de nanoparticules d'or au sein du réseau. *B-S Kong et al*, décrivent en 2007 la nucléation/croissance de nanoparticules d'or à la surface de film transparent de nanotube.¹¹² Le sel d'or utilisé est alors réduit naturellement par les NTs sans utiliser de courant électrique extérieur. Il s'agit d'une réaction d'oxydo-réduction entre les nanoparticules et les NTs, ces derniers jouant le rôle de donneurs d'électrons.¹¹³ Pour un temps de réaction de 10 min, la conductivité des films de SWNT est alors augmentée de 120 à 150% tandis que la transmittance mesurée à 550 nm ne chute que de 1 à 2%. Même si l'effet du dopage n'est pas significatif sur la conductivité, l'avantage ici est la bonne stabilité de l'agent dopant.

I.3.2.4 Rapport d'aspect des nanotubes de carbone

Proche du seuil de percolation, les résistances de contact gouvernent la résistance globale du réseau. Dans ce cas, la conductivité du réseau est d'autant plus élevée que celui-ci est composé de longs nanotubes. En effet, plus les NTs sont longs et moins il est nécessaire de créer des jonctions entre eux pour conduire le courant électrique à travers le matériau (Figure I.3-7a).

La dépendance de σ_{DC} en fonction de la longueur des tubes est d'autant plus importante que l'on s'approche du seuil de percolation. Des simulations numériques montrent qu'au niveau du seuil de percolation, $\sigma_{DC} = L^{2.48}$.¹¹⁴ Cet exposant représente une limite haute, et peut diminuer jusqu'à 0 dans le régime où les résistances de contact n'influencent plus la conductivité du réseau.

En 2006, *Hetch et al*, rapportent une étude expérimentale sur l'évolution de la conductivité de films transparents de NTs en fonction de la longueur des NTs.¹¹⁵ Bien sûr, la concentration en nanotubes est maintenue fixe. Les résultats conduisent à une dépendance de la conductivité en fonction de la longueur moyenne des tubes tel que $\sigma_{DC} = L^{1.64}$.

De plus, les auteurs avancent, sous couvert de certaines hypothèses, que le diamètre moyen, D , des NTs (ou faisceau de NTs) influence également la conductivité du film selon $\sigma_{DC} = D^{-2}$. Cette dépendance est qualitativement argumentée sur la Figure I.3-7b.

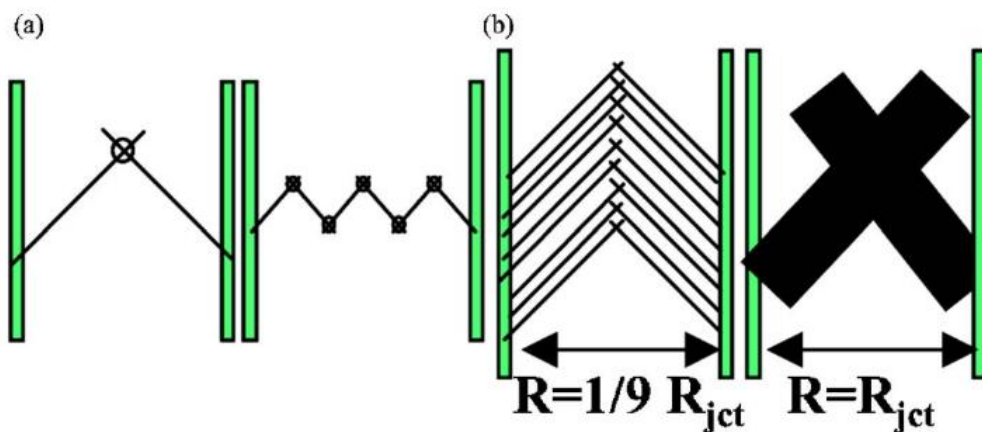


Figure I.3-7 : a) Représentations schématiques illustrant la dépendance de la conductivité d'un réseau de NTs selon leur longueur et leur diamètre. a) Des NTs plus longs réduisent le nombre de jonctions pour un chemin défini ; b) Des NTs (ou faisceaux de NTs) plus larges conduisent à la diminution de la conductivité.¹¹⁵

La conductivité d'un réseau de nanotubes peut être significativement améliorée en utilisant des NTs relativement longs. Cependant, plus les NTs sont longs, plus il est difficile de les individualiser correctement. Or, le diamètre des faisceaux de NTs contribue lui aussi à la conductivité du réseau, il doit rester le plus faible possible.

I.3.2.5 Diminution des résistances de contact

Dans le but de diminuer l'effet des résistances de contact, il a principalement été envisagé de modifier la chimie de contact, et notamment d'utiliser un matériau conducteur jouant le rôle de médiateur pour le passage des électrons. Il est attendu une réduction du potentiel de barrière tunnel à atteindre pour le passage des électrons d'un NT à l'autre.

Théoriquement, il a été montré que la présence d'un polymère conducteur aux jonctions de NTs devrait significativement diminuer ce potentiel énergétique.¹¹⁶ Cette modification permet de favoriser le transfert d'électrons entre nanotubes ainsi que d'étendre la surface d'échange. La formation de tels « passages » électroniques entre les nanotubes influence également le seuil de percolation. Celui-ci est atteint pour des concentrations en NTs beaucoup plus faibles qu'en l'absence de matrice polymère. En effet, le passage des électrons entre les nanotubes est assuré à longue distance par la matrice conductrice.

Un polymère conducteur de choix est le PEDOT:PSS du fait de son excellente conductivité et de sa bonne stabilité sous atmosphère ambiante. De nombreuses études rapportent son utilisation et son rôle comme éventuel promoteur d'électrons entre NTs.¹¹⁷⁻¹²¹ En 2010, *M-C. Hermant et al*, ont mené une étude comparative entre des films SWNT/PEDOT:PSS et des films de SWNT seuls.¹¹⁹

Les observations concernent deux types de SWNT différents, des SWNT Carbolex et des SWNT HiPCO (High Pressure Carbon Oxide) de meilleure qualité intrinsèque. Les dispersions de SWNT sont réalisées en milieu aqueux à l'aide de dodécylsulfate de sodium (SDS) (pour comparaison) et du PEDOT:PSS pour les films composites. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau suivant :

| SWCNT type | surfactant | percolation threshold (wt %) | ultimate conductivity (S/m) |
|--------------------|--------------|------------------------------|-----------------------------|
| Carbolex | SDS | 2.2 | 0.1 |
| | PEDOT:PSS | 0.32 | 100 |
| HiPCO ⁶ | SDS | 0.38 | 20 |
| | PEDOT:PSS | 0.18 | 500 |
| — | PS/PEDOT:PSS | 2.4 | 100 |

Tableau I.3-1 : Seuils de percolation et conductivité pour différent films ; SWNT/PEDOT:PSS, SWNT (Carbolex et HiPCO) et PEDOT:PSS. ¹¹⁹

Dans le cas des SWNT Carbolex, l'utilisation du PEDOT:PSS permet une amélioration significative de la conductivité. Cependant, cet effet peut être expliqué par la qualité médiocre des nanotubes. Ici, le PEDOT:PSS contribue majoritairement à la conduction électrique. De plus, la conductivité est nettement moins améliorée par le PEDOT:PSS avec des SWNT HiPCO de meilleure qualité. Ne connaissant pas les propriétés électriques relatives des différents matériaux, il est difficile d'attribuer l'augmentation de la conductivité des films à la diminution des R_{ct} entre les NTs.

Des résultats similaires ont été observés par *S. De et al.*⁷³ Ils ont également utilisé deux types de SWNT et montrent que l'apport du PEDOT:PSS ne contribue pas significativement à l'amélioration des résistances de contact entre les NTs. Les meilleures valeurs de conductivité sont même obtenues pour les films réalisés en l'absence de PEDOT:PSS. Ceci vient sûrement du fait que la conductivité électrique entre les SWNT est supérieure à la conductivité intrinsèque du PEDOT:PSS utilisé.

La réduction des résistances de contact entre NTs par un polymère conducteur ne semble pas être probante. Cependant, l'utilisation d'une matrice polymère conductrice représente un réel avantage en terme de conductivité dans la réalisation de films composites, en comparaison à une matrice polymère isolante.

I.4 Bilan et problématiques

A travers ce chapitre, nous avons pu constater que le champ des films transparents conducteurs peut s'ouvrir sur une multitude de matériaux susceptibles de remplacer l'ITO, qui représente actuellement la référence. Au début des années 2000, grâce à de nombreux progrès, les polymères conducteurs ont suscité toutes les attentions. Cependant, ils souffrent encore de leur mauvaise stabilité et d'une coloration non désirée. Plus récemment, plusieurs nanostructures telles que les nanofils d'argent, le graphène ou encore les nanotubes de carbone sont apparues comme d'excellents matériaux de substitution. Les films de NTs représentent certainement la technologie la plus prometteuse pour répondre aux exigences des différentes applications couvertes par les électrodes transparentes. Même si le développement de ces films est fortement lié à la synthèse de nanotubes de carbone, moins défectueux et en présence de moins d'impuretés, il reste néanmoins des axes d'améliorations, notamment à l'échelle du réseau de NTs. En effet, si l'on tend à améliorer les propriétés intrinsèques des nanotubes de carbone, nous avons vu précédemment que la principale source de résistance électrique au sein d'un film se situe au niveau des contacts formés entre les nanotubes.

Nous pensons alors que la morphologie du réseau de NTs doit permettre de moduler les propriétés des films. Plusieurs paramètres peuvent être ajustés comme le nombre de contacts, la géométrie des contacts mais aussi la chimie des contacts entre les NTs. L'agencement ainsi que l'orientation des nanotubes deviennent dans ce cas des points critiques qui nécessitent d'être étudiés. Cependant, l'accès à ces morphologies doit dépendre des procédés de dépôts, de paramètres cinétiques mais aussi du comportement de phase et des interactions entre les NTs en solution. Le contrôle de ces différents aspects passe notamment par un certain travail de formulation des dispersions de nanotubes en amont de la fabrication des films.

Lors du chapitre II, nous verrons l'influence des interactions au niveau du procédé de fabrication des films. Nous montrerons en particulier que des interactions attractives entre les NTs induisent une augmentation de la viscosité des dispersions, autorisant leur dépôt sous forme de couches minces et la formation de films transparents. Les additifs ajoutés pour modifier la viscosité ont également un effet sur les propriétés finales des films. Les propriétés électriques des films seront notamment améliorées en jouant sur la nature chimique des contacts entre les NTs.

Dans le chapitre III, nous étudierons l'influence des interactions entre les nanotubes sur la morphologie des réseaux. Comme nous l'avons vu au cours de ce chapitre, la géométrie des contacts doit notamment faire varier la résistance de contact. Plusieurs études font état du

comportement de particules anisotropes, comme les NTs, lorsque celles-ci sont en interactions. Des études théoriques ont permis de simuler le comportement des nanotubes en présence d'interactions attractives. Certains modèles prédisent que les interactions attractives devraient conduire à l'augmentation du seuil de percolation.^{122,123} D'un autre côté, d'autres modèles théoriques concluent à la diminution du seuil de percolation lorsque les nanotubes sont soumis à des interactions attractives.^{124,125} *Schilling et al* ont notamment développé des simulations théoriques concernant le comportement de nanotubes soumis à des interactions attractives en présence d'agents déplétants.¹²⁶ Ces travaux sont à mettre en parallèle avec ceux de *B. Vigolo et al*, qui ont montré expérimentalement une diminution du seuil de percolation d'un réseau de nanotubes de carbone soumis à des interactions attractives en solution aqueuse.¹²⁷ Cependant, l'impact de telles interactions attractives sur les propriétés macroscopiques d'un matériau n'a pas encore fait l'objet d'études. Ce troisième chapitre sera donc également consacré à l'étude des propriétés électriques de réseaux de NTs en fonction de leur morphologie. La présentation des différentes interactions mises en jeu au sein d'une dispersion aqueuse de nanotubes sera faite. L'influence des interactions attractives sur le comportement des nanotubes sera mise en évidence par microscopie électronique. Nous présenterons un protocole de fabrication de FTC, dont la morphologie peut être finement contrôlée par la variation de la force des interactions attractives entre les nanotubes.

Un autre facteur important est l'état de dispersion des nanotubes combiné à la qualité de leur contact. En milieu aqueux, l'individualisation des nanotubes est réalisée par fonctionnalisation non covalente à l'aide de molécules tensioactives. Le rôle de ces molécules est d'enrober les NTs afin de créer des interactions répulsives entre eux et de les séparer efficacement. De ce fait, une fine couche de tensioactif sépare les nanotubes une fois le matériau synthétisé. Malheureusement, l'ensemble de ces molécules présente un caractère isolant et perturbe fortement le passage du courant électrique d'un nanotube à l'autre. Le dernier chapitre de cette thèse s'intéressera à l'utilisation de nouveaux agents dispersants semi-conducteurs dans le but de disperser les nanotubes de carbone tout en minimisant les résistances de contact. Nous montrerons en particulier que le pouvoir dispersant est fonction du solvant de solubilisation choisit. Nous réaliserons des films transparents, à l'aide d'une troisième méthode de dépôt, et nous comparerons leurs propriétés.

I.5 Bibliographie

- ¹ Cali, C., Mosca, M., and Targia, G., "Deposition of indium tin oxide films by laser ablation: Processing and characterization," *Solid-State Electronics*, vol. 42, 1998, pp. 877–879.
- ² Thilakan, P., Kalainathan, S., Kumar, J., and Ramasamy, P., "Deposition and characterization of indium oxide and indium tin oxide semiconducting thin films by reactive thermal deposition technique," *Journal of Electronic Materials*, vol. 24, Jun. 1995, pp. 719–724.
- ³ Rauf, I. A., "Structure and properties of tin-doped indium oxide thin films prepared by reactive electron-beam evaporation with a zone-confining arrangement," *Journal of Applied Physics*, vol. 79, Apr. 1996, pp. 4057–4065.
- ⁴ Djaoued, Y., Phong, V. H., Badilescu, S., Ashrit, P. V., Girouard, F. E., and Truong, V.-V., "Sol-gel-prepared ITO films for electrochromic systems," *Thin Solid Films*, vol. 293, 1997, pp. 108–112.
- ⁵ Shigesato, Y., and Paine, D. C., "A microstructural study of low resistivity tin-doped indium oxide prepared by d.c. magnetron sputtering," *Thin Solid Films*, vol. 238, 1994, pp. 44–50.
- ⁶ Cummings, K. J., Suarathana, E., Edwards, N., Liang, X., Stanton, M. L., Day, G. A., Saito, R., and Kreiss, K., "Serial evaluations at an indium-tin oxide production facility," *American Journal of Industrial Medicine*, vol. 56, 2013, pp. 300–307.
- ⁷ Minami, T., and Miyata, T., "Present status and future prospects for development of non- or reduced-indium transparent conducting oxide thin films," *Thin Solid Films*, vol. 517, Dec. 2008, pp. 1474–1477.
- ⁸ Cairns, D. R., Sachsman, S. M., Sparacin, D. K., Witte II, R. P., Crawford, G. P., and Paine, D. C., "Mechanical behavior of indium oxide thin films on polymer substrates," *Materials Research Society Symposium - Proceedings*, vol. 594, 2000, pp. 401–406.
- ⁹ Cairns, D. R., and Crawford, G. P., "Electromechanical Properties of Transparent Conducting Substrates for Flexible Electronic Displays," *Proceedings of the IEEE*, vol. 93, Aug., pp. 1451–1458.
- ¹⁰ Louwet, F., Groenendaal, L., Dhaen, J., Manca, J., Van Luppen, J., Verdonck, E., and Leenders, L., "PEDOT/PSS: synthesis, characterization, properties and applications," *Synthetic Metals*, vol. 135–136, Apr. 2003, pp. 115–117.
- ¹¹ Nardes, A. M., Kemerink, M., de Kok, M. M., Vinken, E., Maturova, K., and Janssen, R. A. J., "Conductivity, work function, and environmental stability of PEDOT:PSS thin films treated with sorbitol," *Organic Electronics*, vol. 9, Oct. 2008, pp. 727–734.
- ¹² Sakkopoulos, S., Vitoratos, E., and Dalas, E., "Conductivity degradation due to thermal aging in conducting polyaniline and polypyrrole," *Synthetic Metals*, vol. 92, Jan. 1998, pp. 63–67.
- ¹³ Vitoratos, E., Sakkopoulos, S., Dalas, E., Paliatsas, N., Karageorgopoulos, D., Petraki, F., Kennou, S., and Choulis, S. A., "Thermal degradation mechanisms of PEDOT:PSS," *Organic Electronics*, vol. 10, Feb. 2009, pp. 61–66.
- ¹⁴ Pode, R. B., Lee, C. J., Moon, D. G., and Han, J. I., "Transparent conducting metal electrode for top emission organic light-emitting devices: Ca–Ag double layer," *Applied Physics Letters*, vol. 84, May. 2004, pp. 4614–4616.
- ¹⁵ Ghosh, D. S., Martinez, L., Giurgola, S., Vergani, P., and Pruneri, V., "Widely transparent electrodes based on ultrathin metals," *Optics Letters*, vol. 34, Feb. 2009, pp. 325–327.
- ¹⁶ Kang, M.-G., Kim, M.-S., Kim, J., and Guo, L. J., "Organic Solar Cells Using Nanoimprinted Transparent Metal Electrodes," *Advanced Materials*, vol. 20, 2008, pp. 4408–4413.
- ¹⁷ Ahn, S. H., and Guo, L. J., "Large-Area Roll-to-Roll and Roll-to-Plate Nanoimprint Lithography: A Step toward High-Throughput Application of Continuous Nanoimprinting," *ACS Nano*, vol. 3, Aug. 2009, pp. 2304–2310.

- ¹⁸ Chen, D., Qiao, X., Qiu, X., Chen, J., and Jiang, R., "Convenient synthesis of silver nanowires with adjustable diameters via a solvothermal method," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 344, Apr. 2010, pp. 286–291.
- ¹⁹ F, Fievet, J. P. Lagier, B, Blin, B, Beaudoin, and M, Figlarz, "Homogeneous and heterogeneous nucleations in the polyol process for the preparation of micron and sub-micron size metal particles.," *Solid State Ionics*, vol. 32, 1989, pp. 198–205.
- ²⁰ Lee, J.-Y., Connor, S. T., Cui, Y., and Peumans, P., "Solution-Processed Metal Nanowire Mesh Transparent Electrodes," *Nano Letters*, vol. 8, Feb. 2008, pp. 689–692.
- ²¹ Hu, L., Kim, H. S., Lee, J.-Y., Peumans, P., and Cui, Y., "Scalable Coating and Properties of Transparent, Flexible, Silver Nanowire Electrodes," *ACS Nano*, vol. 4, May. 2010, pp. 2955–2963.
- ²² Lee, P., Lee, J., Lee, H., Yeo, J., Hong, S., Nam, K. H., Lee, D., Lee, S. S., and Ko, S. H., "Highly Stretchable and Highly Conductive Metal Electrode by Very Long Metal Nanowire Percolation Network," *Advanced Materials*, vol. 24, 2012, pp. 3326–3332.
- ²³ Ho, X., Nie Tey, J., Liu, W., Kweng Cheng, C., and Wei, J., "Biaxially stretchable silver nanowire transparent conductors," *Journal of Applied Physics*, vol. 113, Jan. 2013, pp. 044311–044311–5.
- ²⁴ Elechiguerra, J. L., Larios-Lopez, L., Liu, C., Garcia-Gutierrez, D., Camacho-Bragado, A., and Yacaman, M. J., "Corrosion at the Nanoscale: The Case of Silver Nanowires and Nanoparticles," *Chemistry of Materials*, vol. 17, Nov. 2005, pp. 6042–6052.
- ²⁵ Stahlmecke, B., Meyer zu Heringdorf, F.-J., Chelaru, L. I., Horn-von Hoegen, M., Dumpich, G., and Roos, K. R., "Electromigration in self-organized single-crystalline silver nanowires," *Applied Physics Letters*, vol. 88, Feb. 2006, pp. 053122–053122–3.
- ²⁶ Wu, J., Agrawal, M., Becerril, H. A., Bao, Z., Liu, Z., Chen, Y., and Peumans, P., "Organic Light-Emitting Diodes on Solution-Processed Graphene Transparent Electrodes," *ACS Nano*, vol. 4, Jan. 2010, pp. 43–48.
- ²⁷ Nair, R. R., Blake, P., Grigorenko, A. N., Novoselov, K. S., Booth, T. J., Stauber, T., Peres, N. M. R., and Geim, A. K., "Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene," *Science*, vol. 320, Jun. 2008, pp. 1308–1308.
- ²⁸ Wang, X., Zhi, L., and Mullen, K., "Transparent, Conductive Graphene Electrodes for Dye-Sensitized Solar Cells," *Nano Letters*, vol. 8, Jan. 2008, pp. 323–327.
- ²⁹ Lotya, M., Hernandez, Y., King, P. J., Smith, R. J., Nicolosi, V., Karlsson, L. S., Blighe, F. M., De, S., Wang, Z., McGovern, I. T., Duesberg, G. S., and Coleman, J. N., "Liquid Phase Production of Graphene by Exfoliation of Graphite in Surfactant/Water Solutions," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 131, Mar. 2009, pp. 3611–3620.
- ³⁰ Li, X., Zhang, G., Bai, X., Sun, X., Wang, X., Wang, E., and Dai, H., "Highly conducting graphene sheets and Langmuir–Blodgett films," *Nature Nanotechnology*, vol. 3, Sep. 2008, pp. 538–542.
- ³¹ Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., Grigorieva, I. V., and Firsov, A. A., "Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films," *Science*, vol. 306, Oct. 2004, pp. 666–669.
- ³² Kim, K. S., Zhao, Y., Jang, H., Lee, S. Y., Kim, J. M., Kim, K. S., Ahn, J.-H., Kim, P., Choi, J.-Y., and Hong, B. H., "Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes," *Nature*, vol. 457, Feb. 2009, pp. 706–710.
- ³³ Li, X., Cai, W., An, J., Kim, S., Nah, J., Yang, D., Piner, R., Velamakanni, A., Jung, I., Tutuc, E., Banerjee, S. K., Colombo, L., and Ruoff, R. S., "Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils," *Science*, vol. 324, May. 2009, pp. 1312–1314.
- ³⁴ Saito, R., Dresselhaus, G., and Dresselhaus, M. S., "Physical Properties Of Carbon Nanotubes," *IMPERIAL COLLEGE PRESS*, 1998.
- ³⁵ Shaffer, M. S. P., and Windle, A. H., "Fabrication and Characterization of Carbon Nanotube/Poly(vinyl alcohol) Composites," *Advanced Materials*, vol. 11, 1999, pp. 937–941.

- ³⁶ Nikolaev, P., Bronikowski, M. J., Bradley, R. K., Rohmund, F., Colbert, D. T., Smith, K. ., and Smalley, R. E., "Gas-phase catalytic growth of single-walled carbon nanotubes from carbon monoxide," *Chemical Physics Letters*, vol. 313, Nov. 1999, pp. 91–97.
- ³⁷ Ajiki, H., and Ando, T., "Electronic States of Carbon Nanotubes," *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 62, 1993, pp. 1255–1266.
- ³⁸ Hamada, N., "Electronic band structure of carbon nanotubes: toward the three-dimensional system," *Materials Science and Engineering: B*, vol. 19, Apr. 1993, pp. 181–184.
- ³⁹ Yao, Z., Kane, C. L., and Dekker, C., "High-Field Electrical Transport in Single-Wall Carbon Nanotubes," *Physical Review Letters*, vol. 84, Mar. 2000, pp. 2941–2944.
- ⁴⁰ Dürkop, T., Getty, S. A., Cobas, E., and Fuhrer, M. S., "Extraordinary Mobility in Semiconducting Carbon Nanotubes," *Nano Letters*, vol. 4, Jan. 2004, pp. 35–39.
- ⁴¹ Xie, S., Li, W., Pan, Z., Chang, B., and Sun, L., "Mechanical and physical properties on carbon nanotube," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 61, Jul. 2000, pp. 1153–1158.
- ⁴² Gao, G., Çagin, T., and Iii, W. A. G., "Energetics, structure, mechanical and vibrational properties of single-walled carbon nanotubes," *Nanotechnology*, vol. 9, Sep. 1998, p. 184.
- ⁴³ Yakobson, Brabec, and Bernholc, "Nanomechanics of carbon tubes: Instabilities beyond linear response," *Physical review letters*, vol. 76, Apr. 1996, pp. 2511–2514.
- ⁴⁴ Overney, G., Zhong, W., and Tománek, D., "Structural rigidity and low frequency vibrational modes of long carbon tubules," *Zeitschrift für Physik D Atoms, Molecules and Clusters*, vol. 27, Mar. 1993, pp. 93–96.
- ⁴⁵ Treacy, M. M. J., Ebbesen, T. W., and Gibson, J. M., "Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes," *Nature*, vol. 381, Jun. 1996, pp. 678–680.
- ⁴⁶ Salvétat, J.-P., Briggs, G. A. D., Bonard, J.-M., Bacsá, R. R., Kulik, A. J., Stöckli, T., Burnham, N. A., and Forró, L., "Elastic and Shear Moduli of Single-Walled Carbon Nanotube Ropes," *Physical Review Letters*, vol. 82, Feb. 1999, pp. 944–947.
- ⁴⁷ Yu, M.-F., Lourie, O., Dyer, M. J., Moloni, K., Kelly, T. F., and Ruoff, R. S., "Strength and Breaking Mechanism of Multiwalled Carbon Nanotubes Under Tensile Load," *Science*, vol. 287, Jan. 2000, pp. 637–640.
- ⁴⁸ Lourie, O., and Wagner, H. D., "Evaluation of Young's Modulus of Carbon Nanotubes by Micro-Raman Spectroscopy," *Journal of Materials Research*, vol. 13, 1998, pp. 2418–2422.
- ⁴⁹ Yu, M.-F., Files, B. S., Arepalli, S., and Ruoff, R. S., "Tensile Loading of Ropes of Single Wall Carbon Nanotubes and their Mechanical Properties," *Physical Review Letters*, vol. 84, Jun. 2000, pp. 5552–5555.
- ⁵⁰ Krishnan, A., Dujardin, E., Ebbesen, T. W., Yianilos, P. N., and Treacy, M. M. J., "Young's modulus of single-walled nanotubes," *Physical Review B*, vol. 58, Nov. 1998, pp. 14013–14019.
- ⁵¹ Poncharal, P., Wang, Z. L., Ugarte, D., and Heer, W. A. de, "Electrostatic Deflections and Electromechanical Resonances of Carbon Nanotubes," *Science*, vol. 283, May. 1999, pp. 1513–1516.
- ⁵² Walters, D. A., Ericson, L. M., Casavant, M. J., Liu, J., Colbert, D. T., Smith, K. A., and Smalley, R. E., "Elastic strain of freely suspended single-wall carbon nanotube ropes," *Applied Physics Letters*, vol. 74, Jun. 1999, pp. 3803–3805.
- ⁵³ Wagner, H. D., Lourie, O., Feldman, Y., and Tenne, R., "Stress-induced fragmentation of multiwall carbon nanotubes in a polymer matrix," *Applied Physics Letters*, vol. 72, Jan. 1998, pp. 188–190.
- ⁵⁴ Iijima, S., Brabec, C., Maiti, A., and Bernholc, J., "Structural flexibility of carbon nanotubes," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 104, Feb. 1996, pp. 2089–2092.
- ⁵⁵ Rowell, M. W., Topinka, M. A., McGehee, M. D., Prall, H.-J., Dennler, G., Sariciftci, N. S., Hu, L., and Gruner, G., "Organic solar cells with carbon nanotube network electrodes," *Applied Physics Letters*, vol. 88, 2006.
- ⁵⁶ Artukovic, E., Kaempgen, M., Hecht, D. S., Roth, S., and Grüner, G., "Transparent and Flexible Carbon Nanotube Transistors," *Nano Letters*, vol. 5, Apr. 2005, pp. 757–760.

- ⁵⁷ Bradley, K., Gabriel, J.-C. P., and Grüner, G., “Flexible Nanotube Electronics,” *Nano Letters*, vol. 3, 2003, pp. 1353–1355.
- ⁵⁸ Aguirre, C. M., Auvray, S., Pigeon, S., Izquierdo, R., Desjardins, P., and Martel, R., “Carbon nanotube sheets as electrodes in organic light-emitting diodes,” *Applied Physics Letters*, vol. 88, May. 2006, pp. 183104–183104–3.
- ⁵⁹ Wu, Z., Chen, Z., Du, X., Logan, J. M., Sippel, J., Nikolou, M., Kamaras, K., Reynolds, J. R., Tanner, D. B., Hebard, A. F., and Rinzler, A. G., “Transparent, Conductive Carbon Nanotube Films,” *Science*, vol. 305, Aug. 2004, pp. 1273–1276.
- ⁶⁰ Meitl, M. A., Zhou, Y., Gaur, A., Jeon, S., Usrey, M. L., Strano, M. S., and Rogers, J. A., “Solution Casting and Transfer Printing Single-Walled Carbon Nanotube Films,” *Nano Letters*, vol. 4, Sep. 2004, pp. 1643–1647.
- ⁶¹ Jang, E. Y., Kang, T. J., Im, H. W., Kim, D. W., and Kim, Y. H., “Single-walled carbon-nanotube networks on large-area glass substrate by the dip-coating method,” *Small*, vol. 4, 2008, pp. 2255–2261.
- ⁶² Mirri, F., Ma, A. W. K., Hsu, T. T., Behabtu, N., Eichmann, S. L., Young, C. C., Tsentalovich, D. E., and Pasquali, M., “High-Performance Carbon Nanotube Transparent Conductive Films by Scalable Dip Coating,” *ACS Nano*, vol. 6, Nov. 2012, pp. 9737–9744.
- ⁶³ Kaempgen, M., Duesberg, G. S., and Roth, S., “Transparent carbon nanotube coatings,” *Applied Surface Science*, vol. 252, Oct. 2005, pp. 425–429.
- ⁶⁴ Tenent, R. C., Barnes, T. M., Bergeson, J. D., Ferguson, A. J., To, B., Gedvilas, L. M., Heben, M. J., and Blackburn, J. L., “Ultrasoother, Large-Area, High-Uniformity, Conductive Transparent Single-Walled-Carbon-Nanotube Films for Photovoltaics Produced by Ultrasonic Spraying,” *Advanced Materials*, vol. 21, 2009, pp. 3210–3216.
- ⁶⁵ Dan, B., Irvin, G. C., and Pasquali, M., “Continuous and Scalable Fabrication of Transparent Conducting Carbon Nanotube Films,” *ACS Nano*, vol. 3, Apr. 2009, pp. 835–843.
- ⁶⁶ Song, J.-W., Kim, J., Yoon, Y.-H., Choi, B.-S., Kim, J.-H., and Han, C.-S., “Inkjet printing of single-walled carbon nanotubes and electrical characterization of the line pattern,” *Nanotechnology*, vol. 19, Mar. 2008, p. 095702.
- ⁶⁷ Hecht, D. S., Heintz, A. M., Lee, R., Hu, L., Moore, B., Cucksey, C., and Risser, S., “High conductivity transparent carbon nanotube films deposited from superacid,” *Nanotechnology*, vol. 22, 2011.
- ⁶⁸ Jo, K., Lee, T., Choi, H. J., Park, J. H., Lee, D. J., Lee, D. W., and Kim, B.-S., “Stable aqueous dispersion of reduced graphene nanosheets via non-covalent functionalization with conducting polymers and application in transparent electrodes,” *Langmuir*, vol. 27, 2011, pp. 2014–2018.
- ⁶⁹ JN Coleman, and S. Curran, “Percolation-dominated conductivity in a conjugated-polymer-carbon-nanotube composite,” *PHYSICAL REVIEW B*, vol. 58, pp. 7492–7495.
- ⁷⁰ Li, X., Gittleson, F., Carmo, M., Sekol, R. C., and Taylor, A. D., “Scalable Fabrication of Multifunctional Freestanding Carbon Nanotube/Polymer Composite Thin Films for Energy Conversion,” *ACS Nano*, vol. 6, Feb. 2012, pp. 1347–1356.
- ⁷¹ Peng, H., “Aligned Carbon Nanotube/Polymer Composite Films with Robust Flexibility, High Transparency, and Excellent Conductivity,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 130, Jan. 2008, pp. 42–43.
- ⁷² Zhu, J., Shim, B. S., Di Prima, M., and Kotov, N. A., “Transparent Conductors from Carbon Nanotubes LBL-Assembled with Polymer Dopant with π - π Electron Transfer,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 133, May. 2011, pp. 7450–7460.
- ⁷³ De, S., Lyons, P. E., Sorel, S., Doherty, E. M., King, P. J., Blau, W. J., Nirmalraj, P. N., Boland, J. J., Scardaci, V., Joimel, J., and Coleman, J. N., “Transparent, Flexible, and Highly Conductive Thin Films Based on Polymer–Nanotube Composites,” *ACS Nano*, vol. 3, Mar. 2009, pp. 714–720.
- ⁷⁴ Lee, W. H., Suk, J. W., Lee, J., Hao, Y., Park, J., Yang, J. W., Ha, H.-W., Murali, S., Chou, H., Akinwande, D., Kim, K. S., and Ruoff, R. S., “Simultaneous Transfer and Doping of CVD-

- Grown Graphene by Fluoropolymer for Transparent Conductive Films on Plastic,” *ACS Nano*, vol. 6, Feb. 2012, pp. 1284–1290.
- ⁷⁵ Stauffer, D., and Aharony, A., *Introduction To Percolation Theory*, Taylor & Francis, 1994.
- ⁷⁶ De, S., King, P. J., Lyons, P. E., Khan, U., and Coleman, J. N., “Size Effects and the Problem with Percolation in Nanostructured Transparent Conductors,” *ACS Nano*, vol. 4, Dec. 2010, pp. 7064–7072.
- ⁷⁷ Onsager, L., “The Effects of Shape on the Interaction of Colloidal Particles,” *Annals of the New York Academy of Sciences*, vol. 51, 1949, pp. 627–659.
- ⁷⁸ Balberg, I., Anderson, C. H., Alexander, S., and Wagner, N., “Excluded volume and its relation to the onset of percolation,” *Physical Review B*, vol. 30, Oct. 1984, pp. 3933–3943.
- ⁷⁹ Bauhofer, W., and Kovacs, J. Z., “A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites,” *Composites Science and Technology*, vol. 69, Aug. 2009, pp. 1486–1498.
- ⁸⁰ Bryning, M. B., Islam, M. F., Kikkawa, J. M., and Yodh, A. G., “Very Low Conductivity Threshold in Bulk Isotropic Single-Walled Carbon Nanotube–Epoxy Composites,” *Advanced Materials*, vol. 17, 2005, pp. 1186–1191.
- ⁸¹ Dai, J., Wang, Q., Li, W., Wei, Z., and Xu, G., “Properties of well aligned SWNT modified poly (methyl methacrylate) nanocomposites,” *Materials Letters*, vol. 61, Jan. 2007, pp. 27–29.
- ⁸² Hu, L., Hecht, D. S., and Grüner, G., “Percolation in Transparent and Conducting Carbon Nanotube Networks,” *Nano Letters*, vol. 4, Dec. 2004, pp. 2513–2517.
- ⁸³ Zamora-Ledezma, C., Blanc, C., Puech, N., Maugey, M., Zakri, C., Anglaret, E., and Poulin, P., “Conductivity anisotropy of assembled and oriented carbon nanotubes,” *Physical Review E*, vol. 84, Dec. 2011, p. 062701.
- ⁸⁴ Fischer, J. E., Zhou, W., Vavro, J., Llaguno, M. C., Guthy, C., Haggemueller, R., Casavant, M. J., Walters, D. E., and Smalley, R. E., “Magnetically aligned single wall carbon nanotube films: Preferred orientation and anisotropic transport properties,” *Journal of Applied Physics*, vol. 93, Feb. 2003, pp. 2157–2163.
- ⁸⁵ Lu, L., and Chen, W., “Large-Scale Aligned Carbon Nanotubes from Their Purified, Highly Concentrated Suspension,” *ACS Nano*, vol. 4, Feb. 2010, pp. 1042–1048.
- ⁸⁶ Ghosh, D. S., Chen, T. L., and Pruneri, V., “High figure-of-merit ultrathin metal transparent electrodes incorporating a conductive grid,” *Applied Physics Letters*, vol. 96, Jan. 2010, pp. 041109–041109–3.
- ⁸⁷ Haacke, G., “New figure of merit for transparent conductors,” *Journal of Applied Physics*, vol. 47, 1976, pp. 4086–4089.
- ⁸⁸ Shim, B. S., Zhu, J., Jan, E., Critchley, K., and Kotov, N. A., “Transparent Conductors from Layer-by-Layer Assembled SWNT Films: Importance of Mechanical Properties and a New Figure of Merit,” *ACS Nano*, vol. 4, Jul. 2010, pp. 3725–3734.
- ⁸⁹ Ebbesen, T. W., Lezec, H. J., Hiura, H., Bennett, J. W., Ghaemi, H. F., and Thio, T., “Electrical conductivity of individual carbon nanotubes,” *Nature*, vol. 382, Jul. 1996, pp. 54–56.
- ⁹⁰ Snow, E. S., Novak, J. P., Campbell, P. M., and Park, D., “Random networks of carbon nanotubes as an electronic material,” *Applied Physics Letters*, vol. 82, Mar. 2003, pp. 2145–2147.
- ⁹¹ Fuhrer, M. S., Nygård, J., Shih, L., Forero, M., Yoon, Y.-G., Mazzone, M. S. C., Choi, H. J., Ihm, J., Louie, S. G., Zettl, A., and McEuen, P. L., “Crossed Nanotube Junctions,” *Science*, vol. 288, Apr. 2000, pp. 494–497.
- ⁹² Li, S., Yu, Z., Rutherglen, C., and Burke, P. J., “Electrical Properties of 0.4 cm Long Single-Walled Carbon Nanotubes,” *Nano Letters*, vol. 4, Oct. 2004, pp. 2003–2007.
- ⁹³ Rahman, R., and Servati, P., “Effects of inter-tube distance and alignment on tunnelling resistance and strain sensitivity of nanotube/polymer composite films,” *Nanotechnology*, vol. 23, Feb. 2012, p. 055703.

- ⁹⁴ Hu, N., Karube, Y., Arai, M., Watanabe, T., Yan, C., Li, Y., Liu, Y., and Fukunaga, H., "Investigation on sensitivity of a polymer/carbon nanotube composite strain sensor," *Carbon*, vol. 48, Mar. 2010, pp. 680–687.
- ⁹⁵ Li, Z., Kandel, H. R., Dervishi, E., Saini, V., Biris, A. S., Biris, A. R., and Lupu, D., "Does the wall number of carbon nanotubes matter as conductive transparent material?," *Applied Physics Letters*, vol. 91, Aug. 2007, pp. 053115–053115–3.
- ⁹⁶ Banerjee, S., Hemraj-Benny, T., and Wong, S. S., "Covalent Surface Chemistry of Single-Walled Carbon Nanotubes," *Advanced Materials*, vol. 17, 2005, pp. 17–29.
- ⁹⁷ Ling, X., Wei, Y., Zou, L., and Xu, S., "The effect of different order of purification treatments on the purity of multiwalled carbon nanotubes," *Applied Surface Science*, vol. 276, Jul. 2013, pp. 159–166.
- ⁹⁸ Garrett, M., Ivanov, I. N., Geohegan, D., and Hu, B., "Effect of purity on the electro-optical properties of single wall nanotube-based transparent conductive electrodes," *Carbon*.
- ⁹⁹ Bahr, J. L., Yang, J., Kosynkin, D. V., Bronikowski, M. J., Smalley, R. E., and Tour, J. M., "Functionalization of carbon nanotubes by electrochemical reduction of aryl diazonium salts: A bucky paper electrode," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 123, 2001, pp. 6536–6542.
- ¹⁰⁰ Collins, P. G., Arnold, M. S., and Avouris, P., "Engineering Carbon Nanotubes and Nanotube Circuits Using Electrical Breakdown," *Science*, vol. 292, Apr. 2001, pp. 706–709.
- ¹⁰¹ Shin, D. H., Kim, J.-E., Shim, H. C., Song, J.-W., Yoon, J.-H., Kim, J., Jeong, S., Kang, J., Baik, S., and Han, C.-S., "Continuous Extraction of Highly Pure Metallic Single-Walled Carbon Nanotubes in a Microfluidic Channel," *Nano Letters*, vol. 8, Dec. 2008, pp. 4380–4385.
- ¹⁰² Heller, D. A., Mayrhofer, R. M., Baik, S., Grinkova, Y. V., Usrey, M. L., and Strano, M. S., "Concomitant length and diameter separation of single-walled carbon nanotubes," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 126, 2004, pp. 14567–14573.
- ¹⁰³ Tanaka, T., Urabe, Y., Nishide, D., and Kataura, H., "Discovery of Surfactants for Metal/Semiconductor Separation of Single-Wall Carbon Nanotubes via High-Throughput Screening," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 133, Nov. 2011, pp. 17610–17613.
- ¹⁰⁴ Kim, W., Choi, H. C., Shim, M., Li, Y., Wang, D., and Dai, H., "Synthesis of Ultralong and High Percentage of Semiconducting Single-walled Carbon Nanotubes," *Nano Letters*, vol. 2, Jul. 2002, pp. 703–708.
- ¹⁰⁵ Lolli, G., Zhang, L., Balzano, L., Sakulchaichoen, N., Tan, Y., and Resasco, D. E., "Tailoring (n,m) Structure of Single-Walled Carbon Nanotubes by Modifying Reaction Conditions and the Nature of the Support of CoMo Catalysts," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, Feb. 2006, pp. 2108–2115.
- ¹⁰⁶ Kong, J., Franklin, N. R., Zhou, C., Chapline, M. G., Peng, S., Cho, K., and Dai, H., "Nanotube Molecular Wires as Chemical Sensors," *Science*, vol. 287, Jan. 2000, pp. 622–625.
- ¹⁰⁷ Lee, R. S., Kim, H. J., Fischer, J. E., Thess, A., and Smalley, R. E., "Conductivity enhancement in single-walled carbon nanotube bundles doped with K and Br," *Nature*, vol. 388, Jul. 1997, pp. 255–257.
- ¹⁰⁸ Dettlaff-Weglikowska, U., Skákalová, V., Graupner, R., Jhang, S. H., Kim, B. H., Lee, H. J., Ley, L., Park, Y. W., Berber, S., Tománek, D., and Roth, S., "Effect of SOCl₂ Treatment on Electrical and Mechanical Properties of Single-Wall Carbon Nanotube Networks," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 127, Apr. 2005, pp. 5125–5131.
- ¹⁰⁹ Geng, H.-Z., Kim, K. K., Song, C., Xuyen, N. T., Kim, S. M., Park, K. A., Lee, D. S., An, K. H., Lee, Y. S., Chang, Y., Lee, Y. J., Choi, J. Y., Benayad, A., and Lee, Y. H., "Doping and de-doping of carbon nanotube transparent conducting films by dispersant and chemical treatment," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 18, 2008, pp. 1261–1266.
- ¹¹⁰ Zhao, Y., and Li, W., "Effect of annealing and HNO₃-treatment on the electrical properties of transparent conducting carbon nanotube films," *Microelectronic Engineering*, vol. 87, Apr. 2010, pp. 576–579.

- ¹¹¹ Jackson, R., Domercq, B., Jain, R., Kippelen, B., and Graham, S., "Stability of Doped Transparent Carbon Nanotube Electrodes," *Advanced Functional Materials*, vol. 18, 2008, pp. 2548–2554.
- ¹¹² Kong, B.-S., Jung, D.-H., Oh, S.-K., Han, C.-S., and Jung, H.-T., "Single-Walled Carbon Nanotube Gold Nanohybrids: Application in Highly Effective Transparent and Conductive Films," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 111, Jun. 2007, pp. 8377–8382.
- ¹¹³ Choi, H. C., Shim, M., Bangsaruntip, S., and Dai, H., "Spontaneous reduction of metal ions on the sidewalls of carbon nanotubes," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 124, 2002, pp. 9058–9059.
- ¹¹⁴ Balberg, I., Binenbaum, N., and Anderson, C. H., "Critical Behavior of the Two-Dimensional Sticks System," *Physical Review Letters*, vol. 51, Oct. 1983, pp. 1605–1608.
- ¹¹⁵ Hecht, D., Hu, L., and Grüner, G., "Conductivity scaling with bundle length and diameter in single walled carbon nanotube networks," *Applied Physics Letters*, vol. 89, Sep. 2006, pp. 133112–133112–3.
- ¹¹⁶ Carroll, D. L., Czerw, R., and Webster, S., "Polymer–nanotube composites for transparent, conducting thin films," *Synthetic Metals*, vol. 155, Dec. 2005, pp. 694–697.
- ¹¹⁷ Li, J., Liu, J.-C., and Gao, C.-J., "On the mechanism of conductivity enhancement in PEDOT/PSS film doped with multi-walled carbon nanotubes," *Journal of Polymer Research*, vol. 17, 2010, pp. 713–718.
- ¹¹⁸ Woo, H. S., "Organic light emitting diodes fabricated with single wall carbon nanotubes dispersed in a hole conducting buffer: the role of carbon nanotubes in a hole conducting polymer," *Synthetic Metals*, vol. 116, Jan. 2001, p. 369.
- ¹¹⁹ Hermant, M.-C., van der Schoot, P., Klumperman, B., and Koning, C. E., "Probing the Cooperative Nature of the Conductive Components in Polystyrene/Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):Poly(styrene sulfonate)–Single-Walled Carbon Nanotube Composites," *ACS Nano*, vol. 4, Apr. 2010, pp. 2242–2248.
- ¹²⁰ Tung, T. T., Kim, T. Y., and Suh, K. S., "Nanocomposites of single-walled carbon nanotubes and poly(3,4-ethylenedioxythiophene) for transparent and conductive film," *Organic Electronics*, vol. 12, Jan. 2011, pp. 22–28.
- ¹²¹ Li, J., Liu, J., Gao, C., Zhang, J., and Sun, H., "Influence of MWCNTs Doping on the Structure and Properties of PEDOT:PSS Films," *International Journal of Photoenergy*, vol. 2009, 2009, pp. 1–5.
- ¹²² Grujicic, M., Cao, G., and Roy, W. N., "A computational analysis of the percolation threshold and the electrical conductivity of carbon nanotubes filled polymeric materials," *Journal of Materials Science*, vol. 39, Jul. 2004, pp. 4441–4449.
- ¹²³ Balberg, I., Binenbaum, N., and Wagner, N., "Percolation Thresholds in the Three-Dimensional Sticks System," *Physical Review Letters*, vol. 52, Apr. 1984, pp. 1465–1468.
- ¹²⁴ Wang, X., and Chatterjee, A. P., "Connectedness percolation in athermal mixtures of flexible and rigid macromolecules: Analytic theory," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 118, Jun. 2003, pp. 10787–10793.
- ¹²⁵ Kyrylyuk, A. V., and van der Schoot, P., "Continuum percolation of carbon nanotubes in polymeric and colloidal media," *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, vol. 105, Jun. 2008, pp. 8221–8226.
- ¹²⁶ Schilling, T., Jungblut, S., and Miller, M. A., "Depletion-Induced Percolation in Networks of Nanorods," *Physical Review Letters*, vol. 98, Mar. 2007, p. 108303.
- ¹²⁷ Vigolo, B., Coulon, C., Maugey, M., Zakri, C., and Poulin, P., "An Experimental Approach to the Percolation of Sticky Nanotubes," *Science*, vol. 309, May. 2005, pp. 920–923.
- ¹²⁸ Wang, H., Zhou, W., Ho, D. L., Winey, K. I., Fischer, J. E., Glinka, C. J., and Hobbie, E. K., "Dispersing Single-Walled Carbon Nanotubes with Surfactants: A Small Angle Neutron Scattering Study," *Nano Letters*, vol. 4, Sep. 2004, pp. 1789–1793.

Chapitre II : Dépôts de nanotubes de carbone en couches minces : influence de la formulation

Ce chapitre est consacré à la réalisation de films transparents conducteurs à partir de dispersions aqueuses de NTs. La méthode utilisée nécessite une étape clé de dépôt en couche mince des dispersions. La formulation des dispersions joue alors un rôle majeur au niveau du procédé. Nous montrerons également que la formulation permet d'optimiser les propriétés finales des films.

| | | |
|-------------|---|-----------|
| II.1 | Introduction | 61 |
| II.2 | Aspects expérimentaux..... | 62 |
| II.2.1 | Type de nanotubes | 62 |
| II.2.2 | Additifs | 62 |
| II.2.3 | Préparation des dispersions aqueuses de nanotubes | 63 |
| II.2.4 | Mesure de viscosité..... | 64 |
| II.3 | Formulation et comportement rhéologique des dispersions..... | 64 |
| II.3.1 | Tests SWNT/SDS | 64 |
| II.3.2 | Dispersion SWNT/SDS/TX100 | 66 |
| II.3.3 | Dispersion SWNT/PEDOT/TX100..... | 70 |
| II.3.4 | Dispersion SWNT/PEDOT..... | 72 |
| II.3.5 | Bilan..... | 73 |
| II.4 | Propriétés électro-optiques des films | 74 |
| II.4.1 | Aspects expérimentaux | 74 |
| II.4.1.1 | Réalisation des films | 74 |
| II.4.1.2 | Mesures de transmittance | 74 |
| II.4.1.3 | Mesures électriques | 75 |
| II.4.2 | Caractérisation des films NTs/SDS/TX100..... | 77 |
| II.4.3 | Caractérisation des films SWNT/PEDOT/TX100..... | 78 |
| II.4.4 | Caractérisation des films SWNT/PEDOT | 79 |
| II.4.5 | Figures de mérite | 80 |
| II.4.6 | Caractérisation de la rugosité des films | 81 |
| II.5 | Conclusions..... | 82 |
| II.6 | Bibliographie..... | 83 |

II.1 Introduction

Lors de cette étude, les films de NTs ont été réalisés à l'aide d'une technique bien connue dans l'industrie, l'enduction par barre filetée ou Mayer rod coating. Cette technique consiste à étaler un liquide sous la forme d'une couche mince, à l'aide d'une barre filetée, dans le but d'obtenir un revêtement uniforme. Afin d'avoir une bonne reproductibilité de dépôt, nous avons opté pour une solution automatisée. L'appareil utilisé (Figure II.1-1a) permet de contrôler la distance de course de la barre et surtout la vitesse d'étalement de la dispersion. La hauteur de la couche humide de dispersion et donc l'épaisseur du film sec après évaporation du solvant peut être contrôlée en fonction de la barre utilisée. En effet, celle-ci est enroulée d'un fil d'acier qui, selon son diamètre, forme des espaces plus ou moins importants avec le substrat (Figure II.1-1b). La quantité de dispersion déposée est alors fonction de la dimension de ces espaces.

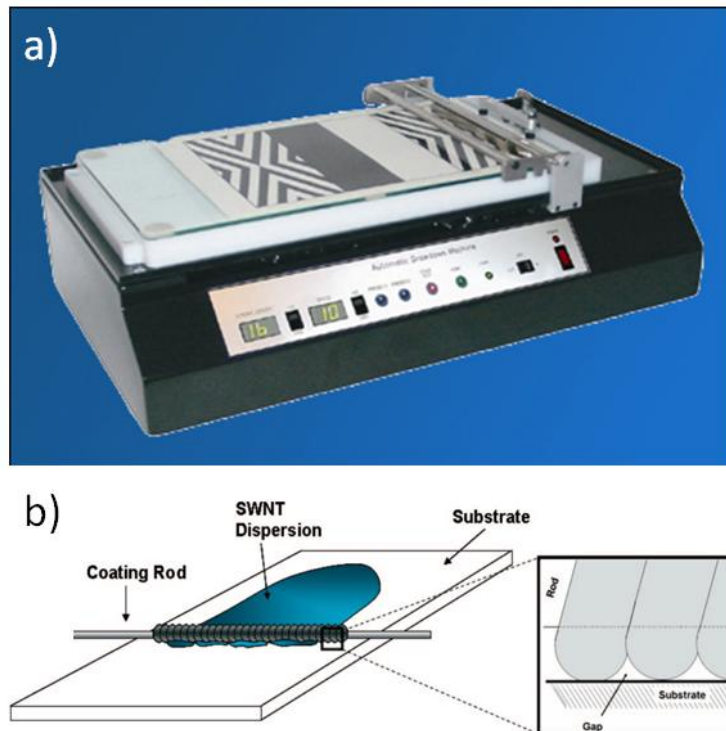


Figure II.1-1 : a) GARDCO® Automatic Drawdown machine DP-8201. b) Représentation schématique de l'enduction d'une dispersion de nanotubes de carbone à l'aide d'une barre filetée.¹

Notons que l'épaisseur finale du film sec dépend également de la concentration en matière présente dans le fluide. Dans le cas d'une dispersion aqueuse de NTs, la matière est constituée par les NTs ainsi que par l'agent dispersant.

Cette technique de dépôt a été utilisée par *B. Dan et al*¹ dans le but de réaliser des films transparents conducteurs. L'avantage de cette technique est de permettre le dépôt d'un fluide directement à la

surface de différents substrats (feuille PET, verre,...) à température ambiante. De plus, elle représente une méthode de choix en vue d'une éventuelle utilisation à grande échelle. L'inconvénient majeur réside dans l'obtention de couches minces de NTs homogènes après l'étalement. En effet, cette condition est étroitement liée aux propriétés rhéologiques et de mouillage des dispersions. Lors de leurs travaux, *B. Dan et al* ont montré que la formulation des dispersions, à l'aide de tensioactifs, permet d'accéder à la formation de films de NTs homogènes. Cependant, l'effet des tensioactifs sur les propriétés rhéologiques des dispersions reste une question en suspens. De plus, la substitution des tensioactifs représente également un enjeu car la présence de telles molécules isolantes n'est pas souhaitable dans le but d'une application électronique comme les électrodes transparentes.

II.2 Aspects expérimentaux

II.2.1 Types de nanotubes

Deux types de nanotubes de carbone sont utilisés : des MWNT produits par la société Arkema (lot 6068) et des nanotubes Elicarb synthétisés par la compagnie Thomas Swan (Rèf PR0920 ; lot 79816/203). Les MWNT sont constitués d'une dizaine de parois pour un diamètre évalué entre 12 et 15 nm. Le lot Elicarb est composé de nanotubes dont le diamètre moyen est compris entre 1 et 3 nm. Il s'agit d'un mélange de NTs de une à trois parois qui, pour la suite de cette étude, sont considérés comme des SWNT.

II.2.2 Additifs

Pour répondre aux conditions nécessaires à la formation de couches homogènes de dispersion, deux additifs sont utilisés :

- Le Triton[®] X-100 (Sigma-Aldrich)

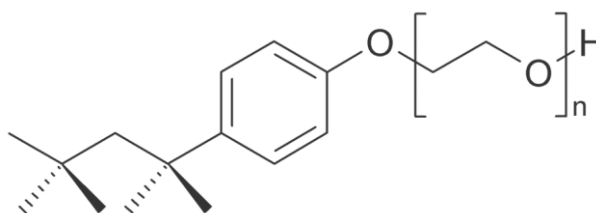


Figure II.2-1 : Structure chimique du Triton X-100

Il s'agit d'un tensioactif non ionique constitué d'une partie hydrophile (polyéthylène glycol) et d'une chaîne carbonée hydrophobe. Il se présente sous la forme d'un liquide visqueux incolore.

- Le PEDOT:PSS

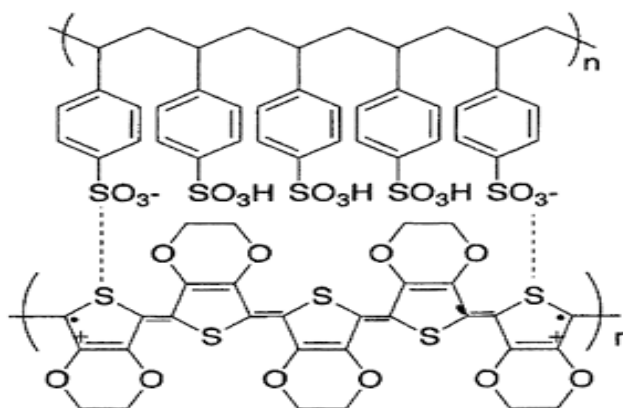


Figure II.2-2 : Structure chimique du PEDOT:PSS

Le PEDOT:PSS est composé d'un mélange de deux polymères, le poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT) et le poly(styrène sulfonate) de sodium (PSS). Le PEDOT est un polymère conjugué dérivé du polythiophène. Le contre-ion PSS joue à la fois le rôle de stabilisant et de dopant, et il permet la solubilisation du PEDOT dans l'eau. Le PEDOT:PSS est produit commercialement ; nous avons choisi d'utiliser l'Orgacon HBS5[®] de la société AGFA en raison de ses bonnes propriétés électro-optiques. Le polymère se présente sous la forme d'une dispersion aqueuse de particules de latex, concentrée à 1.1wt%. D'après les données du fournisseur, le dépôt d'une couche liquide de 40 μm d'épaisseur conduit à un film sec de résistance de surface (ou résistance surfacique, notée R_s) $< 100 \Omega/\text{sq}$ pour une transmittance $> 80\%$.

II.2.3 Préparation des dispersions aqueuses de nanotubes

Dans le cadre de cette étude ainsi que tout au long de cette thèse, nous avons choisi d'utiliser une approche de fonctionnalisation non-covalente pour disperser les NTs en milieu aqueux. Cette méthode consiste à adsorber des espèces amphiphiles à la surface des nanotubes afin d'induire des interactions répulsives assez fortes pour les individualiser et les stabiliser.

Nous avons choisi d'utiliser un tensioactif anionique, le dodécyl sulfate de sodium (SDS de Sigma-Aldrich), en raison de son excellent pouvoir dispersant des NTs. Il possède une tête ionique sulfate associée à un contre-ion sodium et sa queue hydrophobe aliphatique possède 12 groupements alkyles :



Typiquement, les dispersions sont réalisées dans un volume de 10 ml, la concentration massique en NTs est inférieure à 1 wt% et celle en SDS est égale à 1 wt%. Les concentrations en SDS et en NTs sont choisies en s'appuyant sur les précédents travaux de *B.Vigolo et S.Badairé* qui ont étudiés les diagrammes de phases NTs/SDS/eau.^{2,3}

Nous avons utilisé ici le PEDOT:PSS comme dispersant des nanotubes qui jouera également le rôle de matrice principale des films. Il est ainsi possible de disperser des quantités de NTs comparables à celles obtenues avec du SDS. Selon le type de formulation, 0.4 ou 0.8wt% de PEDOT:PSS ont servi à réaliser les dispersions.

Les mélanges sont ensuite homogénéisés par ultrasons à l'aide d'une sonde conique en titane (3 mm de diamètre) montée sur un homogénéisateur Branson Sonifier 250A. Une puissance de 20 Watts est appliquée pendant 1h sous forme de pulses de 0.5 s et d'intervalles de 0.2 s. La dispersion est maintenue dans un bain glacé afin d'éviter son échauffement, dû à l'apport d'énergie acoustique. Par la suite, une centrifugation d'1h à 4000 rpm est réalisée pour éliminer les éventuels agrégats pouvant altérer l'homogénéité optique du film final.

II.2.4 Mesures de viscosité

Les mesures de viscosité des dispersions ont été réalisées à l'aide d'un rhéomètre, TA Instruments AR2000, à taux de cisaillement imposé. Une géométrie cône/plan a été choisie afin d'exercer une contrainte de cisaillement constante en tout point du fluide. Le diamètre du cône est de 60 mm, ainsi la surface de contact avec le liquide est assez importante pour permettre des mesures à faibles taux de cisaillement ($<10 \text{ s}^{-1}$). Les mesures sont réalisées en régime d'écoulement permanent (steady state flow) afin d'extraire la viscosité (η) des dispersions en fonction du taux de cisaillement (τ).

II.3 Formulation et comportement rhéologique des dispersions

II.3.1 Tests SWNT/SDS

Les premiers films tests ont été réalisés à partir de dispersions SWNT/SDS sans ajout d'additif. Deux dispersions, l'une concentrée à 0.2wt% et l'autre à 0.4wt% en SWNT, ont servi pour ces essais. Malgré la variation des concentrations en SWNT, nous n'avons jamais obtenu des dépôts homogènes en raison d'un fort démouillage des dispersions.

Au-delà de la concentration micellaire critique en tensioactif ($\text{CMC}_{\text{SDS}} \approx 0.2\text{wt}\%$ dans l'eau), la tension de surface est minimale et stable. Dans notre cas, même après adsorption d'une faible proportion de SDS à la surface des NTs, la concentration initiale (1wt%) est suffisante pour rester

au-delà de la CMC. Ainsi, la tension interfaciale et l'angle de contact entre les dispersions et la surface du substrat sont indépendants de la concentration en tensioactif. La mouillabilité des dispersions ne peut donc pas être améliorée en jouant simplement sur la concentration en SDS. Une autre caractéristique importante du fluide à prendre en compte est sa viscosité. La viscosité moyenne mesurée pour de telles dispersions est faible, de l'ordre de 2 mPa.s pour une gamme de cisaillement allant de 1 à 100 s⁻¹. Pour rappel, celle de l'eau est d'environ 1 mPa.s à 25°C.

Or, les propriétés rhéologiques des dispersions sont un facteur clé pour obtenir des films homogènes à l'aide de cette méthode. Comme l'on montré *B. Dan et al*, l'ajout d'additif permet d'augmenter la viscosité de la dispersion et de limiter le démouillage.¹ En effet, pendant le temps de séchage, le liquide est exposé à différentes contraintes notamment liées au démouillage et à l'évaporation non homogène du solvant. De telles contraintes peuvent alors induire des flux secondaires directement responsables de l'apparition de lignes de récession, suivis de l'amincissement de la couche humide puis de sa rupture. L'augmentation de la viscosité du fluide a pour conséquence de retarder ces flux secondaires et permet au film d'avoir le temps de sécher avant l'apparition de défauts. Cependant, la méthode d'enduction par barre filetée étale le fluide sous forme d'une couche ondulée du fait de la géométrie de la barre. La viscosité du fluide ne doit pas être non plus trop importante pour permettre aux ondulations de s'aplanir avant le séchage du film.

Dans le but de réaliser des films transparents conducteurs à partir de cette méthode, nous avons donc formulé des dispersions aqueuses de SWNT à l'aide de deux types d'additifs : l'un isolant (Triton[®] X-100 ou TX100) et l'autre conducteur électrique (PEDOT:PSS ou PEDOT). Notons que le choix des additifs pour augmenter et contrôler la viscosité est assez restreint, car la stabilité d'une dispersion de NTs est très sensible à toute modification de composition. Notre appareillage fonctionne à des vitesses d'étalement typiquement de l'ordre de 10 cm.s⁻¹. Dans ce cas, la viscosité nécessaire pour la formation de films homogènes doit être comprise entre 0.01 et 1 Pa.s pour des taux de cisaillement supérieurs à 10 s⁻¹.⁴

Pour finir, notons que les cisaillements appliqués pourraient induire un alignement des NTs selon la direction d'étalement de la dispersion. Cependant, l'éventuel alignement est perdu en raison de la relaxation rotationnelle des nanotubes induite par l'agitation brownienne du milieu. Le temps de relaxation associé, noté τ_{rot} , a pu être estimé à l'aide de l'expression suivante⁵ :

$$\tau_{rot} \equiv \frac{\xi_{\perp} L^3}{72k_B T}$$

avec : ζ_{\perp} , le coefficient de frottement perpendiculaire à l'axe du cylindre, lié au rapport d'aspect du cylindre et à la viscosité du milieu

L , la longueur du cylindre

k_B , la constante de Boltzmann

et T la température absolue.

En considérant un rapport d'aspect moyen des NTs de 500 et selon la viscosité de nos dispersions, τ_{rot} est évalué entre 1 et quelques centaines de millisecondes. Ces temps de relaxation sont effectivement bien plus courts que ceux de séchage de nos dispersions (> 10 s) ce qui induit l'orientation aléatoire des NTs.

II.3.2 Dispersions SWNT/SDS/TX100

Lors de cette étude, nous avons d'abord utilisé le TX100 dans le but d'augmenter la viscosité des dispersions SWNT/SDS afin de répondre aux conditions d'obtention de films homogènes. Après avoir dispersé les SWNT à l'aide du SDS, le TX100 est progressivement ajouté à la dispersion puis homogénéisé. Les valeurs de viscosités mesurées pour des dispersions concentrées à 0.2wt% en NTs sont présentées à la Figure II.3-1.

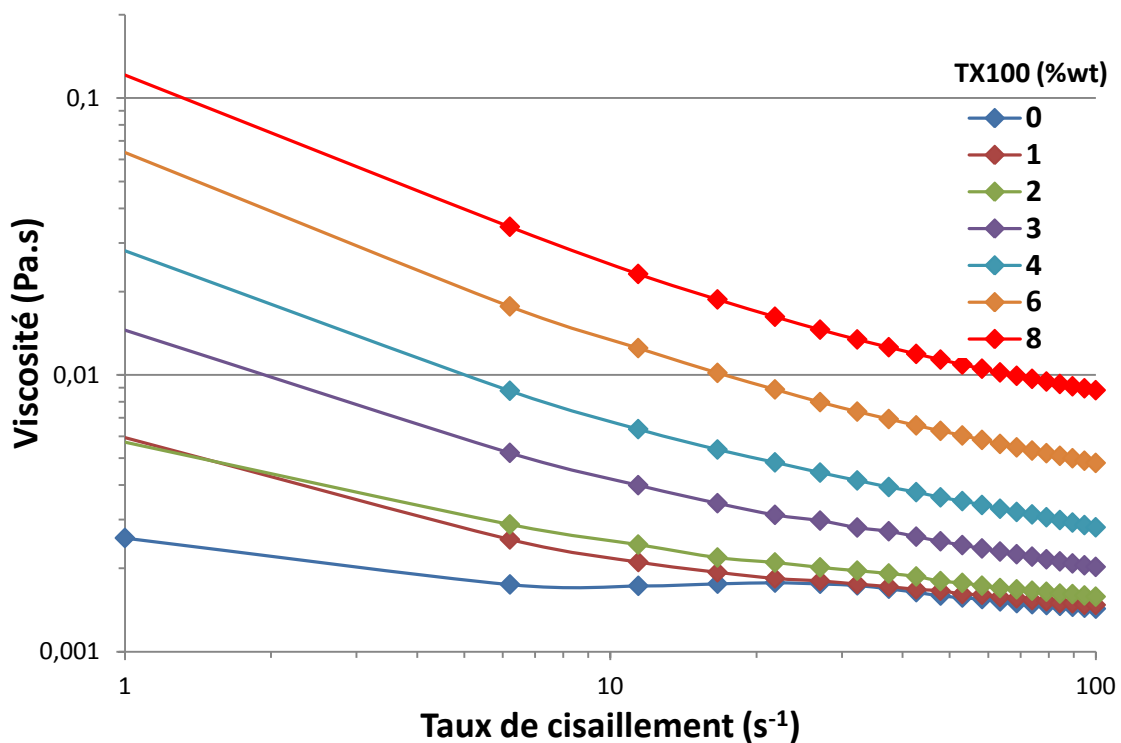


Figure II.3-1 : Evolution de la viscosité en fonction du taux de cisaillement de dispersions SWNT-SDS (SWNT ≈ 0.2 wt% ; SDS ≈ 1 wt%) selon différents wt% de TX100.

La Figure II.3-1 indique clairement une forte dépendance de la viscosité par rapport à la concentration massique en TX100. Nous remarquons que dans la gamme de taux de cisaillement compris entre 10 et 100 s^{-1} (gamme de validité avec nos conditions de dépôt), la viscosité reste proche de celle de l'eau ($\eta_{eau} = 1 \text{ mPa.s}$) jusqu'à 3wt% en TX100. Puis, au-delà de cette concentration, elle ne cesse d'augmenter. De plus, les échantillons présentent un comportement rhéofluidifiant caractéristique des dispersions aqueuses à base de NTs.⁶

Afin de mesurer l'influence de la concentration en nanotube sur l'élévation de la viscosité, la même série de mesure a été réalisée, cette fois-ci en utilisant deux fois plus de SWNT soit 0.4wt% (Figure II.3-2). La tendance reste similaire au cas précédent, cependant les valeurs de viscosité atteintes pour un même taux de cisaillement sont plus importantes. Notamment, la dispersion réalisée avec 8wt% de TX100 montre des valeurs de viscosité dans la gamme souhaitée ($> 0.01 \text{ Pa.s}$) pour les cisaillements appliqués. Il n'est donc pas nécessaire d'enrichir d'avantage la dispersion en TX100 car comme décrit précédemment, il s'agit d'un isolant électrique contribuant fortement à limiter la conduction électrique au sein du réseau de NTs.

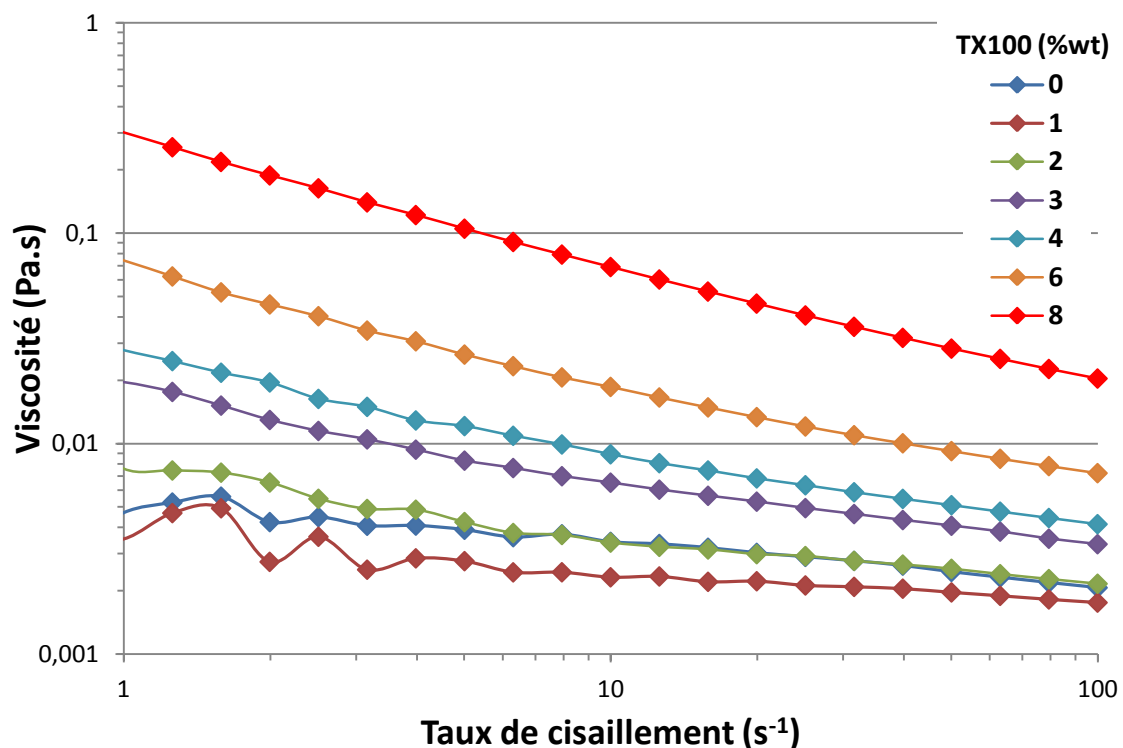


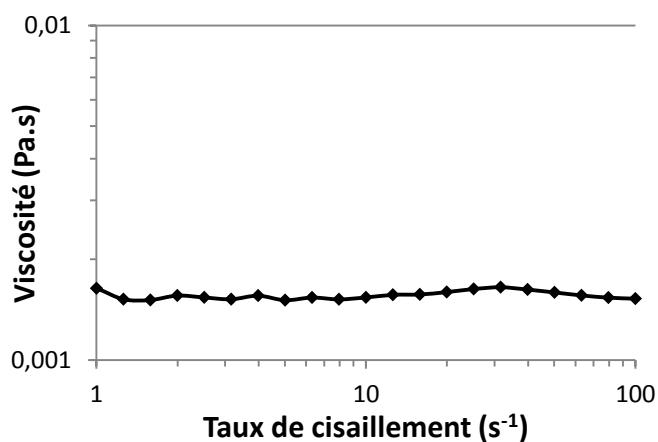
Figure II.3-2 Evolution de la viscosité de dispersions SWNT-SDS (SWNT $\approx 0.4 \text{ wt\%}$; SDS $\approx 1 \text{ wt\%}$) en fonction du taux de cisaillement selon différents wt% de TX100.

Jusqu'ici, l'augmentation de la viscosité par l'ajout du TX100 n'est pas bien comprise. En effet, les interactions entre le SDS et le TX100 en présence de SWNT n'ont pas fait l'objet d'études. Cependant, en l'absence de NTs, cet effet a déjà été observé avec l'ajout d'un second tensioactif (neutre ou chargé de manière opposée) ou d'un sel, à une solution de tensioactif.⁷ La combinaison des différentes espèces peut engendrer une modification de la structure micellaire passant de la forme de sphère à celle de bâtonnets ou de réseaux complexes.

Egalement, lorsque la concentration en tensioactif au sein d'une dispersion aqueuse de SWNT augmente, des interactions attractives entre les NTs apparaissent et s'intensifient. Les nanotubes flocculent, formant ainsi un réseau particulière connu pour augmenter fortement la viscosité du milieu.^{8,9} Ce phénomène de floculation des nanotubes, brièvement mis en avant ici, sera détaillé au chapitre III.

Dans le but de déterminer la principale raison de l'augmentation de la viscosité de nos échantillons, nous avons réalisé une solution aqueuse sans NT, contenant 1wt% de SDS ainsi que 8wt% de TX100. La Figure II.3-3 montre qu'en l'absence de nanotube, la viscosité d'une telle solution reste faible. Donc l'association du SDS et du TX100, ne suffit pas à expliquer l'augmentation de la viscosité au sein des dispersions de NTs.

Figure II.3-3 : Evolution de la viscosité d'une solution aqueuse SDS-TX100 (SDS = 1wt% ; TX100 = 8wt% ;) en fonction du taux de cisaillement.



La viscosité est influencée par la pression osmotique exercée par les tensioactifs sur les SWNT. Les images de microscopie optique présentées Figure II.3-4 mettent en évidence ce phénomène. Les nanotubes, soumis à des interactions attractives, peuvent être observés sous la forme d'une texture nuageuse formée d'agrégats peu denses. Plus la concentration en tensioactif est importante, plus la texture est prononcée. Les interactions attractives qui lient les NTs entre eux sont de faible intensité. Ainsi, à fort taux de cisaillement, ces agrégats sont facilement cassés ; cela peut expliquer le comportement rhéofluidifiant des dispersions.

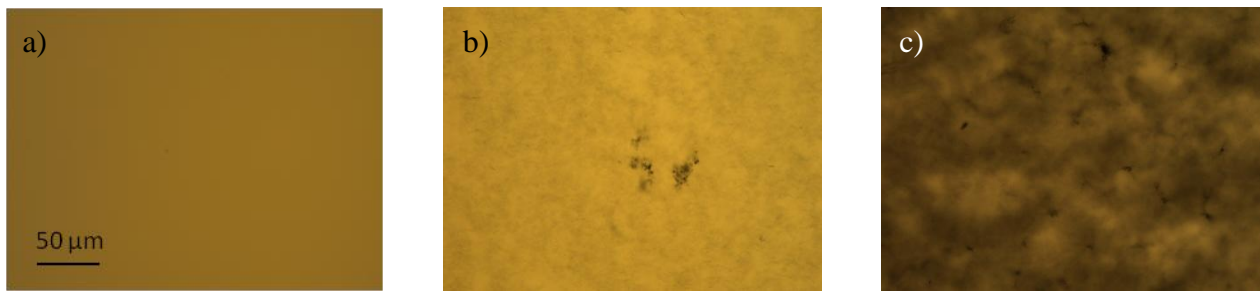


Figure II.3-4 : Clichés de microscopie optique de dispersions SWNT-SDS-TX100 en fonction de la concentration massique en TX100 : a) 0wt%, b) 3wt% et c) 8wt%.

Des films réalisés à partir de ces dispersions sont illustrés à la Figure II.3-5. Dans un souci de comparaison, les films sont étalés à la même vitesse, soit 10.2 cm.s^{-1} , et dans les mêmes conditions (température, humidité). Dans ce cas, les dispersions aqueuses utilisées contiennent 0.4 wt% de SWNT. L'effet de la viscosité sur l'état final des films est ici clairement visible. Sans TX100, donc pour une dispersion de faible viscosité, le film ne présente aucune homogénéité. A 6wt% de TX100, il persiste encore quelques zones de démouillage, finalement totalement éliminées lorsque la concentration en TX100 est portée à 8wt%. En effet, une dispersion à 6wt% de TX100 présente une viscosité qui est à la limite basse acceptable (0.01 Pa.s) dans la gamme des taux de cisaillement appliqués ($10\text{-}100 \text{ s}^{-1}$) lors de l'enduction. A l'inverse, dans le cas où la concentration en TX100 vaut 8wt%, la viscosité est nettement supérieure à cette limite et permet d'éviter le démouillage de la dispersion avant le séchage.

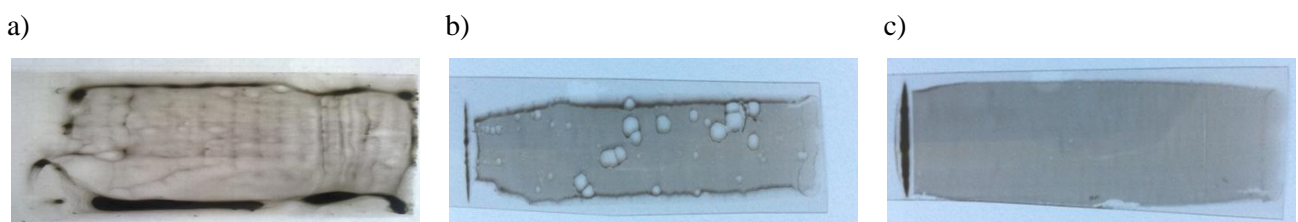


Figure II.3-5 : Photographies de films de SWNT étalés par enduction à la vitesse de 10.2 cm.s^{-1} . Les dispersions utilisées contiennent a) 0wt%, b) 6wt% et c) 8wt% de TX100.

Cependant, comme nous le verrons par la suite, l'ajout de TX100, même s'il est indispensable pour la formation de films homogènes, entraîne une forte diminution des propriétés électriques. Le TX100, contrairement au SDS, possède un cycle aromatique capable de créer de fortes interactions $\pi\text{-}\pi$ avec les SWNT.¹⁰ Il n'est donc pas aisé de le retirer des films une fois secs. De plus, nous avons constaté que des tentatives de lavages trop intensifs peuvent entraîner la destruction du film. Dans le but d'améliorer les propriétés électriques des films, nous avons choisi d'introduire du PEDOT:PSS dans la formulation des dispersions.

II.3.3 Dispersions SWNT/PEDOT/TX100

Les SWNT sont à présent dispersés directement à l'aide du PEDOT:PSS sans utiliser de SDS, comme il a pu être décrit dans la littérature.^{11,12} La solution aqueuse initiale (HBS5), concentrée à hauteur de 1.1wt% en PEDOT:PSS, est diluée pour chaque dispersion et ramenée à 0.4wt%. Le TX100 est ajouté à la dispersion après ultrasons et homogénéisé par agitation.

Comme précédemment, la concentration en agent dispersant (ici, le PEDOT:PSS) est maintenue constante tandis que celle en TX100 varie. Le graphique présenté Figure II.3-6, compare le comportement rhéologique des précédentes dispersions (formulées avec 1wt% d' SDS) à celles réalisées à l'aide de 0.4wt% de PEDOT:PSS. Premièrement, à concentration égale en TX100, les dispersions SWNT-PEDOT possèdent une viscosité beaucoup plus importante que les dispersions SWNT-SDS. Il suffit d'ajouter seulement 2 à 3wt% de TX100 pour obtenir une viscosité supérieure à celle d'une dispersion SWNT-SDS concentrée à hauteur de 8wt% en TX100. Pour les dispersions préparées avec 3wt% de TX100, l'écart de viscosité varie d'un à deux ordres de grandeur selon le taux de cisaillement.

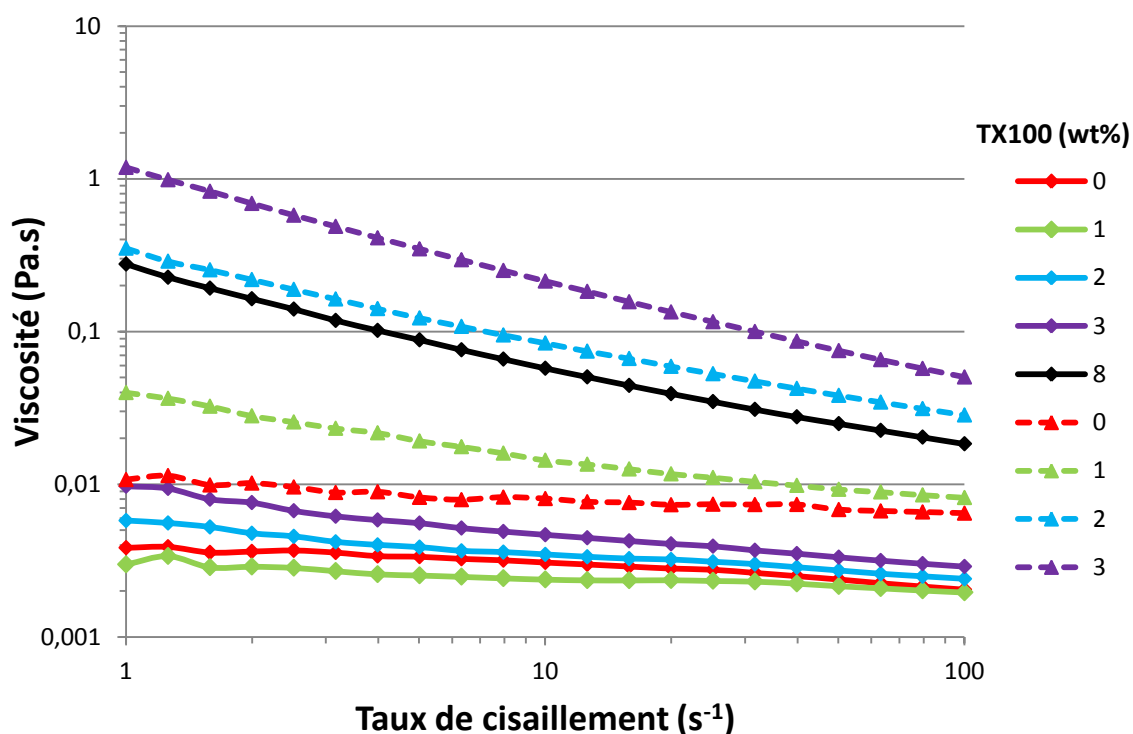


Figure II.3-6 : Evolution de la viscosité en fonction de taux de cisaillement selon différentes concentrations en TX100. Les courbes en lignes continues indiquent les dispersions SWNT-SDS et celles en pointillés les dispersions SWNT-PEDOT.

Nous pouvons supposer que cet écart est lié à la différence de diamètre entre les micelles mixtes SDS/TX100 ($\approx 4-5$ nm) et celui des particules de latex de PEDOT:PSS. Ce dernier est estimé autour

de 40 nm par diffusion de la lumière, après ultrasons. La formation d'interactions plus intenses entre le TX100 et le PEDOT:PSS n'est pas non plus à exclure.

Comme précédemment avec l'utilisation du SDS, l'augmentation de la viscosité n'est pas due au simple mélange PEDOT-TX100. La Figure II.3-7 montre qu'en l'absence de SWNT, la viscosité d'une solution de PEDOT:PSS (0.4wt%) concentrée à 3wt% en TX100 n'est pas significativement élevée (5 mPa.s). En effet, la viscosité d'une même solution aqueuse de PEDOT:PSS sans ajout de TX100 est d'environ 4 mPa.s.

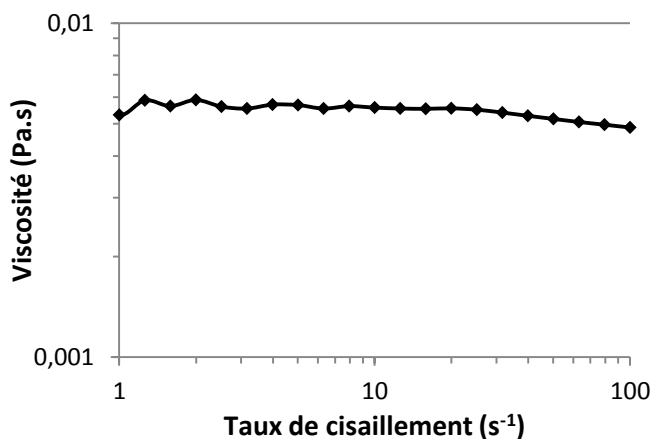


Figure II.3-7 : Evolution de la viscosité d'une solution aqueuse PEDOT-TX100 (PEDOT = 0.4wt% ; TX100 = 3wt% ;) en fonction du taux de cisaillement.

La dispersion initiale de SWNT réalisée à l'aide de 0.4wt% de PEDOT:PSS ne laisse pas ou peu apparaître de texture visible au microscope optique. Cependant, lorsque le TX100 est ajouté, nous pouvons observer un phénomène d'agrégation des NTs (Figure II.3-8).

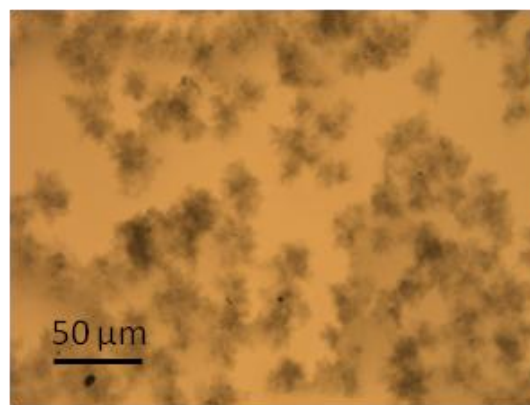


Figure II.3-8 : Cliché de microscopie optique d'une dispersion SWNT-PEDOT-TX100 avec 3wt% de TX100.

L'observation d'agrégats est une nouvelle fois la preuve que les NTs sont soumis à des interactions attractives. Contrairement au système SDS/TX100, les agrégats sont plus prononcés, indiquant la formation d'interactions plus intenses. De manière qualitative, nous pouvons conclure que l'augmentation de la viscosité est étroitement liée à l'intensité des interactions entre les NTs.

II.3.4 Dispersion SWNT/PEDOT

Toujours dans le but de s'affranchir du TX100, néfaste pour les propriétés électriques, nous avons cherché à l'éliminer de la composition de l'encre. L'idée est de le substituer totalement par le PEDOT:PSS. Comme le montre la Figure II.3-9, lorsque la concentration massique en PEDOT:PSS atteint 0.8wt% en présence de 0.4wt% de SWNT, la viscosité devient suffisamment élevée pour correspondre aux exigences de dépôt ($\eta > 0.01$ Pa.s pour $\tau > 10$ s⁻¹). A cette concentration, les observations au microscope optique révèlent l'agrégation des NTs de manière similaire au système précédent SWNT-PEDOT-TX100.

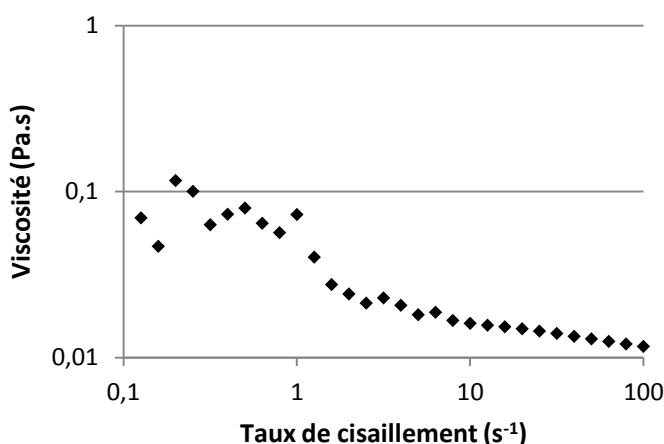


Figure II.3-9 : Evolution de la viscosité d'une dispersion SWNT/PEDOT (SWNT = 0.4wt% ; PEDOT = 0.8wt%) en fonction du taux de cisaillement.

Cependant, les dépôts réalisés à partir de cette dispersion ne conduisent pas à la formation de films homogènes, des zones de démoillage sont clairement visibles. Afin d'expliquer ce comportement nous nous sommes intéressés au mouillage de la dispersion en l'absence de tensioactif. Une expérience simple est réalisée en déposant une solution de PEDOT:PSS concentrée à 0.8wt%, avec ou sans tensioactif, à la surface du PET utilisé lors des dépôts. La Figure II.3-10 ci-dessous, illustre l'amélioration significative de la mouillabilité de la solution après l'ajout d'1wt% de SDS ($\sim 5 \times \text{CMC}_{\text{SDS}}$).



Vue de haut



Vue oblique

Figure II.3-10 : Photographies illustrant la mouillabilité d'une solution aqueuse de PEDOT:PSS concentrée à 0.8wt% : à gauche sans SDS ; à droite avec 1wt% d'SDS.

En l'absence de tensioactif, le faible mouillage de la dispersion SWNT-PEDOT explique l'impossibilité d'obtenir des films homogènes malgré une viscosité suffisante. Afin d'abaisser la tension de surface liquide/solide sans ajouter de tensioactif, nous avons choisi de procéder à un traitement de surface du substrat PET. L'exposition à un plasma ultraviolet (traitement UV-Ozone) permet en effet d'améliorer la mouillabilité d'une solution aqueuse à la surface du PET (ou du verre) en éliminant les composés organiques (hydrophobes) et en créant des groupements hydrophiles à sa surface¹³. L'angle de contact (θ) formé entre la dispersion et le PET a été déterminé grâce à une caméra couplée au logiciel de mesure WDROP. Une goutte de dispersion SWNT/PEDOT (0.4wt% et 0.8wt% respectivement) est délicatement déposée à l'aide d'un capillaire à la surface du PET, exposé plus ou moins longtemps au traitement.

Tableau II.3-1 : Evolution de l'angle de contact formé entre la dispersion SWNT-PEDOT et le PET selon différents temps de traitement UV-O₃.

| | | | | | |
|--------------------|----|----|----|----|----|
| Temps d'UV-O (min) | 0 | 5 | 10 | 15 | 30 |
| θ (°) | 73 | 62 | 51 | 44 | 44 |

D'après le tableau ci-dessus, l'angle de contact diminue jusqu'à une valeur seuil de 44° après 15min de traitement ; au-delà de ce temps, θ reste constant. La mesure a été répétée 2 semaines plus tard sur le substrat ayant subi 15 min de traitement. Un angle de contact de 45° a été mesuré, indiquant la stabilité dans le temps du traitement. La diminution de l'angle de contact de la dispersion à la surface du PET (amélioration de la mouillabilité) a permis de réaliser des films homogènes, sans utilisation de tensioactif.

II.3.5 Bilan

Pour résumer, nous avons formulé trois types de dispersion de SWNT, dans le but de les étaler sous forme de couche fine et ainsi créer des films transparents conducteurs par Mayer rod coating. Un tensioactif isolant (TX100) et/ou un polymère semi-conducteur (PEDOT:PSS) ont été utilisés pour permettre d'ajuster la viscosité des dispersions, jouant un rôle majeur lors du dépôt. La composition des différentes dispersions est donnée dans le tableau suivant :

Tableau II.3-2 : Composition des trois dispersions ayant servi à la réalisation des films.

| | SWNT/SDS/TX100 | SWNT/PEDOT/TX100 | SWNT/PEDOT |
|-----------------|----------------|------------------|------------|
| SWNT (wt%) | 0.4 | 0.4 | 0.4 |
| SDS (wt%) | 1 | - | - |
| PEDOT:PSS (wt%) | - | 0.4 | 0.8 |
| TX100 (wt%) | 8 | 3 | - |

II.4 Propriétés électro-optiques des films

Les films préparés à partir des trois différentes dispersions précédentes ont été analysés afin de comparer leurs propriétés électriques en fonction de la transmittance.

II.4.1 Aspects expérimentaux

II.4.1.1 Réalisation des films

Différentes épaisseurs de films sont obtenues en modifiant la hauteur de la couche de dispersion déposée (grâce à différents filetages de barre) ainsi que la vitesse de déplacement de la barre. Une fois séchés à 60°C sous atmosphère ambiante, les films subissent un lavage pour évaluer son influence sur leurs propriétés. L'étape de lavage consiste à immerger pendant une nuit les films dans une solution eau : éthanol (1 :1) à température ambiante et sans agitation. Les propriétés des films sont alors mesurées systématiquement avant puis après cette étape de lavage.

II.4.1.2 Mesures de transmittance

La transmittance des films a été mesurée à l'aide d'un spectromètre d'absorption Unicam UV4-100 entre 400 et 900 nm. A titre indicatif, les profils types de la transmittance en fonction de la longueur d'onde d'un film de PEDOT:PSS (solution commerciale HBS5) et de SWNT/SDS/TX100 sont présentés Figure II.4-1.

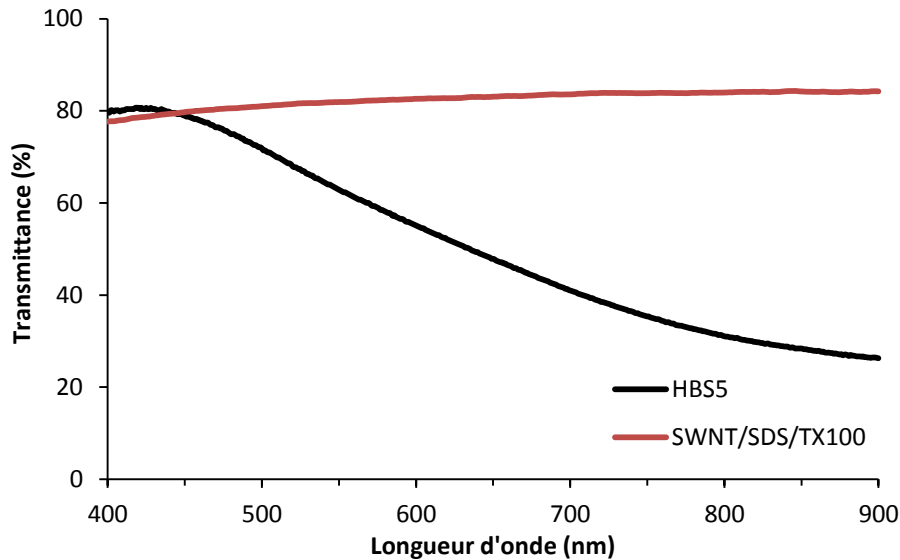


Figure II.4-1 : Profils types de transmittance de films de solution HBS5 et de SWNT/SDS/TX100 déposés sur substrat PET.

Afin de prendre en compte uniquement la transmittance des films, celle du substrat PET est systématiquement soustraite. Nous pouvons observer que la transmittance n'est pas constante en fonction de la longueur d'onde. Il convient donc de choisir une longueur d'onde précise pour pouvoir comparer les propriétés électro-optiques des films. La valeur de longueur d'onde de référence historiquement utilisée est 550 nm, représentant la longueur d'onde la plus intense du spectre de la lumière du soleil. Dans la suite de cette thèse, toutes les transmittances seront données pour cette longueur d'onde.

II.4.1.3 Mesures électriques

On définit en règle générale, la capacité d'un matériau massif à s'opposer au passage du courant électrique comme étant sa résistivité, notée ρ , exprimée en $\Omega \cdot m$. La résistivité est une propriété intrinsèque au matériau, déterminée à partir de sa résistance électrique, R exprimée en Ω , selon l'expression :

$$\rho = R \frac{S}{L} \quad (II.1)$$

avec L est la longueur et S la section du matériau.

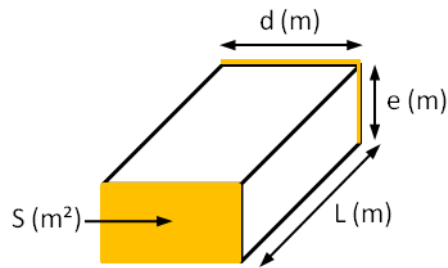


Figure II.4-2 : Représentation schématique de la mesure de résistivité d'un matériau massif. Les parties jaunes indiquent l'emplacement des électrodes.

Dans le cas d'une couche mince (d'épaisseur, e , très inférieure aux deux autres dimensions), les propriétés électriques sont définies par la résistance de surface (ou résistance surfacique), notée R_s , définie comme :

$$R_s = \frac{\rho}{e}$$

Ce qui conduit, en remplaçant ρ par l'expression (II.1), à la formule suivante :

$$R_s = R \frac{L}{d}$$

où dans ce cas, L est la longueur des électrodes utilisées pour la mesure et d la distance qui les sépare.

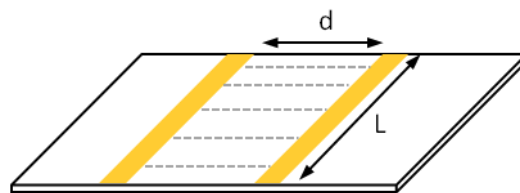


Figure II.4-3 : Représentation schématique de la mesure à deux électrodes (en jaune) de la résistance de surface d'un film. Les lignes de champs sont représentées en pointillés.

Lors de cette étude, la résistivité surfacique des films a été mesurée selon une méthode à deux électrodes illustrée ci-dessus. Les électrodes s'étendent de part et d'autre du film. Cette configuration permet de mesurer précisément la surface comprise entre les deux électrodes.

Cette mesure, simple à mettre en place, possède l'inconvénient de prendre en compte les résistances de contact du montage électrique. Cependant, l'effet reste faible devant les résistances mesurées lors de cette étude et peut être considéré comme négligeable.

II.4.2 Caractérisation des films NTs/SDS/TX100

Pour ce système, les deux différents types de nanotubes, SWNT et MWNT, ont été utilisés afin de réaliser des films transparents. Leurs transmittances, relevées à 550 nm, sont reportées en fonction des résistances de surface sur la Figure II.4-4.

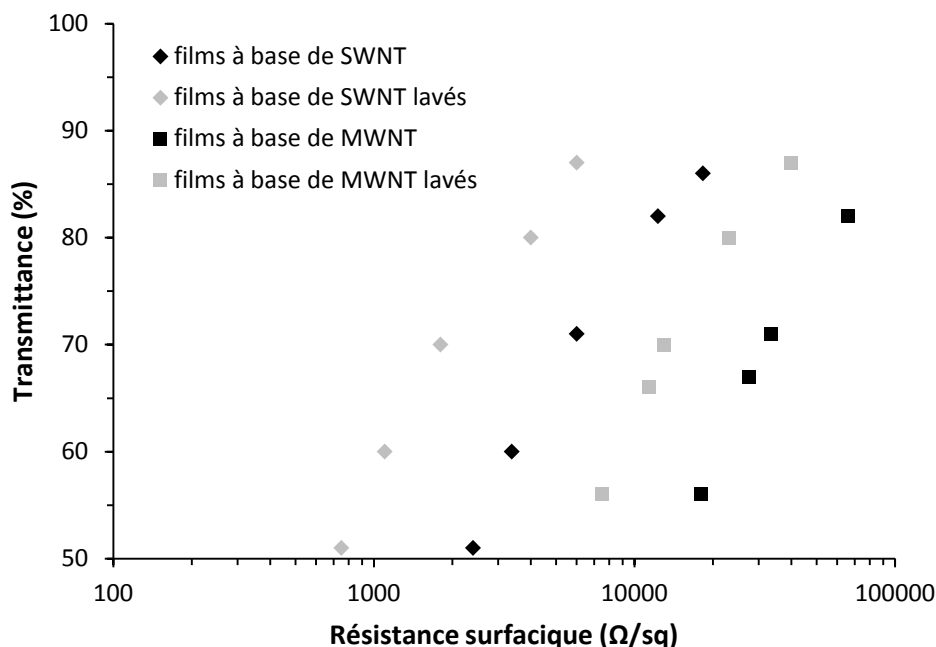


Figure II.4-4 : Evolution de la transmittance en fonction de la résistance de surface de films SWNT et MWNT, avant et après lavage.

Dans un premier temps nous pouvons constater que les MWNT sont nettement plus résistifs que les SWNT. Cette observation est en bon accord avec les remarques faites lors du chapitre I (paragraphe I.3.2.1). Les résultats indiquent également l'importance du lavage des films afin d'améliorer les propriétés électriques des films. En effet, avant l'étape de lavage, les NTs sont totalement recouverts par les tensioactifs. Ces derniers, ainsi adsorbés, forment une gaine isolante autour de chaque nanotube, ce qui a pour conséquence d'augmenter les résistances de contact aux jonctions des NTs. Notons que la transmittance des films n'est pas affectée par le lavage.

Le cliché de microscopie électronique à balayage (MEB) ci-dessous met en évidence la présence de tensioactifs à la surface des films malgré l'étape de lavage. Notons que des lavages tests à l'acide nitrique (9M) n'ont pas permis de retirer le TX100 alors qu'ils s'avèrent très efficaces pour éliminer le SDS.

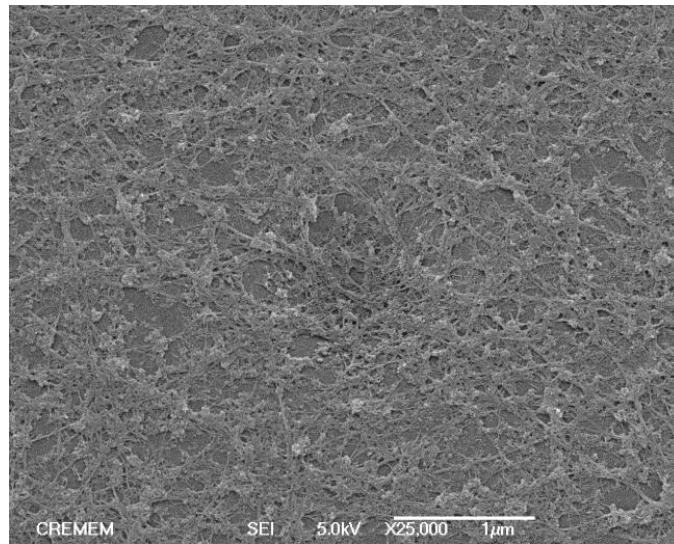


Figure II.4-5 Image MEB d'un film SWNT/SDS/TX100 déposé sur PET.

II.4.3 Caractérisation des films SWNT/PEDOT/TX100

Dans la suite de cette étude, seuls les SWNT ont été utilisés pour réaliser les films. La Figure II.4-6 montre la différence des propriétés électro-optiques des films avant et après lavage.

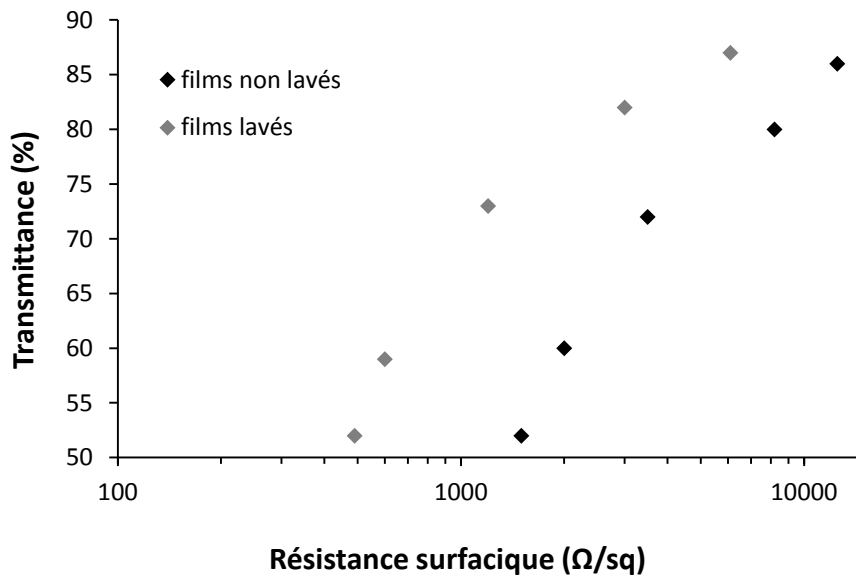


Figure II.4-6 : Evolution de la transmittance en fonction de la résistance de surface de films SWNT/PEDOT/TX100, avant et après lavage.

Par rapport aux films de SWNT précédents, les propriétés électro-optiques sont améliorées. L'écart de performance s'explique par l'ajout du PEDOT:PSS qui forme une meilleure connexion électrique entre les NTs.

Le lavage permet à nouveau d'améliorer la résistance de surface sans altérer la transmittance des films. Notons que la conservation d'une transmittance similaire indique la bonne tenue du PEDOT:PSS aux conditions de lavage. Pourtant, dans ce cas, l'amélioration significative de la R_s peut surprendre. En effet, si l'on s'attend à retirer en partie le TX100 de la surface des films, le lavage peut aussi nuire aux propriétés de conduction électrique du PEDOT:PSS directement liées à son état de dopage. Le dopage chimique de ce polymère est généralement obtenu par la présence de molécules oxydantes acides. D'ailleurs, la solution commerciale HBS5 possède un $\text{pH} = 2$. Le fait de laver le polymère avec une solution eau:éthanol entraîne donc une réduction du dopage et diminue sa conductivité. Mais d'après l'évolution de la R_s des films après lavage, l'élimination du TX100 semble prépondérante au dédopage éventuel du PEDOT:PSS.

II.4.4 Caractérisation des films SWNT/PEDOT

A présent, il n'y a plus de tensioactif au sein des films. La Figure II.4-7 montre l'évolution de leur résistance de surface avant et après l'étape de lavage.

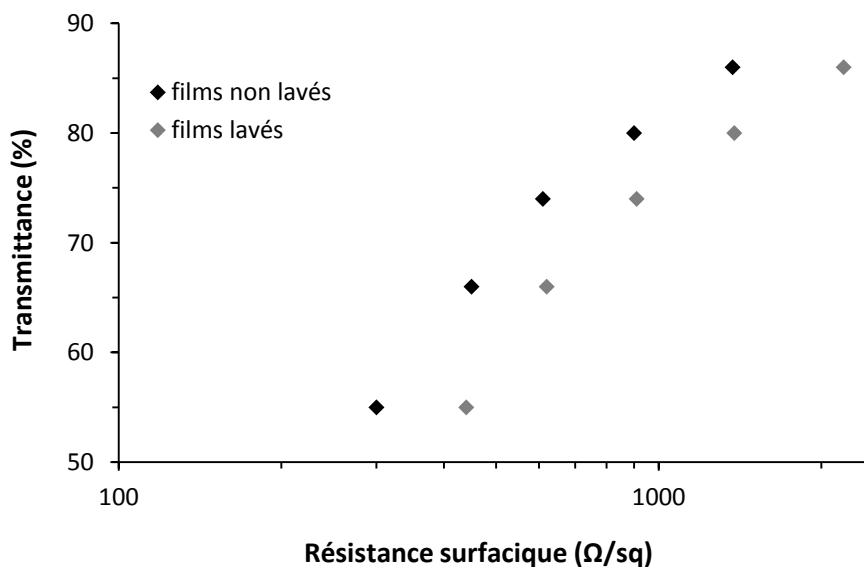


Figure II.4-7 : Evolution de la transmittance en fonction de la résistance de surface de films SWNT/PEDOT, avant et après lavage.

Grâce à l'optimisation de la formulation des dispersions ayant servi à réaliser ces films, les propriétés sont nettement améliorées. Comparativement à un film SWNT/PEDOT/TX100 ayant une transmittance de 80%, la résistance de surface d'un film SWNT/PEDOT est réduite d'un ordre de grandeur pour la même transmittance, cette comparaison étant faite pour des films non lavés. Cette fois-ci, le lavage entraîne une diminution des propriétés électriques liée au dédopage du PEDOT:PSS.

II.4.5 Figures de mérite

Pour résumer les différents résultats, les figures de mérite (FOM) de l'ensemble des films ont été déduites de paramétrages à partir de l'expression (I.7) définie au chapitre I. L'exemple de paramétrage illustré à la Figure II.4-8 montre que le modèle est en bon accord avec les propriétés électro-optiques de nos films.

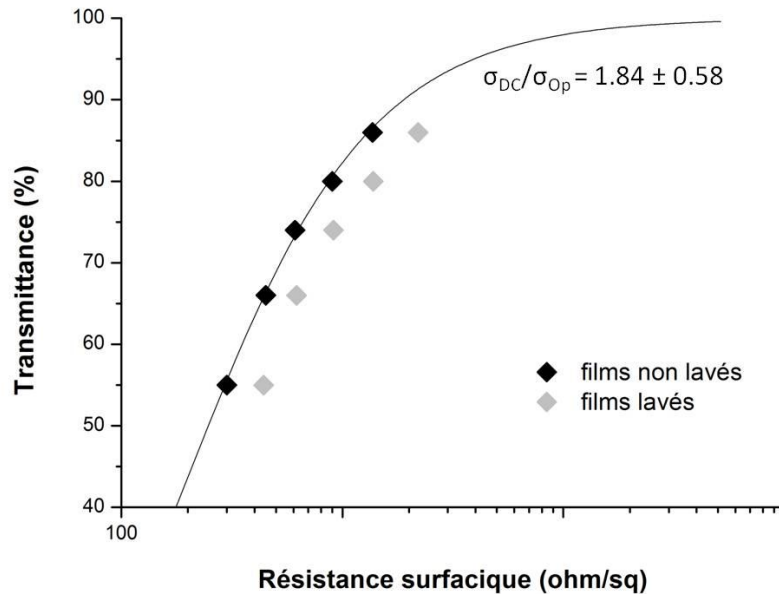


Figure II.4-8 : Paramétrage des propriétés électro-optiques des films SWNT/PEDOT non lavés

Pour rappel, cette FOM est égale au rapport σ_{DC}/σ_{Op} , qui indique de bonnes propriétés électro-optiques dans le cas où celui-ci est élevé. A titre indicatif, une FOM de 35 correspond aux performances de l'ITO, soit une résistance de surface de 100 Ω /sq pour une transmittance de 90%. Les FOM obtenues pour l'ensemble de nos films sont regroupées dans les tableaux ci-dessous :

Tableau II.4-1 : FOM des films transparents SWNT et MWNT/SDS/TX100

| | SWNT | SWNT lavés | MWNT | MWNT lavés |
|-----|-----------|------------|-----------|------------|
| FOM | 0.18±0.02 | 0.58±0.13 | 0.03±0.01 | 0.07±0.01 |

Tableau II.4-2 : FOM des films transparents SWNT/PEDOT/TX100

| | non lavés | lavés |
|-----|-----------|-----------|
| FOM | 0.32±0.09 | 0.98±0.16 |

Tableau II.4-3 : FOM des films transparents SWNT/PEDOT

| | non lavés | lavés |
|-----|-----------|-----------|
| FOM | 1.84±0.58 | 1.27±0.20 |

II.4.6 Caractérisation de la rugosité des films

Nous comparons ici la rugosité des films SWNT/SDS/TX100 lavés à celle des films SWNT/PEDOT non lavés. La rugosité des films a été caractérisée par AFM sur des surfaces de 10 μm^2 . Les mesures indiquent que la rugosité moyenne (R_a : arithmétique et R_q : quadratique) des films réalisés avec le PEDOT:PSS est environ deux fois plus faible que celle des films avec tensioactifs.

Tableau II.4-4 : Rugosité des films SWNT/SDS/TX100 lavés et SWNT/PEDOT non lavés

| Rugosité | R_a (nm) | R_q (nm) |
|----------------|------------|------------|
| SWNT/SDS/TX100 | 16.2 | 20.2 |
| SWNT/PEDOT | 8.5 | 10.9 |

Ces résultats sont en bon accord avec ceux attendus car l'utilisation d'une matrice polymère est souvent mentionnée comme un atout pour réduire la rugosité des films de NTs. Certaines applications, comme les cellules photovoltaïques organiques, nécessitent des électrodes transparentes de très faible rugosité (< 3-4 nm). Cette contrainte est liée à l'épaisseur de la couche de matière active très mince (de l'ordre d'une dizaine de nm) qui sépare les deux électrodes. Une rugosité trop importante peut entraîner un délaminage entre les couches et la formation de courts-circuits entre les électrodes. La réduction de la rugosité des films transparents à base de NTs est encore de nos jours un réel défi.

II.5 Conclusions

Des films transparents conducteurs ont été réalisés à partir de dispersions aqueuses de NTs à l'aide d'une méthode prometteuse d'enduction (Mayer rod coating). Pour ce faire, deux additifs ont été utilisés, ensemble ou séparément, le Triton[®] X-100 et le PEDOT:PSS. Le premier est un tensioactif isolant et sa présence en excès au sein des films a entraîné une limitation des propriétés électriques. En effet, pour ce type de film, une transmittance de 80% correspond à une R_s d'environ 4000 Ω /sq. Par la suite, le couple Triton[®] X-100/SDS a été substitué par du PEDOT:PSS en raison de son caractère conducteur et de sa capacité à disperser les NTs. La substitution totale de tensioactifs par un polymère conducteur a permis d'améliorer significativement les propriétés électro-optiques des films et d'obtenir une résistance de surface de 900 Ω /sq pour une transmittance de 80%. Comparativement aux précédents travaux de *Dan et al*¹, ces performances représentent de bons résultats dans la mesure où les films ont été réalisés avec des SWNT non optimisés (purification, dopage...). De plus, dans ce cas, les films ne nécessitent plus d'étape de lavage, souvent critique pour leur intégrité. Pour finir, l'utilisation d'une matrice polymère participe à diminuer la rugosité des films laissant envisager leur utilisation comme électrode transparente pour les cellules solaires organiques.

A travers cette méthode nous avons également pu constater que l'homogénéité et les propriétés des films sont étroitement liées à la formulation des dispersions. L'homogénéité des films est entre autre gouvernée par la rhéologie des dispersions. Nous avons montré que la création d'interactions entre les nanotubes est responsable de l'augmentation de la viscosité et représente un intérêt majeur au niveau du procédé. Ici, les interactions ont eu une influence au niveau de la dynamique des dispersions. Nous montrerons dans le prochain chapitre comment ces interactions peuvent jouer au niveau thermodynamique du système. Leur impact sur la structuration d'un réseau de nanotubes et sur les propriétés des films sera discuté.

II.6 Bibliographie

- ¹ Dan, B., Irvin, G. C., and Pasquali, M., “Continuous and Scalable Fabrication of Transparent Conducting Carbon Nanotube Films,” *ACS Nano*, vol. 3, **2009**, 835–843.
- ² Badaire, S., “Etude de suspensions et de fibres de nanotubes de carbone,” Thèse de doctorat Bordeaux I, 2005.
- ³ Vigolo, B., Pénicaud, A., Coulon, C., Sauder, C., Pailler, R., Journet, C., Bernier, P., and Poulin, P., “Macroscopic Fibers and Ribbons of Oriented Carbon Nanotubes,” *Science*, vol. 290, **2000**, 1331–1334.
- ⁴ Cohen, E., and Gutoff, E., “Choosing the Coating Method,” *Modern Coating and Drying Technology*, 1992, 6–7.
- ⁵ Okagawa, A., Cox, R. ., and Mason, S. ., “The kinetics of flowing dispersions. VI. Transient orientation and rheological phenomena of rods and discs in shear flow,” *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 45, **1973**, 303–329.
- ⁶ Kinloch, I. A., Roberts, S. A., and Windle, A. H., “A rheological study of concentrated aqueous nanotube dispersions,” *Polymer*, vol. 43, **2002**, 7483–7491.
- ⁷ Raghavan, S. R., Fritz, G., and Kaler, E. W., “Wormlike Micelles Formed by Synergistic Self-Assembly in Mixtures of Anionic and Cationic Surfactants,” *Langmuir*, vol. 18, **2002**, 3797–3803.
- ⁸ Berli, C. L. A., Quemada, D., and Parker, A., “Modelling the viscosity of depletion flocculated emulsions,” *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 203, **2002**, 11–20.
- ⁹ Vigolo, B., Coulon, C., Maugey, M., Zakri, C., and Poulin, P., “An Experimental Approach to the Percolation of Sticky Nanotubes,” *Science*, vol. 309, **2005**, 920–923.
- ¹⁰ Liu, J.-F., and Ducker, W. A., “Self-Assembled Supramolecular Structures of Charged Polymers at the Graphite/Liquid Interface,” *Langmuir*, vol. 16, **2000**, 3467–3473.
- ¹¹ Li, J., Liu, J.-C., and Gao, C.-J., “On the mechanism of conductivity enhancement in PEDOT/PSS film doped with multi-walled carbon nanotubes,” *Journal of Polymer Research*, vol. 17, **2010**, 713–718.
- ¹² Hermant, M.-C., van der Schoot, P., Klumperman, B., and Koning, C. E., “Probing the Cooperative Nature of the Conductive Components in Polystyrene/Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):Poly(styrene sulfonate)–Single-Walled Carbon Nanotube Composites,” *ACS Nano*, vol. 4, **2010**, 2242–2248.
- ¹³ Uchida, E., Uyama, Y., and Ikada, Y., “Surface graft polymerization of acrylamide onto poly(ethylene terephthalate) film by UV irradiation,” *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, vol. 27, **1989**, 527–537.

Chapitre III : Auto-assemblage de nanotubes de carbone : effet de la morphologie sur les propriétés des films

Comme nous l'avons vu, la densité en nanotubes et la qualité des contacts formés peuvent avoir une influence sur les propriétés de conduction électrique des films. Ainsi, ce chapitre est consacré à l'étude de l'influence de la morphologie des films de nanotubes de carbone sur leurs propriétés.

Le comportement des nanotubes en solution aqueuse sera détaillé, notamment en présence de tensioactifs. Nous verrons comment les interactions entre les nanotubes de carbone influencent leur arrangement les uns par rapport aux autres.

Nous décrirons par la suite, une méthode de dépôt permettant de conserver les structures dues aux interactions entre les nanotubes afin de réaliser des films transparents conducteurs à morphologie contrôlée. Enfin, nous nous attacherons à commenter l'influence des changements de structuration du réseau de nanotubes sur l'évolution des propriétés électriques des films.

| | |
|---|------------|
| III.1 Les nanotubes de carbone en dispersion aqueuse..... | 87 |
| III.1.1 Tensioactifs en solution et interactions colloïdales | 87 |
| III.1.2 Interactions entre nanotubes de carbone et tensioactifs..... | 90 |
| III.2 Problématique de l'étude | 92 |
| III.3 Observation à l'échelle locale de NTs en solution..... | 95 |
| III.3.1 Préparation des dispersions..... | 95 |
| III.3.2 Cryomicroscopie électronique | 96 |
| III.3.2.1 Détails expérimentaux | 96 |
| III.3.2.2 Résultats et discussions | 96 |
| III.4 Elaboration des films..... | 101 |
| III.4.1 Choix des NTs et préparation de la dispersion | 101 |
| III.4.2 Méthode et protocole de dépôt | 102 |
| III.5 Caractérisations des films | 104 |
| III.5.1 Analyse de surface : XPS | 104 |
| III.5.2 Mesures d'épaisseur..... | 106 |
| III.5.3 Mesures électriques en quatre points | 107 |
| III.6 Influence de la morphologie sur les propriétés des films | 109 |
| III.6.1 Influence de l'épaisseur | 109 |
| III.6.2 Influence de la morphologie des films pour une épaisseur fixe | 112 |
| III.6.2.1 Bien au-delà du seuil de percolation | 112 |
| III.6.2.2 Proche du seuil de percolation..... | 115 |
| III.6.3 Discussion..... | 118 |
| III.7 Conclusion | 121 |
| III.8 Bibliographie..... | 122 |

III.1 Les nanotubes de carbone en dispersion aqueuse

Lors de ce paragraphe, nous allons introduire quelques éléments de physico-chimie des colloïdes nécessaires à la compréhension du comportement des nanotubes de carbone mis en suspension. Nous nous intéresserons notamment aux interactions créées entre les NTs et les molécules tensioactives selon les concentrations mises en jeu.

III.1.1 Tensioactifs en solution et interactions colloïdales

Les molécules tensioactives ou amphiphiles ont la particularité de posséder deux parties distinctes : hydrophile et hydrophobe. Les deux parties sont constituées de fonctions chimiques dont la polarité n'est pas la même (hydrophile : polaire ; hydrophobe : apolaire) et permettent ainsi de stabiliser deux milieux non miscibles.

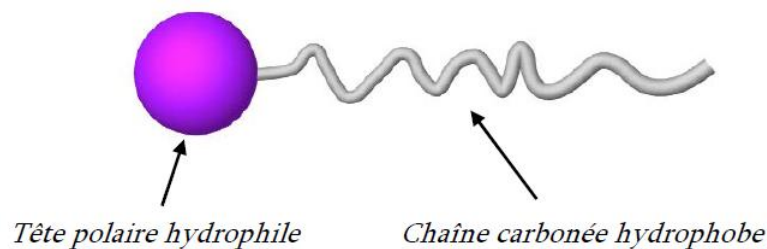


Figure III.1-1 : Représentation schématique d'une molécule tensioactive

Il est ainsi possible de disperser des particules solides non solubles au sein d'une phase liquide. Les particules sont stabilisées par les molécules de tensioactifs adsorbées à leur surface. Dans le cas de l'utilisation de tensioactifs ioniques, la stabilisation résulte de répulsions électrostatiques induite par le contre-ion. La portée de ces interactions dépend de la concentration et de la charge des ions en solution. Lorsque la concentration en tensioactif à la surface des particules est suffisante, les répulsions électrostatiques permettent de contrebalancer les interactions attractives de van der Waals maintenant en contact les particules.

Au-delà d'une certaine concentration, appelée concentration micellaire critique (CMC), les molécules tensioactives forment des agrégats sphériques, appelés micelles, typiquement constituées de quelques dizaines à quelques centaines de molécules. Au dessus de la CMC, les molécules tensioactives individuelles sont en équilibre avec les micelles.

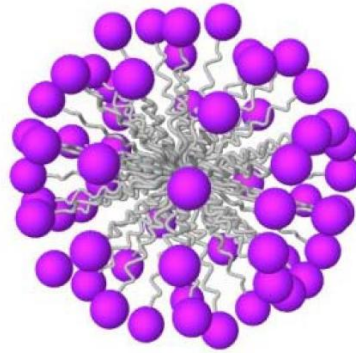


Figure III.1-2 : Représentation d'une micelle de tensioactif soluble en milieu aqueux polaire. Les têtes polaires en interaction électrostatique avec le milieu sont à l'extérieur tandis que les parties apolaires sont confinées au sein de la micelle.

Lorsque la CMC est atteinte, tout ajout supplémentaire de molécules tensioactives entraîne la formation de nouvelles micelles, la concentration des molécules libres restant stable. L'augmentation de la concentration en micelle peut alors générer des interactions attractives d'origine entropique, dites de déplétion, entre les particules. Le phénomène de déplétion apparaît lorsque deux populations de particules de taille différente coexistent en solution. Ce cas se produit lorsque, par exemple, des micelles de tensioactif (petites particules) sont associées à de plus grosses particules colloïdales.

Lorsque les grosses particules sont suffisamment éloignées les unes des autres, les petites exercent à leur surface une pression osmotique radiale et uniforme résultant des chocs entre particules de différentes tailles (Figure III.1-3a). Cependant, si la distance entre les particules colloïdales tend à diminuer et à devenir inférieure au diamètre des petites particules, il se crée alors une zone d'exclusion stérique (recouvrement des volumes exclus) dans laquelle les petites particules ne peuvent plus pénétrer (Figure III.1-3b). La pression osmotique y est plus faible car la répartition des forces dues aux chocs n'est plus isotrope. Ceci induit une interaction attractive entre les grosses particules qui ont tendance à s'agréger. Notons que plus la concentration en petites particules est élevée, plus la pression osmotique devient forte et plus les interactions attractives de déplétion sont intenses.

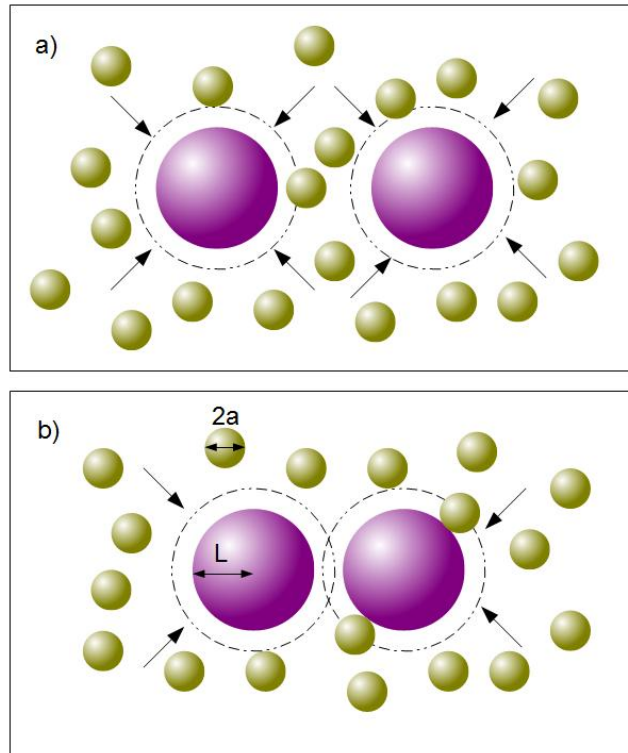


Figure III.1-3 : Représentation schématique illustrant le phénomène de déplétion. a) particules colloïdales éloignées. b) particules colloïdales proches. Les flèches symbolisent les forces de déplétion exercées par les petites particules et les cercles en pointillés représentent le volume exclu défini par les petites particules.

A présent, nous allons voir, dans le cas où les grosses particules colloïdales sont des nanotubes de carbones, comment ces différentes interactions peuvent influencer l'état de dispersion.

III.1.2 Interactions entre nanotubes de carbone et tensioactifs

Le système NTs/SDS/eau a été étudié par *B. Vigolo et al*¹, et le diagramme de phase (Figure III.1-4) d'un tel système a pu être établi par l'observation des dispersions en microscopie optique. Des nanotubes monoparoi ont été dispersés par ultrasons dans des solutions de SDS. Ce diagramme fait apparaître trois états distincts du système selon différentes concentrations massiques en SDS et en SWNT.

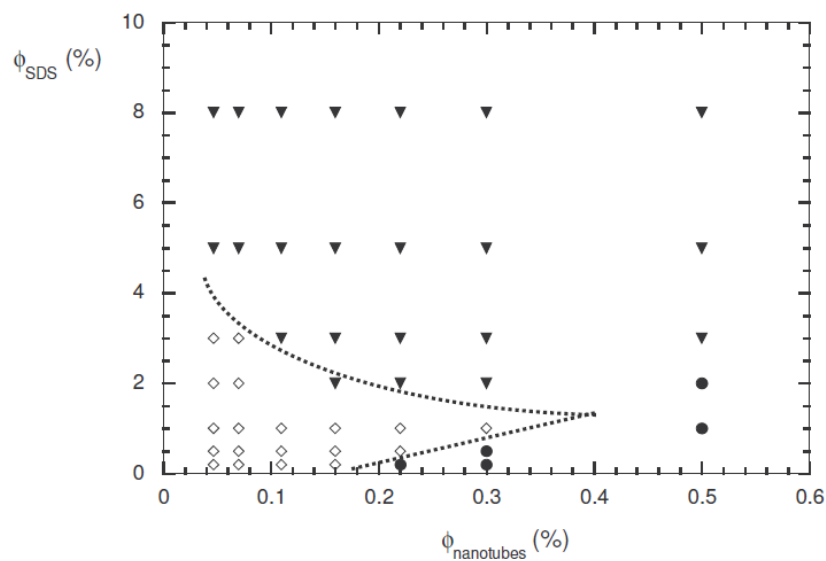


Figure III.1-4 : Diagramme de phase du système [SWNT/SDS/eau] réalisé par observation en microscopie optique.²

Le premier état, symbolisé par des points noirs, est rencontré pour de faibles concentrations en SDS et des concentrations en SWNT supérieures à 0.2wt%. Dans ce cas, il n'y a pas assez de tensioactif pour recouvrir entièrement la surface des SWNT et contrebalancer les interactions attractives de van der Waals qui les lient entre eux. Les ultrasons ne font que réduire la taille des agrégats qui constituent la poudre de NTs de départ (Figure III.1-5a). Lorsque la concentration en SDS augmente légèrement, les nanotubes sont dispersés de façon homogène et une seule phase stable est visible au microscope optique (Figure III.1-5b). La quantité de tensioactif est alors suffisante pour recouvrir complètement la surface des nanotubes et permettre de compenser les forces de vdW par répulsion électrostatique. Enfin, un troisième état de dispersion (triangles noirs Figure III.1-4) apparaît pour des concentrations en SDS élevées. Une texture sombre « nuageuse » est alors observée au microscope optique (Figure III.1-5c). Il s'agit d'agrégats peu denses grossissant à mesure que la concentration en SDS augmente. Cet effet a été attribué à l'augmentation de la concentration de

micelles de SDS en solution. Comme décrit dans le paragraphe précédent, des interactions de déplétions se produisent lorsque la pression osmotique est suffisamment forte. Notons qu'un tel état de dispersion n'est pas différentiable, à l'œil nu, d'un état homogène. De plus, dans ce régime de déplétion les agrégats formés n'ont pas tendance à sédimenter. Il s'agit d'agrégats dynamiques mettant en jeu des énergies d'interaction proches de celle de l'agitation thermique. Le phénomène d'agrégation est complètement réversible, il suffit de diminuer la concentration en micelle (dilution à l'eau) pour voir disparaître les agrégats.

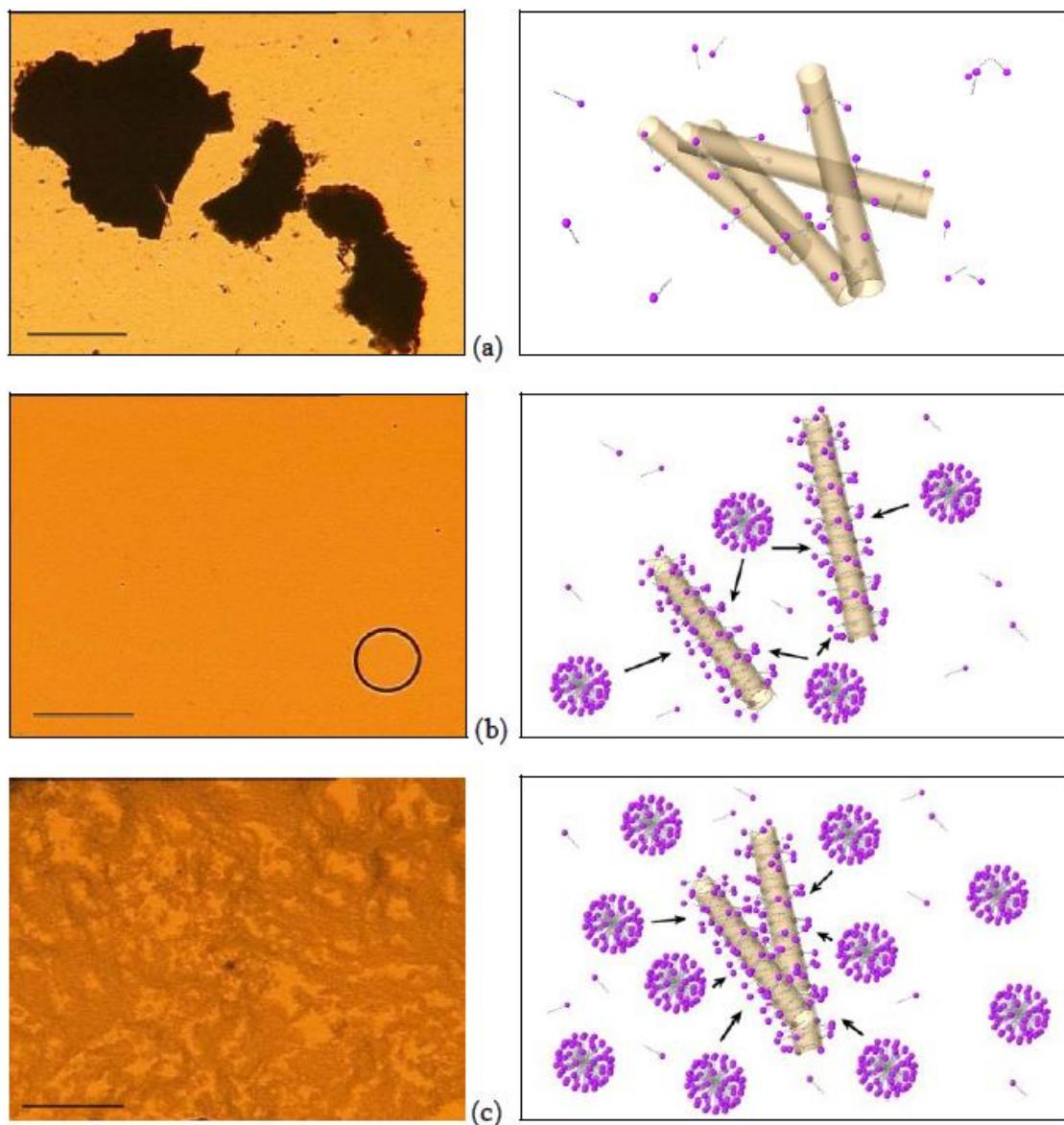


Figure III.1-5 : A gauche : images de microscopie optique (échelle = 200 μm) de dispersions aqueuses de SWNT réalisées avec du SDS. A droite : représentations schématiques des fagots de nanotubes au sein de ces dispersions. Les flèches illustrent la pression osmotique exercée par les micelles de SDS. (a) faible concentration, (b) concentration intermédiaire et (c) concentration élevée en SDS.³

Au cours de cette thèse, l'étude de diagrammes de phase similaires réalisée avec différents NTs (SWNT Thomas Swan Elicarb et MWNT Nanocyl 7000) a révélée les mêmes observations. Ceci nous permet de conclure qualitativement que les phénomènes d'interactions impliqués dans les systèmes [NTs/SDS/eau] sont identiques et indépendants de la nature des NTs.

III.2 Problématique de l'étude

Nous nous intéressons ici aux propriétés électriques de films de NTs donc au-dessus du seuil de percolation. Nous verrons cependant que les concepts de percolation seront critiques pour comprendre les résultats obtenus.

De façon générale, l'effet des interactions sur le seuil de percolation d'un réseau de particule est un problème compliqué qui reste débattu, même après plusieurs années de travaux sur la question.⁴⁻⁷

L'analyse, réalisée par *Grujicic et al*, basée uniquement sur le modèle géométrique du volume exclu, donne lieu à des valeurs de seuil de percolation plus élevées lorsque les nanotubes sont en interaction.⁶ Il est dit que les interactions favorisent l'alignement des NTs entre eux et mènent à la diminution du volume exclu. La réduction du volume exclu induit alors une diminution de la probabilité de contact entre les nanotubes. Les auteurs attendent même intuitivement la formation de faisceaux de large diamètre qui pourraient être vu comme des particules avec un rapport d'aspect plus faible que celui des NTs. Malheureusement, cette attente reste sans validation expérimentale.

A contrario, *A. V. Kyrlyuk et P. van der Schoot* ainsi que *Vigolo et al*, prédisent que le seuil de percolation pourrait diminuer en induisant des interactions attractives de déplétion entre les NTs.^{8,7}

De façon générale, cet effet est indépendant de la forme des particules et ne provient que de leur tendance à s'agréger en réponse à des interactions attractives. Cet effet, déjà discuté par *Vigolo et al*, est en bon accord avec les expériences réalisées, qui montrent notamment la diminution du seuil de percolation électrique au sein de dispersions liquides. Dans ce cas, la percolation est induite par la formation d'agrégats de SWNT grâce à de faibles interactions attractives de déplétion. Cependant, l'approche théorique utilisée n'est valable que pour des systèmes dilués et des interactions faibles. D'ailleurs, les auteurs soulignent ce point et attendent intuitivement un comportement différent dans le cas de fortes interactions.

En effet, selon l'intensité des interactions, notée ε , différents types de réseaux peuvent être envisagés, comme illustrés à la Figure III.2-1.

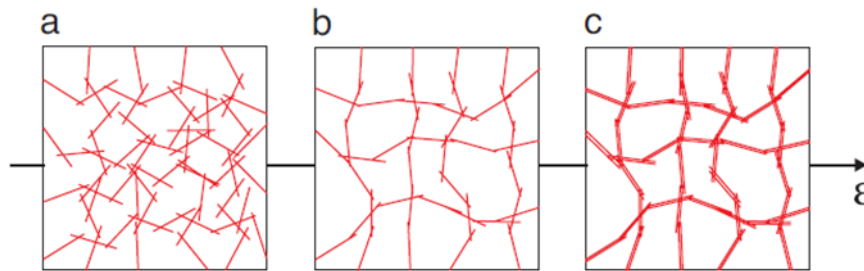


Figure III.2-1 : Les différents régimes de percolation et les réseaux correspondants. (a) Réseau de nanotubes localement isotropes à l'équilibre. (b) Réseau de nanotubes localement anisotropes mais globalement isotropes à l'équilibre. (c) Réseau isotrope de faisceaux de nanotubes percolés à l'équilibre.⁷

Des nanotubes en interaction attractive faible ou sans interaction forment un réseau localement isotrope sans arrangement particulier (a).

Une augmentation des interactions devrait conduire à un réseau globalement isotrope mais avec des corrélations d'orientation entre les nanotubes (b), c'est-à-dire un alignement à l'échelle locale des NTs.

Le régime (c) est attendu lorsque l'intensité des interactions devient forte. Dans cette limite, les nanotubes formeraient des faisceaux dont le diamètre effectif est plus important que celui de nanotubes individuels. Cette nouvelle configuration est alors décrite comme un réseau de larges faisceaux globalement isotropes et conduit à une augmentation du seuil de percolation. Tout comme dans les travaux de *Grujicic et al*, la raison invoquée est la diminution du rapport d'aspect effectif des particules entraînant la diminution de la probabilité de contact. Comme nous l'avons vu lors du chapitre I, l'établissement de contacts entre particules et donc la formation de chemins conducteurs au sein du réseau dépend du rapport d'aspect (L/d). Le seuil de percolation, atteint lorsque le premier chemin conducteur est établi à travers le film, est inversement proportionnel au rapport d'aspect des particules ($\rho_c \propto d/L$). Ainsi, à concentration de particules constante, un rapport d'aspect plus faible entraîne une réduction du nombre de contacts, soit une diminution de la connectivité du réseau.

Une première validation numérique a été proposée dans des simulations de *T.Schilling et al* concernant des corrélations d'orientation entre NTs.⁵ L'analyse prévoit qu'en présence d'interactions attractives de déplétion modérées, les NTs auraient tendance à s'aligner localement sans pour autant former de phases nématiques. Cette structuration devrait favoriser les contacts entre les nanotubes, ce qui conduit à de plus grands clusters et à une diminution du seuil de percolation.

Mais que ce soit dans le cas d'interactions faibles ou fortes, ces prédictions de structures restent intuitives et à valider expérimentalement.

A partir de ces diverses études, nous constatons qu'il n'est pas intuitif de prévoir l'évolution du seuil de percolation du réseau en fonction des interactions entre les NTs car deux principaux effets semblent s'opposer. Dans un cas, nous pouvons penser que grâce aux interactions, les nanotubes peuvent s'aligner entre eux, formant des faisceaux de plus faible rapport d'aspect effectif que les NTs individualisés et conduire à l'augmentation du seuil de percolation. A l'inverse, l'augmentation des interactions peut aussi mener à la formation d'agrégats peu denses de NTs, améliorant la connectivité du réseau, ce qui va dans le sens d'une diminution du seuil de percolation (formation d'un agrégat infini). Ce dernier effet est particulièrement intéressant car l'augmentation de la connectivité d'un réseau de NTs permet une meilleure conductivité électrique.⁹

Dans le cadre de notre étude et au vu des précédentes remarques, nous avons cherché à savoir si de telles interactions attractives entre NTs peuvent conduire à l'amélioration des propriétés électriques de films transparents.

Cependant, plusieurs défis ou interrogations se posent avant de pouvoir réaliser des films de NTs avec différentes morphologies. Tout d'abord, l'organisation de NTs en interaction en solution, notamment leur alignement local attendu théoriquement, n'a jamais été validé expérimentalement. Or, il s'agit là du facteur clé pouvant servir à la modification de la structuration du réseau de NTs. Egalement, la question se pose quant à la conservation de l'éventuel alignement des NTs lors du passage de l'état liquide à celui d'un matériau solide tel qu'un film. Pour finir, nous pouvons nous demander quelle sera l'effet des interactions et donc du changement de structuration du réseau de NTs sur les propriétés électriques des films.

III.3 Observation à l'échelle locale de NTs en solution

Nous avons réalisé des observations de dispersions à l'échelle des nanotubes de carbone (nanométrique), dans le but de mettre en évidence une éventuelle structuration induite par l'intermédiaire d'interactions attractives de déplétion.

III.3.1 Préparation des dispersions

Pour cette étude, des SWNT Elicarb de la société Thomas Swan ont été utilisés (Réf PR0920 ; lot 79816/203). Nous préparons deux solutions de 10 ml en ajoutant une masse connue de nanotubes à une solution aqueuse de SDS. Les solutions sont ensuite agitées par ultrasons. La concentration en SWNT est de 0.5wt% et celle de SDS est choisie à 1 et 7wt%. Dans le but d'éliminer un maximum d'agrégats résiduels (gros fagots de NTs non individualisés) et d'impuretés, les dispersions sont centrifugées pendant 2h à 4000 rpm. Ces conditions de centrifugation (douces) permettent de conserver les tubes individualisés en suspension.

L'observation par microscopie optique des dispersions est illustrée par la Figure III.3-1. Comme attendu, il apparait une texture sombre significative d'interactions attractives de déplétion lorsque la concentration en SDS est élevée. Notons que dans ce cas la texture est très marquée et indique la présence de fortes interactions de déplétion entre les nanotubes. Cependant l'observation par microscopie optique reste limitée pour caractériser précisément l'état d'agrégation des nanotubes. Afin d'aller plus loin dans cette description, nous avons voulu observer les NTs en solution à l'échelle de la particule.

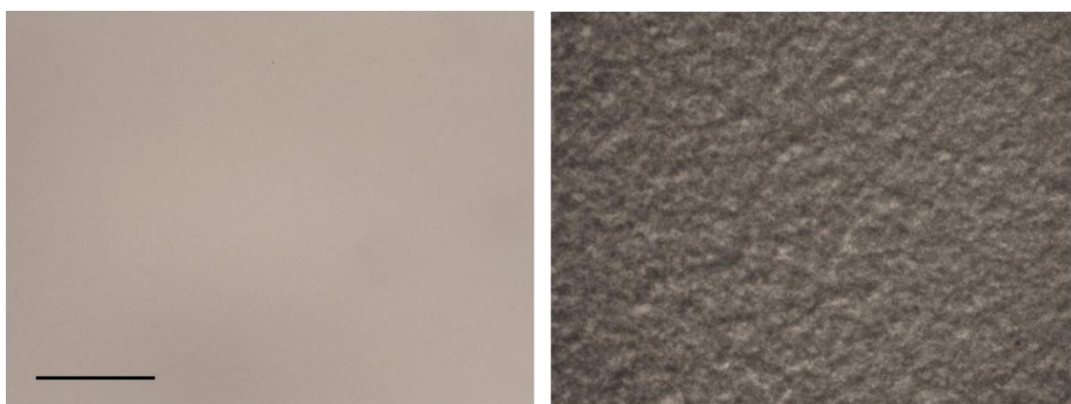


Figure III.3-1 : Clichés de microscopie optique de SWNT dispersés dans une solution aqueuse de SDS concentrée à 1wt% (à gauche) et 7wt% (à droite). L'échelle = 200 μ m.

III.3.2 Cryomicroscopie électronique

La cryomicroscopie électronique s'avère être une méthode de choix pour l'observation de nos dispersions de nanotubes. La différence majeure avec la microscopie électronique classique tient dans la préparation des échantillons. Cette méthode permet l'observation de particules ou de molécules préalablement mises en solution aqueuse. Après vitrification de l'eau, et formation de glace amorphe, un milieu solide et parfaitement transparent aux électrons est obtenu. Il est ensuite possible de visualiser les particules ou molécules à l'aide d'un microscope électronique classique tout en maintenant la température de l'échantillon basse afin d'éviter la cristallisation de la glace et la diffusion du faisceau d'électron.

III.3.2.1 Détails expérimentaux

Le protocole de congélation des échantillons utilisé repose sur celui décrit par Dubochet.¹⁰ En pratique, une goutte de l'échantillon en solution (5 μ l) est déposée sur une grille de cuivre recouverte d'un film de carbone à trous. La grille, maintenue par une pince, est montée sur une « guillotine », l'excès de solution est éliminé avec un papier filtre de manière à créer une fine couche (\sim 200 μ m) d'eau dans les trous de carbone. Immédiatement après, la grille est rapidement plongée dans un bain d'éthane liquide à -180°C , rendu liquide par de l'azote liquide. L'éthane liquide permet une congélation immédiate de notre échantillon, transformant l'eau liquide en glace amorphe, exempte de cristaux. La grille est ensuite installée sur un porte-objet cryo Gatan 626 qui est introduit dans le microscope et conservée à une température d'environ -175°C . L'observation des échantillons est réalisée au moyen d'un microscope électronique à transmission (TEM) FEI Tecnai-F20 opérant à 200kV. Les images sont acquises en mode Low-Dose avec une caméra CCD de 2k x 2k pixels (Gatan, CA, USA).

III.3.2.2 Résultats et discussions

Les résultats des observations des deux échantillons sont présentés à la Figure III.3-2. Le réseau gris sombre correspond au film de carbone qui recouvre la grille de cuivre. Les taches grises sombres d'environ 20 nm (clairement visibles sur l'insert a) sont dues à la nucléation de cristaux de glace qui n'a pas pu être évitée malgré les précautions prises. Les points noirs ou agrégats de la même couleur représentent des traces de catalyseurs métalliques présents initialement dans la poudre de nanotube. En effet, malgré leur purification par le fournisseur, la poudre de nanotubes contient encore jusqu'à 5wt% d'impuretés métalliques. Cependant, la qualité des images présentées permet aisément d'identifier les SWNT, qui apparaissent sous la forme de lignes sombres.

Le cliché présenté à la Figure III.3-2a correspond à une dispersion de SWNT concentrée à 1wt% en SDS. Dans ce cas, les SWNT ne semblent pas être en interaction et ne montrent pas d'arrangement particulier les uns par rapport aux autres. Ils sont correctement individualisés et aléatoirement orientés et répartis dans l'espace.

L'autre échantillon (Figure III.3-2b), préparé avec 7wt% d'SDS, met en évidence un arrangement des nanotubes de carbone entre eux. Nous pouvons clairement observer des faisceaux de SWNT en plus de SWNT individualisés. Les faisceaux observés ne sont pas dus à des NTs qui n'auraient pas été correctement individualisés et encore soumis à des interactions de van der Waals. En effet, nous pouvons distinguer que les NTs ne sont pas en contact direct les uns aux autres mais séparés par une certaine distance que nous commenterons par la suite.

L'observation de l'ensemble des images réalisées sur cet échantillon permet d'évaluer que les faisceaux sont constitués de 2 à 10 nanotubes. Les faisceaux ne présentent pas d'arrangement entre eux ou global à plus grande échelle. Par contre les nanotubes qui les composent, sont alignés parallèlement les uns à coté des autres avec une grande régularité. Ces observations montrent qu'en plus de rapprocher les NTs entre eux, les interactions attractives de déplétion tendent à les aligner localement et conduisent à la formation de larges faisceaux.

Ces résultats confirment ainsi expérimentalement les attentes intuitives sur la formation de larges faisceaux de NTs en présence de fortes interactions attractives. Nous verrons par la suite l'effet de cette structuration des NTs sur les propriétés des films.

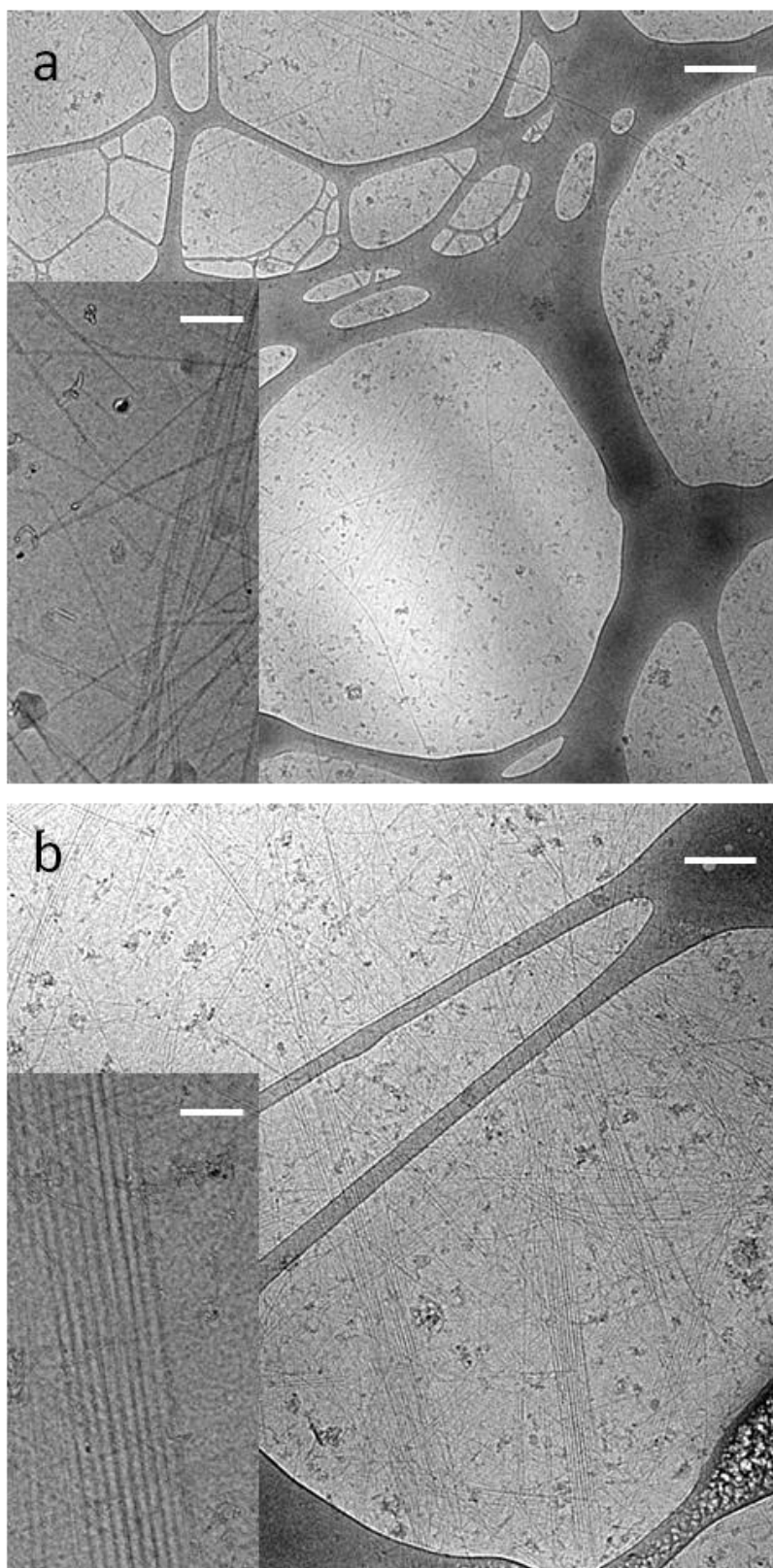


Figure III.3-2 : Images de cryomicroscopie de SWNT dispersés dans une solution de SDS. a) SDS = 1wt% (l'échelle = 400 nm) et b) SDS = 7wt% (l'échelle = 200 nm). L'échelle des inserts = 50 nm.

L'insert Figure III.3-2b est un agrandissement réalisé sur un faisceau de nanotubes en interaction. Après traitement de l'image, l'espacement extrêmement régulier entre les SWNT est estimé entre 5 et 6 nm. Nous nous sommes intéressés à comprendre l'origine de la valeur de cet espacement. Pour cela, nous considérons deux types d'interactions répulsives initiées par les molécules de SDS adsorbées à la surface des nanotubes : l'une stérique et l'autre électrostatique.

- Répulsion stérique

Comme nous l'avons décrit précédemment, au-delà d'une certaine concentration de SDS, la surface des NTs est recouverte par les molécules de tensioactif. Celles-ci s'adsorbent à leur surface hydrophile par l'intermédiaire de leur partie apolaire. La conformation alors adoptée par les molécules d' SDS a été étudiée par *Richard et al* par cryomicroscopie électronique.¹¹ Tout comme eux, nous avons également réussi à observer les molécules de tensioactif à la surface des nanotubes (Figure III.3-3). Plusieurs conformations peuvent être adoptées par les molécules de SDS mais elles résultent toutes d'une augmentation du diamètre effectif des nanotubes équivalente à deux fois la longueur d'une molécule de SDS. La longueur d'une molécule de SDS, L_{SDS} , est estimée à 2.25 ± 0.25 nm. Considérons deux nanotubes alignés l'un à côté de l'autre (Figure III.3-4). La distance minimale, liée à la gêne stérique des molécules de SDS qui les séparent, est égale à deux fois L_{SDS} soit $\sim 4.5 \pm 0.5$ nm.

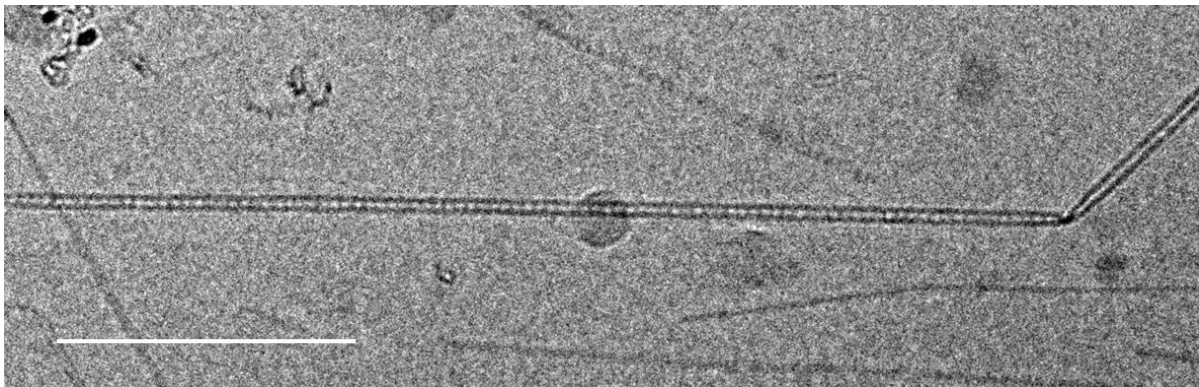


Figure III.3-3 : Cliché de cryomicroscopie électronique illustrant l'adsorption du SDS à la surface d'un nanotube. Les rayures sombres sur le nanotube indiquent un enroulement hélicoïdal des molécules de SDS. (Échelle = 100 nm)

- Répulsion électrostatique

Les molécules de SDS sont adsorbées à la surface des SWNT (hydrophobe) par leur chaîne alkyle apolaire et leurs têtes polaires pointent vers le milieu aqueux. Cette configuration engendre également des répulsions électrostatiques lorsque les têtes polaires viennent à s'approcher les unes des autres. La distance minimale ainsi créée entre deux nanotubes par le biais de ce type de

répulsion est décrite par la longueur de Debye (λ_D). La répulsion électrostatique est liée au taux de contre-ions dissociés. D'après la littérature, le taux de dissociation des ions Na^+ au delà de la CMC du SDS peut-être estimé à environ 30%.^{12,13}

La longueur de Debye s'écrit alors¹⁴ :

$$\lambda_D^2 = \frac{4\pi e^2}{\epsilon k_B T} (2\rho_{CMC} + (\rho_S - \rho_{CMC})(1 - \beta))$$

Avec ρ_S la concentration en tensioactif, ρ_{CMC} la concentration en tensioactif à la CMC et β le taux de dissociation du contre-ion.

Pour une solution de SDS à 7wt%, la concentration molaire en SDS est de $0,243 \text{ mol.l}^{-1}$. À 25°C , la concentration micellaire critique du SDS est d'environ $8.10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$. D'après l'expression précédente, la longueur de Debye peut être estimée à environ 1 nm.

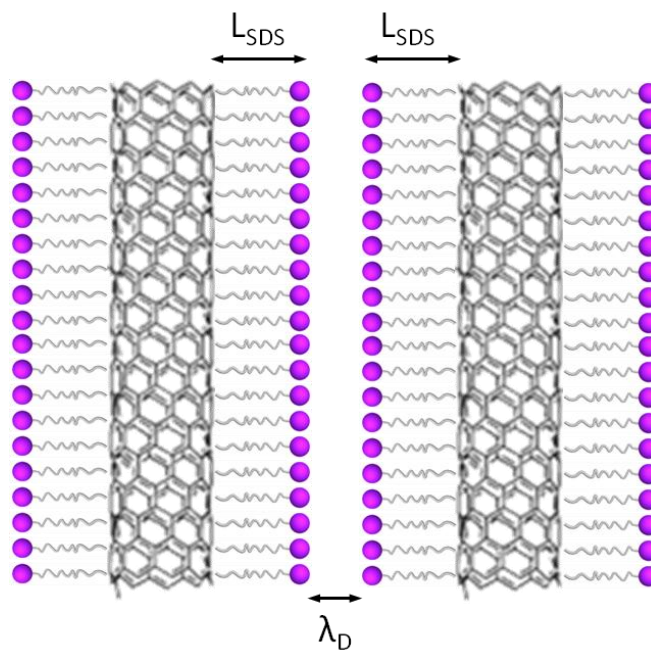


Figure III.3-4 : Représentation schématique de deux NTs séparés par les répulsions stériques ($2xL_{SDS}$) et électrostatiques (λ_D) initiées par les molécules d'adsorbés à leur surface.

La distance issue de l'addition des longueurs ($2xL_{SDS} + \lambda_D \sim 5.5 \text{ nm}$) déterminées précédemment, est en bon accord avec l'espacement régulier de 5 à 6 nm observé entre deux nanotubes soumis à des interactions de déplétion.

L'observation à l'échelle nanométrique des NTs nous a permis de mettre en évidence leur alignement local lorsque la pression osmotique du tensioactif domine l'agitation thermique du milieu. A la suite de cette validation expérimentale, nous avons cherché à utiliser ce changement de structuration des NTs pour réaliser des films transparents avec différentes morphologies. Cependant, la conservation de l'alignement local des NTs d'une suspension liquide vers un matériau solide n'est pas chose aisée et a nécessité l'utilisation d'une méthode de dépôt avec un protocole adapté.

III.4 Elaboration des films

III.4.1 Choix des NTs et préparation de la dispersion

Au cours de cette étude, nous avons utilisé des SWNT HiPCO, produit par la société Unidym (lot R0513). Ce choix est fait en raison de leur pureté supérieure à celle des SWNT Elicarb utilisés précédemment pour l'observation en solution.

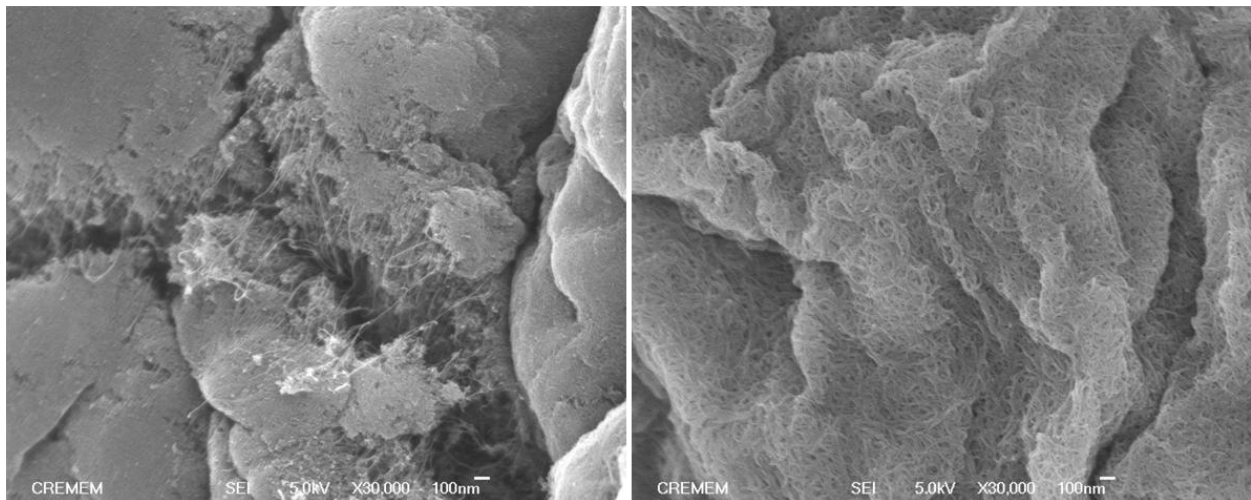


Figure III.4-1 : Images MEB de poudre de SWNT Elicarb (à gauche) et HiPCO (à droite).

L'observation des deux poudres de SWNT au microscope électronique à balayage nous a permis de faire ce constat. L'image de gauche de la Figure III.4-1, montre que les nanotubes Elicarb sont mêlés à une quantité non négligeable d'impuretés. Il est même difficile de les observer sans la présence de fissures à la surface des grains de poudre. A l'inverse, sur l'image de droite, les SWNT HiPCO sont clairement visibles, ceci étant vrai sur l'ensemble de l'échantillon analysé. Le lot de SWNT HiPCO, purifié après synthèse, permet ainsi d'obtenir des films dont la surface présente moins d'impuretés et ainsi une meilleure observation de leur morphologie.

L'ensemble des films est réalisé à partir d'une dispersion mère composée d'un mélange de 0.3wt% en SWNT et 1wt% en SDS. Le temps de passage aux ultrasons est volontairement allongé à 3h dans le but de raccourcir les SWNT. Nous favorisons ainsi le fait que la principale source de résistance du réseau soit liée aux contacts entre les NTs et non à la résistance intrinsèque des NTs qui s'accroît avec leur longueur.

III.4.2 Méthode et protocole de dépôt

Parmi les différentes méthodes de dépôt envisageables, nous avons choisi d'utiliser la filtration sur membrane. Cette méthode permet en effet de réaliser des films d'une grande homogénéité dont l'épaisseur peut être finement ajustée en fonction de la quantité de NTs filtrée. De plus, la technique de filtration n'est pas dépendante des propriétés rhéologiques de la dispersion et donc ne nécessite pas l'ajout d'additifs. Cela permet dans notre cas de comparer aisément les différentes dispersions sans risquer d'affecter les interactions entre nanotubes.

Le choix de la membrane utilisée est important, la porosité de celle-ci doit notamment permettre de retenir les nanotubes tout en laissant passer la solution. Notre choix s'est donc porté sur des membranes alumines avec une porosité moyenne de 20 nm.

Habituellement, la dispersion aqueuse de nanotube est diluée dans de l'eau afin de pouvoir la filtrer uniformément sur la membrane et éliminer le tensioactif. En effet, seulement quelques μl ou dizaines de μl de dispersion sont nécessaires pour obtenir des films transparents. Cet inconvénient pose un problème quant à la conservation des interactions de déplétion une fois la dispersion diluée. Nous avons donc modifié le protocole de filtration en ce sens et dilué la dispersion mère à l'aide de solutions aqueuses de SDS (50 ml) plus ou moins concentrées. Ainsi, les interactions de déplétion entre les nanotubes ne sont plus générées par la concentration en SDS au sein de la dispersion mais par celle de la solution de dilution.

Lors de l'étape de filtration, les NTs se déposent de manière homogène à la surface de la membrane pour former un film uniforme. Une fois séché, le film est transféré sur un substrat transparent (Figure III.4-2). Le transfert de la couche de nanotubes est inspiré par les travaux de *Kong et al* réalisés en 2009.¹⁵ Nous avons choisi d'utiliser un substrat PET de 100 μm d'épais (produit par la société Goodfellow) pouvant être facilement découpé aux dimensions du film de NTs.

La membrane est alors dissoute à la surface d'un bain de soude à 1,5M pendant environ 15 min. Puis, par dilutions successives à l'eau, le pH du bain est ramené à 7 afin d'éliminer la soude et éviter sa recristallisation (détérioration du film) lors du séchage. Le substrat est ensuite placé en dessous du film de nanotube flottant à la surface de l'eau. L'aspiration du bain provoque la descente

puis le dépôt du film de NTs à la surface du substrat. Le film, maintenu par capillarité sur le substrat, est finalement séché. Chaque film subit un dernier lavage à l'acide nitrique (9M pendant 24h) dans le but d'éliminer le reste de tensioactif. Le dopage chimique (non désiré car instable à l'air) des NTs par l'acide nitrique est neutralisé en rinçant une dernière fois le film dans l'eau.

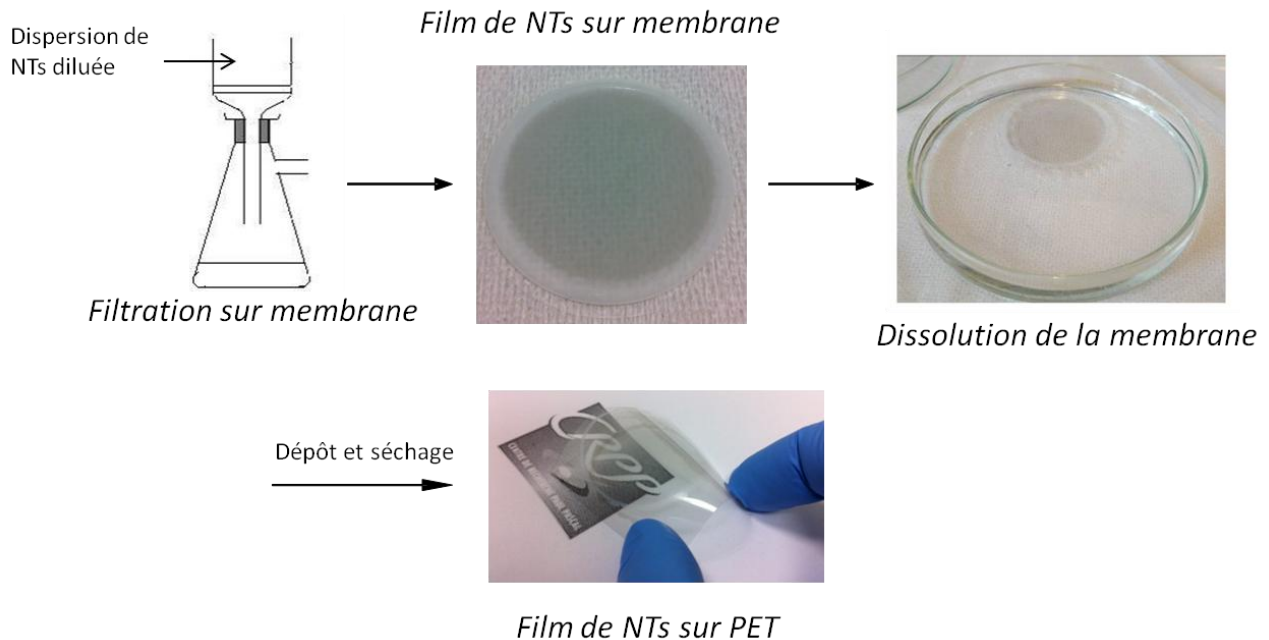


Figure III.4-2 : Schématisation des principales étapes nécessaires à la réalisation de films de nanotubes de carbone par filtration sur membrane.

Nous avons rencontré beaucoup de difficultés lors de la réalisation de tels films. Le problème majeur vient de l'utilisation de solutions concentrées en SDS ($> 2\text{wt}\%$). Dans ce cas, le tensioactif se retrouve en excès au sein de la couche de NTs. Le film devient donc très réactif au contact de l'eau à cause de la désorption violente du tensioactif, ce qui provoque l'altération du réseau de NTs. Il présente alors une densité de défauts telle que la mesure de la résistance surfacique n'est plus possible. Deux cas sont observés (Figure III.4-3) : soit le film peut se replier sur lui-même, soit il se dégrade en petits morceaux, à la surface de l'eau.

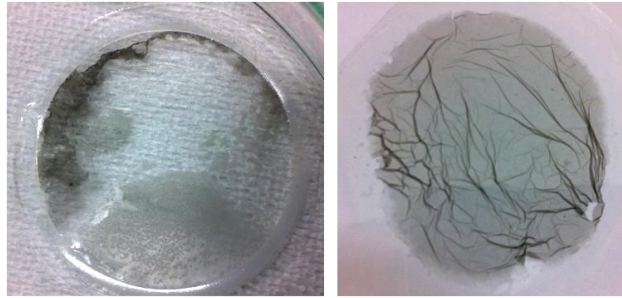


Figure III.4-3 : Photographies de films défectueux lors de l'étape de transfert. A gauche : le film se dégrade en morceaux à la surface de l'eau ; à droite : film déposé sur PET présentant de nombreuses pliures.

Pour éviter ces phénomènes, la parade consiste à éliminer le tensioactif avant que le film de nanotubes ne soit plus maintenu par la membrane. Pour cela, avant la dissolution de la membrane, le film de NTs est placé à la surface d'un bain d'eau pendant environ 1h. Cette opération est répétée trois fois. Lors du premier bain, la désorption du SDS est telle qu'un déplacement spontané de la membrane à la surface de l'eau est observé. Mais grâce au soutien mécanique de la membrane, le film de NTs reste intact et peut ensuite être normalement transféré sur le substrat PET. Le protocole détaillé de la fabrication des films par filtration sur membrane est présenté à l'annexe 1.

III.5 Caractérisations des films

III.5.1 Analyse de surface : XPS

Dans le but de comparer les propriétés des films entre elles, il est nécessaire de s'assurer que l'élimination du tensioactif est efficace, et ce quelque soit la concentration en SDS utilisée.

Le principe de la spectroscopie de photoélectrons X ou XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) réside dans l'interaction de la matière avec un photon X monoénergétique donnant naissance à un ion et un électron, appelé photoélectron. Un spectre XPS consiste en l'enregistrement de courbes représentant la variation du nombre de photoélectrons émis en fonction de leur énergie de liaison. Ces énergies de liaison sont caractéristiques des niveaux électroniques de l'atome émetteur ce qui permet une analyse élémentaire de l'échantillon à analyser. La spectroscopie XPS permet l'analyse des couches superficielles d'un solide sur une profondeur de 10 nm. Ainsi, elle s'est imposée comme un des principaux outils en analyse de surface.

Des analyses XPS ont été réalisées sur différents films de NTs une fois leur dépôt sur PET réalisé. Nous avons en particulier suivi la présence du SDS à la surface des films avant et après le dernier lavage à l'acide nitrique. Dans notre cas, l'élément qui met en évidence la présence de SDS est le

soufre. La Figure III.5-1 présente un exemple de spectre XPS d'un film réalisé à partir d'une solution de SDS concentrée à 5wt%. Après lavage, nous pouvons observer la disparition de la bande caractéristique du soufre, S2p, indiquant le retrait du SDS de la surface du film.

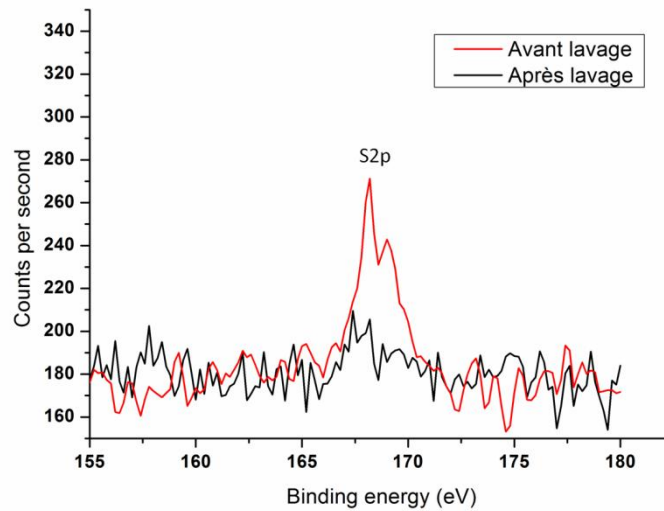


Figure III.5-1 : Spectres XPS de la surface d'un film de NTs (SDS = 5wt%) avant et après lavage à l'acide nitrique.

Les résultats des analyses obtenus pour des films préparés à partir de quatre concentrations différentes en SDS sont présentés dans le Tableau III.5-1.

Tableau III.5-1 : Mesures XPS de films de SWNT préparés à partir de quatre concentrations différentes en SDS.

| SDS (wt%) | Pourcentage atomique | | | |
|-----------|----------------------|-------|------|-----|
| | C | O | S | Al |
| 0.2 | 81.6 | 16.77 | 0.1 | - |
| 2 | 77.7 | 20.0 | 0.1 | 0.9 |
| 5 | 80.4 | 17.6 | 0.15 | 0.4 |
| 8 | 77,7 | 18.9 | 0.1 | - |

Sur l'ensemble des échantillons analysés, la quantité en soufre n'excède pas 0.15 %at. De si faibles quantités en soufre indiquent soit la présence de traces résiduelles de SDS à la surface des films, soit une éventuelle pollution de la surface des échantillons après fabrication. Les résultats montrent également que le pourcentage atomique en soufre n'est pas lié à la quantité de SDS ayant servi à la préparation des films. Ceci confirme que les lavages successifs lors de la réalisation des films

permettent un bon retrait du tensioactif. De plus, la netteté des images MEB des films de NTs présentées dans la suite de cette étude atteste également de l'élimination de l'excès de SDS. Ainsi, nous pouvons avancer que le tensioactif ne perturbera pas significativement les propriétés électriques des films.

III.5.2 Mesures d'épaisseur

L'épaisseur des films a été mesurée lors de cette étude dans le but d'évaluer l'influence de la méthode de dépôt et du changement de morphologie sur leur densité volumique. Deux techniques ont été envisagées pour déterminer les épaisseurs : la microscopie à force atomique (AFM) et la profilométrie mécanique.

Le profilomètre mécanique (modèle Dektak 150 de marque VEECO) utilise une pointe qui vient au contact de la surface de l'échantillon. Cette pointe se déplace ensuite sur la surface, selon une trajectoire rectiligne, afin de décrire un profil topographique. Afin de vérifier que la pointe du profilomètre mécanique n'entraîne pas la couche de NTs lors de son déplacement et conduise à des valeurs d'épaisseurs inexacts, nous avons décidé de recouper ces mesures grâce à l'utilisation de l'AFM (modèle Icon de marque Bruker). Dans ce cas, la pointe n'est plus en contact avec l'échantillon, elle oscille à haute fréquence à sa surface (tapping mode). De plus, cette méthode possède une sensibilité suffisamment importante pour mesurer des dénivelés nanométriques.

Pour chaque film, cinq mesures sont réalisées dans le but d'établir leur épaisseur moyenne. Un exemple de profil topographique AFM d'un film de 130 ± 25 nm d'épaisseur est présenté à la Figure III.5-2.

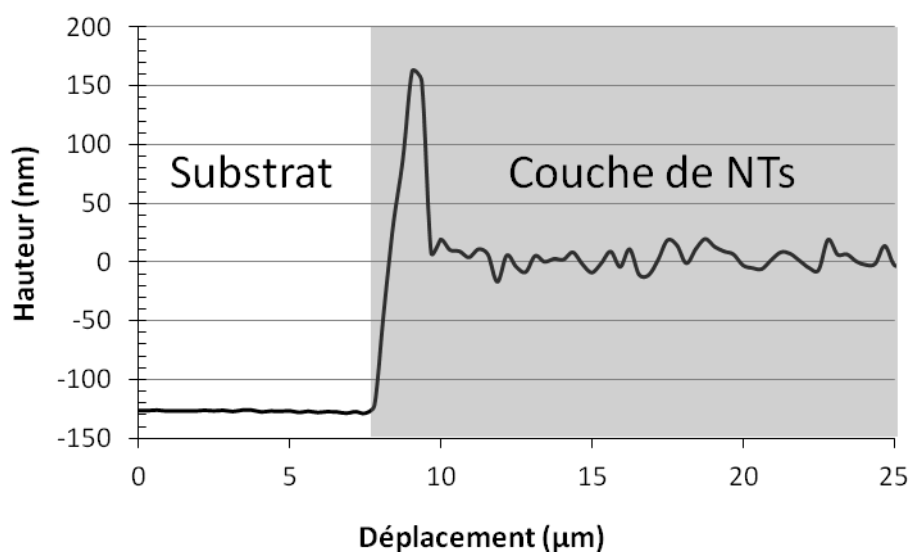


Figure III.5-2 : Profil topographique AFM d'un film de 130 ± 25 nm d'épaisseur préparé avec 7wt% de SDS.

Au final, les mesures d'épaisseurs des films de NTs sont comparables pour les deux techniques. Seuls les résultats obtenus par AFM sont donc montrés dans le Tableau III.5-2.

Tableau III.5-2 : Comparaison des épaisseurs de films obtenues par AFM selon la concentration en SDS utilisée pour leur préparation.

| SDS = 1wt% | | SDS = 7wt% | |
|----------------|-------------------|----------------|-------------------|
| Epaisseur (nm) | Transmittance (%) | Epaisseur (nm) | Transmittance (%) |
| 40 ± 10 | 71.3 | 45 ± 10 | 68.8 |
| 65 ± 15 | 62.7 | 85 ± 15 | 64.1 |
| 109 ± 25 | 41.8 | 98 ± 20 | 42.4 |
| 135 ± 25 | 29.1 | 130 ± 25 | 29.0 |
| 204 ± 30 | 12.0 | 175 ± 30 | 17.2 |
| 300 ± 30 | 5.4 | 340 ± 30 | 8.6 |

Les résultats indiquent que la concentration en tensioactif n'influe pas sur l'épaisseur moyenne des films. Ainsi, la transmittance de l'ensemble des films préparés ne dépend uniquement que de la quantité de NTs, soit du volume de dispersion mère filtré.

III.5.3 Mesures électriques en quatre points

Comparativement à la méthode en deux points, une configuration en quatre points permet de s'affranchir de la résistance des contacts du montage de mesure électrique.

Pour ce faire, un montage électrique, composé de quatre « doigts conducteurs » flexibles, a été réalisé (images de droite Figure III.5-3). Le système permet d'appliquer une pression idéale pour créer de bons contacts entre les électrodes et les « doigts conducteurs ». Une fois le montage placé en position fermée, une intensité est appliquée aux électrodes externes et une différence de potentiel est mesurée aux bornes des électrodes centrales. La loi d'Ohm nous donne la résistance, R , puis celle-ci est convertie en résistance surfacique, R_s , par la relation suivante :

$$R_s = R \cdot \frac{L}{D}$$

Avec L la longueur des électrodes centrales (ou largeur de l'échantillon) et D leur espacement, définissant l'aire de mesure nécessaire au calcul de la résistance surfacique.

Dans ce cas, l'échantillon nécessite une préparation dans le but de définir précisément la zone (l'aire) de mesure. L'échantillon est tout d'abord découpé sous forme de languettes de 5 mm de

large. Puis, de manière comparable à la méthode en deux points, nous déposons, par évaporation d'or au travers d'un masque, quatre électrodes équidistantes sur le film de NTs (image de gauche Figure III.5-3). Les électrodes d'or mesurent ainsi 1 mm de large et sont espacées de 3 mm.

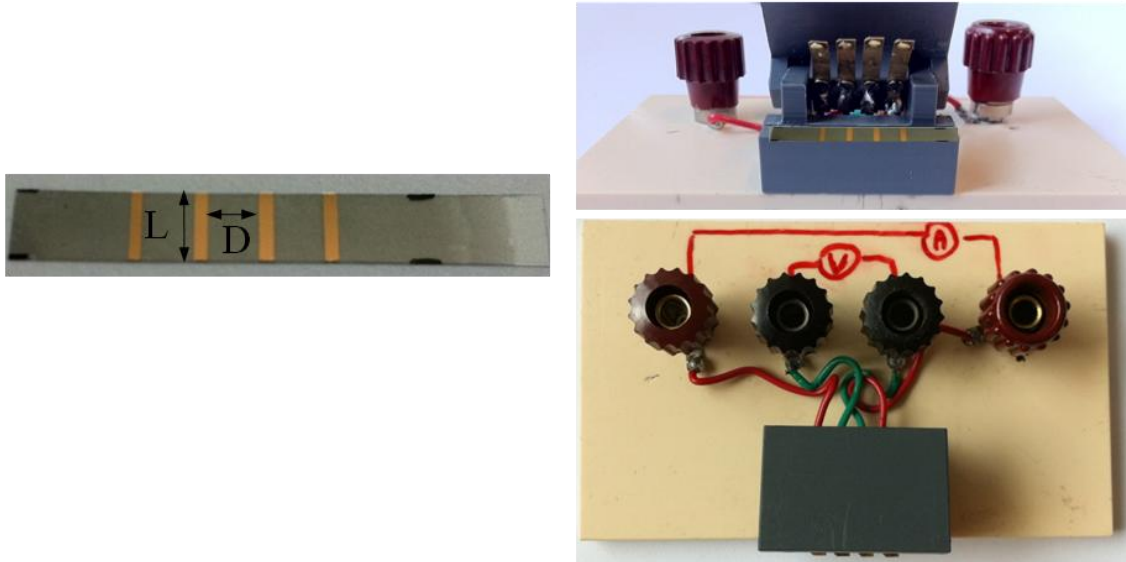


Figure III.5-3 : *A gauche : Photographie des électrodes d'or déposées à la surface d'un film de NTs. Les dimensions L et D définissent l'aire de mesure. A droite : Photographies du montage « quatre fils » de mesure de résistance surfacique, en position ouverte.*

III.6 Influence de la morphologie sur les propriétés des films

Cette étude est menée dans le but d'évaluer l'influence de la structuration du réseau de nanotubes liée aux interactions de déplétions sur les propriétés des films. Dans un premier temps, nous observons l'influence de l'épaisseur de films réalisés avec de faibles ou de fortes interactions attractives entre les nanotubes.

III.6.1 Influence de l'épaisseur

Deux séries de films sont réalisées, l'une à partir de 1wt% de SDS, et l'autre à partir de 7wt% de SDS. Les images MEB présentées sur la Figure III.6-1 montrent une forte modification de la structuration du réseau de nanotubes dans le cas où les films sont préparés à partir de 7wt% de SDS.

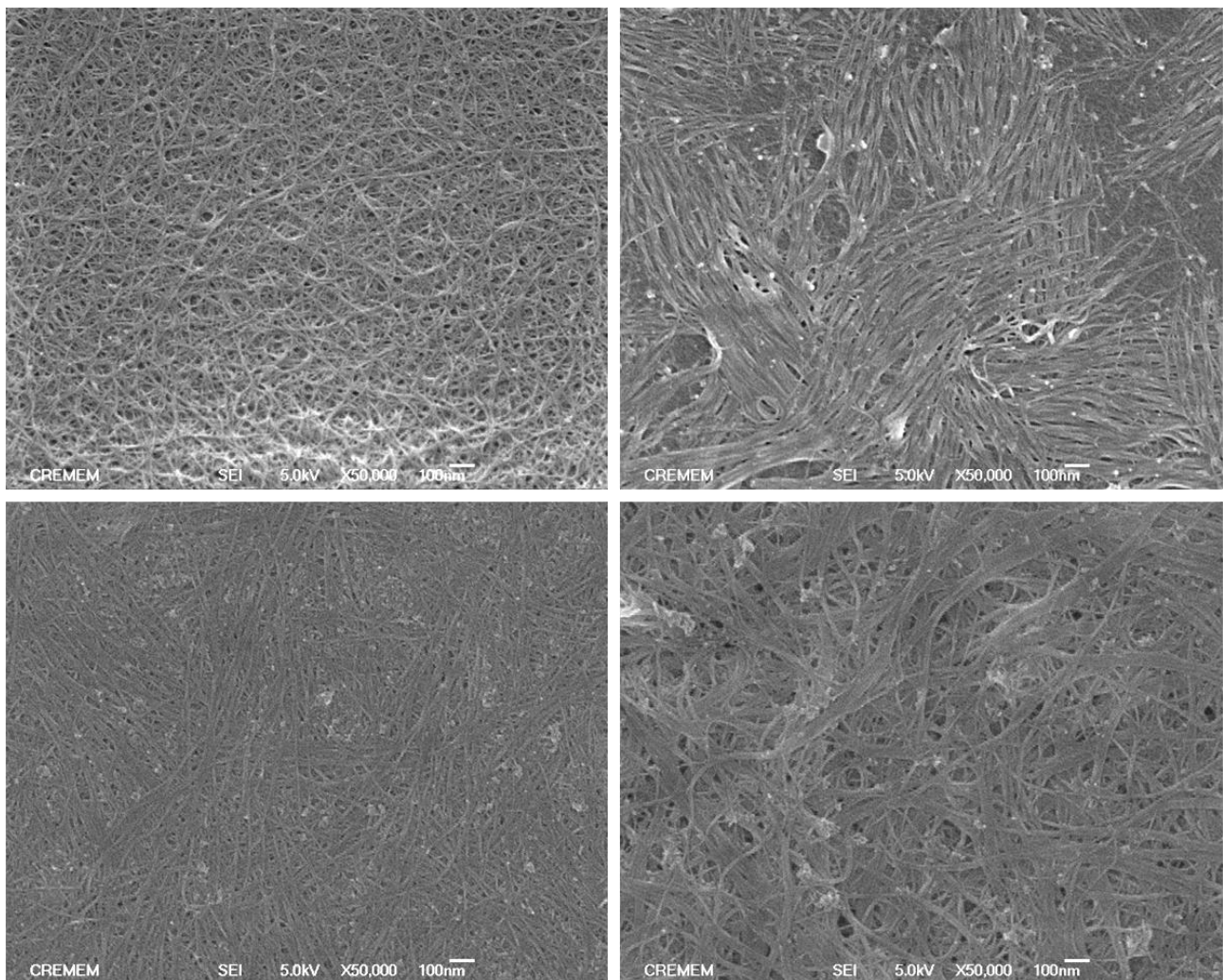


Figure III.6-1 : Clichés MEB de films de SWNT déposés sur PET, à gauche : faibles interactions (1wt% de SDS) ; à droite : fortes interactions (7wt% de SDS). Les images du haut sont celles de films fins, les images du bas sont celles de films épais.

L'image en haut à gauche est celle d'un film fin qui laisse apparaître une structuration classique, propre à un film réalisé par filtration sans interactions entre les nanotubes en solution. Notons que malgré l'absence d'interactions en solution, les NTs une fois filtrés et séchés, ont tendance à se regrouper sous forme de faisceaux. Cet effet, difficile à éviter, est principalement lié aux forces capillaires qui collent les NTs entre eux lors de l'évaporation du solvant.¹⁶

Comme attendu en l'absence d'interactions, les faisceaux de NTs sont orientés aléatoirement. Dans les mêmes conditions mais pour des films plus épais (image en bas à gauche), le réseau de faisceaux de NTs semble plus structuré.

La structuration du réseau visible sur les images de droite est liée aux interactions de déplétions induites par la forte concentration en SDS lors de la filtration des NTs. Il se forme dans ce cas de larges faisceaux de NTs. D'après la précédente observation des NTs en solution, cette structuration semble logique et confirme que les interactions sont conservées tout au long du procédé de fabrication des films.

Les résultats présentés sur la Figure III.6-2 montrent que les valeurs de résistance surfacique des films convergent au fur et à mesure que leur épaisseur augmente et ce malgré l'importante différence de structuration du réseau. Le fait que la R_s soit indépendante de la structuration pour des films épais a également été confirmée avec un autre type de NTs (cf annexe I). Ici, les films les plus épais, possédant une transmittance d'environ 29%, ont des R_s comparables de 160 et 290 Ω /sq (SDS = 1wt% et SDS = 7wt%, respectivement). A 87% de transmittance, la résistance surfacique des films est encore similaire : 2.1 k Ω /sq pour de faibles interactions et 2.7 k Ω /sq dans le cas de fortes interactions. Au-delà de cette transmittance et donc pour une épaisseur plus faible, l'écart de R_s entre les deux types de films s'accroît fortement. Pour une transmittance de 91%, un film sans interactions a une $R_s = 3.8$ k Ω /sq tandis qu'avec interactions la résistance surfacique du film est de 61 k Ω /sq, soit un ordre de grandeur plus élevé.

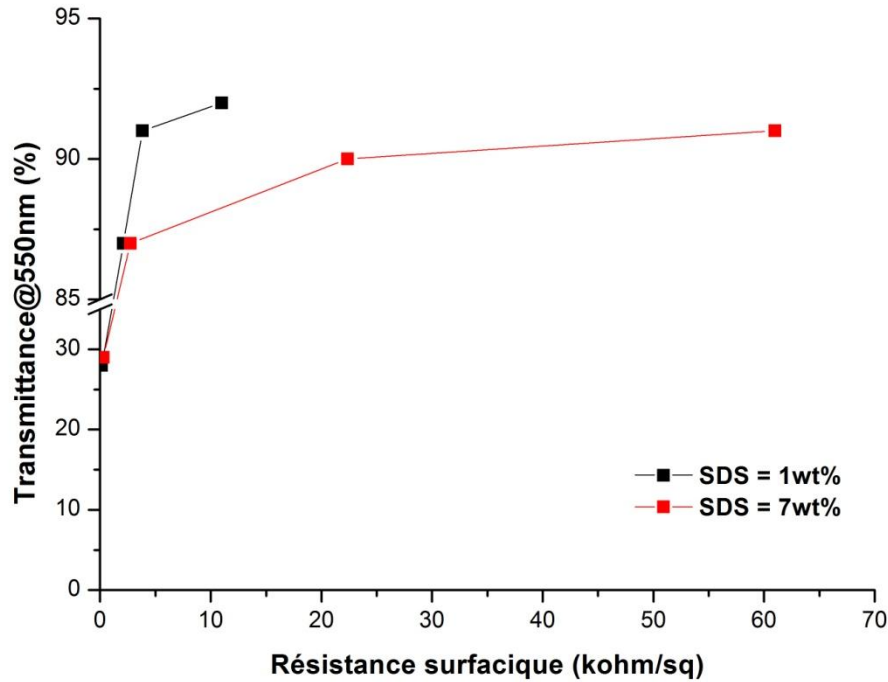


Figure III.6-2 : Evolution de la transmittance en fonction de la résistance surfacique de films de NTs présentant une structuration différente.

Nous observons donc que malgré la différence de structuration du réseau, sa résistivité ne semble être modifiée que pour de faibles épaisseurs. De plus, les résistances surfaciques sont plus importantes pour les films réalisés avec 7wt% de SDS dont le réseau de NTs est structuré.

A ce stade, nous observons donc deux résultats surprenants :

- Les propriétés électriques des films épais sont identiques malgré de fortes différences de morphologie.
- L'effet négatif des fortes interactions sur les propriétés électriques des films minces.

III.6.2 Influence de la morphologie des films pour une épaisseur fixe

Nous avons vu précédemment que l'épaisseur des films module l'effet de la morphologie sur leurs propriétés électriques. Il semble que l'effet de la morphologie n'apparaisse qu'à l'approche du seuil de percolation des films. Comme schématisé sur la Figure III.6-3, le seuil de percolation dépend de l'épaisseur de la couche de nanotubes. Plus la couche devient épaisse, plus il y a de possibilités de créer des contacts entre les nanotubes pour former un réseau percolé avec des chemins conducteurs dans la troisième dimension perpendiculaire au plan du film.



Figure III.6-3 : Représentation schématique d'un film de nanotubes vue de côté. De a vers c, l'épaisseur de la couche de nanotubes augmente pour finir par percoler.

Nous avons également constaté que la structuration des films les plus minces dans le cas de fortes interactions a un effet négatif sur les propriétés électriques. Cependant, nous pouvons nous demander si d'autres concentrations en SDS, notamment plus faibles, mènent à des structurations et des propriétés électriques différentes. Cette attente repose sur le fait que les interactions peuvent abaisser le seuil de percolation en créant plus de contacts entre les nanotubes.

Nous avons donc réalisé deux séries de films : la première pour une épaisseur qui revient à avoir des films bien au-delà du seuil de percolation et l'autre pour une épaisseur qui implique la formation de films proches du seuil de percolation.

III.6.2.1 Bien au-delà du seuil de percolation

La première série de films est préparée à partir d'un volume de dispersion mère de 20 μ l. L'utilisation de ce volume conduit à des films dont la transmittance est de $82 \pm 2\%$. Nous faisons varier les concentrations en SDS des différentes solutions de dilution de 1 à 6 wt%.

Les images MEB prises pour l'ensemble des films (Figure III.6-4) laissent apparaître trois morphologies différentes selon la concentration en SDS utilisée. Une nouvelle structuration des nanotubes (Figure III.6-4b), intermédiaire aux précédentes, est observée dans le cas d'une concentration de 3wt% en SDS. Au-delà, nous retrouvons la formation de larges faisceaux précédemment observés pour 7wt% de SDS.

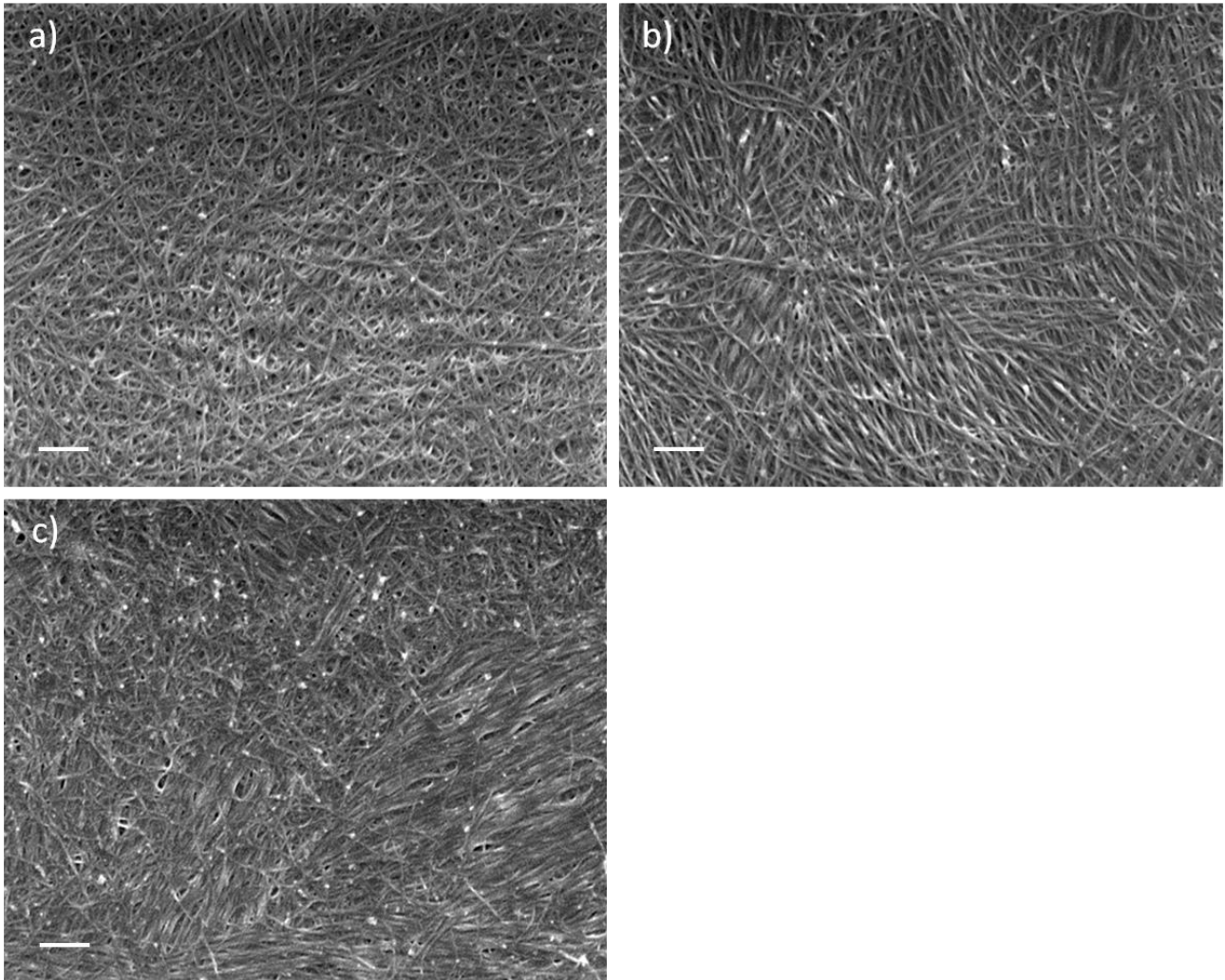


Figure III.6-4 : Structuration du réseau de SWNT selon différentes concentrations de SDS : a) 1wt%, b) 3wt% et c) 6wt%. Les barres d'échelles = 200 nm.

Il semble que l'augmentation progressive de la concentration en SDS, autrement dit de l'intensité des interactions, conduise à la formation de faisceaux de plus en plus denses et larges.

L'évolution de la résistance de surface des films en fonction de la concentration massique en SDS est présentée sur la Figure III.6-5.

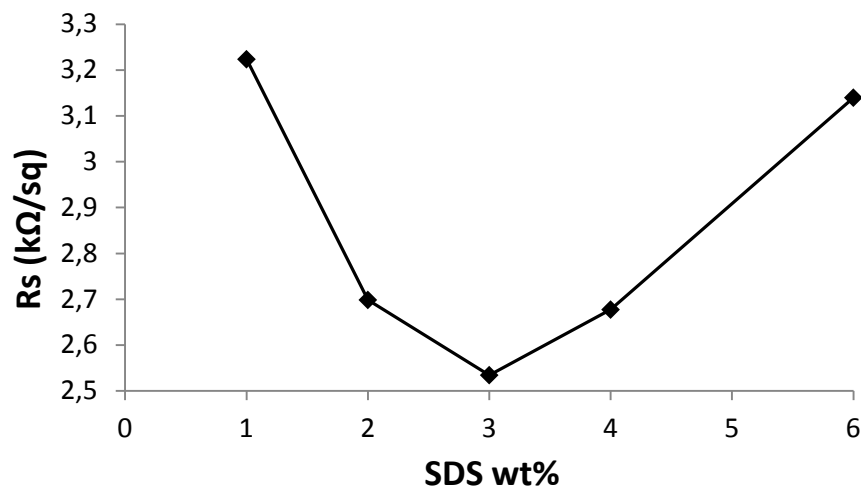


Figure III.6-5 : Evolution de la résistance surfacique des films 20 μ l en fonction du pourcentage massique en SDS des solutions de dilution.

Les résultats montrent que la R_s des films varie avec la concentration en SDS. Dans un premier temps, nous observons une chute de la résistance de surface de 3,2 à 2,53 k Ω /sq avec l'augmentation de la concentration de SDS de 1 à 3wt%. Puis, pour de plus fortes interactions (SDS > 3wt%), la R_s augmente et atteint 3,11 k Ω /sq pour 6wt% de SDS.

Malgré le changement de morphologie, la variation de résistance surfacique demeure faible. Mais il semble qu'elle diminue pour des valeurs intermédiaires de SDS (donc des intensités intermédiaires d'interaction) et qu'elle soit liée à une structuration particulière des NTs. D'après ce dont nous avons discuté précédemment, une diminution de l'épaisseur des films devrait exacerber l'influence de la morphologie. En effet, cela permettrait de se rapprocher du seuil de percolation et d'accentuer les variations de résistivité du réseau de NTs.

III.6.2.2 Proche du seuil de percolation

A présent, une série de 10 films est préparée à partir de 10 μ l de dispersion mère, soit deux fois moins que la série précédente. La transmittance des films augmente logiquement pour atteindre une valeur de $95 \pm 2\%$. Dans le but de varier l'intensité des interactions entre les SWNT, nous avons utilisé des solutions de dilution dont les concentrations en SDS vont de 0.2 (\approx CMC_{SDS}) à 8wt%.

Les clichés MEB présentés à la Figure III.6-6, permettent de nouveau de distinguer les trois mêmes morphologies que précédemment en fonction de la concentration en SDS.

La morphologie du réseau de NTs observée sur les clichés a) et b) est commune aux films réalisés avec 0.2 et 1wt% de SDS. Dans ce cas, les NTs sont répartis de manière homogène et orientés aléatoirement à la surface du substrat. Là encore, les NTs ont tendance à former des faisceaux, et ce malgré de très faibles concentrations en SDS n'impliquant pas d'interactions de déplétion en solution.

Entre 1.5wt% et 2.5 wt%, la structuration des nanotubes évolue comme illustrée sur les images c) et d). Les faisceaux de nanotubes paraissent légèrement plus larges et ont tendance à former un réseau plus structuré que précédemment.

Enfin, les clichés e) et f) présentent l'organisation des nanotubes pour les films préparés avec une concentration en SDS supérieure à 2.5wt%. Les nanotubes s'assemblent sous la forme de larges faisceaux compacts. La répartition globale des nanotubes n'est plus homogène, il apparaît des zones denses, constituées par les larges faisceaux, et des zones faiblement peuplées en nanotubes.

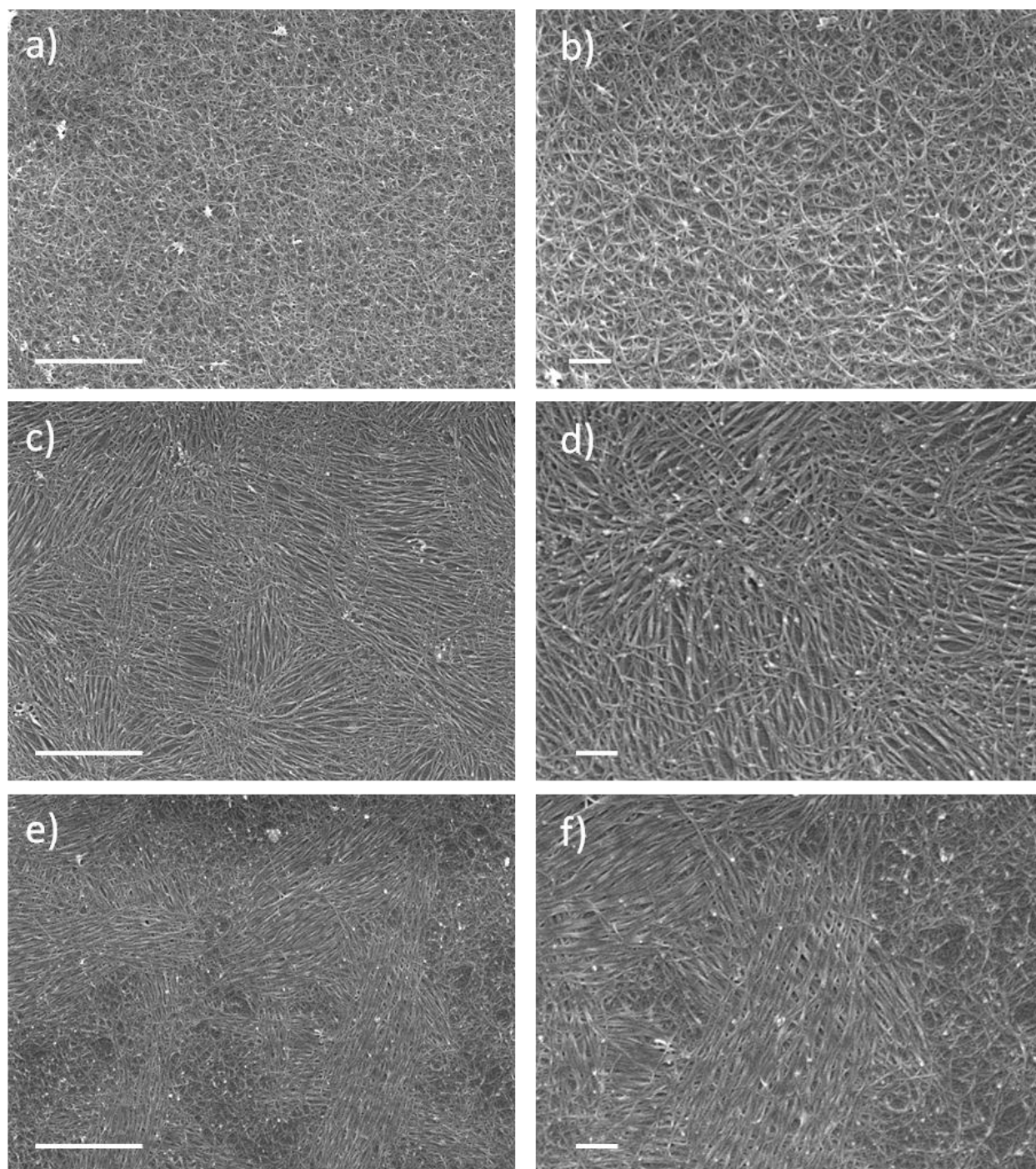


Figure III.6-6 : Structuration du réseau de SWNT selon différentes concentrations de SDS : a) et b) 0.2wt% ; c) et d) 2wt% ; e) et f) 6wt%. Les barres d'échelles = 200 nm (clichés de gauche) et 1 μ m (clichés de droite).

Les valeurs de résistance de surface des films liées à cette nouvelle épaisseur sont regroupées sur la Figure III.6-7.

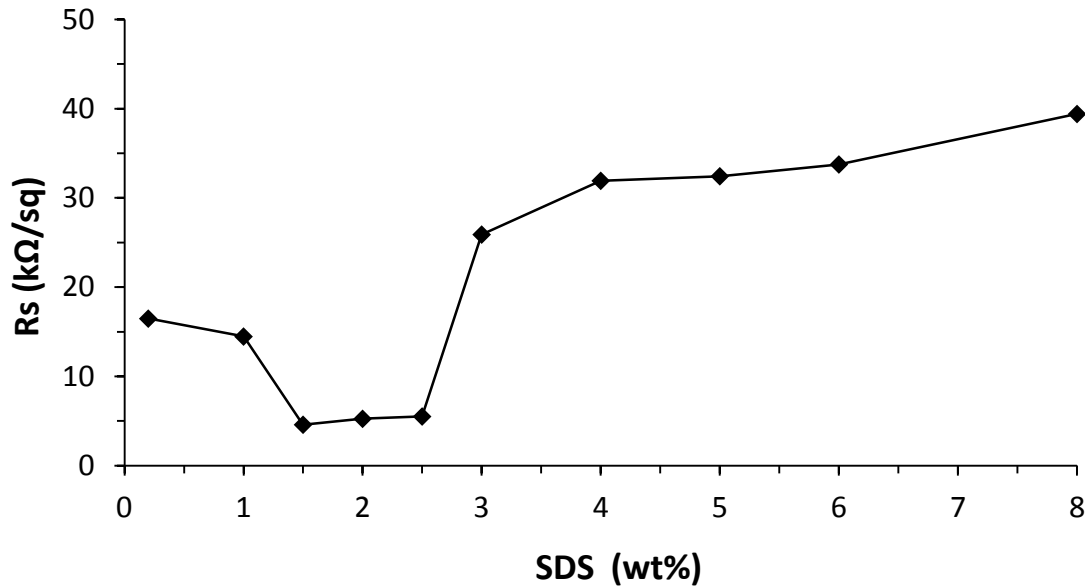


Figure III.6-7 : Evolution de la résistance surfacique des films 10 μ l en fonction du pourcentage massique en SDS des solutions de dilution.

De 0.2 à 1.5wt%, les valeurs de résistance chutent de 16.5 à 4.6 k Ω /sq. Ensuite, jusqu'à 2.5wt% de SDS, la résistance se stabilise autour de 5 k Ω /sq. Puis, entre 2.5wt% et 3wt%, nous observons une hausse de la résistance surfacique. Pour finir, R_s ne progresse que faiblement jusqu'à 8wt%. Un optimum de résistance de surface est donc atteint pour des concentrations intermédiaires de SDS comprises entre 1.5 et 2.5wt%.

Comparativement aux films précédents, plus épais, la variation de résistance de surface est beaucoup plus accentuée. Cette première observation confirme ainsi que le fait d'être plus proche du seuil de percolation (films fins) accroît l'effet de la structuration des NTs sur les propriétés des films.

III.6.3 Discussion

Dans un premier temps nous nous intéressons à la diminution de la résistivité surfacique des films mesurée pour une structuration intermédiaire. Cette diminution est nettement observée proche du seuil de percolation où, dans ce cas, de faibles interactions améliorent la connectivité du réseau de NTs et conduisent à augmenter le nombre de contact.

Pour comprendre ce phénomène, nous pouvons faire le lien entre l'évolution de la résistivité (ρ) d'un réseau de NTs et le potentiel d'interaction de déplétion (u). Pour cela, nous nous plaçons conceptuellement dans le cas limite où, en l'absence d'interactions ($u = 0$), la concentration en NTs ne suffit pas à créer un réseau percolé (soit juste en dessous du seuil de percolation). Les Figure III.6-8 et Figure III.6-9, qui vont nous aider à la compréhension, sont à mettre en parallèle selon les cas a, b ou c.

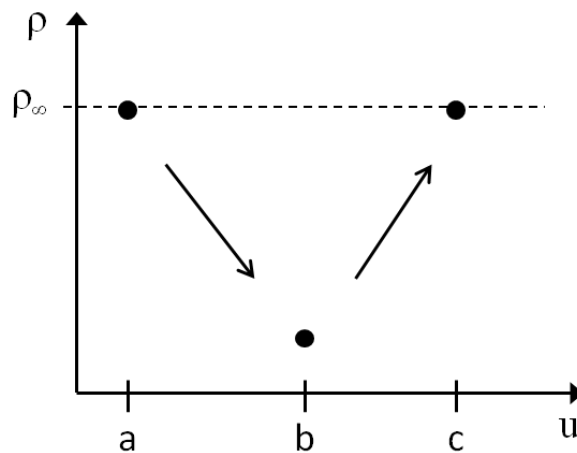


Figure III.6-8 : Evolution conceptuelle de la résistivité (ρ) d'un réseau de nanotubes en fonction du potentiel d'interaction de déplétion (u) en dessous du seuil de percolation.

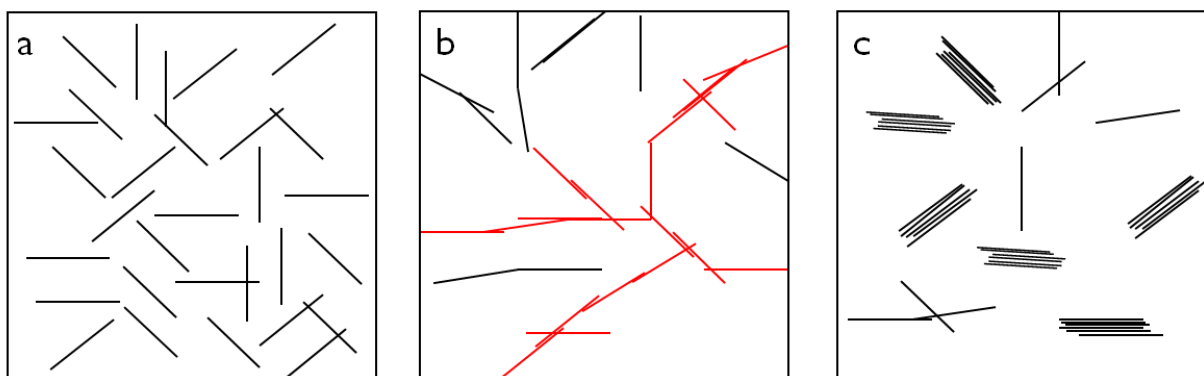


Figure III.6-9 : Représentations schématiques des différentes structurations d'un réseau de nanotubes associées au potentiel d'interaction de déplétion (u). u est croissant de gauche à droite et les trois schémas possèdent le même nombre de NTs.

En dessous du seuil de percolation, et sans interaction ($u = 0$, cas a, Figure III.6-8 et Figure III.6-9), les NTs ne forment pas de chemins conducteurs, ce qui revient à avoir une résistivité infinie (ρ_{∞}). Lorsque les interactions de déplétion augmentent mais restent faibles (cas b, Figure III.6-8 et Figure III.6-9), les études théoriques et les expériences en solution, discutées au paragraphe III.2, montrent que la percolation des NTs est favorisée. Dans ce cas, la formation d'agrégats induits par les interactions de déplétion, améliore la connectivité des NTs, le système percole et devient conducteur ; ρ diminue comme illustré sur la Figure III.6-9 . Dans la limite de fortes interactions (cas c, Figure III.6-8 et Figure III.6-9), il est intuitivement attendu que les interactions forcent les NTs à s'aligner davantage. Cet alignement se traduit par la formation de larges faisceaux de NTs avec des rapports d'aspect effectifs plus faibles. La connectivité du réseau est ainsi perdue et celui-ci retrouve une résistivité infinie (ρ_{∞}). En choisissant de se placer en dessous du seuil de percolation, la structuration liée au potentiel d'interaction a ainsi un effet maximal sur la résistivité du réseau: soit il est isolant ($u = a$ ou c ; ρ_{∞}) soit il est conducteur ($u = b$).

Cependant, pour nos films, la concentration en NTs est au-delà du seuil de percolation, la résistivité n'est donc plus infinie en l'absence d'interaction ou pour de fortes interactions et l'effet de la structuration devient alors moins important. Autrement dit, lorsque l'épaisseur des films augmente, le changement de structuration a de moins en moins d'influence sur la résistance surfacique. C'est ce que nous observons entre les films qui se situent proches du seuil de percolation (Figure III.6-7) et ceux bien au-delà du seuil de percolation (Figure III.6-5) : les écarts de résistance surfacique liés aux changements de structuration sont réduits. Ce raisonnement permet également de comprendre pourquoi la résistance de surface de films très épais ne varie pas en fonction du changement de structuration. Ils sont alors trop éloignés du seuil de percolation ce qui implique une forte densité de contacts entre les nanotubes qui forment le réseau. De ce fait, la connectivité n'a plus d'influence sur les propriétés électrique du réseau.

Il est à noter que lors de cette étude, nous n'avons pas pu tenir compte de l'alignement local des nanotubes (mis en évidence en solution) pour éventuellement diminuer les résistances de contact, ce qui pourrait conduire à améliorer la conductivité du réseau de NTs. En effet, il n'a pas été possible d'obtenir des films constitués de NTs individualisés à cause de la formation systématique de faisceaux lors du séchage.

Pour résumer, proche du seuil de percolation (films minces), nous observons une évolution de la résistance surfacique des films attribuée à des changements de structuration du réseau de NTs liés aux interactions attractives de déplétion.

En l'absence d'interactions, les films sont constitués de faisceaux de NTs orientés aléatoirement et présentent des résistances de surface relativement élevées liées à un manque de connectivité. Lorsque de faibles interactions sont en jeu, la connectivité du réseau est améliorée et permet une diminution de la résistance surfacique des films. Pour de fortes interactions, la structuration du réseau est profondément modifiée et donne lieu à la formation de larges faisceaux de nanotubes. La réduction significative du rapport d'aspect effectif des faisceaux conduit à la chute de la connectivité du réseau et à l'augmentation de la résistance surfacique des films.

III.7 Conclusion

Lors de cette étude, nous avons réalisé la formulation de dispersions aqueuses de NTs stabilisés par des tensioactifs. Nous avons vu que la variation de la concentration en tensioactifs influence fortement les interactions entre les NTs. Plus particulièrement, sous l'effet d'interactions de déplétion les nanotubes ont tendance à s'organiser les uns par rapport aux autres. L'alignement local des NTs en solution a ainsi pour la première fois été mis en évidence expérimentalement par Cryomicroscopie électronique. L'espacement caractéristique entre les nanotubes a été expliqué en tenant compte des différentes interactions mises en jeu.

Grâce à l'adaptation de la méthode de dépôt par filtration, l'alignement des nanotubes présents en solution a été préservé tout au long de la fabrication des films. La morphologie des films a pu être finement contrôlée en jouant sur l'intensité des interactions de déplétion exercées sur les nanotubes en solution. De plus, nous avons constaté que la morphologie peut significativement influencer les propriétés électriques des films. De faibles interactions attractives entre les NTs ont conduit à la diminution de la résistance de surface de films, notamment proche du seuil de percolation. Ceci est d'autant plus intéressant car le phénomène intervient principalement dans la gamme de transmittance ($T > 90\%$) requise pour les diverses applications nécessitant un film transparent conducteur. Nous montrons ainsi une nouvelle façon d'optimiser les propriétés électriques des films de NTs sans altérer leurs propriétés optiques. Mais les propriétés électriques des films pourraient être améliorées en utilisant des NTs de meilleure qualité ou en les dopant chimiquement de manière stable.¹⁷ Les films pourraient ainsi convenir à une plus large gamme d'application en électronique.

III.8 Bibliographie

- ¹ Vigolo, B., Pénicaud, A., Coulon, C., Sauder, C., Paillet, R., Journet, C., Bernier, P., and Poulin, P., “Macroscopic Fibers and Ribbons of Oriented Carbon Nanotubes,” *Science*, vol. 290, **2000**, 1331–1334.
- ² Vigolo, B., “Ruban V2O5 et nanotubes de carbone : de l’étude des suspensions à leur mise en forme.” Thèse de doctorat Bordeaux I, 2002.
- ³ Badaire, S., “Etude de suspensions et de fibres de nanotubes de carbone,” Thèse de doctorat Bordeaux I, 2005.
- ⁴ Balberg, I., Binenbaum, N., and Wagner, N., “Percolation Thresholds in the Three-Dimensional Sticks System,” *Physical Review Letters*, vol. 52, **1984**, 1465–1468.
- ⁵ Schilling, T., Jungblut, S., and Miller, M. A., “Depletion-Induced Percolation in Networks of Nanorods,” *Physical Review Letters*, vol. 98, **2007**, 108303.
- ⁶ Grujicic, M., Cao, G., and Roy, W. N., “A computational analysis of the percolation threshold and the electrical conductivity of carbon nanotubes filled polymeric materials,” *Journal of Materials Science*, vol. 39, **2004**, 4441–4449.
- ⁷ Kyrylyuk, A. V., and van der Schoot, P., “Continuum percolation of carbon nanotubes in polymeric and colloidal media,” *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, vol. 105, **2008**, 8221–8226.
- ⁸ Vigolo, B., Coulon, C., Maugey, M., Zakri, C., and Poulin, P., “An Experimental Approach to the Percolation of Sticky Nanotubes,” *Science*, vol. 309, **2005**, 920–923.
- ⁹ Stadermann, M., Papadakis, S. J., Falvo, M. R., Novak, J., Snow, E., Fu, Q., Liu, J., Fridman, Y., Boland, J. J., Superfine, R., and Washburn, S., “Nanoscale study of conduction through carbon nanotube networks,” *Physical Review B*, vol. 69, **2004**, 201402.
- ¹⁰ Dubochet, J., Adrian, M., Chang, J.-J., Homo, J.-C., Lepault, J., McDowell, A. W., and Schultz, P., “Cryo-electron microscopy of vitrified specimens,” *Quarterly Reviews of Biophysics*, vol. 21, **1988**, 129–228.
- ¹¹ Richard, C., Balavoine, F., Schultz, P., Ebbesen, T. W., and Mioskowski, C., “Supramolecular Self-Assembly of Lipid Derivatives on Carbon Nanotubes,” *Science*, vol. 300, **2003**, 775–778.
- ¹² Beunen, J. ., and Ruckenstein, E., “A model for counterion binding to ionic micellar aggregates,” *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 96, **1983**, 469–487.
- ¹³ Barchini, R., and Pottel, R., “Counterion contribution to the dielectric spectrum of aqueous solutions of ionic surfactant micelles,” *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 98, **1994**, 7899–7905.
- ¹⁴ Pashley, R. M., and Ninham, B. W., “Double-layer forces in ionic micellar solutions,” *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 91, **1987**, 2902–2904.
- ¹⁵ Kong, B.-S., Yoo, H.-W., and Jung, H.-T., “Electrical Conductivity of Graphene Films with a Poly(allylamine hydrochloride) Supporting Layer,” *Langmuir*, vol. 25, **2009**, 11008–11013.
- ¹⁶ Maugey, M., Neri, W., Zakri, C., Derré, A., Pénicaud, A., Noé, L., Chorro, M., Launois, P., Monthieux, M., and Poulin, P., “Substantial Improvement of Nanotube Processability by Freeze-Drying,” *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 7, **2007**, 2633–2639.
- ¹⁷ Hecht, D. S., Heintz, A. M., Lee, R., Hu, L., Moore, B., Cucksey, C., and Risser, S., “High conductivity transparent carbon nanotube films deposited from superacid,” *Nanotechnology*, vol. 22, **2011**, 075201.

Chapitre IV : Films composites copolymère à blocs/nanotubes de carbone

Dans ce chapitre, nous étudions l'utilisation d'un copolymère à blocs conjugué spécialement développé pour disperser les nanotubes de carbone et créer une matrice conductrice. Nous étudierons en particulier la dissolution du copolymère ainsi que son pouvoir dispersant des nanotubes de carbone. Après la réalisation de films composites transparents à partir de ce système, nous commenterons leurs propriétés électro-optiques et nous essaierons de faire le lien avec leur structure.

| | |
|--|------------|
| IV.1 Introduction | 125 |
| IV.2 Problématique..... | 126 |
| IV.3 Description du copolymère P3HT-b-(PS-co-PSSA)..... | 127 |
| IV.4 Dispersion de NTs par le copolymère P3HT-b-(PS-co-PSSA)..... | 129 |
| IV.4.1 Mise en solution du copolymère P3HT-b-(PS-co-PSSA) | 129 |
| IV.4.2 Suivi de la concentration en NTs par spectroscopie UV-Visible | 132 |
| IV.4.3 Dispersion SWNT/P3HT-b-(PS-co-PSSA) | 133 |
| IV.5 Films composites SWNT/P3HT-b-(PS-co-PSSA) | 136 |
| IV.5.1 Aspects expérimentaux | 136 |
| IV.5.2 Propriétés électro-optiques | 138 |
| IV.5.2.1 Films composites SWNT/P3HT-b-(PS-co-PSSA) | 138 |
| IV.5.2.2 Comparaison films composites SWNT/P3HT-b-(PS-co-PSSA) vs films SWNT.. | 141 |
| IV.6 Conclusion | 142 |
| IV.7 Bibliographie..... | 143 |

IV.1 Introduction

L'utilisation d'encre conductrices, polymères conducteurs(PC)/NTs, est souvent mise en avant afin de pallier à plusieurs limitations rencontrées lors de la réalisation d'électrodes transparentes à base de nanotubes. En effet, même si les NTs représentent un matériau de choix, ils conduisent souvent à la formation de films trop rugueux et avec des propriétés électriques limitées par l'utilisation de dispersants isolants. L'insertion d'une matrice polymère conductrice autour des NTs apparaît alors comme une voie d'amélioration intéressante.

Les PC sont connus pour s'adsorber à la surface des NTs en raison de la formation de fortes interactions de van der Waals entre le réseau carboné des NTs et les liaisons π -conjuguées de ces polymères. Cependant, les chaînes polymères π -conjuguées ont tendance à former des interactions π - π et induisent l'agrégation du polymère. D'une part, cela limite la solubilité des PC dans les solvants couramment utilisés pour réaliser des dispersions de NTs. D'autre part, leur agrégation impacte la stabilité des dispersions de NTs.

C'est à partir de ce constat que de nouveaux copolymères à blocs sont développés dans le but d'améliorer la dispersion des NTs et de préserver l'homogénéité et les propriétés électriques des électrodes transparentes. Pour répondre à ces exigences, les études se concentrent sur la synthèse de copolymères à blocs amphiphiles combinant deux fonctionnalités spécifiques : la conductivité électrique et la solubilité.¹ L'un des deux blocs se compose d'un polymère π -conjugué, à la fois conducteur électrique et qui génère des interactions avec les NTs. Le deuxième bloc est un polyélectrolyte chargé qui a pour but de prévenir la réaggrégation des NTs par le biais de répulsions électrostatiques.

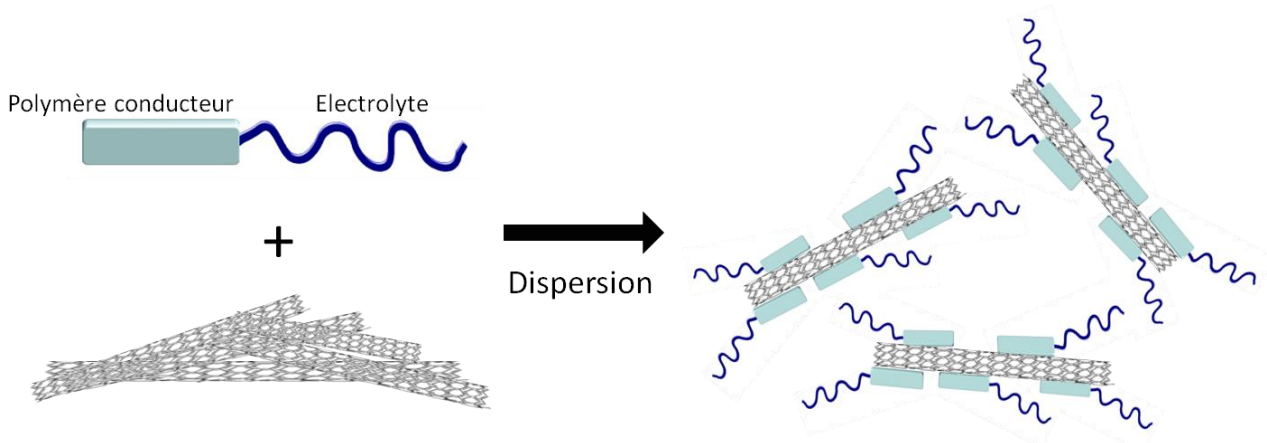


Figure IV.1-1 : Représentation schématique de la dispersion de NTs dans l'eau à l'aide d'un copolymère à blocs conjugué.

Le polyélectrolyte peut également influencer les propriétés électriques du copolymère en jouant le rôle de dopant du bloc semi-conducteur ou en augmentant la conductivité ionique du copolymère induisant une augmentation de la mobilité de charges du système.

Cette approche est notamment développée par l'équipe « électronique organique et photovoltaïque » du Laboratoire de Chimie des Polymère Organiques (LCPO – Université Bordeaux1) dirigée par le Professeur G. Hadziioannou et le chercheur CNRS E. Cloutet.

IV.2 Problématique

Nous sommes partis de l'idée d'observer l'influence de la structuration d'un copolymère à blocs conjugué sur les propriétés de conduction du réseau de NTs. De manière analogue à un tensioactif classique, un copolymère amphiphile peut se structurer sous forme de micelles (ou vésicules) directes dans un solvant polaire comme l'eau (bloc hydrophile vers l'extérieur) ou inverses dans un bon solvant du bloc polymère conjugué hydrophobe (bloc hydrophile vers l'intérieur).

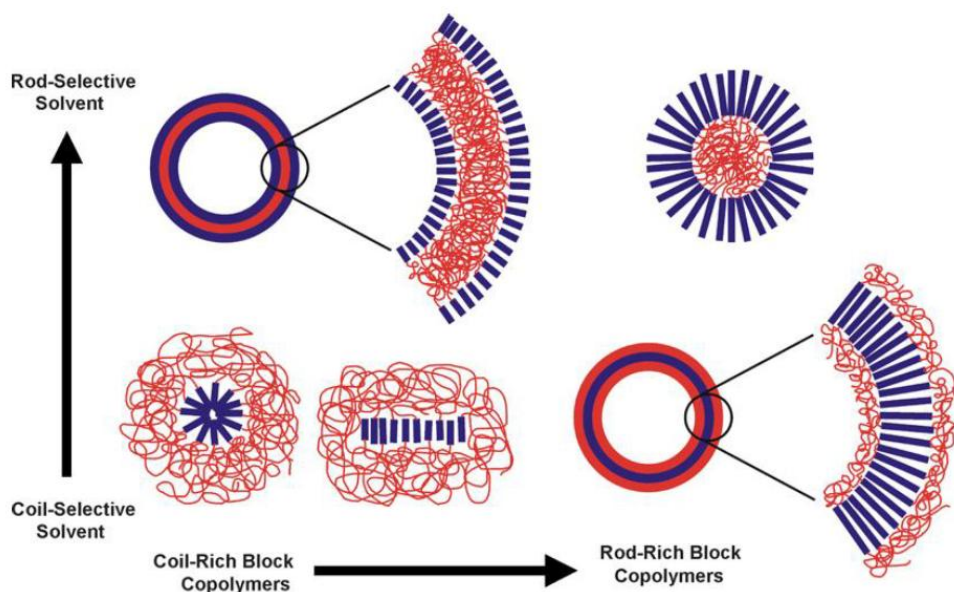


Figure IV.2-1 : Tendances générales du comportement en solution d'un copolymère à blocs conjugué en fonction de la sélectivité du solvant et des fractions volumiques du copolymère.²

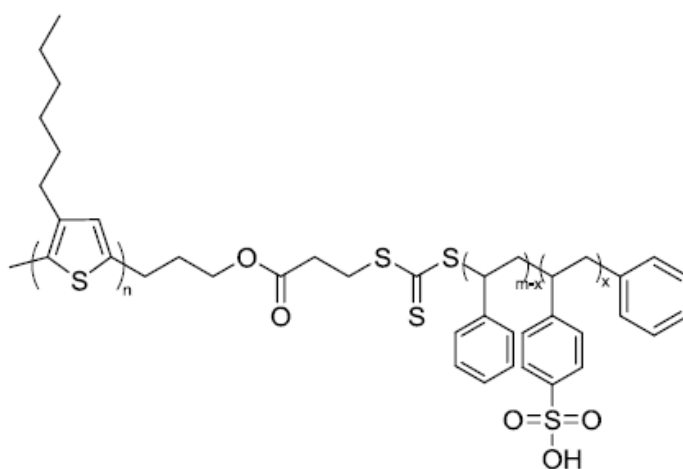
Ainsi, en structurant en micelles (ou vésicules) directes ou inverses le copolymère à la surface des NTs, nous pensons qu'il est possible de modifier la conductivité des contacts entre les NTs et d'observer un changement des propriétés électriques du réseau.

Cette stratégie entraîne cependant plusieurs difficultés : d'une part, nous devons trouver le moyen de réaliser le changement de structuration du copolymère au moyen de solvants sélectifs de chaque

bloc ; d'autre part, les deux structurations doivent créer des interactions avec les NTs suffisamment stables pour permettre de les disperser efficacement.

IV.3 Description du copolymère P3HT-*b*-(PS-*co*-PSSA)

Dans le cadre de notre collaboration avec l'équipe « électronique organique et photovoltaïque » du LCPO nous avons étudié le copolymère à blocs conjugué et amphiphile suivant : P3HT-*b*-(PS-*co*-PSSA) dont la structure chimique est illustrée sur la Figure IV.3-1. La synthèse et la caractérisation du copolymère ont été réalisées par le docteur Bethani Katerina lors de ses travaux de thèse.³



*Figure IV.3-1 : Structure chimique du copolymère P3HT-*b*-(PS-*co*-PSSA)*

La partie semi-conductrice du copolymère est constituée par du poly(3-hexylthiophène) (P3HT) en raison de ses bonnes propriétés électriques et optiques qui en font un matériau de choix pour la réalisation d'électrodes transparentes et plus largement dans le domaine de l'électronique organique.

Le second bloc est constitué par une chaîne de poly(styrène) (PS) dont une fraction des unités styrène est modifiée en acide poly(styrène sulfonate) (PSSA). Le PSSA est un polyélectrolyte fort, censé promouvoir la dispersion du copolymère en solution aqueuse. De part la méthode de synthèse utilisée, le taux de sulfonation peut être facilement contrôlé et évalué par Résonance Magnétique Nucléaire du proton (H-NMR). La masse molaire des blocs (M_n), le taux de sulfonation (TS) et les différentes fractions volumiques sont regroupées dans le tableau suivant :

Tableau IV.3-1 : Caractéristiques du copolymère P3HT-*b*-(PS-*co*-PSSA)

| Mn,P3HT (g.mol⁻¹) | Mn,PS (g.mol⁻¹) | TS (%) | Fractions volumiques f_{P3HT}/ f_{PS}/f_{PSSA} |
|-------------------------------------|-----------------------------------|---------------|---|
| 5200 | 14000 | 60 | 0.25/0.27/0.48 |

Notons que les caractéristiques du copolymère ont été choisies pour optimiser sa dissolution en solution aqueuse d'où une fraction volumique en PSSA plus élevée comparativement à celle du PS et du P3HT. La CMC de ce copolymère est estimée à 0.008 g.L⁻¹ ($\approx 0.8 \cdot 10^{-3}$ wt%).³ A l'issue de sa synthèse, le copolymère est séché et se retrouve sous la forme de morceaux noirs solides qu'il convient de correctement solubiliser avant d'envisager la dispersion de NTs.

IV.4 Dispersion de NTs par le copolymère P3HT-b-(PS-co-PSSA)

Dans un premier temps nous avons étudié le comportement du copolymère en solution et notamment sa dissolution dans différents solvants. Puis nous avons procédé à la mise en suspension de NTs à partir des solutions de copolymère.

IV.4.1 Mise en solution du copolymère P3HT-b-(PS-co-PSSA)

Dans le but d'inverser la structuration du copolymère en solution par effet de solvant, nous solubilisons le copolymère dans l'eau, bon solvant du bloc PS-co-PSSA, et dans le tétrahydrofurane (THF) connu pour être un bon solvant du P3HT. De plus, nous avons réalisé des mélanges de ces deux solvants en contrôlant le ratio THF/H₂O afin d'observer une éventuelle évolution de la solubilité du copolymère en fonction de la concentration de l'un des deux solvants.

L'étape de dissolution consiste à dissoudre 1.5wt% de copolymère au bain-marie à 55°C ($< T_{eb}$ THF = 66°C) sous agitation magnétique pendant 24h. Les solutions sont ensuite centrifugées pendant 60 min à 4000 rpm pour éliminer le copolymère non dissous.

Afin d'évaluer qualitativement l'influence de la nature du solvant sur la dissolution du copolymère la forte bande d'absorption caractéristique du P3HT est suivie par spectroscopie UV-Visible (Figure IV.4-1). Les artéfacts visibles sur le spectre de l'échantillon le plus absorbant sont liés à la saturation du détecteur du spectromètre UV-Visible.

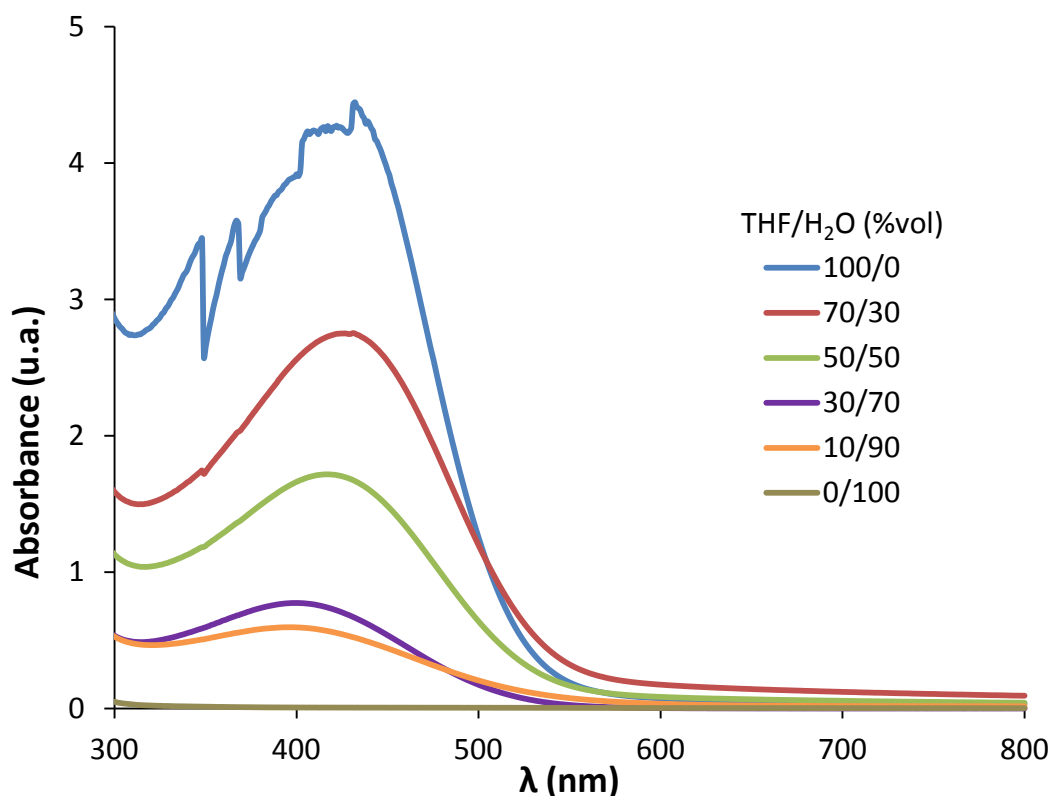


Figure IV.4-1 : Spectres d'absorption du copolymère en solution pour différents ratios THF/H₂O.

L'évolution de l'absorbance indique que la dissolution du copolymère est de plus en plus efficace lorsque la concentration en THF augmente. En effet, en présence de 100 %vol d'eau, aucune bande d'absorption liée au P3HT n'est détectée alors qu'elle devient maximale pour du THF pur. Nous pouvons également remarquer qu'une faible fraction volumique de THF (10%) contribue significativement à la dissolution du copolymère.

L'observation au microscope optique (Figure IV.4-2) de la solution purement aqueuse avant centrifugation, montre la présence de particules de copolymère non dissous avant centrifugation.

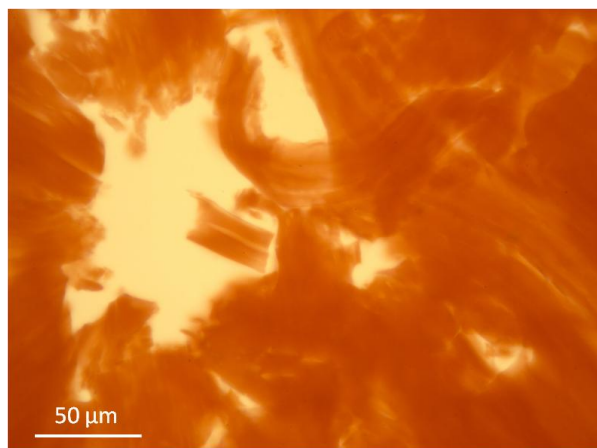


Figure IV.4-2 : Cliché de microscopie optique du copolymère P3HT-b-(PS-co-PSSA) non solubilisé dans l'eau.

Les spectres d'absorption des différentes solutions montrent un décalage spectral de la bande d'absorption du P3HT vers les grandes longueurs d'onde au fur et à mesure que la proportion en

THF augmente. Nous pouvons mettre en lien ce décalage spectral avec la sélectivité du solvant, aussi appelé effet solvatochromique, dont nous attendons logiquement qu'elle induise un changement de structure micellaire du copolymère. En effet, pour un copolymère amphiphile avec un bloc π -conjugué, un changement de structuration affecte notamment ses propriétés photophysiques donnant lieu à des bandes d'absorption UV-visibles différentes.⁴ Il est donc envisageable que le copolymère P3HT-b-(PS-co-PSSA) subisse un changement de structuration selon qu'il est dissout majoritairement dans de l'eau ou dans du THF.

A la suite de ces observations, nous avons réalisé une courbe d'étalonnage afin de déterminer les concentrations en copolymère (C_{copo}) (Figure IV.4-3). Pour cela, nous choisissons de travailler à partir d'une solution mère de copolymère dissout dans le THF, dont la concentration est connue. Le copolymère dissout dans le THF présente alors une bande d'absorption située à une longueur d'onde fixe de 413 nm.

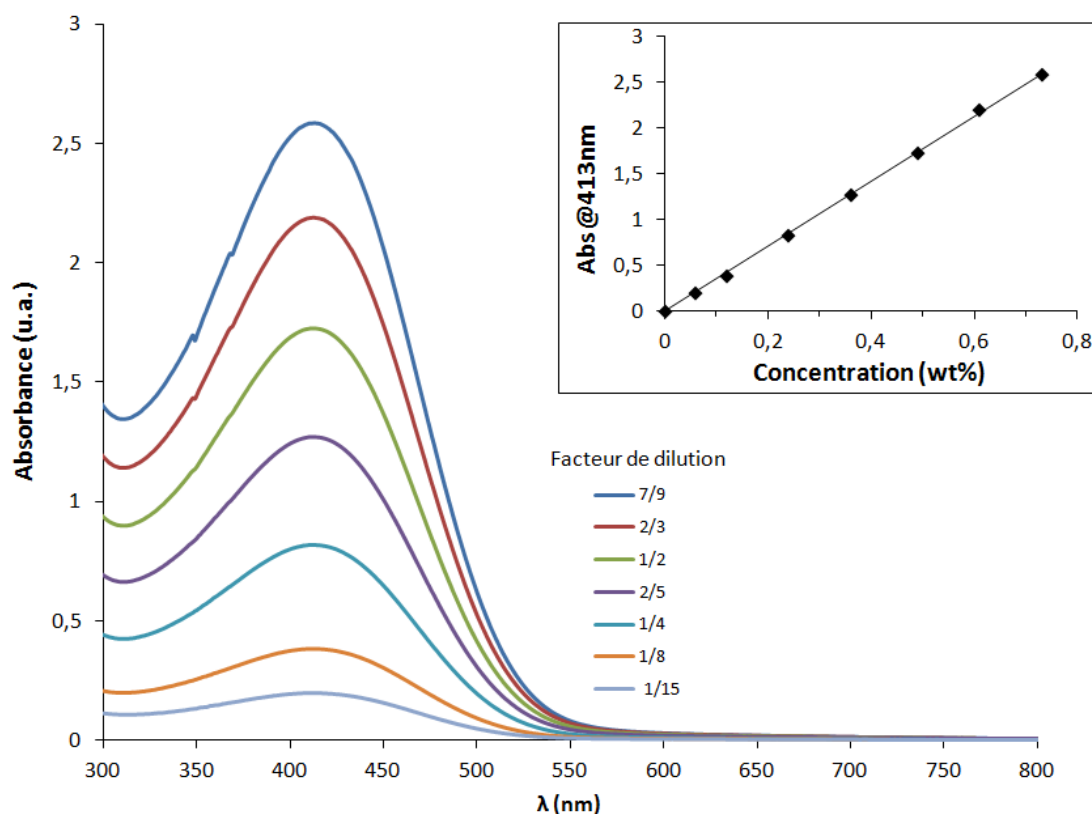


Figure IV.4-3 : Spectre d'absorption d'une solution de copolymère dans le THF pur. L'insert : Evolution de l'absorbance à 413 nm en fonction de la concentration en copolymère.

L'absorbance (A) suit la loi de Beer-Lambert, $A_\lambda = l.c.\varepsilon$ où l représente le trajet optique, c est la concentration de l'espèce chimique absorbant à une longueur d'onde donnée λ et ε est le coefficient d'absorption de l'espèce chimique. En supposant que ce dernier coefficient reste identique malgré le

changement de structuration lié à la nature du solvant, il est possible d'évaluer la concentration en copolymère des précédents échantillons réalisés avec différents ratios THF/H₂O. Par la suite, les différents échantillons sont distingués par le ratio THF/H₂O utilisé et associés à un numéro, comme définit dans le Tableau IV.4-1.

Tableau IV.4-1 : Concentrations en copolymère selon le ratio THF/H₂O.

| N° d'échantillon | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| THF/H ₂ O | 100/0 | 70/30 | 50/50 | 30/70 | 10/90 | 0/100 |
| C _{copo} (wt%) | > 1.1 | 0.8 | 0.5 | 0.2 | 0.1 | 0 |

L'estimation des concentrations montre que l'ensemble des solutions (hormis la n°6), est concentré bien au-delà de la CMC du copolymère ($\approx 0.8 \cdot 10^{-3}$ wt%). Cette vérification permet d'attendre que le copolymère soit auto-assemblé (structure micellaire) dans chacune des solutions.

IV.4.2 Suivi de la concentration en NTs par spectroscopie UV-Visible

La spectroscopie UV-Visible permet également de caractériser les NTs en solution et notamment de quantifier leur concentration. Nous avons réalisé une gamme étalon des NTs seuls, en vue d'estimer par la suite leur concentration après les avoir dispersés à l'aide du copolymère.

Une dispersion mère est réalisée à partir de 0.3wt% de SWNT (HiPCO Unidym - lot R0513) et 1wt% de SDS mélangé dans l'eau. Après ultrasons (voir les conditions au paragraphe II.2.3) la dispersion est centrifugée 60 min à 4000 rpm.

Le spectre d'absorption de SWNT en solution (Figure IV.4-4) présente des bandes d'absorption caractéristiques principalement liées au diamètre et au caractère semi-conducteur ou métallique des SWNT.⁵ Il est intéressant de remarquer que certaines bandes apparaissent à des longueurs d'ondes où le copolymère n'absorbe pas et ce quel que soit le solvant utilisé. En effet, comme le montre la Figure IV.4-1, lorsque $\lambda > 700$ nm, le copolymère ne présente pas de signal d'absorbance. Nous avons donc choisi d'utiliser la bande caractéristique des SWNT centrée à 730 nm, afin d'évaluer leur concentration une fois dispersés par le copolymère.

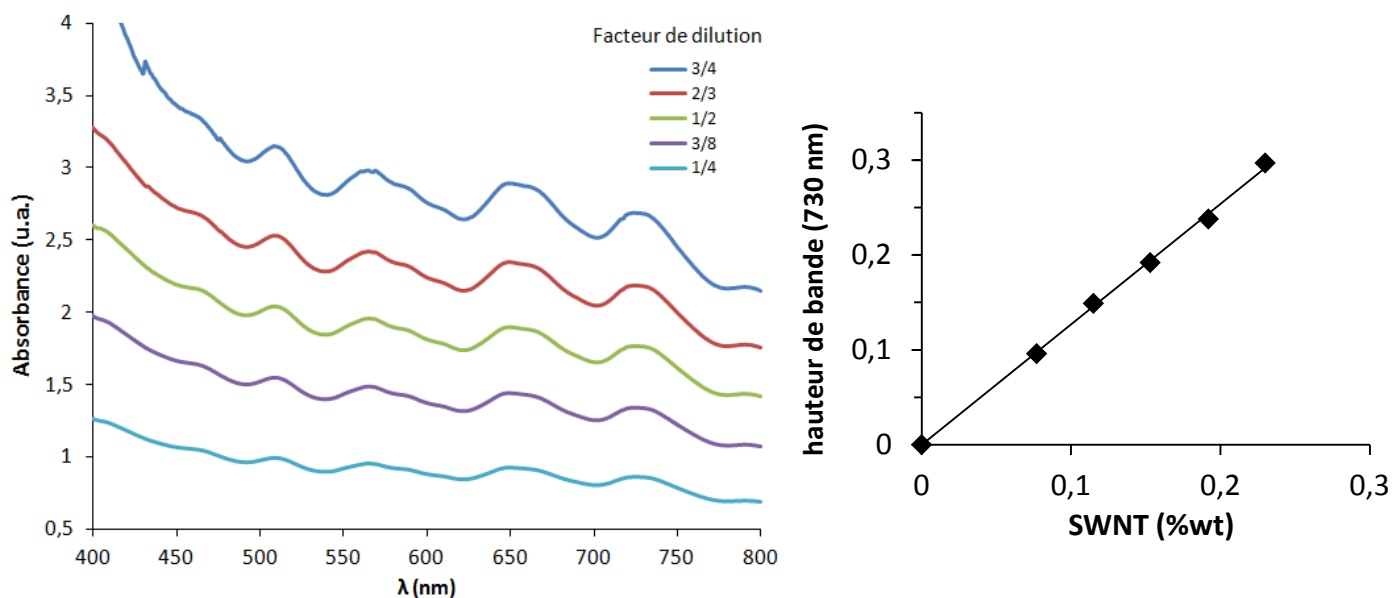


Figure IV.4-4 : Spectre d'absorption d'une dispersion de SWNT (à gauche). Evolution de la hauteur de la bande d'absorption centrée à 730 nm en fonction de la concentration en SWNT (à droite).

IV.4.3 Dispersions SWNT/P3HT-b-(PS-co-PSSA)

Les dispersions sont réalisées à partir des précédentes solutions de copolymère, numérotés de 1 à 6. Après avoir partiellement dissous le copolymère nous avons choisi de le garder en excès (présence de morceaux non dissous) pour ensuite disperser les SWNT. Ainsi, le copolymère en solution est à l'équilibre avec le copolymère à l'état solide et nous pouvons comparer les différents échantillons à potentiel chimique fixe.

Les SWNT sont ajoutés dans chaque solution à hauteur de 0.1wt%. Des tests préliminaires ont montré qu'au-delà de cette concentration, les solutions deviennent trop visqueuses, ce qui gêne la bonne dispersion des SWNT. Afin d'éviter l'évaporation du solvant, le THF étant plus volatile que l'eau, chaque mélange est conservé dans des flacons fermés. La dispersion des SWNT est réalisée au moyen d'un bain à ultrasons (300 W) pendant 2h. Pour finir, les dispersions sont centrifugées à 4000 rpm pendant 60 min dans le but d'éliminer les agrégats de SWNT et le copolymère resté à l'état solide.

La Figure IV.4-5 est une photographie des dispersions finales. A première vue, les différentes teintes observées indiquent que la dispersion des SWNT n'est pas identique selon le ratio THF/H₂O utilisé.

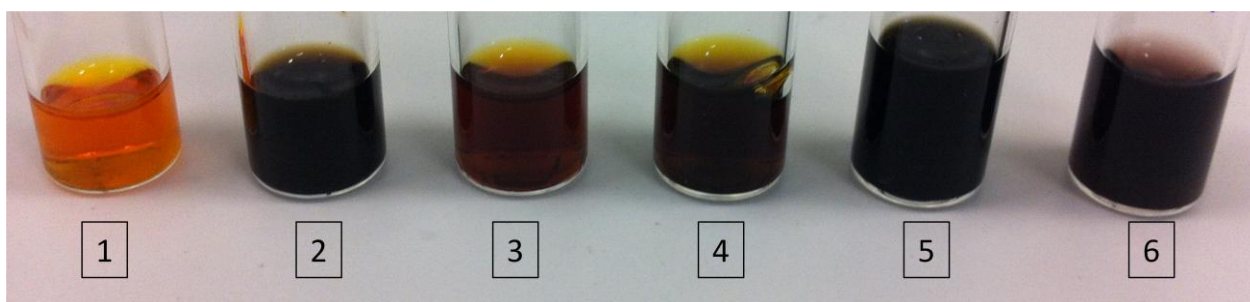


Figure IV.4-5 : Photographies des dispersions SWNT/P3HT-*b*-(PS-*co*-PSSA) numérotées de 1 à 6 selon un ratio THF/H₂O décroissant.

Les spectres d'absorption mesurés entre 600 et 800 nm des différentes dispersions sont illustrés sur la Figure IV.4-6. Dans la dispersion n° 1, le bloc P3HT du copolymère est en forte interaction avec le THF ce qui peut expliquer que le bloc P3HT soit suffisamment stable en solution pour ne pas venir s'adsorber à la surface des SWNT et permettre leur dispersion. La quasi-absence de SWNT dans la dispersion n° 6 est liée au fait que le copolymère n'est pas soluble dans l'eau. Les spectres d'absorption des dispersions n° 3 et 4 montrent également une quasi-absence de SWNT. Il est possible que pour ces ratios THF/H₂O le copolymère perde son caractère amphiphile en raison d'un faible contraste d'affinité avec le solvant. Dans ce cas, les deux parties du copolymère sont stables dans le solvant ce qui induit une mauvaise adsorption à la surface des NTs.

Deux optimums sont atteints pour les échantillons n° 2 et 5 avec des concentrations en SWNT évaluées respectivement à 0.03 et 0.08wt%. Dans le cas de la dispersion n° 5, le faible ratio THF/H₂O implique une bonne adsorption du bloc P3HT à la surface des SWNT par l'intermédiaire d'interactions π - π . Dans le cas de la dispersion n° 2, le mécanisme de dispersion des SWNT reste moins bien compris. Mais il est possible que les 30%vol d'eau entraînent l'hydratation de la surface des SWNT permettant au bloc PS-*co*-PSSA de s'adsorber à la surface des SWNT tandis que le bloc P3HT est stabilisé par le THF.

Le solvant provoque ainsi l'inversion de l'adsorption du copolymère à la surface des NTs. Ce comportement est à rapprocher de celui de NTs stabilisés par des copolymères à blocs en solvants sélectifs organiques.⁶

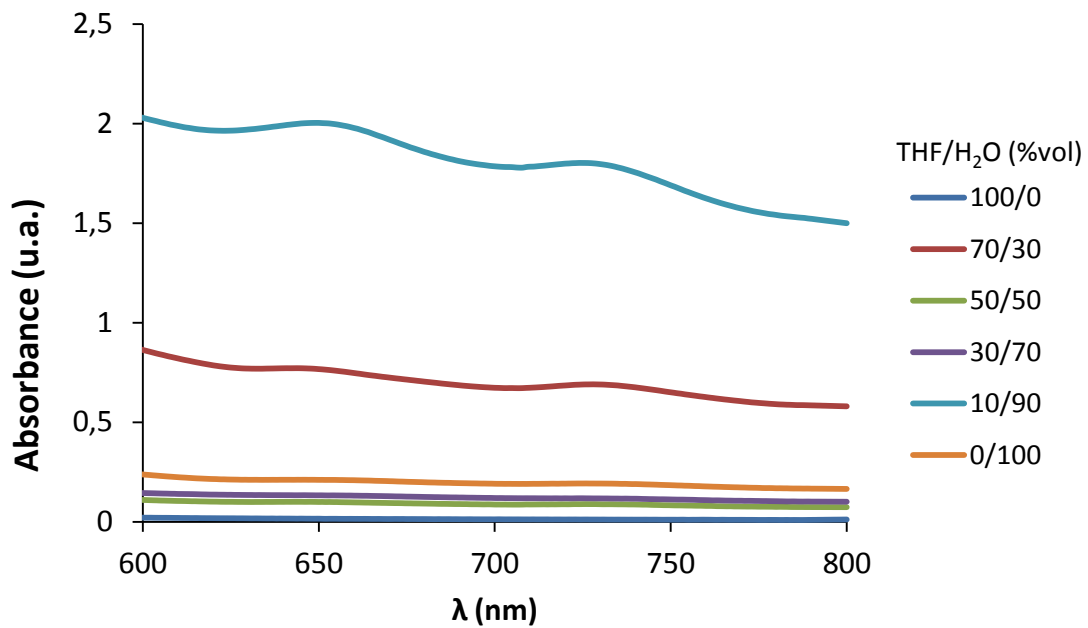


Figure IV.4-6 : Spectres d'absorption de dispersions SWNT/ P3HT-b-(PS-co-PSSA) selon différents ratios THF/H₂O.

Pour résumer, il se distingue deux optimums de dispersion des SWNT liés à deux ratios THF/H₂O différents qui conduisent à une adsorption sélective du copolymère à la surface des NTs (Figure IV.4-7).

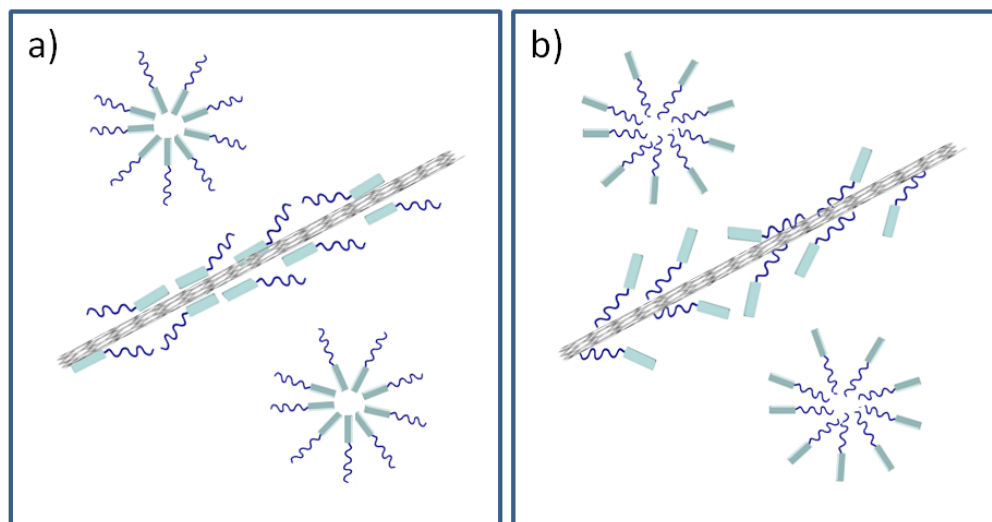


Figure IV.4-7 : Représentation schématique de la structuration du copolymère en solution et de son adsorption à la surface de NTs. a) ratio THF/H₂O = 10/90. b) ratio THF/H₂O = 70/30.

La nature des contacts entre les SWNT devrait être modifiée car liée à la présence de micelles directes ou inverses. Nous nous sommes donc intéressés à l'éventuelle influence que peut avoir ce changement de structuration sur les propriétés de conduction de films transparents.

IV.5 Films composites SWNT/P3HT-b-(PS-co-PSSA)

IV.5.1 Aspects expérimentaux

Lors de cette étude, les films ont été réalisés à l'aide de la technique d'aérosolisation ou spray coating. Le spray coating est utilisé en laboratoire comme à l'échelle industrielle et permet un dépôt rapide et facile d'une large variété de dispersions. Cette méthode s'avère particulièrement adaptée au dépôt de dispersions de NTs diluées en raison des faibles viscosités nécessaires. Dans ce cas, afin d'éviter le démouillage de la dispersion, l'évaporation du solvant est souvent favorisée en chauffant préalablement la surface du substrat. L'épaisseur des films peut être ajustée en jouant sur le volume de dispersion ou en multipliant le nombre de pulvérisation.

L'aérosolisation est réalisée à l'aide d'un aérographe manuel (Harder and Steenbeck Colani). Les dispersions sont pulvérisées à la surface de substrats en verre (préalablement rincés à l'éthanol et à l'isopropanol) maintenu à 100 °C grâce à une plaque chauffante. La buse de l'aérographe est située à 15 cm au-dessus du substrat et la pression de pulvérisation est de 2.8 bars (40 psi).

Les films sont réalisés à partir des trois dispersions suivantes :

Tableau IV.5-1 : Composition des dispersions à base de P3HT-b-(PS-co-PSSA)

| N° de dispersions | 1 | 2 | 5 |
|------------------------------------|-------|-------|-------|
| ratio THF/H ₂ O (% vol) | 100/0 | 70/30 | 10/90 |
| C _{SWNT} (wt%) | 0 | 0.03 | 0.08 |
| C _{copo} (wt%) | > 1.1 | 0.8 | 0.1 |

La surface des films est observée par microscopie à force atomique (AFM) directement à la suite du dépôt. Les images présentées sur la Figure IV.5-1 sont celles d'un film réalisé à partir de la dispersion n° 5. Les images du haut montrent clairement l'effet « tache de café » lié à l'évaporation des gouttelettes de dispersion projetées et qui laisse des auréoles de matière à la surface des films. Il s'agit d'un inconvénient propre à la technique de spray-coating. Cependant, comme nous pouvons le voir sur les images du bas, cet effet peut-être atténué en procédant à l'immersion des films dans l'eau pendant 2 minutes. Par la suite, cette immersion dans l'eau est donc réalisée sur tous les films nommés alors « films après traitement ».

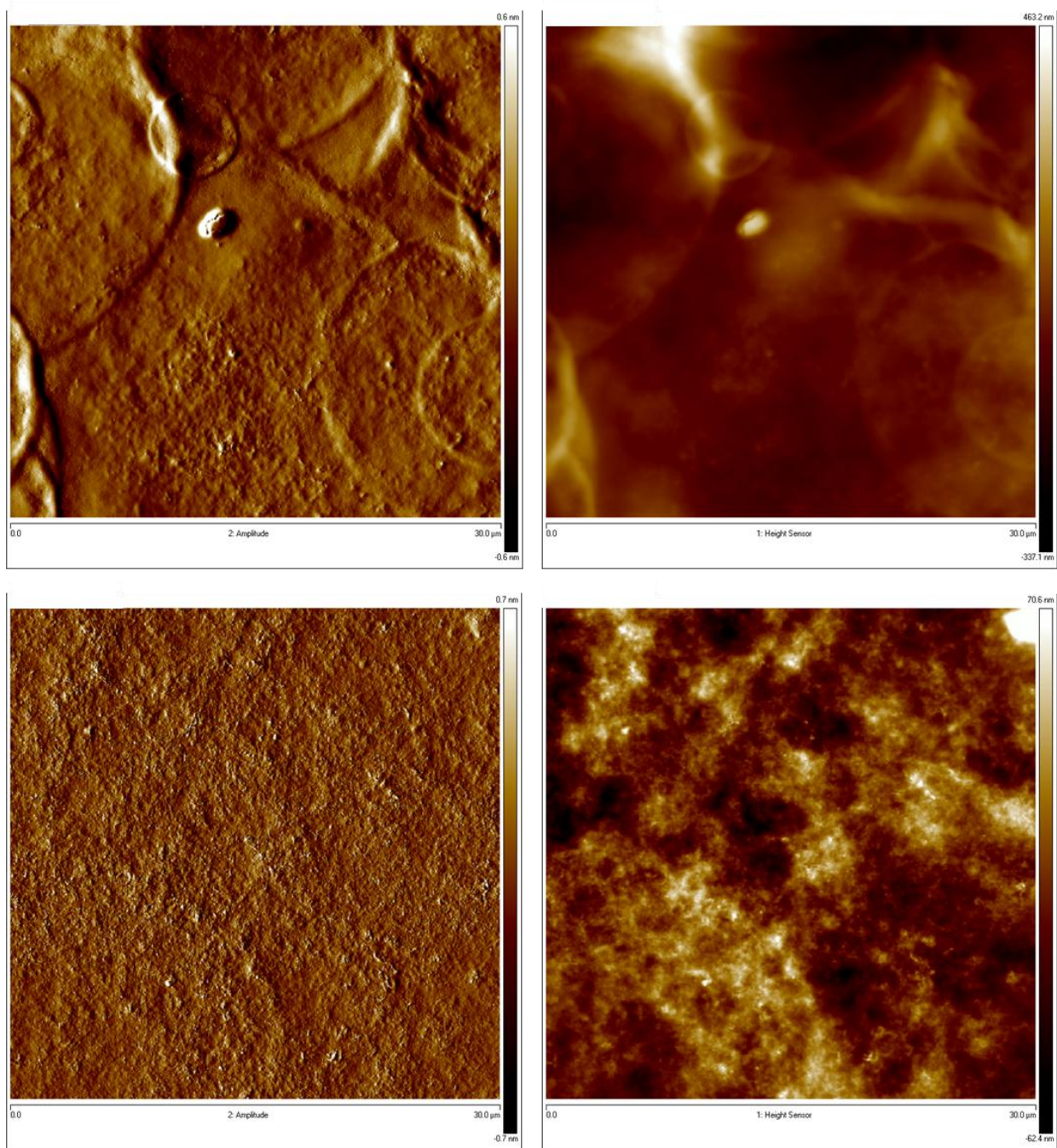


Figure IV.5-1 : Images AFM d'amplitude et de hauteur (respectivement à gauche et à droite), illustrant l'effet « tache de café » après le dépôt d'une dispersion par spray-coating. En haut, surface du film avant traitement, en bas, surface du film après traitement. Les surfaces analysées sont de $30 \mu\text{m}^2$.

IV.5.2 Propriétés électro-optiques

IV.5.2.1 Films composites SWNT/P3HT-b-(PS-co-PSSA)

Nous avons réalisé une série de films à partir des trois dispersions dans le but de comparer leurs propriétés électro-optiques. Les mesures de résistance surfacique sont réalisées à l'aide de la technique en quatre points présentées précédemment dans le chapitre III.

La première remarque est que les films issus de la dispersion n°1 (copolymère seul) ne sont pas assez conducteurs pour relever une valeur de résistance de surface. Ceci peut être dû à la faible fraction volumique du bloc P3HT (comparativement à celle du bloc PS-co-PSSA) limitant ainsi les propriétés électriques du copolymère. Par la suite, nous avons choisi de mesurer les transmittances des films (dispersion n° 2 et 5) à 700 nm afin de ne pas prendre en compte l'absorbance du copolymère. De la sorte, nous pouvons comparer la transmittance des films en fonction de la quantité de NTs mais la résistance de surface reste néanmoins dépendante de la présence du copolymère.

Les propriétés électro-optiques des films n° 2 et 5 avant et après traitement sont présentées sur la Figure IV.5-2. Nous observons que les films n°5 présentent de meilleures propriétés que les films n°2 avant comme après traitement. Plusieurs effets peuvent être invoqués pour expliquer ce phénomène.

Premièrement, dans les films n°5, la fraction de copolymère est moindre. Or, nous avons constaté que celui-ci est moins conducteur que les SWNT. Nous pouvons également avancer que les interactions π - π entre les NTs et le P3HT peuvent générer un dopage chimique des NTs par échange électronique donneur-accepteur, et contribuer à améliorer leurs propriétés de conduction électrique.⁷ Pour finir, l'adsorption du copolymère par le bloc semi-conducteur P3HT à la surface des NTs peut entraîner de meilleurs contacts électriques entre les nanotubes que dans le cas où le copolymère est adsorbé par le bloc PS-co-PSSA. En effet, dans ce dernier cas, nous pouvons voir le bloc PS-co-PSSA comme une gaine isolante autour des NTs entraînant une augmentation des résistances de contact.

La voie de formulation en solution aqueuse est donc plus efficace par rapport à celle en solution organique.

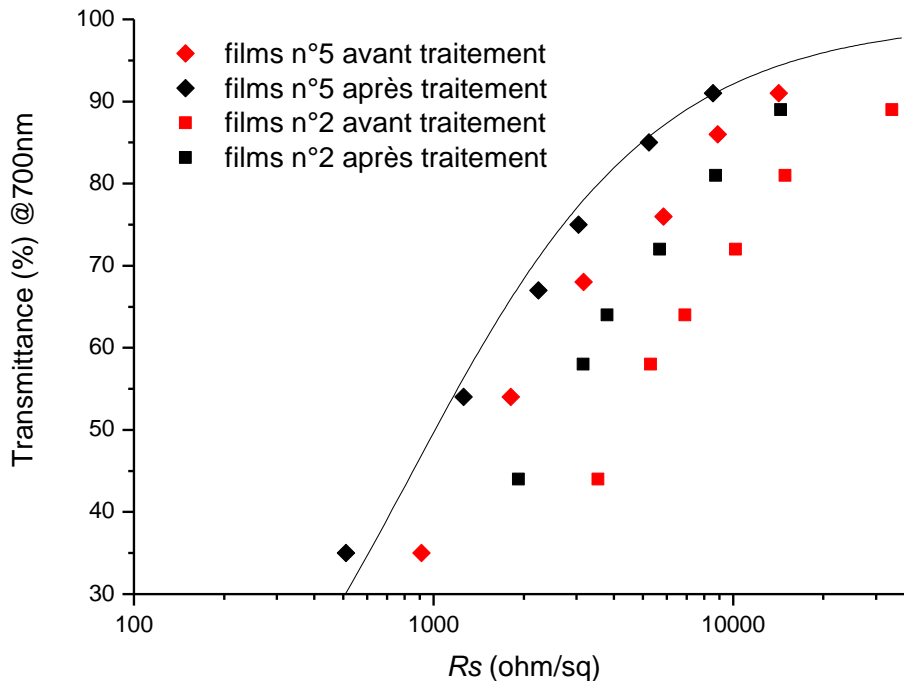


Figure IV.5-2 : Evolution de la transmittance en fonction de la résistance surfacique de films réalisés à partir des dispersions n° 2 et 5, avant et après traitement.

Nous constatons également que le traitement participe à l'amélioration des propriétés des films. Comme nous l'avons vu précédemment à la Figure IV.5-1, celui-ci permet de lisser la surface des films et d'éviter l'effet « tache de café ». Cependant, en observant à plus petite échelle la surface des films après leur traitement, celle-ci présente tout de même une certaine rugosité. Les images AFM de la Figure IV.5-3, montrent que le traitement à l'eau met à jour le réseau de NTs à la surface des films. Nous pouvons donc estimer que l'amélioration des propriétés électriques des films après traitement est liée à une meilleure accessibilité au réseau de NTs lors des mesures de R_s .

Les images illustrent également que les NTs sont recouverts par une couche de copolymère qui ne se retire pas après le traitement. Ceci nous indique que le copolymère génère des interactions efficaces avec les NTs. Cette forte adsorption du copolymère à la surface des NTs, permettant d'éviter leur réaggrégation, est en bon accord avec le fait que nous ayons obtenu des dispersions (n°2 et 5) homogènes et stables dans le temps (> 2 semaines).

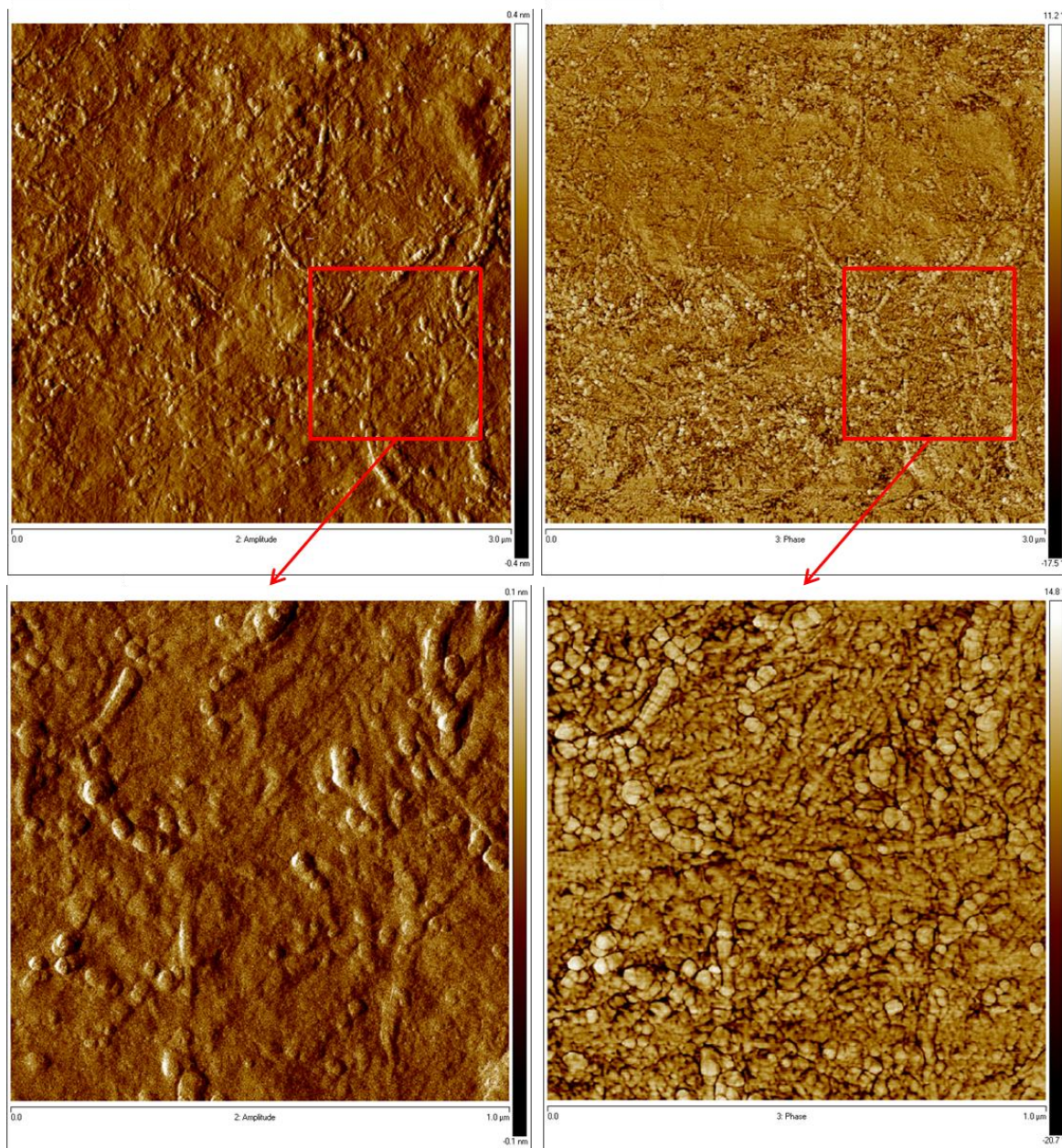


Figure IV.5-3 : Images AFM d'amplitude et de phase (respectivement à gauche et à droite), illustrant La surface d'un film composite SWNT/P3HT-b-(PS-co-PSSA) après traitement. En haut, la surface analysée est de $3 \mu\text{m}^2$, tandis que l'agrandissement en bas est de $1 \mu\text{m}^2$.

Des caractérisations du copolymère, réalisées par TEM et AFM au-delà de la CMC, montrent qu'il forme des micelles sphériques dont le diamètre est estimé entre 30 et 60 nm.³ Les mesures de largeur de la couche de copolymère adsorbée à la surface des NTs indiquent que celle-ci est du même ordre de grandeur (20-70 nm). Nous pouvons donc estimer que le copolymère adopte une structuration de type couronne autour des NTs dont la taille est sensiblement équivalente à sa structuration en solution.

IV.5.2.2 Comparaison films composites SWNT/P3HT-b-(PS-co-PSSA) vs films SWNT

Les propriétés des précédents films SWNT/ P3HT-b-(PS-co-PSSA) sont comparées à celles de films SWNT sans matrice P3HT-b-(PS-co-PSSA). Pour ce faire, une dispersion aqueuse de SWNT (identiques aux films composites) est réalisée avec 1wt% de SDS dans les mêmes conditions (2h au bain à ultrasons) que les dispersions à base de copolymère. Après leur dépôt, les films sont lavés à l'acide nitrique (9M) pendant 24h pour éliminer l'excès de SDS. La Figure IV.5-4 montre que les propriétés électro-optiques des films sans matrice copolymère sont légèrement meilleures que celles des films composites. Ces résultats sont en accord avec le fait que le copolymère est moins conducteur, comparativement aux SWNT. Des contacts directs entre NTs sont plus efficaces.

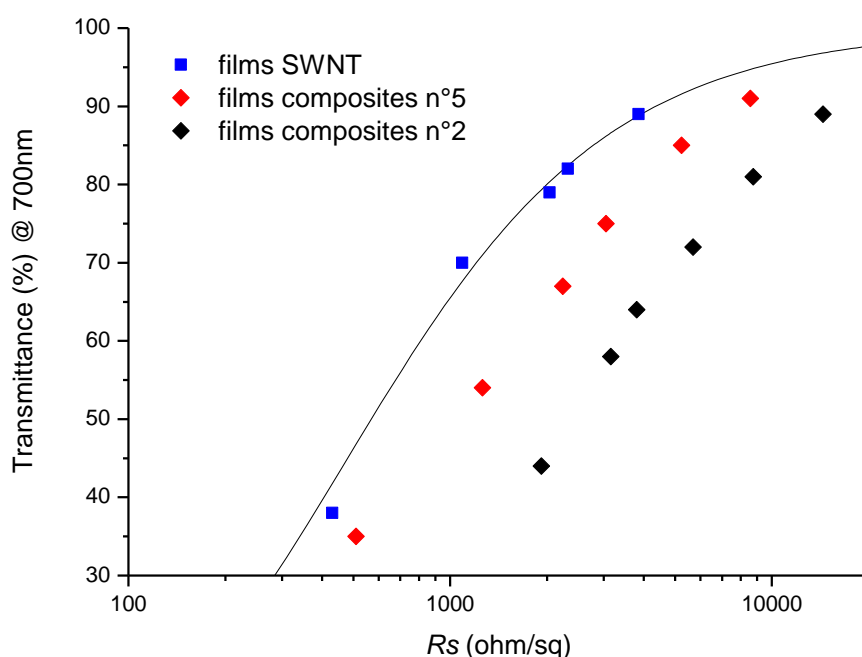


Figure IV.5-4 : Evolution de la transmittance en fonction de la résistance surfacique de films SWNT et SWNT/P3HT-b-(PS-co-PSSA) après traitement.

Néanmoins, la diminution des propriétés électro-optiques reste contenue comparativement à la présence en excès de tensioactif. En effet, les films SWNT avant lavage à l'acide nitrique ne conduisent pas ou peu le courant électrique. Et contrairement aux tensioactifs, l'utilisation du copolymère permet de créer une matrice et d'améliorer d'autres propriétés des films comme la rugosité, la tenue mécanique, ou encore l'adhésion au substrat, souvent nécessaires pour l'intégration des films au sein des dispositifs électroniques. Ces résultats sont donc prometteurs et permettent d'envisager l'utilisation des FTC à bases de NTs dans un plus large spectre d'application.

IV.6 Conclusion

Ce chapitre a été l'occasion d'étudier un copolymère à blocs amphiphile et conjugué, le P3HT-b-(PS-co-PSSA), à la fois comme dispersant pour les NTs en solution et matrice conductrice de films transparents. La mise en solution du copolymère a été effectuée au moyen de différents ratios THF/H₂O qui ont permis de modifier la sélectivité du solvant vis-à-vis des deux blocs qui constituent le copolymère. Nous pensons ainsi avoir induit un inversement de la structure micellaire du copolymère. Par la suite, les NTs ont été dispersés à l'aide de chacune des solutions et de manière surprenante, nous avons observé deux optimums de dispersion des NTs. Le premier optimum est atteint pour un ratio THF/H₂O = 10/90 (dispersion n°5) et correspond à une adsorption du copolymère à la surface des NTs par le bloc P3HT. Le second est trouvé pour un ratio THF/H₂O = 70/30 (dispersion n°2), devant entraîner une inversion des micelles et l'adsorption du copolymère à la surface des NTs par le bloc PS-co-PSSA. L'évaluation des concentrations en NTs au sein de ces deux dispersions, a montré que la voie aqueuse est la plus efficace.

Les dispersions correspondantes à ces deux optimums ont ensuite fait l'objet de dépôts réalisés par spray-coating et des films transparents conducteurs ont été obtenus. A concentration similaire en NTs, de meilleures propriétés électro-optiques ont été atteintes à partir de la dispersion réalisée par voie aqueuse. L'écart de performance des films est lié à la concentration en copolymère ainsi qu'à sa structuration en solution jouant alors sur la nature des contacts entre les NTs mais aussi sur le dopage chimique des NTs. La faible diminution des propriétés électro-optiques entre des films SWNT et des films composites SWNT/P3HT-b-(PS-co-PSSA) montre que l'utilisation du copolymère est encourageante. Plusieurs voies d'améliorations des propriétés électriques du copolymère peuvent être citées comme une fraction volumique en P3HT plus importante ou un dopage chimique stable. Pour finir, les films de NTs sont régulièrement envisagés comme électrode transparente dans des dispositifs pour cellule solaire, mais souvent leur forte rugosité empêche de les utiliser en tant que telle. L'apport d'une matrice copolymère de faible rugosité devrait également être un avantage certain pour le développement des films de NTs.

IV.7 Bibliographie

- ¹ Park, H. S., Choi, B. G., Hong, W. H., and Jang, S.-Y., “Interfacial Interactions of Single-Walled Carbon Nanotube/Conjugated Block Copolymer Hybrids for Flexible Transparent Conductive Films,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, **2012**, 7962–7967.
- ² Olsen, B. D., and Segalman, R. A., “Self-assembly of rod–coil block copolymers,” *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. 62, **2008**, 37–66.
- ³ Bethani, A., “Synthèse de copolymères de type polymère semi-conducteur-bloc-polymère hydrosoluble : application à la dispersion de nanotubes de carbone,” Thèse de doctorat Bordeaux I, 2012.
- ⁴ Liu, C.-L., Lin, C.-H., Kuo, C.-C., Lin, S.-T., and Chen, W.-C., “Conjugated rod–coil block copolymers: Synthesis, morphology, photophysical properties, and stimuli-responsive applications,” *Progress in Polymer Science*, vol. 36, **2011**, 603–637.
- ⁵ Bachilo, S. M., Strano, M. S., Kittrell, C., Hauge, R. H., Smalley, R. E., and Weisman, R. B., “Structure-Assigned Optical Spectra of Single-Walled Carbon Nanotubes,” *Science*, vol. 298, **2002**, 2361–2366.
- ⁶ Sluzarenko, N., Heurtefeu, B., Maugey, M., Zakri, C., Poulin, P., and Lecommandoux, S., “Diblock copolymer stabilization of multi-wall carbon nanotubes in organic solvents and their use in composites,” *Carbon*, vol. 44, **2006**, 3207–3212.
- ⁷ Jianhua Zou, L. L., “Dispersion of Pristine Carbon Nanotubes Using Conjugated Block Copolymers,” *Advanced Materials*, vol. 20, **2008**, 2055 – 2060.

Conclusion et perspectives

Ces travaux de thèse avaient pour objectif l'étude de l'influence de la formulation de dispersions de nanotubes de carbone sur les propriétés de films transparents conducteurs. Le but était de mettre en place différentes stratégies afin de modifier le réseau de nanotubes et optimiser la conduction électrique des films tout en conservant une grande transparence. Nous avons ainsi montré que la nature des additifs (tensioactifs et polymère) et la manière dont ils interagissent avec les nanotubes en solution conditionnent à la fois les propriétés des dispersions et celles des films. Plus particulièrement, les interactions entre les NTs en solution peuvent participer à la mise en œuvre des procédés de dépôt et représentent une nouvelle voie d'amélioration des propriétés de films transparents conducteurs.

Nous avons tout d'abord optimisé la formulation d'encres conductrices afin de répondre aux conditions de dépôt exigées par la méthode utilisée. L'étude rhéologique des dispersions a permis de mettre en avant que l'augmentation de leur viscosité est liée à l'apparition d'interactions entre les NTs induites par l'ajout d'additifs. La substitution totale de tensioactifs isolants par un polymère conducteur a permis d'améliorer significativement les propriétés électro-optiques des films et d'obtenir une résistance de surface de $900 \Omega/\text{sq}$ pour une transmittance de 80%. En considérant que la méthode est compatible pour une fabrication de films à grande échelle et que les NTs ne sont pas encore optimisés, ces résultats restent très encourageants pour envisager le remplacement de l'ITO en tant qu'électrode transparente. Comme nous l'avons brièvement mentionné lors du chapitre II, aucun effet d'orientation des NTs par cisaillement n'a été observé. Or, nous pensons que l'orientation globale des NTs représente un moyen intéressant de contrôler les propriétés électriques des films. C'est dans ce contexte que s'inscrit une étude actuellement en cours sur la réalisation de films transparents de NTs par immersion (dip-coating). La stratégie adoptée ainsi que certains résultats préliminaires encourageants sont présentés dans l'annexe 3.

Dans le chapitre III, nos travaux ont concerné l'étude des interactions attractives de déplétion sur l'organisation de NTs en solution. Nous avons montré expérimentalement et pour la première fois que ce type d'interaction mène à l'alignement local de NTs. Ces observations confirment ainsi plusieurs études qui décrivaient jusque-là ce phénomène de manière théorique. L'adaptation de la méthode de dépôt par filtration sur membrane a été un moyen efficace de conserver l'influence des interactions en solution sur le réseau de NTs de films transparents. De manière surprenante, nous

constatons que la modification du réseau de nanotube conduit à un changement des propriétés électriques uniquement dans le cas de films minces. Pour comprendre ces effets, nous avons fait le lien entre la connectivité du réseau proche du seuil de percolation et l'intensité des interactions. Cette étude représente une nouvelle manière d'augmenter la conductivité de films transparents à base de NTs. Cependant, les performances atteintes par nos films sont encore trop faibles pour espérer leur utilisation dans les applications commerciales les plus exigeantes en termes de conduction électrique. Ainsi, il serait intéressant d'utiliser des nanotubes plus conducteurs et de vérifier par la même occasion, si l'impact de la structuration est conservé et peut être lié aux propriétés des NTs.

Pour finir, nous avons étudié l'utilisation d'un copolymère à blocs amphiphile et semi-conducteur comme dispersant des NTs. Cette étude avait pour objectif de comprendre le lien entre la façon d'adsorber le copolymère à la surface des NTs et les propriétés électriques finales des films. D'après nos premières observations en solution, nous pensons avoir réussi à adsorber, par l'un ou l'autre des blocs, le copolymère à la surface des NTs en jouant sur la sélectivité du solvant. Les résultats concernant les mesures électriques des films montrent alors des valeurs de résistance surfacique différentes. Ces travaux sont encore exploratoires, et il sera nécessaire par la suite de confirmer le changement de structuration du copolymère lié à la sélectivité du solvant à la fois en solution et à l'état solide au sein des films. L'utilisation de copolymères à blocs semi-conducteurs pour la dispersion de NTs ouvre cependant une large gamme de perspectives. En effet, en jouant sur l'ensemble des caractéristiques du copolymère (nature des blocs, fractions volumiques des blocs, ...) nous pouvons penser améliorer à la fois sa conductivité électrique intrinsèque et son rôle dans la diminution des résistances de contact entre les NTs.

En plus de l'apport de connaissances fondamentales sur les phénomènes mis en jeu, l'ensemble des travaux de cette thèse a montré plusieurs voies d'optimisation de films à base de nanotubes de carbone. Les valeurs de conductivité de nos films se situent au niveau des meilleures pour des systèmes rapportés comparables. Ces performances électro-optiques, certes éloignées de celles de l'ITO, permettent déjà néanmoins de répondre aux exigences de certaines applications. D'autres voies d'améliorations, comme un dopage chimique stable et/ou une meilleure qualité de NTs, permettraient d'atteindre des performances comparables à celles de l'ITO et à terme de le remplacer.

Glossaire

AFM : Microscopie à force atomique

CMC : Concentration micellaire critique

CVD : Dépôt chimique en phase vapeur

CCVD : Dépôt chimique en phase vapeur en présence de catalyseur

DLS : Diffusion dynamique de la lumière

DWNT : Nanotubes de carbone double-parois

FOM : Figure de mérite

FTC : Films transparents conducteurs

HiPCO : High Pressure Carbon Oxide (type de synthèse de NTs)

ITO : Oxyde d'indium et d'étain

LED : Diode électroluminescente

MEB : Microscopie électronique à balayage

MWNT : Nanotubes de carbone multi-parois

NT(s) : Nanotube(s) de carbone

OPV : Photovoltaïque organique

OLED : Diode électroluminescente organique

P3HT : poly(3-hexylthiophène)

PDMS : Polydiméthylsiloxane

PEDOT : Poly(3,4-éthylènedioxythiophène)

PET : Polyéthylène téréphtalate

PMMA : Poly(méthyl méthacrylate)

PS : Polystyrène

PSS : Poly(styrène sulfonate de sodium)

PSSA : acide poly(styrène sulfonate)

PC : Polymère conducteur

Rct : Résistance de contact

Rs : Résistance de surface ou résistance surfacique

SDS : Dodécylsulfate de sodium

SPEEK : poly(éther éthercétone sulfoné)

SWNT : Nanotubes de carbone mono-paroi

TCO : Oxyde transparent conducteur

T : Transmittance

TEM : Microscopie électronique en transmission

THF : Tétrahydrofurane

TX100 : polyethylene glycol p-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-phenyl ether

XPS : Spectroscopie de photoélectrons X

Annexe 1

Protocole de fabrication d'un film de NTs à partir d'une dispersion aqueuse de SDS par filtration sur membrane

Préparation de la solution à filtrer :

Préparer une solution aqueuse de SDS (50 ml) dont la concentration est choisie selon l'intensité des interactions de déplétion souhaitée entre les nanotubes.

Filtrer la solution de SDS à l'aide d'un papier filtre afin d'éliminer toute impureté (poussière) pouvant potentiellement altérer l'homogénéité du film de NTs final.

Ajouter un certain volume (en fonction de la transmittance souhaitée) de dispersion de NTs préalablement préparée, aux 50 ml de la solution aqueuse de SDS.

Agiter doucement 1 min à l'aide d'un barreau aimanté afin de ne pas créer de mousse.

Filtration sur membrane alumine : membrane alumine Whatman[®] Anodisc (réf : 6809-5002 ; \varnothing = 47 mm ; porosité = 0.02 μm) avec cercle en poly(propylène) (« cercle PP »).

(A manipuler avec une pince plate pour membrane afin d'éviter par la suite une immersion dans les différents bains de lavage)

Utiliser un système de filtration sous vide (pompe à vide ou trompe à eau) adapté au diamètre de la membrane.

Eviter de créer de la mousse lors du transfert de la solution du bécher vers le système de filtration.

Laisser filtrer jusqu'à temps qu'il n'y est plus de mousse qui se forme après passage de la solution à travers la membrane.

Placer immédiatement la membrane dans une boîte munie d'un couvercle pour éviter le dépôt d'impureté.

Sécher la membrane à l'étuve à 60°C pendant 3h en laissant légèrement ouvert la boîte.

Lavages à l'eau membrane+film (éliminer l'excès de SDS) :

Remplir une boîte de Petri (\varnothing = 15 cm) d'eau au $\frac{3}{4}$ et déposer délicatement la membrane+film à la surface de l'eau.

Dans un premier temps on observe un déplacement spontané de la membrane à la surface de l'eau dû à la réaction du SDS au contact de l'eau. Attendre 20 min.

Remplacer le premier bain d'eau plusieurs fois en respectant les temps d'attente suivants :

2^{ème} bain 1h

3^{ème} bain 3h

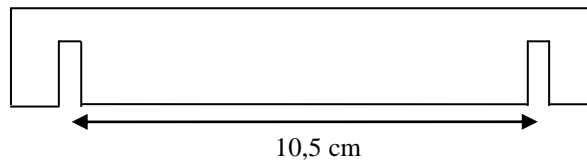
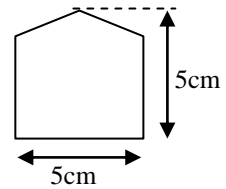
4^{ème} bain 3h

Sécher la membrane à l'étuve à 60°C pendant 3h

Dissoudre la membrane et transférer le film :

➤ Préalables :

- Découper un carré de PET (5 x 5 cm) puis découper deux angles consécutifs pour réaliser la forme ci-contre :
- Une boîte de Petri $\varnothing = 11$ cm.
- Réaliser une « barrière » en PET avec deux fentes espacées d'une longueur légèrement inférieure au diamètre de la boîte de Petri afin de la diviser en deux parties :



Préparer 20 ml d'une solution de NaOH concentrée à 1.5 mol.l^{-1} puis la verser dans la boîte de Petri ($\varnothing = 11$ cm).

Déposer délicatement la membrane+film à la surface de la solution NaOH.

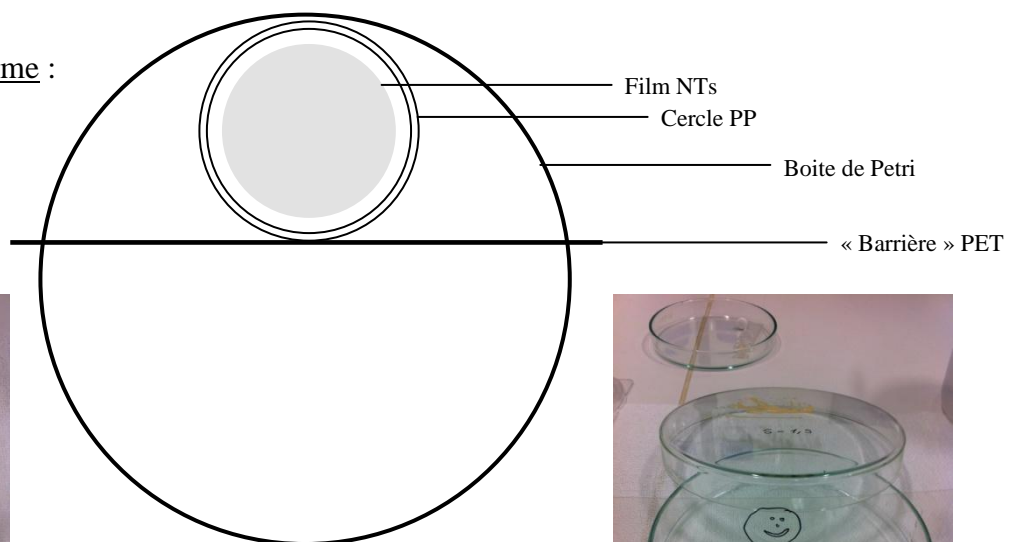
Fermer la boîte de Petri à l'aide du couvercle et laisser dissoudre la membrane pendant 15 à 20 min. Vérifier la dissolution complète de la membrane en observant que le film de NTs soit devenu transparent.

Aspirer tout les morceaux d'alumine (petits et blancs) non dissout à l'aide d'une pipette plastique 3 ml sans prélever totalement la solution NaOH, au risque de coller le film au fond de la boîte de Petri.

Placer la « barrière » en PET de manière à diviser en deux la boîte de Petri et conserver le film de NTs dans la partie la plus réduite.

Recouvrir le film de NTs avec le couvercle de la boîte de Petri (comme illustré ci-dessous) pour éviter toute projection de gouttes sur le film.

Vue de dessus du système :



Prélever un maximum de la solution NaOH à l'aide d'une pipette 3ml.

Remplir la boîte de Petri d'eau déminéralisée à l'aide d'une pissette.

Vider la boîte de Petri à l'aide d'une pipette 5ml. } 2X

Remplir la boîte de Petri d'eau déminéralisée.

Vider la boîte de Petri.

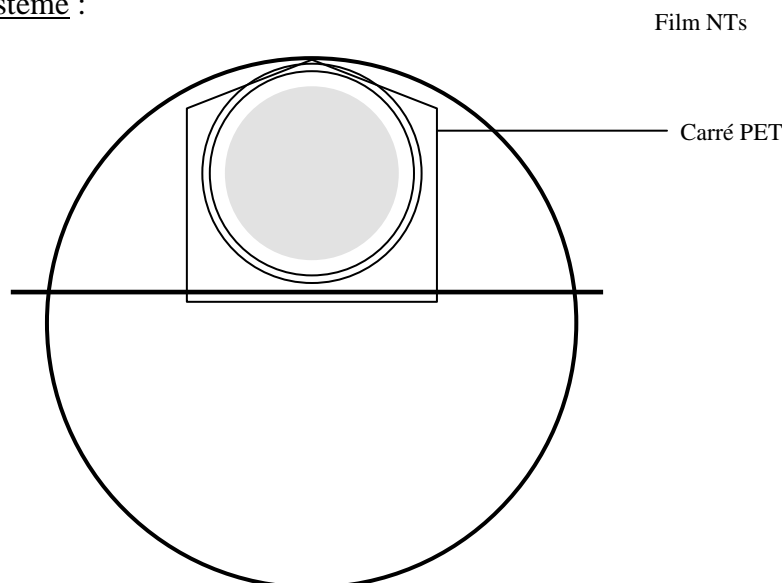
Remplir à moitié la boîte de Petri d'eau déminéralisée à l'aide d'une pissette.

Découper deux angles consécutifs du carré de PET 5x5cm afin de pouvoir le placer par la suite au plus près du bord de la boîte de Petri.

Le rincer à l'acétone puis à l'isopropanol et le sécher sous flux d'azote.

Le faire glisser sous la « barrière » PET puis sous le film de NTs afin d'amener au plus près de la boîte de Petri le côté découpé. Le carré PET est alors sous le film de NTs et ne peut plus remonter à la surface car il est maintenu au fond du bain par la « barrière » PET.

Vue de dessus du système :



Vider la boîte de Petri entièrement à l'aide des pipettes 5ml puis d'une pipette 3ml, le film de NTs est alors déposé à la surface du carré de PET.

Retirer la « barrière » PET.

Afin que le carré PET ne colle pas à la boîte de Pétri lors du séchage, placer un morceau de papier alu froissé en dessous du carré PET.

Mettre à l'étuve à 60°C pendant 3h en laissant ouvert légèrement la boîte de Petri.

Lavage du film de NTs à l'acide nitrique : (éliminer le SDS en excès sur les NTs)

Préparer 75 ml d'une solution HNO₃ à 9M.

Retirer le « cercle PP » du substrat PET à l'aide d'une pince de précision.

Verser la solution HNO₃ dans un bécher de 100 ml, puis y introduire délicatement le film.

Laisser agir l'acide nitrique pendant 24h.

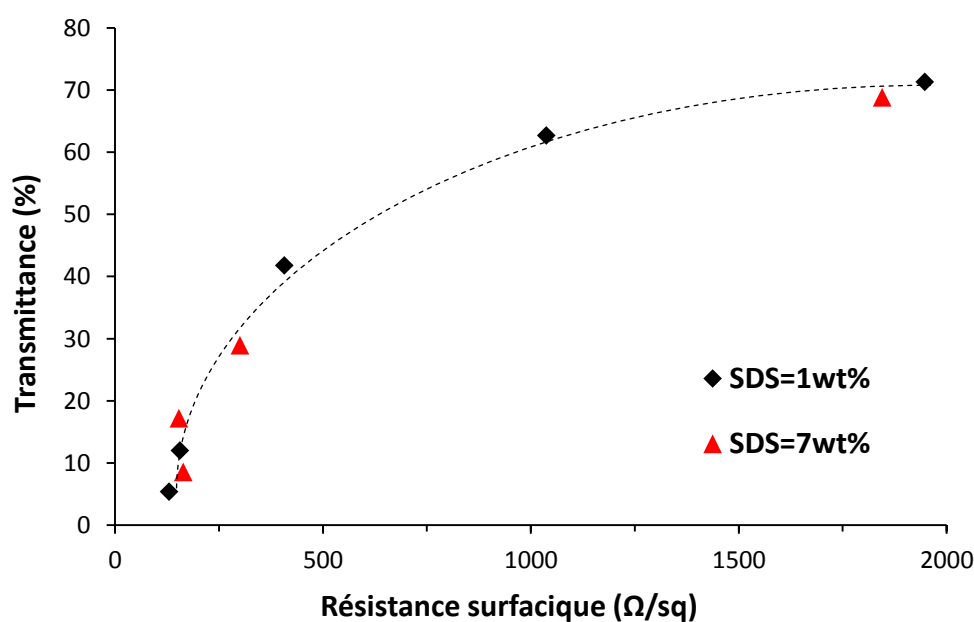
Retirer le film et le sécher délicatement sous flux d'azote (attention, il peut encore se décoller du PET), une fois sec, rincer deux fois le film pendant 30 min dans un bécher de 100 ml rempli d'eau. Ce dernier rinçage élimine les traces d'HNO₃ et évite un dopage (instable dans le temps) du film de NTs.

Sécher délicatement sous flux d'azote.

Annexe 2

Propriétés électro-optiques de films épais non structurés (SDS = 1wt%) et fortement structurés (SDS = 7wt%)

L'élaboration des films a été réalisée à partir de SWNT Elicarb Thomas Swan (Réf PR0920 ; lot 79816/203). La dispersion mère est composée de 0.5wt% de SWNT et 1wt% de SDS.



*Evolution de la transmittance en fonction de la résistance surfacique de films épais de SWNT Elicarb.
La ligne en pointillés est un guide visuel.*

Les résultats montrent des propriétés électro-optiques similaires pour les deux séries de films. Les films les moins transparents ($T \approx 8\%$) ont une résistance de surface d'environ $152 \pm 18 \Omega/\text{sq}$ alors que celle des plus transparents ($T \approx 70\%$) est de l'ordre de $1920 \pm 50 \Omega/\text{sq}$.

Annexe 3

Structuration de nanotubes de carbone à partir d'un cisaillement

L'idée originelle était de fabriquer des films ne contenant que des nanotubes de carbone, en contrôlant l'alignement des nanotubes via le procédé de dip-coating.

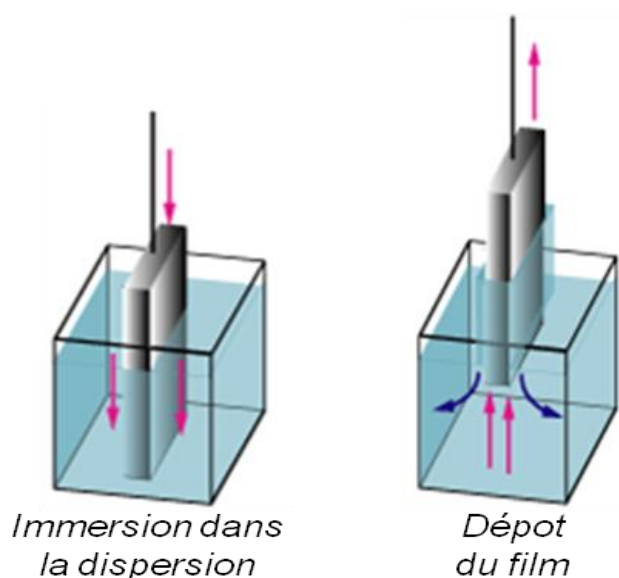


Figure 1 : Dépôt de NTs par dip-coating. La vitesse de dépôt est la vitesse à laquelle le substrat est retiré de la dispersion.

Nous avons cherché à former deux couches croisées successives de nanotubes pour essayer de créer un film sous forme d'une « grille » conductrice et transparente. Nous pensions ainsi obtenir une probabilité de contact maximale entre les NTs et favoriser la conductivité du film tout en conservant une grande transparence.

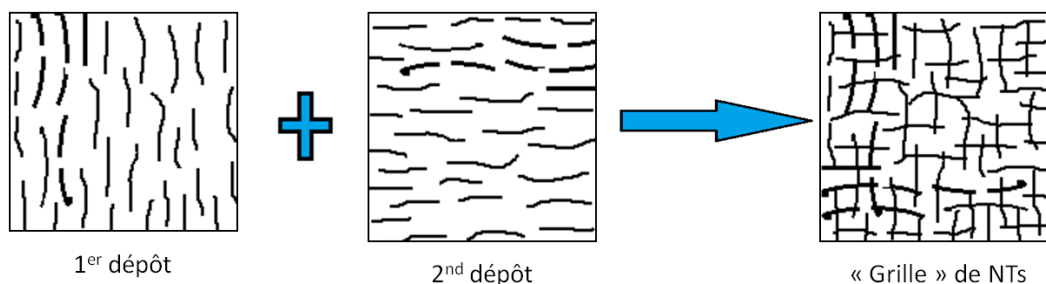


Figure 2 : Représentation schématique de la formation d'un film de NTs sous la forme d'une « grille ». Deux couches de NTs orientées à 90 degrés sont déposées successivement par dip-coating à la surface du substrat.

Lors de ces travaux, plusieurs formulations et natures de substrat ont été étudiées mais nous ne nous attarderons pas sur l'influence de ces paramètres ici. Les résultats préliminaires dans cette annexe sont présentés pour des dispersions de SWNT (HiPCO Unidym - lot R0513) et de SDS déposées à la surface d'une lame de verre. En fonction de la vitesse de dépôt, des phénomènes imprévus pendant les expériences nous ont conduits à des résultats très intéressants et à mieux comprendre la formation des films. De plus, la vitesse de dépôt conditionne la façon dont se dépose la dispersion à la surface du substrat et donc celle des NTs.

Régime Landau-Levich :

Le régime Landau-Levich caractérise le dépôt d'une solution par dip-coating dans un régime de vitesse tel que l'épaisseur de la couche est directement reliée aux propriétés rhéologiques de la solution. Ainsi, dans le cas d'une dispersion de NTs, plus la vitesse est importante, plus la couche de NTs déposée à la surface du substrat est importante. Pour nos systèmes, les vitesses correspondant à un tel régime sont typiquement supérieures à 5 mm/min (et mesurées jusqu'à 30 mm/min). Cependant, les propriétés rhéologiques des dispersions aqueuses SWNT/SDS (faible viscosité) ne permettent pas de réaliser des films homogènes notamment à cause du phénomène de démouillage à la surface du verre. Des films caractéristiques sont présentés sur la Figure 3. On observe très nettement des "coulées" de matière à plus haute vitesse. Par conséquent, il ne se forme pas un film homogène aux vitesses de 10, 20 et 30 mm/min.

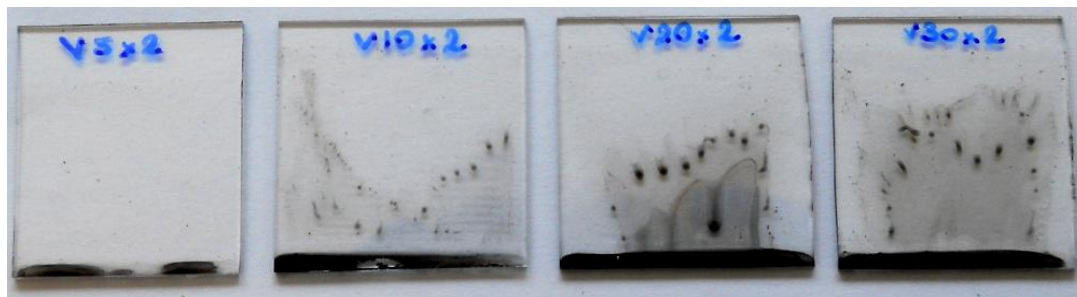


Figure 3 : Photographie de films de SNWT déposés par dip-coating à différentes vitesses : de la gauche vers la droite : 5, 10, 20 et 30 mm/min

Cet effet de la vitesse, qui nuit à l'homogénéité des films et donc à leur transparence, se produit dans tous les cas, quelle que soit la dispersion initiale, et que les couches soient dans le même sens ou croisées. Il n'est donc pas souhaitable de travailler à haute vitesse, même si la quantité de NTs déposés augmente (ce qui pourrait être favorable en termes de conductivité électrique).

Notons que les films réalisés à 5mm/min, malgré un faible dépôt de NTs, sont relativement homogènes. Nous avons donc caractérisés leur morphologie et leurs propriétés électriques afin de

faire un éventuel lien entre la structuration et la conductivité du réseau de NTs. Premièrement, nous ne relevons pas sur les images MEB-HR (non présentées ici) une orientation préférentielle des NTs selon le sens du dépôt. De plus, un alignement des NTs devrait se traduire par une anisotropie de conductivité du film, celle-ci devant être plus élevée dans le sens de l'alignement. En effet, nous nous attendons à ce qu'il y ait moins de contact entre les NTs perpendiculairement au sens d'alignement des NTs. Or, d'après les mesures électriques des films (par la méthode quatre points décrite au chapitre III) il n'est pas possible d'établir une corrélation claire entre les valeurs de résistance surfacique et une éventuelle orientation des NTs. Donc tout porte à croire que dans ces conditions de dépôt (régime Landau-Levich), le cisaillement n'induit pas d'orientation préférentielle des nanotubes une fois le solvant évaporé.

Régime d'évaporation :

Dans le but d'augmenter l'épaisseur de la couche de NTs ainsi que d'éviter les problèmes d'homogénéité des films, il peut être intéressant de diminuer la vitesse de dépôt. En effet, en-deça d'une certaine vitesse, l'épaisseur de matière déposée n'est plus dépendante de la rhéologie de la solution mais de son évaporation, le dépôt s'opère alors dans le régime d'évaporation et l'épaisseur des films est simplement proportionnelle à l'inverse de la vitesse de dépôt. Pour nos systèmes, les vitesses correspondantes à un tel régime sont typiquement inférieures à 1 mm/min (et mesurées jusqu'à 0.1 mm/min). Comme nous pouvons l'observer sur la Figure 4, l'absorption des films préparés dans le régime d'évaporation est inversement proportionnelle à la vitesse de dépôt ($Abs \propto 1/v$).

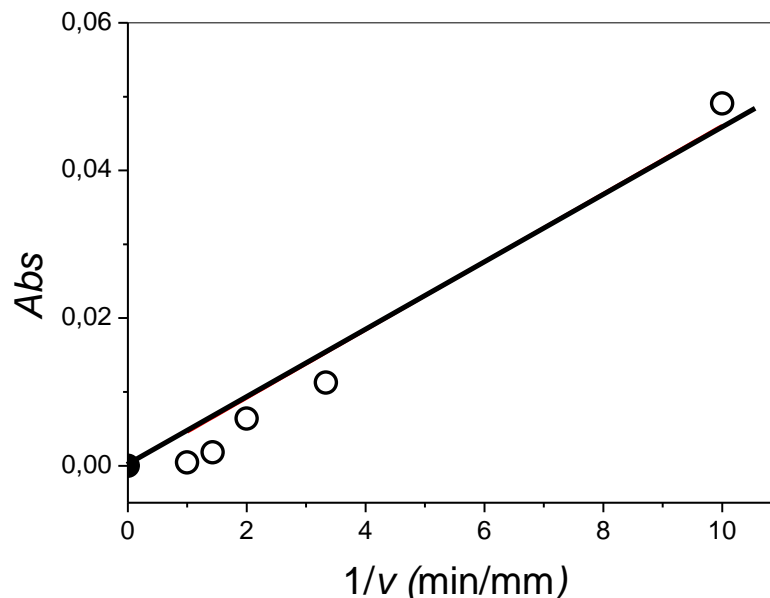


Figure 4 : Evolution de l'absorbance (Abs) en fonction de l'inverse de la vitesse ($1/v$) de films de NTs dans le régime d'évaporation.

Cependant lorsque que nous observons les films à l'œil nu, plus particulièrement les moins transparents, nous remarquons l'apparition de raies assez marquées sur le substrat en verre (image de gauche Figure 5). Ces raies sont caractéristiques d'un phénomène de "stick-slip" (que l'on pourrait traduire par « collé-glissé »), qui se produit lors de l'étalement à faible vitesse de solutions contenant des particules.¹

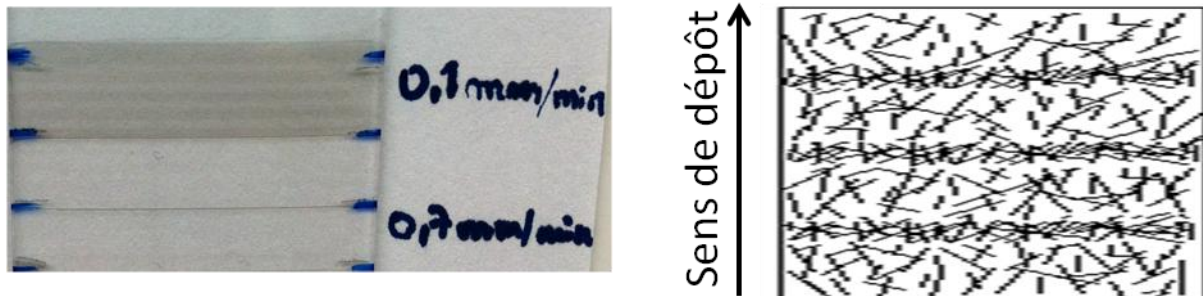


Figure 5 : Photographie de dépôts de NTs dans le régime d'évaporation (à gauche). Représentation schématique de la structuration de NTs lié au phénomène de « stick slip » (à droite).

La caractérisation des propriétés électriques des films en fonction du sens de dépôt montre un effet surprenant de la structuration due au phénomène de « stick-slip ». En effet, la résistance de surface de l'ensemble des films, indiquée dans le Tableau 1, est beaucoup plus élevée (voir infinie) dans le cas où elle est mesurée selon le sens de dépôt (R_s *parallèle*) que perpendiculairement (R_s *perpendiculaire*). Le film réalisé à la plus basse vitesse (0.1 mm/min), là où le phénomène de stick-slip est le plus marqué, présente la meilleure valeur de résistance de surface de 900 Ohm/sq. Pour ce film, le rapport d'anisotropie de la résistance est également le plus élevé et présente un facteur 5.

Tableau 1 : Résistances de surface parallèles et perpendiculaires au sens de dépôt en fonction de la vitesse.

| Vitesse de dépôt (mm/min) | R_s <i>parallèle</i> (Ω /sq) | R_s <i>perpendiculaire</i> (Ω /sq) |
|---------------------------|--|--|
| 0.1 | 5435 | 900 |
| 0.3 | 25900 | 10582 |
| 0.5 | ∞ | 13720 |
| 0.7 | ∞ | 120000 |
| 1 | ∞ | 335000 |

Ces résultats indiquent que la conduction électrique se fait plus efficacement dans le sens perpendiculaire à celui du dépôt. Les caractérisations faite par MEB-HR de la morphologie ne semblent pas indiquer une orientation particulière des NTs ni au sein des raies ni entre les raies. Ces

premières observations ont ensuite été confirmées par des mesures de spectroscopie Raman polarisé.² De plus, les caractérisations ont aussi permis d'attribuer l'absence de conductivité électrique parallèlement au sens de dépôt ($v = 0.5, 0.7$ et 1 mm/min) à une trop faible concentration en NTs entre des bandes de conduction. De ce fait, il n'y a plus assez de NTs dans ces zones pour assurer la percolation du réseau et une conduction du courant électrique (schéma de droite Figure 5). L'anisotropie de conduction électrique est donc essentiellement liée à un confinement des NTs au sein des bandes de « stick-slip ». Ce confinement entraîne ainsi la formation de bandes de conduction perpendiculaires au sens de dépôt. Il est également intéressant de constater que la conductivité de ces films augmente d'autant plus que le phénomène de « stick-slip » est fort. Cependant, dans ce cas ($v = 0.1$ mm/min) la formation des bandes de conduction entraîne une inhomogénéité en termes de transparence du film. Il convient donc par la suite de bien choisir la vitesse de dépôt pour conserver la formation des bandes sans qu'elles ne nuisent à la transparence du film.

Ces travaux préliminaires font aujourd'hui l'objet d'études plus approfondies car il serait notamment intéressant de réaliser une deuxième couche croisée par rapport à la première, comme prévu initialement. Nous pensons ainsi qu'il devrait être possible de contrôler et d'orienter les propriétés de conduction électrique de films transparents par une manière originale de structuration des NTs sans altérer leurs propriétés optiques. De plus, en jouant sur les conditions de dépôt, il serait également intéressant d'observer si la largeur des bandes ou la concentration en NTs peuvent être modifiées et ainsi conduire à une amélioration des propriétés électriques des films.

¹ Berteloot, G., Daerr, A., Lequeux, F., and Limat, L., "Dip coating with colloids and evaporation," *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, vol. 68, **2013**, 69–73.

² Zamora-Ledezma, C., Blanc, C., Maugey, M., Zakri, C., Poulin, P., and Anglaret, E., "Anisotropic thin films of single-wall carbon nanotubes from aligned lyotropic nematic suspensions," *Nano letters*, vol. 8, **2008**, 4103–4107.

RESUME

Cette thèse rapporte l'étude des propriétés de films transparents conducteurs obtenus à partir de dispersions de nanotubes de carbone. La formulation des dispersions représente une étape clé dans le but d'obtenir des films homogènes avec de bonnes propriétés électro-optiques. Plus particulièrement, la création d'interactions attractives en solution entre les nanotubes de carbone permet d'une part de modifier le comportement rhéologique des dispersions et d'améliorer leur dépôt en couche mince par enduction. D'autre part, les travaux présentent une étude concernant l'influence des interactions sur la structuration du réseau de nanotube de carbone qui constitue les films. Ces changements de structuration sont notamment mis en parallèle avec les propriétés électriques des films selon leur épaisseur. L'utilisation de polymères semi-conducteurs a aussi fait l'objet de travaux expérimentaux pour améliorer la formation et les propriétés des films transparents conducteurs.

Mots-clés : nanotubes de carbone, formulation, dispersion, polymères semi-conducteurs, interactions colloïdales, film transparent conducteur

ABSTRACT

This thesis reports the study of the properties of transparent conductive films obtained from carbon nanotube dispersions. The dispersion formulation is a key step in order to obtain uniform films with good opto-electrical properties. In particular, the formation of attractive interactions between dissolved carbon nanotubes allows the modification of the rheological behavior of the dispersions and the improvement of their deposition in thin layer by coating. Also, the influence of the interactions on the carbon nanotube network morphology is presented. The structural changes of the networks are then related to both electrical properties and thickness of the films. Finally, the use of semiconducting polymers was analyzed in order to improve the fabrication and the properties of transparent conductive films.

Keywords : carbon nanotubes, formulation, dispersion, semiconducting polymers, colloidal interactions, transparent conductive films