

# Cours de Physique de la matière condensée



## Les polymères semi-conducteurs, Propriétés électroniques et applications

*Jacopo ZANETTI, élève ingénieur 2<sup>e</sup> année – MINES ParisTech*

*Matthias SAIMPERT, élève ingénieur 2<sup>e</sup> année - MINES ParisTech*

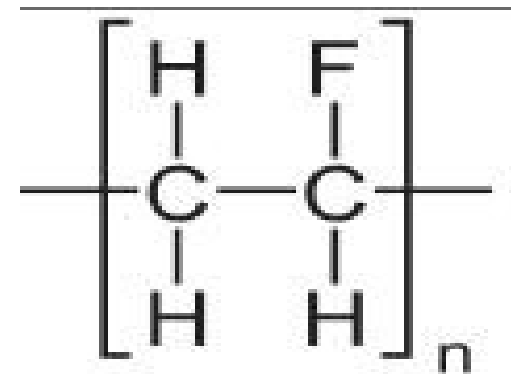
# Années 70 – Polymères fluorés

- PVF

- Caractéristiques mécaniques
- Stockage charges électriques
- Bonne Isolation

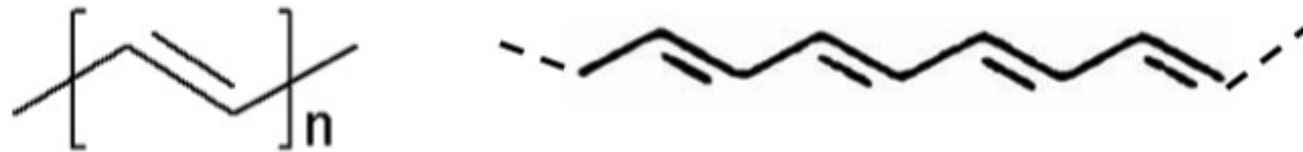
- Application:

- Membranes acoustiques
- Piézoélectriques
  - C-F polaire → caractère ferroélectrique



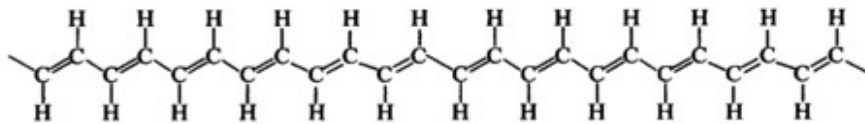
# Shirakawa 1977 - Polyacetylene

Natta 1958 – PA forme chimiquement pure

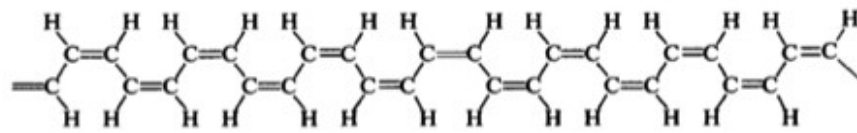


Polyacetylene Trans

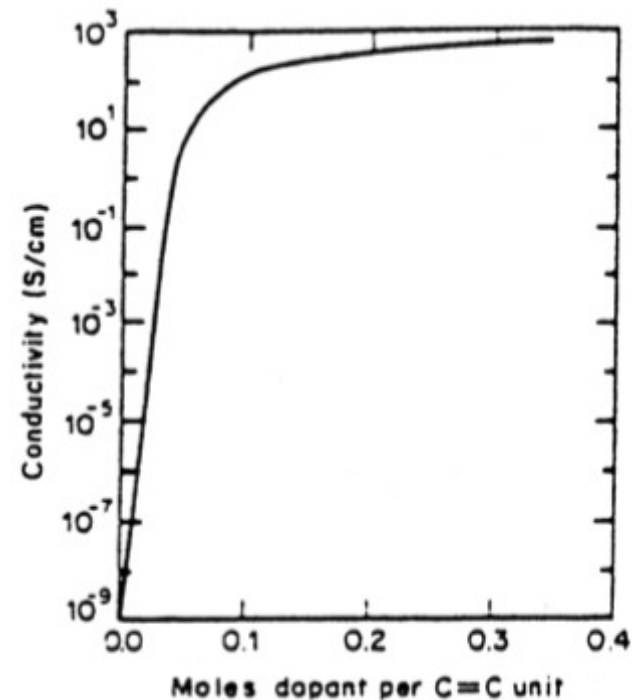
- $\sigma = 10^2 - 10^3 \text{ S/cm}$




(1)



(2)



# Plan de la présentation

- 
- I. Les différents mécanismes de conduction dans les polymères semi-conducteurs
  - II. Les technologies de dopages des polymères et leurs applications

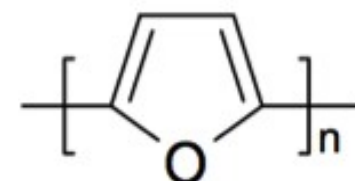
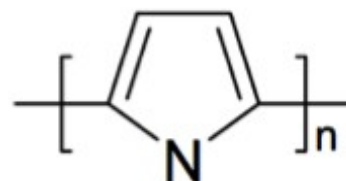
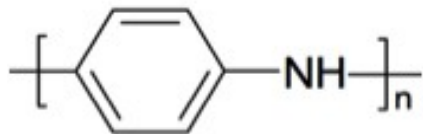
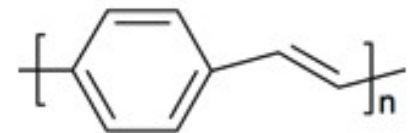
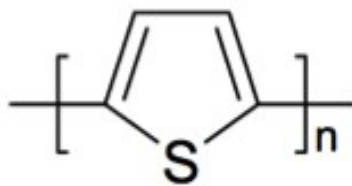
# Plan de la présentation

## I. Les différents mécanismes de conduction dans les polymères semi-conducteurs

- a) Délocalisation et aromaticité*
- b) L'expression de l'hamiltonien dans le modèle SSH et ses conséquences sur la structure de bande*
- c) Solitons, Polarons et Bipolarons*
- d) La conductivité entre les chaînes de polymères*

# I.a) Les délocalisations électroniques

- Systèmes avec délocalisation  $\pi$ 
  - Stabilisation de la molécule
- Aromaticité selon Huckel =  $4n + 2 e^-$ 
  - Stabilité par résonance
  - Courant d'anneau diamagnétique



# I.b) Le modèle SSH (Su, Schrieffer & Heeger)

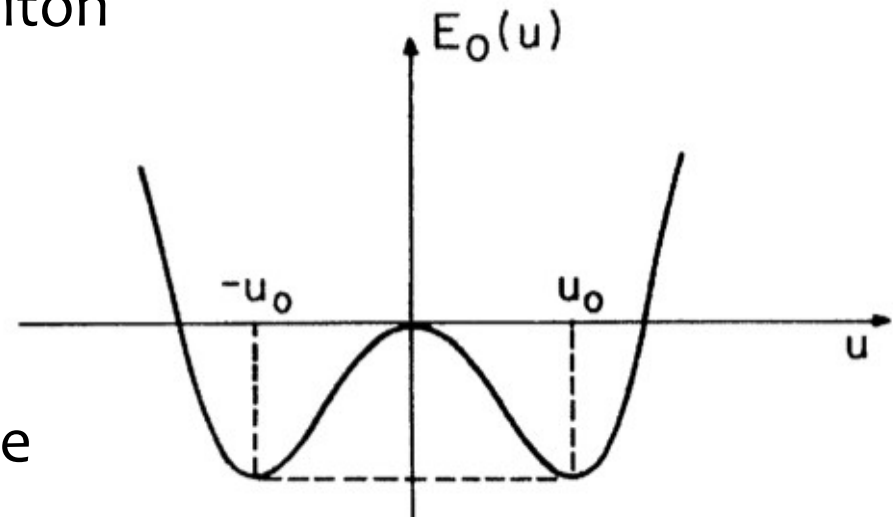
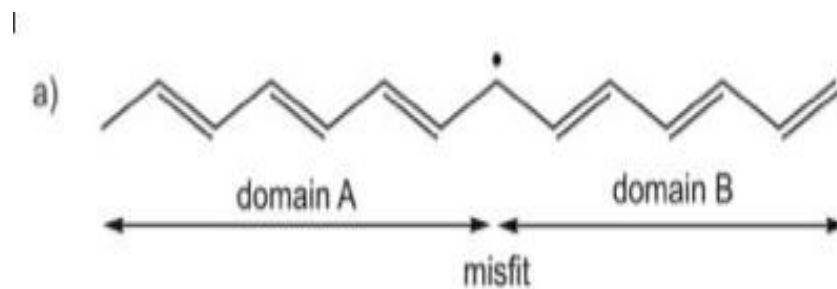
- Conduction intra-chaine
  - Modèle des liaisons fortes

$$H = - \sum_n [t_0 + \alpha(u_n - u_{n+1})] (c_n^+ c_{n+1} + c_{n+1}^+ c_n) + \frac{1}{2M} \sum_n p_n^2 + \frac{K}{2} \sum_n (u_n - u_{n+1})^2. \quad (1)$$

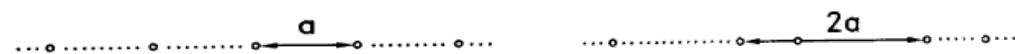
- Terme d'énergie cinétique des électrons p
- Terme d'énergie cinétique du réseau
- Terme d'énergie de liaison des électrons s

# I.b) Le modèle SSH (Su, Schrieffer & Heeger)

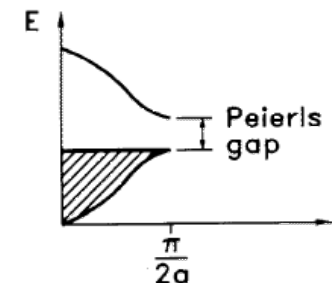
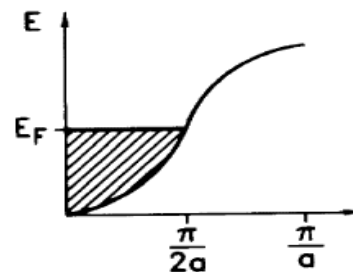
- ◆ Double minima → importance soliton



- ◆ Rupture spontanée de la symétrie
- ◆ Two-fold degenerate ground state



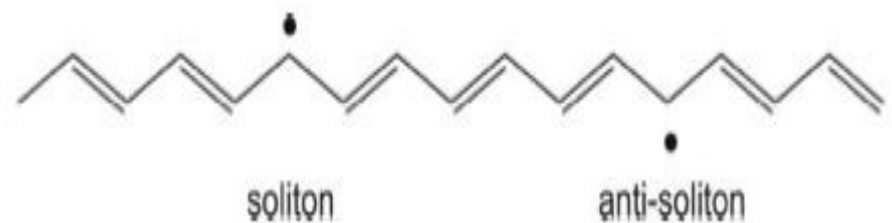
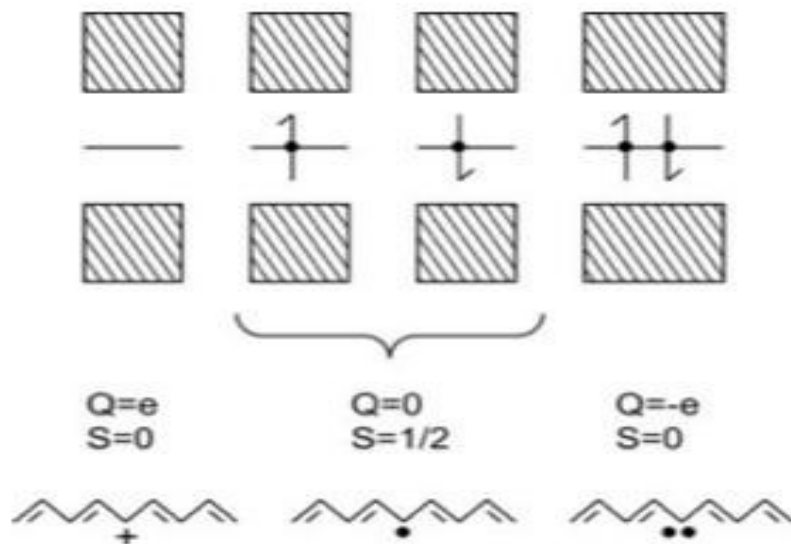
- ◆ Instabilité 1D
- ◆ Dimérisation
- ◆ Peierls gap





# I.c) Les solitons, les polarons et les bipolarons

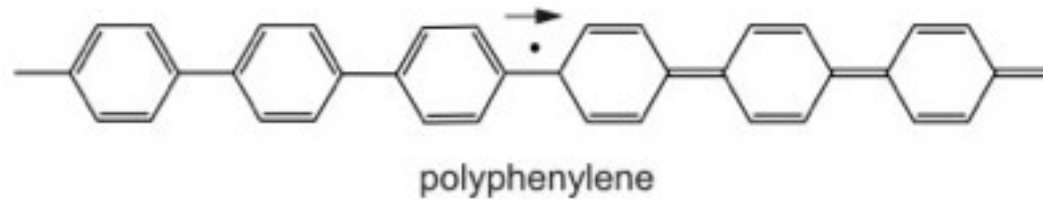
- Conduction dans le polyethine → Soliton
  - Sépare zone E élevée – zone E faible



Radicaux après synthèse

Nombre Soliton augmente avec dopage

# I.c) Les solitons, les polarons et les bipolarons

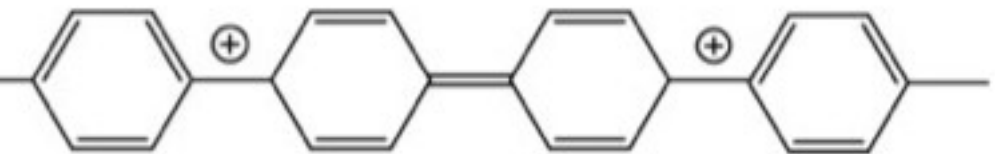


- Défauts doubles pour stabiliser « ground state » non dégénéré

S et AS recombinaison,  
mais pas C=C, toujours  $1e^-$

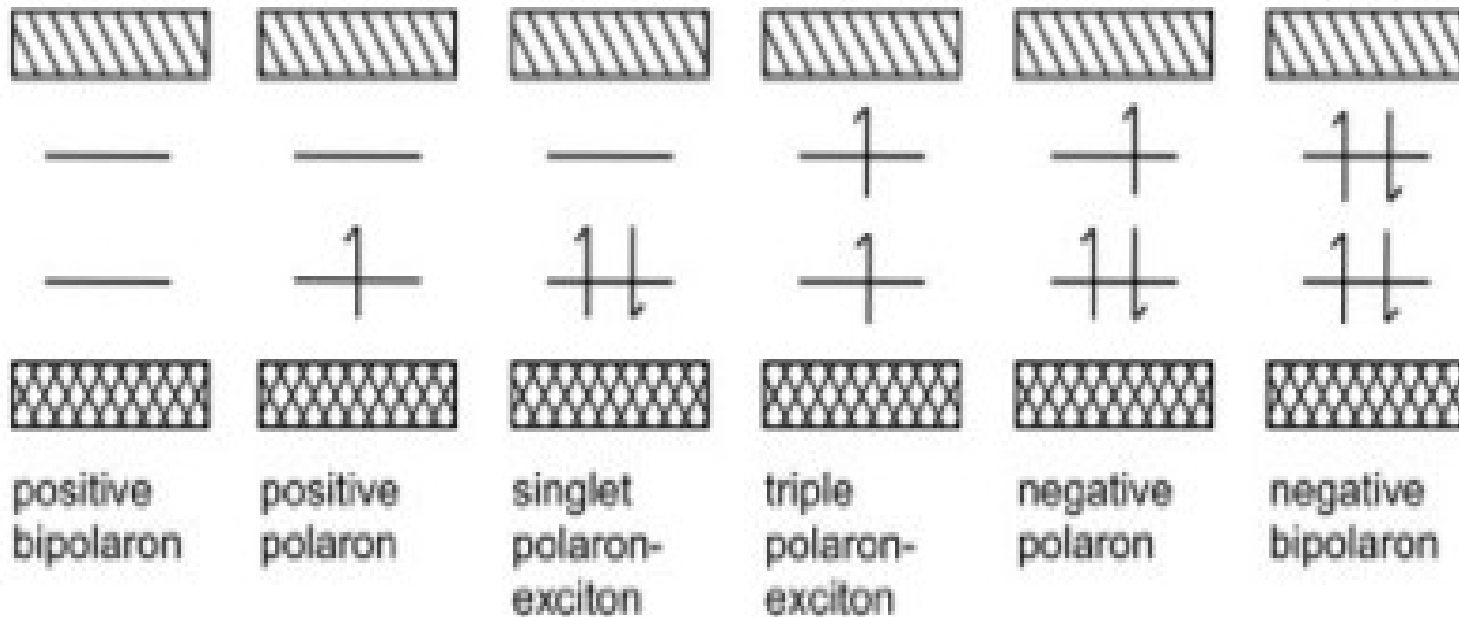


Défauts poussés par réseau  
pour minimiser forme  
Quinoïde











# I.c) Les solitons, les polarons et les bipolarons

- Bipolaron extension finie

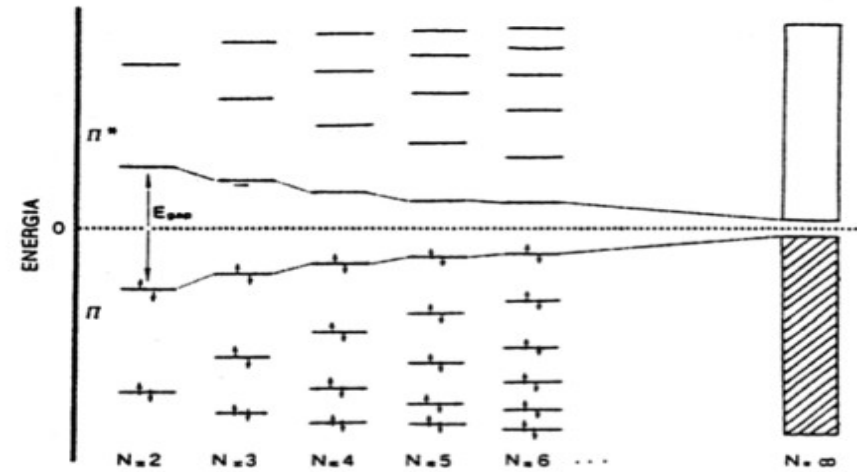


# Table des défauts des polymères

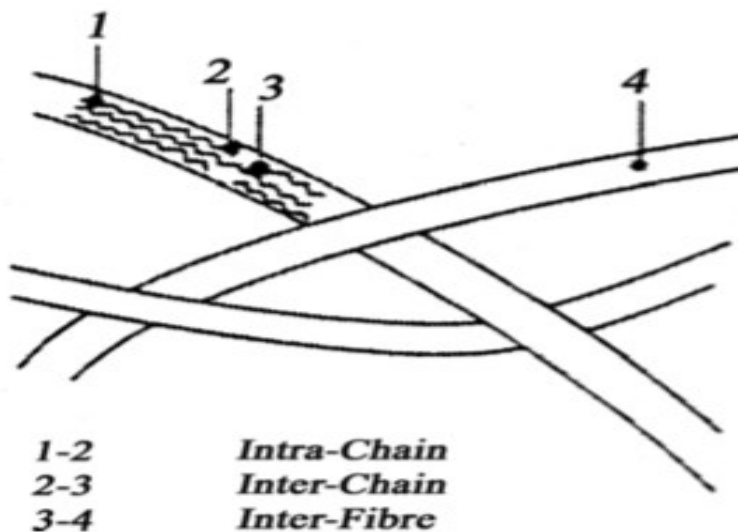
vacuum state		undisturbed conjugation
neutral soliton		free radical
positive soliton		carbocation (carbenium ion)
negative soliton		carbanion
positive polaron		radical cation
negative polaron		radical anion
positive bisoliton (bipolaron)		carbocation
negative bisoliton (bipolaron)		carbodianion

# I.c) La conductivité entre les chaînes de polymères

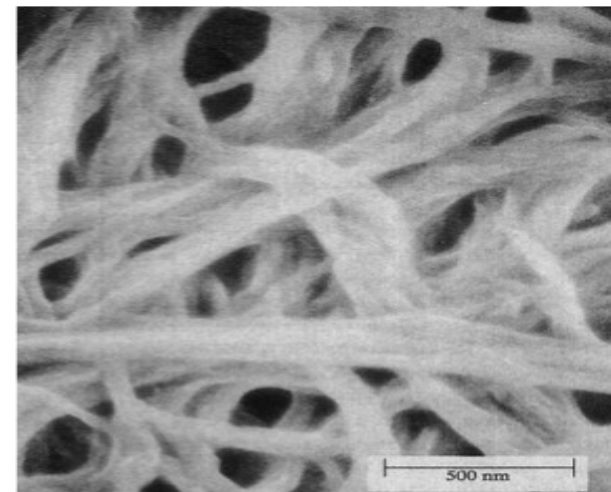
## Bandes



- Autres mécanismes



## Hopping



# Plan de la présentation



## II. Les technologies de dopages des polymères et leurs applications

- a) Le dopage chimique*
- b) Le dopage électrochimique*
- c) Le dopage photochimique*
- d) Le dopage interstitiel*

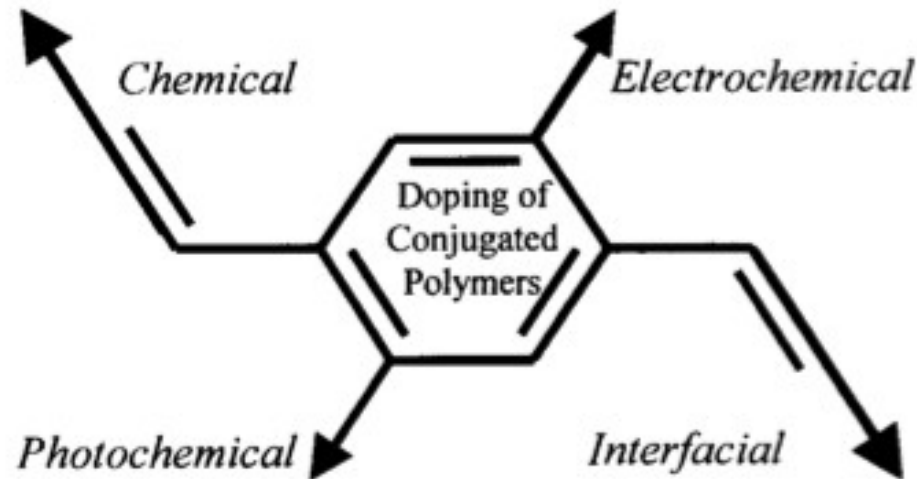
# II. Les technologies de dopages des polymères

## Electrical conductivity

Conductivity approaching that of copper  
Chemical doping induces solubility  
Transparent electrodes, antistatics  
EMI shielding, conducting fibers

## Control of electrochemical potential

Electrochemical batteries  
Electrochromism and "Smart Windows"  
Light-emitting electrochemical cells



## High-performance optical materials

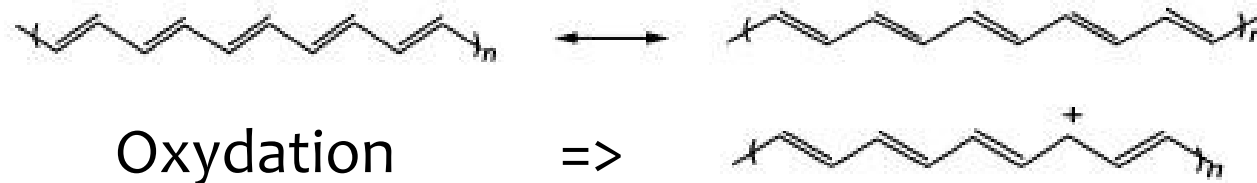
1-d Nonlinear optical phenomena  
Photoinduced electron transfer  
Photovoltaic devices  
Tunable NLO properties

## Charge injection without counterions

Organic FET circuits  
Tunneling injection in LEDs

# II.a) Le dopage chimique (dopage P)

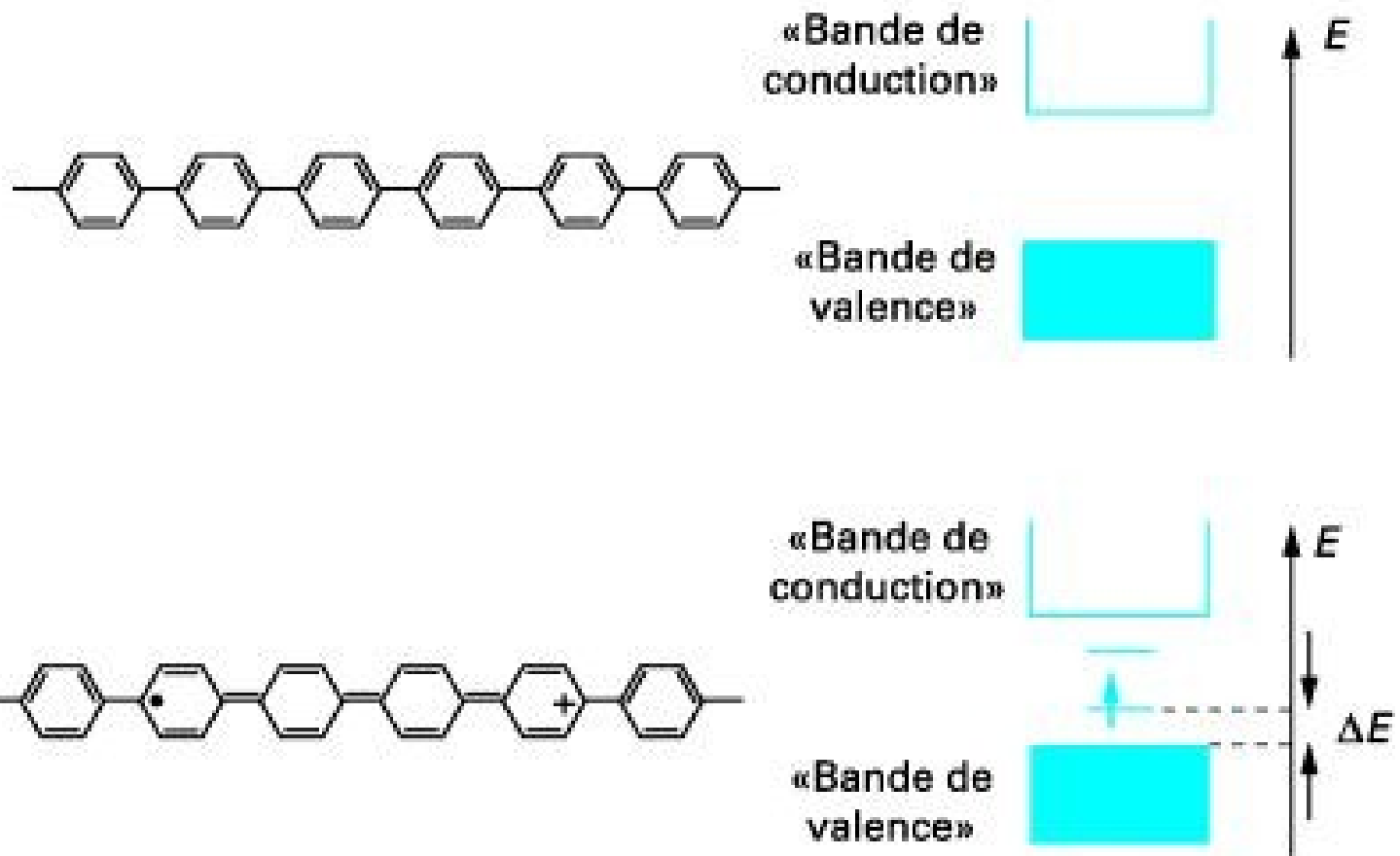
- Transfert de charge par réaction d'oxydation avec des composés d'Iode ou de Brome.



- Apparition de niveau/bande d'énergie au niveau de la bande interdite : solitons, polarons, bipolarons
- Réactions réversible (dédopage) / Présence d'un contre-ion
- Aide à la solubilité grâce à l'apparition de charges partielles
- Taux de dopage compris entre 10 et 30% (>> semi-conducteurs inorganiques)
- Dopage N très délicat – Oxydation par l'air ambiant

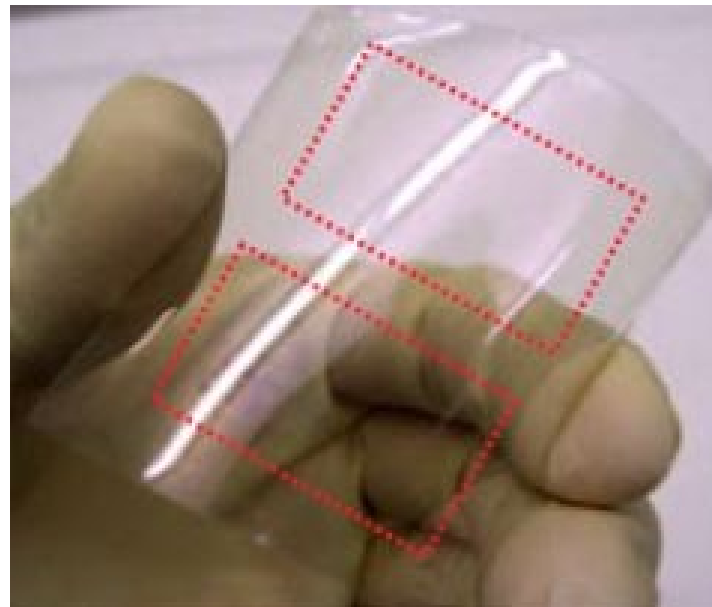


# II.a) Le dopage chimique (dopage P)



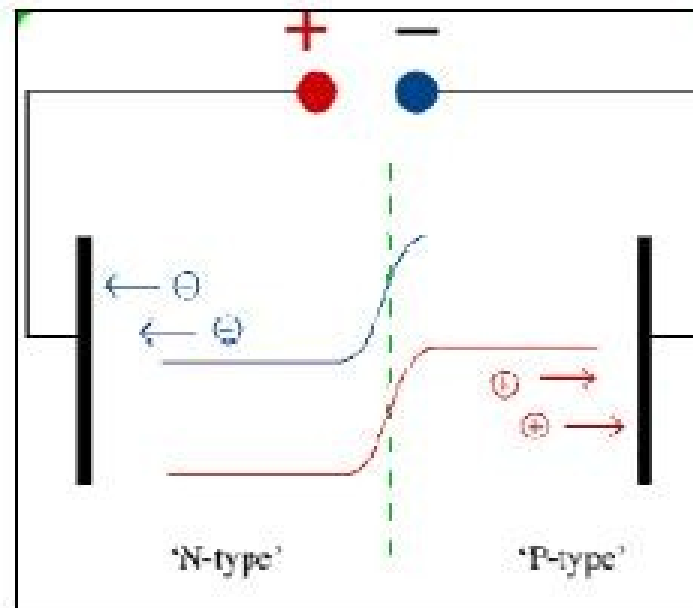
# II.a) Le dopage chimique (dopage P)

- Applications :
  - Électrodes souples et transparents
  - Semi-conducteurs solubles
  - Fibre plastiques conductrices



## II.b) Le dopage électrochimique

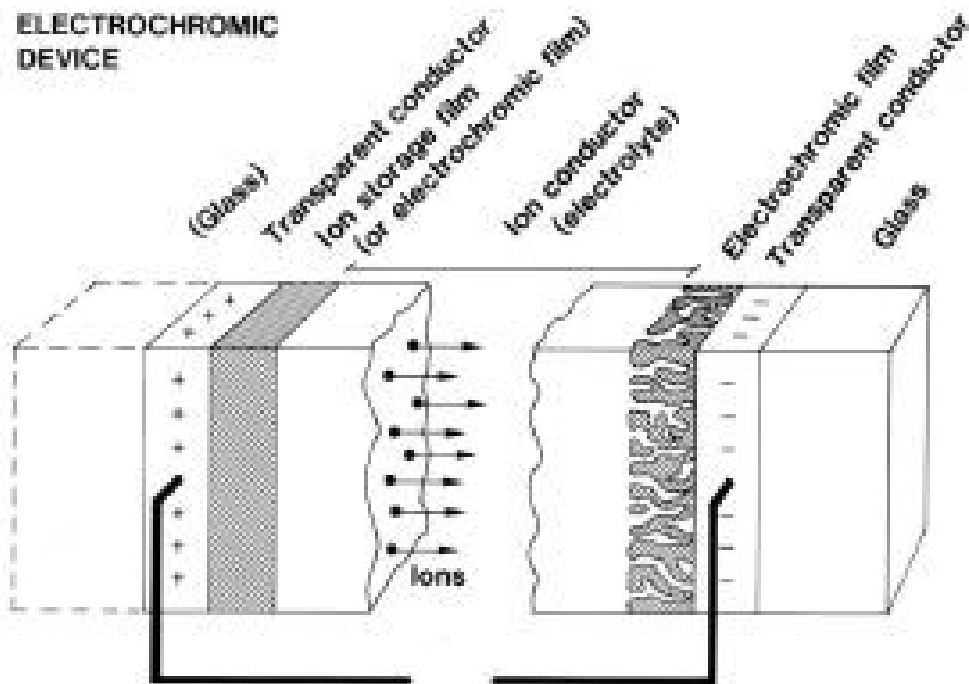
- Utilisation d'électrodes recouvert de polymères baignés dans une solution électrolytique



- Possibilité d'un dopage N ou P
- Le plus étudié actuellement

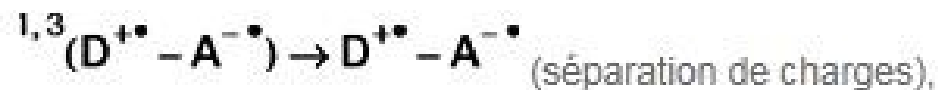
# II.b) Le dopage électrochimique

- Applications :
  - ➔ Batteries électrochimiques
  - ➔ « Smart windows »



## II.c) Le dopage photochimique

- Rendement des cellules photovoltaïques réalisées avec des polymères conjugués très faible (de l'ordre de 0,1%)
- Mécanismes de transfert de charges possible en 5 étapes, améliorant considérablement le rendement :



D, polymère conjugué

1,3 signifie état singulet et triplet respectivement

A, accepteur d'électrons (C60)

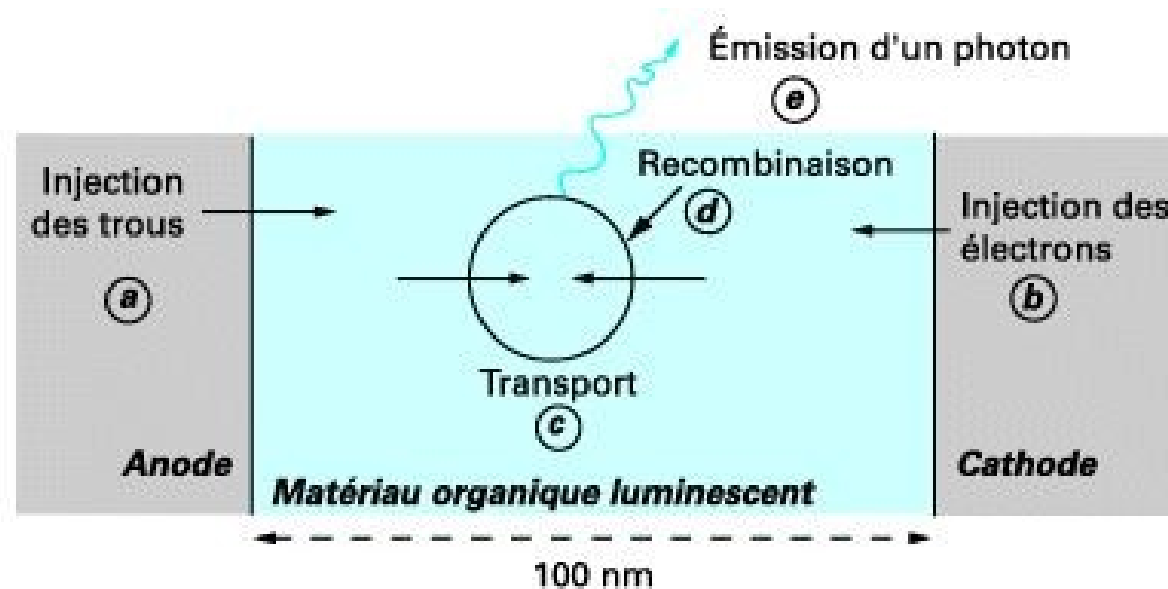
## II.c) Le dopage photochimique

- Applications :
  - Cellules photovoltaïques organiques
  
- Moins cher
- Procédé plus simple que les cellules en Si
- Biodégradable
- Flexible



## II.c) Le dopage interstitiel

- Génération de porteurs de charge par injection à l'interface métal/polymère
- Pas de contre-ions formés



## II.c) Le dopage interstitiel

- Applications :
  - Transistors organiques
  - Source de lumière
  - Téléviseurs ou écran d'ordinateur



First OLED desk lamp - 2008



Sony OLED TV - 2007



# Conclusion

- Isolants → conducteurs
- Modèle SSH → distorsion de Peierls → Soliton
- Différentes systèmes de conduction
  - Systèmes dégénérés et non dégénérés
  - Solitons, Polarons, Bipolarons
- 4 différentes technologies de dopages
- Domaine d'applications variés, fonction du dopage