

Utilisation de la Tomographie Electronique pour l'étude des systèmes hybrides organique/inorganique

M. Girleanu^{1,2}, K. Soliwoda³, G. Casula⁴, G. Celichowski³, J. Grobelny³, A. Bonfiglio⁴, M. Brinkmann^{1*} et O. Ersen²

¹Institut Charles Sadron, UPR-22 CNRS, 23 rue du Loess, BP 84047, 67034 Strasbourg, France

²Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg, UMR 7504 CNRS-UdS, 23 rue du Loess BP43, 67034 Strasbourg, France

³Département de Technologies des Matériaux et Chimie, Univ. de Lodz, Pomorska 163, 90-236 Lodz, Pologne

⁴Department d'Ingénierie Electrique et Electronique, Univ. de Cagliari, Piazza d'Armi, 09123 Cagliari, Italie

* martin.brinkmann@ics-cnrs.unistra.fr; Téléphone : +33.3.88.41.40.47

1. INTRODUCTION

L'électronique plastique a connu un essor important ces vingt dernières années avec le développement de transistors à effet de champ, de diodes organiques électroluminescentes et de cellules solaires organiques. Plus récemment, les mémoires non volatiles (MNV) à base de matériaux hybrides ont connu un vif intérêt en raison de méthodes de préparation peu coûteuses [1,2]. Ces dispositifs sont constitués d'une couche active hybride i.e. une matrice organique comportant des nanoparticules métalliques (mNPs) comprise entre une électrode d'ITO et une électrode métallique (Ag, Au ou Al). Le passage ON->OFF a été expliqué en terme de formation de « filament conducteur » [3] dans la couche active qui est favorisée par la présence des mNPs. Ainsi, il est essentiel de maîtriser et donc de visualiser la dispersion en 3D des NPs dans la matrice organique.

L'objectif de cette étude a été d'investiguer l'influence de plusieurs paramètres sur la dispersion/diffusion des NPs d'Ag ou d'Al dans une matrice organique de type polymère (polystyrène) ou semi-conducteur moléculaire (N1400 à base de perylene bisimide). La tomographie électronique a représenté la technique de choix pour ce type d'analyse.

2. RESULTATS

2.1 Conditions expérimentales

Les structures hybrides (PS/Au NPs ou N1400/Ag) ont été obtenues par des méthodes de préparation spécifiques à chaque système : i) spin-coating à partir d'une solution de polystyrène contenant les NPs d'Ag fonctionnalisées (ligand thiol ou ligand polystyrène); ii) évaporation thermique pour le système N1400/Ag.

L'analyse tomographique a été réalisée sur les couches natives sur un microscope S/TEM JEOL 2100F. L'enregistrement des séries de projections BF-TEM ($\pm 65^\circ$, pas 2° schéma Saxton) a été suivi de l'alignement des séries à l'aide du logiciel IMOD [4] et du calcul des volumes à l'aide du logiciel TOMO3D [5]. La visualisation et l'analyse des volumes ont été réalisées en utilisant le logiciel ImageJ.

2.2 Influence de la fonctionnalisation des NPs d'Ag sur leurs dispersion dans un film de polystyrène

La tomographie électronique utilisée pour le système PS/NPs Ag a permis de mettre en évidence l'influence de la nature du ligand utilisé pour la fonctionnalisation des NPs d'Ag sur leurs dispersion dans un film de polystyrène : un ligand de type thiol (-Th) entraîne une ségrégation des NPs aux deux surfaces de la couche de polystyrène, tandis qu'un ligand de type polystyrène (-PS) permet la dispersion des nanoparticules métalliques dans le volume du film polymère, Figure 1.

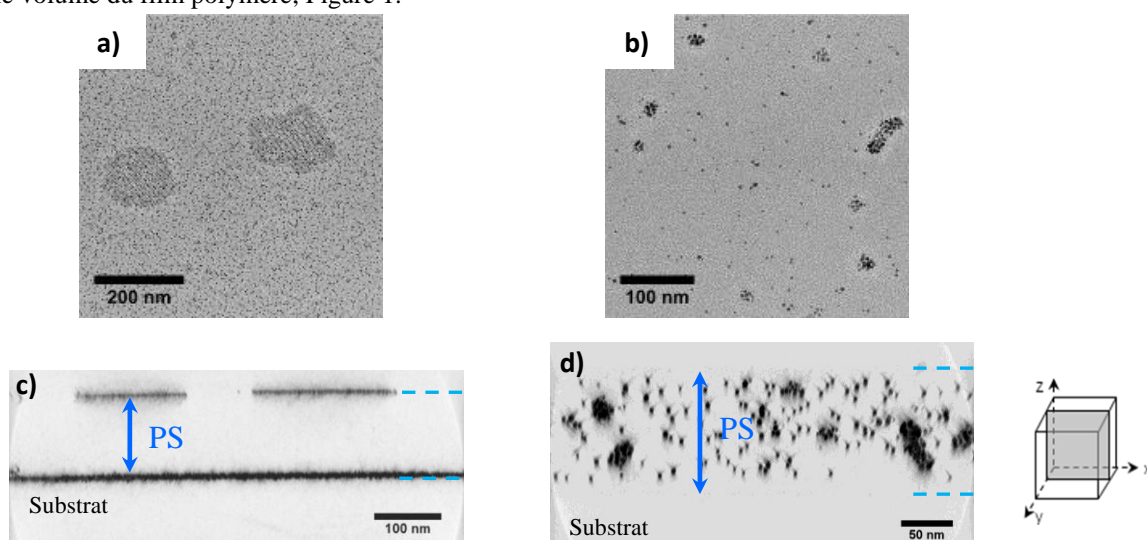


Figure 1. PS/Au NPs: a) PS/Au-Th et b) PS/Au-PS - images TEM-BF à 0°; c) PS/Au-Th et d) PS/Au-PS - vues transverses des films obtenues en projetant les reconstructions 3D, qui montrent la localisation globale des NPs d'Ag par rapport au film de polystyrène (PS).

2.3 Influence de la température de substrat (T_s) sur la diffusion des NPs d'Ag

Deux paramètres importants peuvent influencer la diffusion des nanoparticules lors du processus de dépôt par évaporation thermique, la température du substrat (T_s) lors du dépôt et la vitesse d'évaporation [6]. Dans le cas des NPs d'Ag dans un film de N1400, la tomographie électronique a révélé que la diffusion en volume de l'Ag dans les couches du semi-conducteur organique est marginale même pour des températures élevées du substrat lors du dépôt ($T_s = 125^\circ\text{C}$), Figure 2. Par ailleurs, la nucléation de l'Ag à la surface du film N1400 est principalement influencée par la rugosité du film : une transition d'une nucléation isotrope des NPs d'Ag ($T_s \leq 50^\circ\text{C}$) vers une nucléation hétérogène le long des terrasses du film N1400 ($T_s \geq 75^\circ\text{C}$) a été observée.

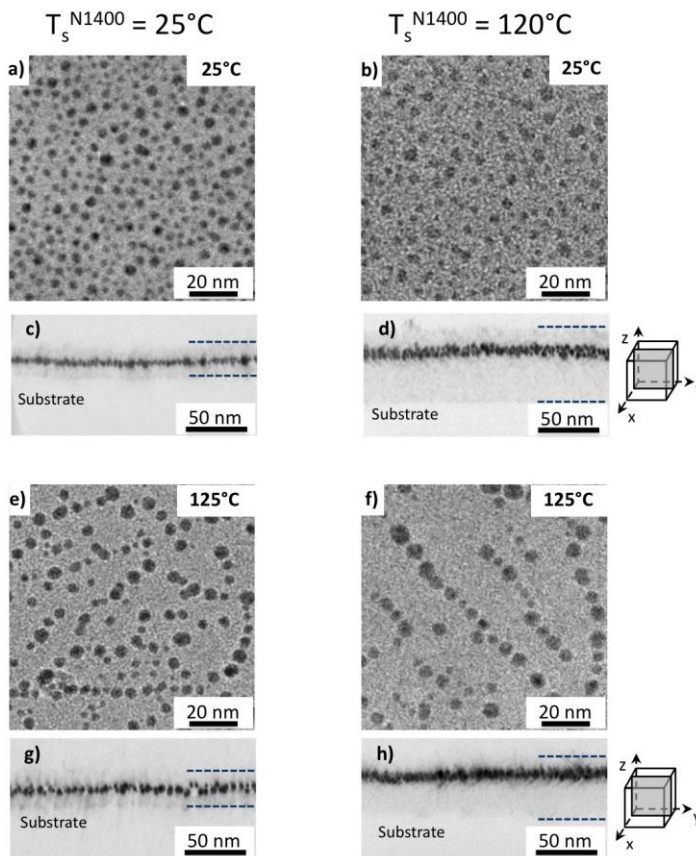


Figure 2. N1400/Ag – les températures du dépôt des films N1400 ont été de $T_s^{\text{N1400}} = 25^\circ\text{C}$ et 125°C pendant l'évaporation de l'Ag. (a, b, e, f) Images TEM-BF à 0°. (c, d, g, h) Vues transverses des films obtenues en projetant les reconstructions 3D qui montrent la localisation des NPs d'Ag en profondeur du film de N1400.

3. CONCLUSION

Cette étude a permis d'étudier la dispersion/diffusion des NPs métalliques dans une couche de type polymère ou semi-conducteur organique en fonction des différents paramètres d'élaboration. Par ailleurs, la tomographie électronique appliquée aux couches hybrides natives s'est avérée une bonne approche dans l'analyse 3D de la distribution des NPs dans la matrice organique. Cette méthode préserve la morphologie initiale des couches en évitant les éventuels artefacts de préparation induits par l'ultramicrotomie ou par l'usinage FIB.

REFERENCES

- [1] J.C. Scott et al., *Adv. Mater.* **19**, 1452-1463 (2007)
- [2] B. Cho et al., *Adv. Funct. Mater.* **21**, 2806-2829 (2011)
- [3] S. Nau et al., *Adv. Mater.* **26**, 2508-2513 (2014)
- [4] J. R. Kremer et al., *J. Struct. Biol.* **116**, 71-76 (1996)
- [5] C. Messaoudi et al., *BMC Bioinf.* **8**, 288 (2003)
- [6] M. Girleanu et al., *Nanoscale*, soumise.