



**HAL**  
open science

# Propriétés physiques de nanofils de polymères conducteurs préparés par la méthode template

Patrice Retho

► **To cite this version:**

Patrice Retho. Propriétés physiques de nanofils de polymères conducteurs préparés par la méthode template. Matière Condensée [cond-mat]. Université de Nantes, 2003. Français. NNT: . tel-00454025

**HAL Id: tel-00454025**

**<https://theses.hal.science/tel-00454025v1>**

Submitted on 7 Feb 2010

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITÉ DE NANTES  
FACULTÉ DES SCIENCES ET DES TECHNIQUES

---

ECOLE DOCTORALE • STIM

Année 2003

N° attribué par la bibliothèque

E	D	0	3	6	6	-	1	1	7
---	---	---	---	---	---	---	---	---	---

# Propriétés physiques de nanofils de polymères conducteurs préparés par la méthode template

---

THÈSE DE DOCTORAT

Discipline : Physique

Spécialité : Sciences des Matériaux

*Présentée  
et soutenue publiquement par*

**Patrice RETHO**

*Le 23 octobre 2003, devant le jury ci-dessous*

*Président* M. CHAUVET Olivier, professeur • Université de Nantes  
*Rapporteurs* M. AARON Jean-Jacques, professeur • Université de Paris 7  
M. MOLITON André, professeur • Université de Limoges  
*Examineurs* Mme. DEMOUSTIER-CHAMPAGNE Sophie, Chercheur FNRS • Université  
Catholique de Louvain-La-Neuve, Belgique  
M. DUVAIL Jean-Luc, Maître de conférence • Université de Nantes  
M. LOUARN Guy, Maître de conférence • Université de Nantes  
*Invité* M. BUISSON Jean-Pierre, Chargé de recherche • Université de Nantes

*Directeur de thèse* : M. LOUARN Guy, Maître de conférence • Université de Nantes  
*Co-encadrant* : M. DUVAIL Jean-Luc, Maître de conférence • Université de Nantes

**« La Paix soit avec vous »** *Jean 19, 20.*

Le travail qui a fait l'objet de ce mémoire a été effectué au Laboratoire de Physique Cristalline de l'Institut des Matériaux de Nantes, dirigé par Monsieur le Professeur O. Chauvet. Je lui suis très reconnaissant de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire et de l'honneur qu'il m'a fait en présidant le jury de cette thèse.

Je remercie très sincèrement le Professeur S. Lefrant pour accueil au sein de l'Institut des Matériaux de Nantes.

Mes vifs remerciements vont également à Messieurs Jean-Luc Duvail et Guy Louarn pour m'avoir guidé et soutenu durant ces trois années, pour leurs conseils et leurs critiques.

J'exprime toute ma reconnaissance à Madame le Docteur Sophie Demoustier-Champagne pour m'avoir accueilli dans son laboratoire à Louvain-La-Neuve (Belgique) et pour avoir accepté de participer au jury de cette thèse.

Je remercie Madame le Professeur Marzec et le Docteur Jacek Muszynski pour l'accueil reçu à l'Institut de Carbochimie en Pologne. J'ajoute que les nombreuses conversations que j'ai eues avec le Docteur Jacek Muszynski ont toujours été constructives.

Je tiens aussi à remercier Monsieur Jean-Pierre Buisson qui a été une aide précieuse dans la conduite des calculs vibrationnels et qui a bien voulu examiner ce mémoire.

Merci également à Monsieur le Professeur Gérard Froyer pour les discussions et les conseils qu'il m'a prodigués tout au long de cette thèse.

Je remercie très sincèrement Guy Louarn, enseignant à l'EPUN et Sophie Quillard, enseignante à l'IUT de Nantes, de m'avoir permis d'enseigner dans leurs établissements.

Je remercie Christine Godon et Christiane Marhic pour les études effectuées au MET, Jean-Yves Mevellec pour les discussions et l'aspect technique du spectromètre Raman, Benoît Corraze pour ses conseils et les discussions sur le transport électrique, Philippe Molinié pour les études RPE, Vincent Fernandez pour les études XPS, Alain Barreau pour les études MEB, Philippe Deniard et Pierre-Emmanuel Petit pour les études de diffraction de rayons X.

Enfin, je remercie toute l'équipe du laboratoire et plus particulièrement les thésards pour leur amitié et leur bonne humeur. Je souhaite à tous bonne route.

# SOMMAIRE

INTRODUCTION.....	1
-------------------	---

## CHAPITRE I : GÉNÉRALITÉS SUR LES POLYMÈRES CONDUCTEURS.

INTRODUCTION.....	7
I.1 RAPPELS SUR LES POLYMÈRES CONJUGUÉS.....	8
I.1.A Introduction .....	8
I.1.B Structure électronique de l'état fondamental .....	9
I.1.B.1 <i>Qu'est-ce qu'un système conjugué ?</i> .....	9
I.1.B.2 <i>Polymère <math>\pi</math>-conjugué dégénéré : cas du polyacétylène</i> .....	11
I.1.B.2 <i>Polymère <math>\pi</math>-conjugué non dégénéré : cas du polythiophène (PT)</i> .....	11
I.1.C Solitons, polarons, et bipolarons.....	12
I.1.C.1 <i>Solitons</i> .....	13
I.1.C.2 <i>Polarons et bipolarons</i> .....	14
I.1.D Le PEDOT.....	16
I.1.D.1 <i>Rappel sur les polythiophènes</i> .....	16
I.1.D.2 <i>Présentation du PEDOT</i> .....	18
I.1.D.3 <i>Synthèse</i> .....	19
I.1.D.4 <i>Propriétés</i> .....	19
I.1.D.4.1 <i>Stabilité et propriétés électrochromes</i> .....	19
I.1.D.4.2 <i>Conductivité</i> .....	20
I.1.D.5 <i>Applications du PEDOT</i> .....	20
I.2 LA MÉTHODE « TEMPLATE » ET LES NANOFILS DE POLYMÈRES CONDUCTEURS .....	22
I.2.A La méthode « Template » .....	22
I.2.A.1 <i>Intérêts de la méthode</i> .....	22
I.2.A.2 <i>Fabrication des membranes</i> .....	22
I.2.A.3 <i>Caractérisation des membranes « Track-etch »</i> .....	23
I.2.B État de l'art sur les nanofils de polymères conducteurs.....	25
I.2.B.1 <i>Morphologie, structure</i> .....	25
I.2.B.2 <i>Propriétés de transport</i> .....	27

I.2.B.3	<i>Propriétés mécaniques</i> .....	29
I.2.B.4	<i>Applications potentielles</i> .....	30
BIBLIOGRAPHIE.....		31

## CHAPITRE II : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATIONS DES FILMS ET LES NANOFILS DE PEDOT.

INTRODUCTION.....		39
II.1	SYNTHÈSE DES FILMS ET DES NANOFILS DE PEDOT .....	39
II.1.A	Les électrolytes .....	39
II.1.B	Synthèse de films .....	40
II.1.B.1	<i>Voie chimique</i> .....	40
II.1.B.2	<i>Voie électrochimique</i> .....	41
II.1.C	Synthèse dans les membranes nanoporeuses.....	44
II.1.C.1	<i>Dispositif expérimental</i> .....	44
II.1.C.2	<i>Mode potentiostatique</i> .....	44
II.1.C.3	<i>Influence du potentiel de synthèse sur la durée du remplissage</i> .....	46
II.1.C.4	<i>Influence du diamètre des pores sur la durée de synthèse</i> .....	47
II.1.C.5	<i>Estimation de la densité de courant ; taux de remplissage des pores</i> .....	48
II.2	CARACTÉRISATIONS.....	50
II.2.A	Morphologie : étude par microscopie électronique .....	51
II.2.A.1	<i>Microscopie électronique à balayage (MEB)</i> .....	51
II.2.A.1.1	Film.....	51
II.2.A.1.2	Fils.....	52
II.2.A.2	<i>Microscopie électronique à transmission (MET)</i> .....	54
II.2.B	Diffraction de rayons X.....	55
II.2.C	Absorption optique de films et de nanofils de PEDOT .....	57
II.2.C.1	<i>Rappel</i> .....	57
II.2.C.2	<i>Absorption in-situ d'un film et de nanofils de PEDOT</i> .....	58
II.2.D	Spectroscopie de diffusion Raman résonant.....	63
II.3	CONCLUSION.....	64
BIBLIOGRAPHIE.....		66

## CHAPITRE III : COMPORTEMENT ÉLECTRIQUE DES NANOFILS DE PEDOT.

INTRODUCTION.....	71
III.1 MODÈLES DE TRANSPORT ÉLECTRIQUE APPLICABLES AUX POLYMÈRES	
CONDUCTEURS .....	71
III.1.A Pseudo-particules et localisation d'Anderson .....	71
III.1.B Cas d'un matériau homogène : modèle de Mott, modèle d'Efros-Shklovskii.....	74
III.1.C Cas d'un matériau inhomogène : modèle de Sheng, amas polaroniques/bipolaroniques .....	76
III.2 DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL – TECHNIQUES DE MESURES .....	78
III.2.A Dispositif expérimental.....	78
III.2.A.1 <i>Cryogénie et instrumentation</i> .....	78
III.2.A.2 <i>Protocole de mesure</i> .....	79
III.2.B Techniques de mesures .....	80
III.2.B.1 <i>Mesures de films : quatre contacts</i> .....	80
III.2.B.2 <i>Mesures de nanofils : deux contacts</i> .....	81
III.3 RÉSULTATS .....	83
III.3.A Comportement électrique de films .....	83
III.3.A.1 <i>Préparation des films</i> .....	83
III.3.A.2 <i>Étude du vieillissement du PEDOT</i> .....	84
III.3.A.3 <i>Effet du potentiel de synthèse</i> .....	84
III.3.B Comportement électrique de nanofils en fonction de la température .....	85
III.3.B.1 <i>Caractéristiques courant-tension</i> .....	85
III.3.B.2 <i>Effet du diamètre</i> .....	87
III.3.B.3 <i>Effet du potentiel de synthèse</i> .....	91
III.3.B.4 <i>Effet du surfactant (SDS)</i> .....	93
III.4 ANALYSE .....	94
III.4.A Cas des films de PEDOT .....	94
III.4.B Cas des nanofils de PEDOT .....	98
III.4.C Cas des nanofils de polypyrrole (col. U.C.L.) ; Discussion .....	103
III.5 CONCLUSION .....	104
BIBLIOGRAPHIE.....	106

# CHAPITRE IV : SPECTROSCOPIE DE DIFFUSION RAMAN RÉSONANT : EXPÉRIENCES ET MODÉLISATIONS.

INTRODUCTION.....	113
IV.1 SPECTRES EXPÉRIMENTAUX DES NANOFILS .....	114
IV.1.A Électrolyte 1 : $DS^-$ et $ClO_4^-$ .....	114
IV.1.B Électrolyte 2 (contre-ion : $ClO_4^-$ ).....	118
IV.2 OPTIMISATION DE LA STRUCTURE .....	120
IV.2.A Rappels théoriques de chimie quantique .....	120
IV.2.B Approche semi-empirique.....	121
IV.2.C Les géométries .....	122
IV.2.C.1 <i>Le dioxane</i> .....	122
IV.2.C.2 <i>L'EDOT</i> .....	123
IV.2.C.3 <i>Le PEDOT : état neutre</i> .....	124
IV.2.C.4 <i>Le PEDOT dopé par l'ion perchlorate</i> .....	125
IV.2.C.5 <i>Polymère dopé en solution aqueuse</i> .....	126
IV.3 MODÈLE.....	127
IV.3.A Formalisme .....	127
IV.3.B Coordonnées internes – constantes de force .....	128
IV.3.C Dénombrement et activité des modes .....	132
IV.3.C.1 <i>Introduction</i> .....	132
IV.3.C.2 <i>Le dioxane</i> .....	132
IV.3.C.3 <i>L'EDOT</i> .....	133
IV.3.C.4 <i>Le PEDOT</i> .....	134
IV.3.C.5 <i>Conclusion</i> .....	135
IV.3.D FILIATION DES MODES .....	136
IV.4 RÉSULTATS DANS LE PEDOT NEUTRE.....	138
IV.4.A Détermination des constantes de force .....	138
IV.4.B Attribution des modes du PEDOT .....	139
IV.4.C Récapitulatif des résultats du calcul.....	143
IV.5 ÉTUDE DU DOPAGE D'UN FILM .....	146
IV.5.A Étude de diffusion Raman in-situ .....	146
IV.5.B Calcul pour la structure dopée .....	147
IV.5.C Résultats.....	148
IV.5.D Discussion.....	151



IV.6	ÉTUDE DES NANOFILS .....	154
IV.6.A	Rappel des résultats .....	154
IV.6.B	Discussion.....	155
IV.6.C	Spectre d'un fil isolé et polarisation .....	157
	IV.6.C.1 <i>Fil isolé</i> .....	157
	IV.6.C.2 <i>Polarisation en diffusion Raman</i> .....	158
IV.7	CONCLUSION .....	159
	BIBLIOGRAPHIE.....	161

## CHAPITRE V : ÉTUDES SPECTROSCOPIQUES COMPLÉMENTAIRES - DISCUSSION

	INTRODUCTION.....	167
V.1	ÉTUDE PAR SPECTROSCOPIE DE PHOTOÉLECTRONS X (X.P.S.) .....	167
V.1.A	Présentation de la technique.....	167
V.1.B	Résultats expérimentaux .....	168
	V.1.B.1 <i>Films</i> .....	169
	V.1.B.2 <i>Nanofils</i> .....	172
V.1.C	Détermination du taux de dopage.....	175
	V.1.C.1 <i>Étude des polythiophènes</i> .....	176
	V.1.C.2 <i>Dopage <math>ClO_4^-</math> des films de PEDOT en l'absence de SDS</i> .....	177
	V.1.C.3 <i>Dopage des films en milieu micellaire (SDS)</i> .....	178
	V.1.C.4 <i>Dopage des nanofils (35 nm)</i> .....	180
V.1.D	Conclusion .....	181
V.2	ÉTUDE PAR RÉSONANCE PARAMAGNÉTIQUE ÉLECTRONIQUE (R.P.E.) .....	182
V.2.A	Principe .....	182
V.2.B	Stabilité du film de PEDOT .....	183
V.2.C	Les nanofils .....	184
V.3	BILAN ET DISCUSSION GÉNÉRALE .....	188
	BIBLIOGRAPHIE.....	192
	CONCLUSION.....	195
	ANNEXES.....	201

## **INTRODUCTION**

Mon travail de thèse a été consacré à la mise en évidence et à la compréhension d'effets dus aux dimensions nanométriques dans les nanofils de PEDOT, un polymère conjugué dérivé du polythiophène.

Ces nanofils sont préparés par synthèse chimique ou, dans notre cas, électrochimique, à l'intérieur des pores de membranes nanoporeuses. Cette méthode dite « template » est utilisée depuis une dizaine d'année pour fabriquer des objets cylindriques de facteur de forme très grand (100 à 1000) dont le diamètre contrôlé varie entre 30 nm et plusieurs centaines de nanomètres. Des propriétés physiques originales ont été mises en évidence aussi bien dans des nanofils métalliques magnétiques, semi-conducteurs, ou supraconducteurs que dans des nanotubes de polymères conducteurs. Pour expliquer ces propriétés, il convient de distinguer deux catégories. Dans la première catégorie qui regroupe les matériaux ayant un ordre cristallin, les propriétés électriques ou magnétiques originales proviennent de longueurs physiques caractéristiques supérieures au diamètre des nanofils. Dans la seconde catégorie, les polymères conducteurs sont essentiellement désordonnés. Il en résulte des longueurs physiques caractéristiques, en particulier pour la conduction électrique, inférieures au diamètre des nanofils étudiés (typiquement supérieur à 20 nm). Il faut donc chercher ailleurs l'origine des propriétés originales : la synthèse en milieu confiné induit des modifications sur la structure du polymère. On gardera ainsi en tête, lors de la lecture du manuscrit, que le polymère composant les nanofils n'est pas strictement le même que dans les films pourtant synthétisés dans les mêmes conditions, hormis le confinement dû aux pores. Ce sont ces différences de structure que nous avons cherchées à identifier pour expliquer le comportement électrique singulier mis en évidence sur nos nanofils de PEDOT. Le plan adopté pour ce document est décrit ci-dessous.

Dans le premier chapitre, nous proposons une brève revue des caractéristiques et propriétés des polymères conducteurs et des nanofils synthétisés à base de polymère conducteur.

Le deuxième chapitre est consacré à la synthèse et à la caractérisation de films et de nanofils de poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT). Dans un premier temps, j'ai mené une étude de microscopie électronique à balayage (MEB) et à transmission (MET). Ensuite, dans le cadre d'un programme d'Actions Intégrées Franco-Belge Tournesol, j'ai effectué une étude d'absorption optique (en collaboration avec l'Université Catholique de Louvain-La-Neuve) sur des membranes nanoporeuses spécifiques. Enfin, quelques caractérisations comme la diffusion de rayons X et la spectroscopie de diffusion Raman résonant sont présentées.

Le troisième chapitre aborde les propriétés de transport électrique dans les nanofils de polymère conducteur. L'objectif est de mettre en évidence l'influence du diamètre des nanofils sur la conduction électrique et de comparer avec le comportement de films synthétisés dans les mêmes conditions. Pour cela, la variation de résistance entre 1.5 K et 300 K a été mesurée pour différents potentiels de synthèse.

Dans le quatrième chapitre, j'ai mené une étude de spectroscopie de diffusion Raman résonant sur les nanofils et sur le film. Sachant que cette technique est sensible aux électrons  $\pi$  du polymère conjugué, elle m'a permis de comparer la délocalisation des électrons  $\pi$  entre les nanofils et le film.

Dans le dernier chapitre, je présente les résultats d'études complémentaires de spectroscopie de photoélectrons X (X.P.S.) et de résonance paramagnétique électronique (R.P.E.). Le dopage et le caractère polaronique/bipolaronique des porteurs de charge dans les films et nanofils a pu être adressé. S'appuyant sur ces éléments et les conclusions des précédents chapitres, un scénario est proposé pour expliquer l'effet de la synthèse en milieu confiné sur le comportement électrique des nanofils de PEDOT.

Je ne présente pas dans ce manuscrit quelques études non fructueuses que j'ai également engagées durant ma thèse : effet du surfactant non anionique (Zwitterion), synthèse à basse température ( $0^\circ$  ;  $-20^\circ\text{C}$ ).

## **INTRODUCTION**

### **I. GÉNÉRALITÉS SUR LES POLYMÈRES CONDUCTEURS**

### **II. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATIONS DES FILMS ET DES NANOFILS DE PEDOT**



*CHAPITRE II*

**SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATIONS  
DES FILMS ET DES NANOFILS DE PEDOT**



INTRODUCTION.....	39
II.1 SYNTHÈSE DES FILMS ET DES NANOFILS DE PEDOT .....	39
II.1.A Les électrolytes .....	39
II.1.B Synthèse de films .....	40
II.1.B.1 Voie chimique.....	40
II.1.B.2 Voie électrochimique.....	41
II.1.C Synthèse dans les membranes nanoporeuses.....	44
II.1.C.1 Dispositif expérimental .....	44
II.1.C.2 Mode potentiostatique .....	44
II.1.C.3 Influence du potentiel de synthèse sur la durée du remplissage.....	46
II.1.C.4 Influence du diamètre des pores sur la durée de synthèse .....	47
II.1.C.5 Estimation de la densité de courant ; taux de remplissage des pores .....	48
II.2 CARACTÉRISATIONS.....	50
II.2.A Morphologie : étude par microscopie électronique .....	51
II.2.A.1 Microscopie électronique à balayage (MEB) .....	51
II.2.A.1.1 Film.....	51
II.2.A.1.2 Fils.....	52
II.2.A.2 Microscopie électronique à transmission (MET).....	54
II.2.B Diffraction de rayons X.....	55
II.2.C Absorption optique de films et de nanofils de PEDOT .....	57
II.2.C.1 Rappel .....	57
II.2.C.2 Absorption in-situ d'un film et de nanofils de PEDOT.....	58
II.2.D Spectroscopie de diffusion Raman résonant.....	63
II.3 CONCLUSION.....	64
BIBLIOGRAPHIE .....	66





## INTRODUCTION

Les caractéristiques du PEDOT rappelées au premier chapitre ainsi que l'absence d'étude approfondie de nanofils de PEDOT ont motivé en partie ce travail. En première partie de ce chapitre, après une brève présentation de la synthèse chimique, nous détaillons la synthèse électrochimique en milieu aqueux utilisée tout au long de cette étude pour élaborer les films et les nanofils à l'intérieur des pores de membranes type « track-etch ». En seconde partie, les caractérisations usuelles effectuées sur nos échantillons sont présentées. Ainsi, la morphologie des nanofils est révélée par la microscopie électronique. Les techniques de diffraction électronique et de diffraction de rayons X sont utilisées pour caractériser la structure. Enfin, l'absorption optique et la diffusion Raman résonant permettent d'appréhender les propriétés optiques et vibrationnelles du PEDOT élaboré sous forme de film ou de nanofils. Une étude plus approfondie de Spectroscopie de Diffusion Raman est présentée au chapitre IV.

### II.1. SYNTHÈSE DES FILMS ET DES NANOFILS DE PEDOT

#### II.1.A. Les électrolytes

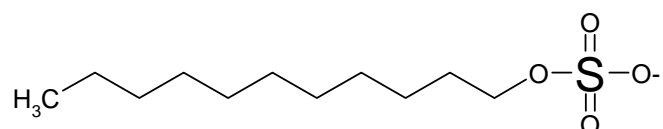
Les membranes nanoporeuses étant en polycarbonate, il est impératif d'utiliser un solvant qui ne puisse pas dégrader la membrane. Notre choix s'est donc porté vers des solutions aqueuses.

Dans notre étude, nous avons utilisé principalement deux électrolytes distincts dont la principale différence est la présence ou non d'un surfactant. L'**électrolyte (1)** développé par l'équipe du professeur Aaron, contient 0.07 M de dodécylsulfate de sodium (SDS) qui est le surfactant, 0.1 M de  $\text{LiClO}_4$  et 0.05 M d'EDOT<sup>1-2</sup>. La présence du SDS en solution a deux fonctions :

- augmenter la solubilité du monomère par la formation de micelles ; au-delà de la concentration micellaire critique, le surfactant entoure le monomère avec la partie hydrophile en contact avec le milieu aqueux.

- un effet catalytique car il en résulte une diminution du potentiel de synthèse. En effet, le pied du pic d'oxydation de l'EDOT en milieu micellaire est mesuré par Nacer Sakmeche à +0.76 V vs E.C.S. tandis qu'il est observé en milieu acétonitrile à 1.04 V vs E.C.S. (électrode de référence au calomel saturé)<sup>3</sup>.

Voici présentée ci-dessous la formule de l'ion dodécylsulfate (DS<sup>-</sup>) :



L'essentiel de nos travaux a porté sur des échantillons préparés à partir de cette solution électrochimique avec surfactant (**électrolyte (1)**). Le second **électrolyte (2)** contient 0.1 M de LiClO<sub>4</sub> et 14 mM d'EDOT. Cette dernière concentration correspond à la limite de solubilité de l'EDOT dans l'eau. Cette solution a été utilisée pour mettre en évidence le rôle du surfactant sur les propriétés de transport électrique du PEDOT (chapitre III). De plus, l'absence de surfactant dans le PEDOT s'est avérée utile pour l'analyse des résultats de diffusion Raman et de spectroscopie de photoélectrons (X.P.S.) (chapitres IV et V).

## II.1.B. Synthèse de films

### II.1.B.1. Voie chimique

Comme nous l'avons déjà indiqué, nous allons présenter d'une manière succincte cette méthode car elle ne sera pas utilisée dans le cadre de notre étude. La synthèse s'effectue classiquement en mettant en présence le monomère EDOT avec une espèce oxydante du type FeCl<sub>3</sub> ou Ce(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub><sup>4-5-6</sup>. Après agitation à température ambiante, une poudre bleu sombre est obtenue. Le dopage du polymère se produit en même temps que la polymérisation, ainsi la conductivité de ces films peut atteindre quelques dizaines de S.cm<sup>-1</sup>. Selon l'équipe de Kudoh<sup>7</sup>, il est possible de réaliser la synthèse chimique en milieu micellaire en utilisant un surfactant anionique. Cette technique permet d'obtenir des films avec de bonnes caractéristiques, notamment la conductivité est augmentée d'un

facteur dix, et le solvant utilisé, l'eau, est moins coûteux que les solvants organiques et non toxique.

### II.1.B.2. Voie électrochimique

Le choix de la synthèse électrochimique a été motivé par les raisons suivantes :

- aucune utilisation de catalyseurs
- contrôle aisé de l'épaisseur du film et de la longueur des nanofils (voir II.1.C)
- adhérence directe du film de polymère sur l'électrode permettant des caractérisations in-situ.

D'une manière générale, l'électrochimie est la transformation de la matière sous l'influence d'un courant électrique. Deux types de réactions sont possibles : soit le corps étudié s'oxyde c'est-à-dire qu'il perd un ou plusieurs électrons, soit il se réduit ce qui veut dire qu'il y a un gain d'électrons. Pour électropolymériser, plusieurs modes sont possibles :

- **Voltammétrie cyclique** : dans notre étude, le potentiel est balayé entre deux limites avec une vitesse de balayage de l'ordre de la dizaine de  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . Cette vitesse est faible car on doit être proche de l'équilibre thermodynamique. Elle permet de déterminer le potentiel d'oxydation du monomère et de former des films très homogènes. De plus, on peut déterminer la fenêtre électrochimique du solvant avec ses ions, c'est-à-dire la zone de potentiel d'oxydation et de réduction dans laquelle l'électrolyte (sans le monomère) est stable. Ceci constitue la fenêtre dans laquelle nous travaillerons, c'est-à-dire entre -2.20 V et +1.50 V *vs* E.C.S. On établit de plus les potentiels limites d'activité réversible du polymère (pas de dégradation du PEDOT), soit -1.00 V et +1.30 V *vs* E.C.S. Nous présentons sur la figure II.1 un exemple de cyclovoltammogramme d'un film de PEDOT pour un potentiel compris entre -0.50 V et +0.85 V *vs* E.C.S. avec une vitesse de balayage de 50 mV/s. Sur cette figure, deux vagues, notées P<sub>1</sub> et P<sub>2</sub>, sont observées et repérées à +0.30 V et à +0.10 V respectivement. La première vague (P<sub>1</sub>) correspond à l'oxydation du polymère et la seconde (P<sub>2</sub>) à la réduction du polymère. Nous avons aussi pointé le pied du pic, appelé M, autour de +0.75 V qui coïncide avec

l'oxydation du monomère EDOT et simultanément à la propagation de la polymérisation.

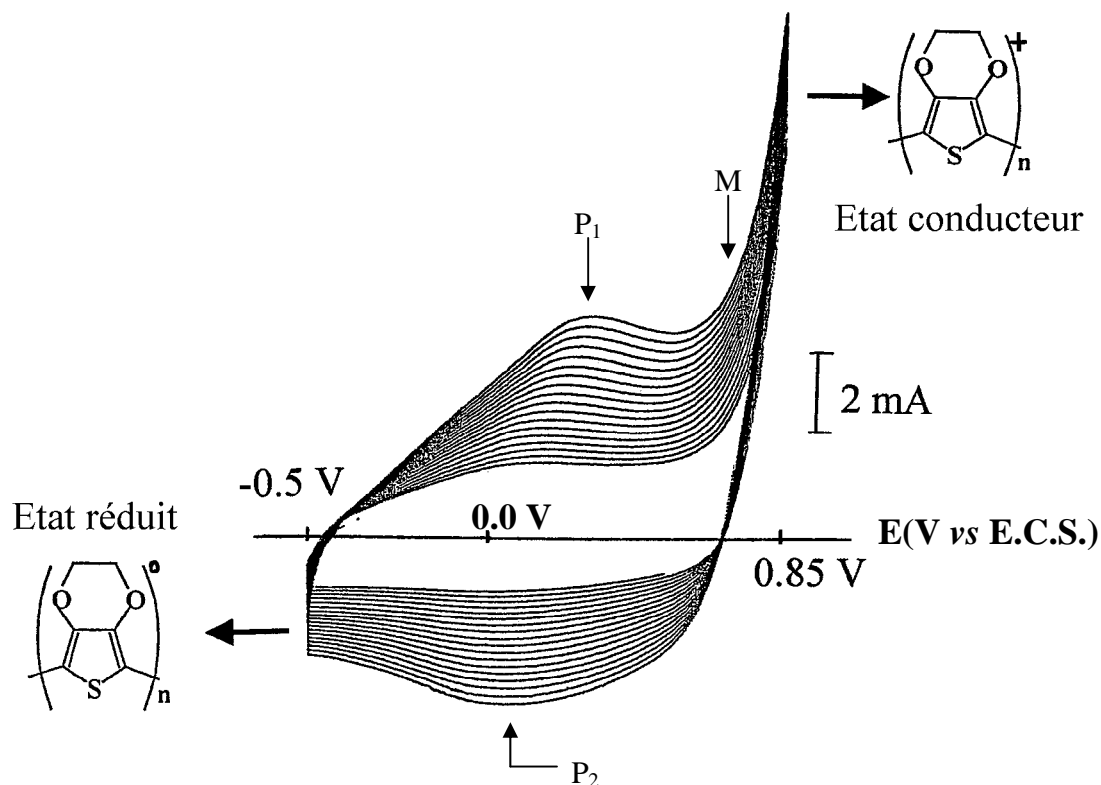
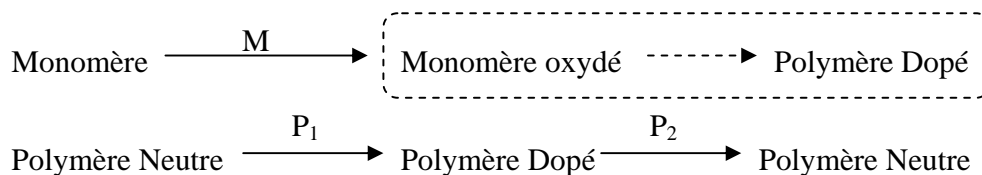


Figure II.1 : Cyclovoltammogramme d'un film de PEDOT effectué avec une vitesse de balayage de 50 mV/s. L'électrode de travail est en or et la contre-électrode en platine.

On peut schématiser les processus cités au cours du cycle de la manière suivante :



Notons qu'après chaque cycle l'intensité du courant augmente de façon régulière, indiquant que le film croît régulièrement à la surface. Nous pouvons ajouter également que le film obtenu est de couleur bleu nuit à l'état neutre et bleu ciel à l'état dopé (transparent si le film est de faible épaisseur).

- **Mode potentiostatique** : le potentiel est fixé par rapport à l'électrode de référence (E.C.S. dans notre cas) et le courant entre la contre-électrode et l'électrode de travail est libre de varier pour maintenir ce potentiel fixe.

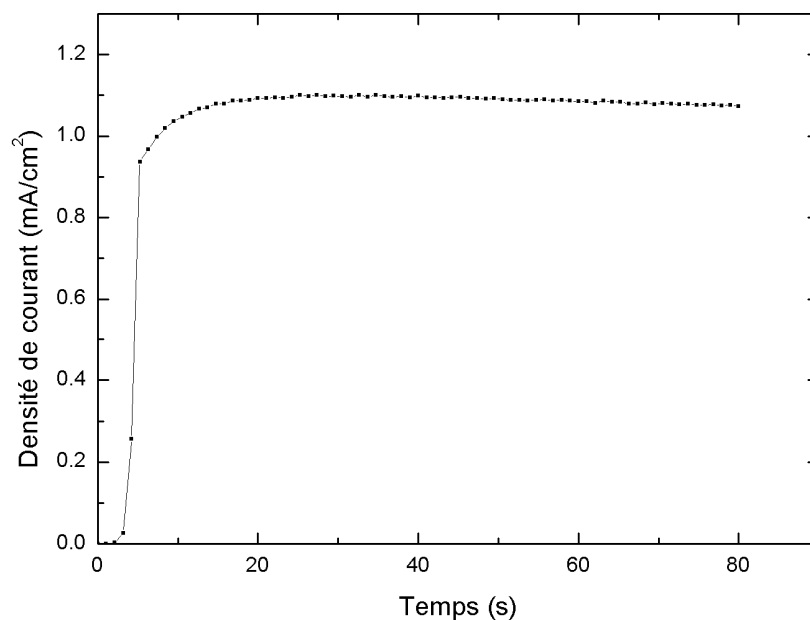


Figure II.2 : Évolution de la densité de courant lors de la synthèse en milieu aqueux micellaire (SDS) d'un film de PEDOT à un potentiel de +0.85 V vs E.C.S.

Lorsque le régime de croissance est établi, nous mesurons une densité de courant de 1.09 mA/cm<sup>2</sup> (figure II.2). Cette valeur est quasi-identique à celle mentionnée dans la thèse de doctorat de Nacer Sakmeche<sup>10</sup> (1.1 mA.cm<sup>-2</sup>). Ce paramètre de densité de courant est important car il donne des informations concernant le rendement de la réaction proche de 100 % pour cette solution<sup>10</sup>, et la vitesse de croissance que nous avons estimée à 3 nm/s.

- **Mode galvanostatique** : un courant constant est appliqué entre l'électrode de travail et la contre-électrode, il est possible de mesurer l'évolution du potentiel entre l'électrode de référence et celle de travail. L'avantage principal est le contrôle direct de la quantité de polymère déposé.

Le choix du mode de synthèse a été guidé principalement par les contraintes imposées par la synthèse dans les membranes nanoporeuses, comme nous le précisons maintenant.

## II.1.C. Synthèse dans les membranes nanoporeuses

### II.1.C.1. Dispositif expérimental

Nous présentons ci-dessous le montage qui nous permet de réaliser les nanofils par la méthode dite « template ». La cellule électrochimique utilisée (figure II.3) se compose d'une électrode de travail constituée par la couche d'or évaporée sur l'une des faces de la membrane, d'une électrode de référence au calomel saturé (E.C.S.), et d'une contre-électrode en platine.

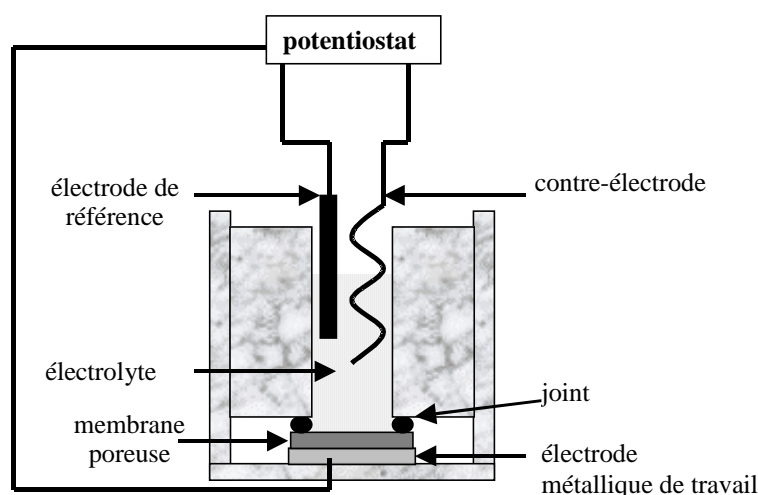


Figure II.3 : Cellule électrochimique utilisée pour la synthèse des nanofils.

### II.1.C.2. Mode potentiostatique

La synthèse de notre polymère est réalisée en imposant un potentiel constant entre l'électrode de référence et l'électrode de travail. Un chronoampérogramme caractéristique d'une synthèse en milieu confiné est présenté sur la figure II.4. On distingue plusieurs étapes. Après un bref régime transitoire, un courant plutôt constant est observé. Cette étape correspond à la croissance des fils dans les pores. Nous remarquons que les courants

de synthèse sont beaucoup plus faibles que ceux enregistrés pour le film. Ceci s'explique par une surface de synthèse beaucoup plus petite car la porosité des membranes de polycarbonate utilisées est au mieux de quelques pourcents. Ce courant de synthèse dans les pores a une valeur type que l'on note  $I_{\text{synthèse}}$  (figure II.4). Cette étape est suivie par le débordement des fils à la surface de la membrane. Elle est caractérisée par une forte augmentation du courant de synthèse car la surface de contact entre l'électrolyte et le polymère à l'électrode de travail augmente brutalement. Cette forte augmentation de courant est un indicateur du débordement très utile. En effet, à l'exception des mesures électriques où un contact de part et d'autre des fils est nécessaire (voir chapitre III), les diverses études doivent être menées sur des nanofils n'ayant pas débordé. Ainsi, on ne caractérise que le PEDOT à l'intérieur des pores sans être parasité par un film ou des têtes de PEDOT à la surface supérieure de la membrane. Dans le cas de la synthèse en mode galvanostatique, seule une faible variation du potentiel au débordement apparaît sur le chronovoltamogramme. Cette variation difficilement discernable compliquerait le contrôle des synthèses.

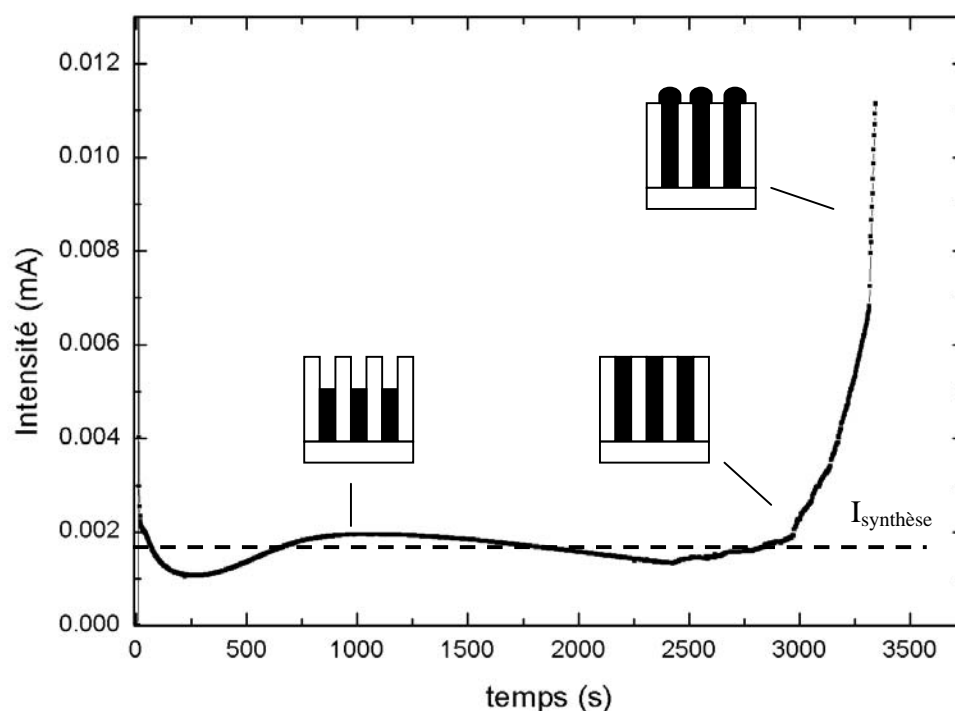
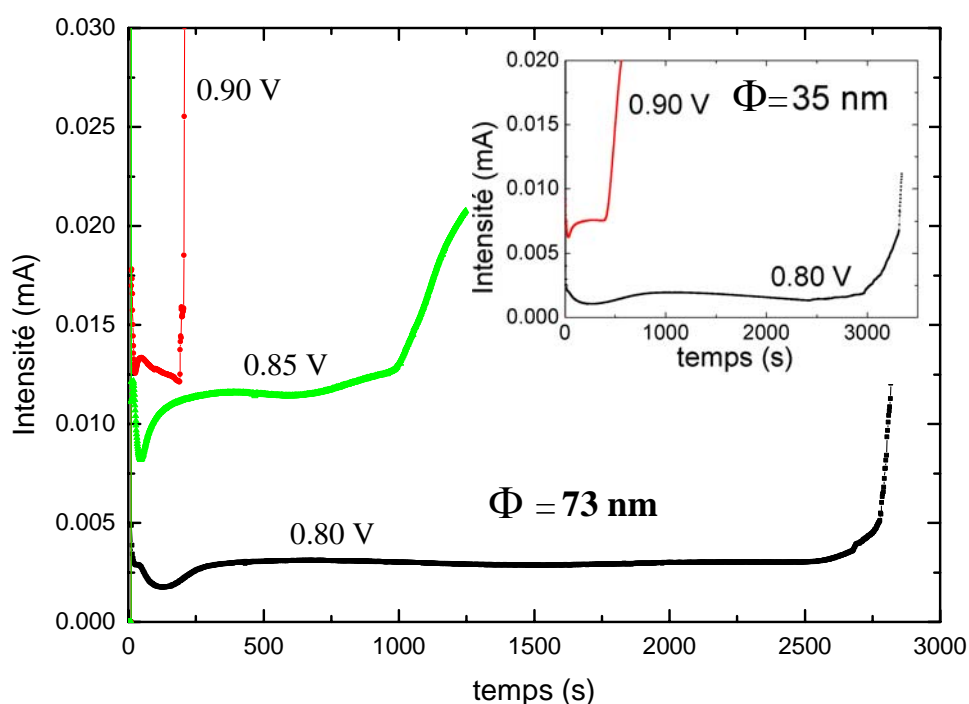


Figure II.4 : Chronoampéromètre d'une synthèse de PEDOT réalisée en milieu micellaire (SDS) dans des pores de 35 nm de diamètre pour un potentiel de synthèse de +0.80 V vs E.C.S.



### II.1.C.3. Influence du potentiel de synthèse sur la durée du remplissage

Pour déterminer l'influence du potentiel de synthèse sur la durée de synthèse nécessaire au remplissage des pores, nous présentons sur la figure II.5 les chronoampérogrammes obtenus pour des synthèses à trois potentiels différents. Signalons que les membranes utilisées pour ces trois échantillons sont identiques (épaisseur de la membrane, porosité, diamètre des pores).



**Figure II.5 :** Chronoampérogrammes pour trois potentiels de synthèse : +0.80 V, +0.85 V, +0.90 V vs E.C.S. Le diamètre des pores est 73 nm. En insert, même étude pour des pores de diamètre 35 nm.

On remarque que le courant de synthèse  $I_{\text{synthèse}}$  augmente lorsque le potentiel de synthèse augmente. Ce comportement est attendu d'après le cyclovoltammogramme<sup>3</sup> (voir figure II.4). Surtout, la durée de remplissage diminue de plus d'un facteur 10 entre +0.80 V et +0.90 V vs E.C.S. pour un diamètre de pores de 73 nm. On obtient une vitesse de croissance de 8.5 nm/s à +0.80 V, 22 nm/s à +0.85 V, et 116 nm/s à +0.90 V. Pour des films synthétisés dans les mêmes conditions à +0.80 V, cette vitesse est de 1.25 nm/s et

vaut 3 nm/s à +0.85 V. Ainsi, la vitesse de croissance du PEDOT dans les pores de 73 nm de diamètre est environ sept fois supérieure à celle des films. La figure II.5 en insert confirme, pour des pores de diamètre 35 nm, la diminution de la durée de remplissage lorsque le potentiel augmente. De telles différences de la vitesse de croissance induites par la synthèse en milieu confiné doivent certainement affecter, d'une manière ou d'une autre, la qualité du polymère. En particulier, une direction de croissance des chaînes de polymère préférentielle selon l'axe des pores pourrait expliquer ce facteur sept entre les vitesses de croissance.

#### II.1.C.4. Influence du diamètre des pores sur la durée de synthèse

Nous présentons sur la figure II.6, une superposition de différents chronoampérogrammes pour la synthèse du PEDOT (solution avec SDS) dans des membranes dont le diamètre des pores est compris entre 35 nm et 190 nm.

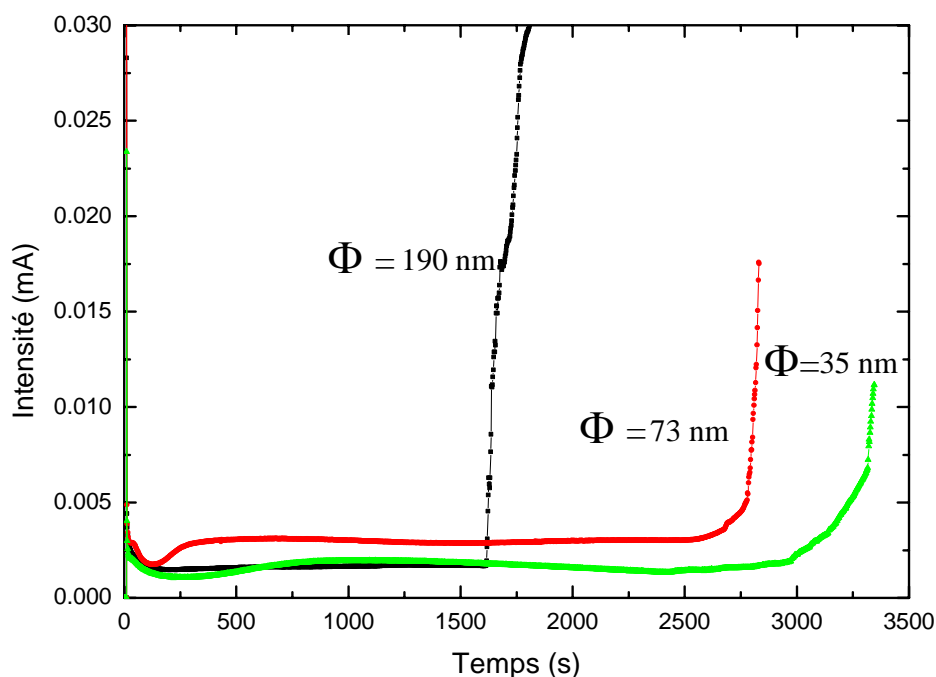


Figure II.6 : Superposition de chronoampérogrammes pour différents diamètres de pores : 190 nm, 73 nm, 35 nm. Le potentiel de synthèse imposé est +0.80 V vs ECS.

Sur ce graphe, on remarque une augmentation importante de la durée du remplissage lorsque le diamètre diminue. L'équipe de Schönenberger<sup>8-9</sup> a suggéré que la diffusion des espèces ioniques est sensible au diamètre des pores. Rappelons que le coefficient de diffusion  $D$  peut s'exprimer par la relation d'Einstein :

$$D = \frac{kT}{6\eta r}$$

avec  $T$  la température en Kelvin,  $k$  la constante de Boltzmann,  $r$  le rayon de la particule (ion) considérée comme rigide, et  $\eta$  la viscosité de l'eau.

Ces auteurs ont montré que le coefficient de diffusion  $D$ , pour des ions  $\text{Cu}^{2+}$ , passe de  $3.6 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$  pour les films à  $0.7 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$  pour des nanopores de 10 nm (diamètre de pores annoncé par le fabricant ; diamètre moyen réel : environ 30 nm<sup>10</sup>) soit une variation d'un facteur cinq. Ils avancent l'hypothèse que l'agent mouillant adsorbé sur les parois des pores est responsable de l'augmentation de la viscosité effective de l'eau. Étant donnée que les rayons ioniques sont tels que  $r_{\text{Cu}^{++}} < r_{\text{ClO}_4^-} < r_{\text{DS}^-}$ , on peut alors supposer que la diffusion des contre-ions ( $\text{ClO}_4^-$  et  $\text{DS}^-$ ) dans les pores de la membrane est d'autant plus affectée lors de la synthèse du PEDOT. Ainsi, la diminution du coefficient de diffusion avec le diamètre des pores explique, au moins en partie, la variation de la vitesse de croissance du polymère observée dans les membranes nanoporeuses. Par ailleurs, il a été démontré pour les électropolymérisations à basse température que des vitesses de synthèse plus faibles permettent d'obtenir des chaînes de polymères comportant moins de défauts<sup>11-12</sup>. Extrapolant ce résultat à notre étude, on peut émettre l'hypothèse que le PEDOT synthétisé dans les pores de très petit diamètre comporte moins de défauts que pour les nanofils de plus grands diamètres.

#### **II.1.C.5. Estimation de la densité de courant ; taux de remplissage des pores**

Nous avons calculé la densité du courant de synthèse pour différents diamètres de pores. Ces valeurs sont ensuite comparées à celle du film. Les synthèses ont été effectuées dans les mêmes conditions, c'est-à-dire avec la même solution et en imposant le même potentiel (+0.80 V vs E.C.S.). Cette densité de courant  $J$  s'exprime de la manière suivante :

$$J = \frac{I_{\text{synthèse}}}{S}$$

avec J en mA/cm<sup>2</sup>.

$I_{\text{synthèse}}$ , en mA, représente le courant de synthèse dans les pores de la membrane (voir au paragraphe II.1.C.2) et S en cm<sup>2</sup>, est la surface estimée en considérant la densité de pores de la membrane et la surface visiblement modifiée par la présence des nanofils. Cette dernière estimation induit une barre d'erreur importante sur la valeur de S.

L'ensemble des résultats est récapitulé dans le tableau II.1. Nous avons précisé l'intervalle de confiance en ne considérant que l'erreur faite en estimant la surface S (avec l'hypothèse que 100 % des pores sont remplis).

**Tableau II.1 : Densité de courant pour le film et les nanofils (190, 73, 35 nm) synthétisés à +0.80 V vs E.C.S.**

E = 0.8 V vs E.C.S.	film	190 nm	73 nm	35 nm
Densité de courant (mA/cm <sup>2</sup> )	0.48 ±0.08	0.35 ±0.12	0.73 ±0.13	0.50 ±0.10

Les valeurs de densités de courant ne présentent pas de différences significatives entre le film et les fils.

Nous avons tenté d'estimer le taux de remplissage des pores qui est calculé en faisant le rapport de la charge expérimentale  $Q_{\text{exp}}$  et de la charge théorique  $Q_{\text{th}}$ . Cependant les tentatives de calcul ne donnent pas de résultats cohérents en utilisant la relation qui donne la charge théorique car cette valeur est supérieure à la charge expérimentale. La charge théorique se calcule par l'expression suivante :

$$Q_{\text{th}} = \frac{n.F.d.V}{M_{\text{EDOT}}}$$

avec n le nombre d'électrons impliqués dans la polymérisation. Ici  $n = 2 + X$  où X est le taux de dopage,

F la constante de Faraday (96500 C),

d la densité volumique de PEDOT (1.49 g/cm<sup>3</sup>),

V le volume total de PEDOT synthétisé dans la membrane,

$M_{\text{EDOT}}$  la masse moléculaire de l'EDOT (142.2 g/mol).

Rappelons que la charge expérimentale  $Q_{\text{exp}}$  est obtenue en intégrant le chronoampérogramme jusqu'au débordement. En pratique, dans les pores, cette loi n'est pas applicable car le coefficient de diffusion dépend du diamètre des pores<sup>12-13</sup>. La loi de Faraday devient alors :

$$Q = 2.n.F.c^*.S.\left(\frac{D}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}}.t^{\frac{1}{2}}$$

où  $c^*$  est la concentration totale de l'espèce électroactive,

$S$  la surface des pores en contact avec l'électrolyte,

$D$  le coefficient de diffusion,

$t$  la durée de synthèse.

Nous avons vu au paragraphe II.1.C.4 que le coefficient de diffusion  $D$  est fonction du diamètre des pores. Ne connaissant pas ce coefficient  $D$  dans les pores, il n'a pas été possible de déterminer la charge calculée et par conséquent de donner les taux de remplissage des différentes membranes. De plus, nous ne connaissons pas précisément le nombre de pores dans lesquels le PEDOT nucléé puis se propage. On peut alors commettre une erreur importante sur la surface  $S$ , celle-ci étant en réalité bien inférieure à la surface intérieure du joint. Dès lors, la comparaison des taux de remplissage expérimental et calculé reste très qualitative. On retiendra simplement que les valeurs des densités de courant varient peu avec le diamètre et sont comparables à celle du film, en supposant que le rendement électrochimique n'est pas ou peu affecté par la synthèse en milieu confiné.

Ces études ont permis de mettre en évidence, à travers l'étude de la vitesse de croissance, les paramètres importants : le diamètre des pores, le potentiel de synthèse. Nous verrons au chapitre III comment les propriétés électriques sont affectées par ces paramètres.

## II.2. CARACTÉRISATIONS

Nous présentons ci-dessous quelques caractérisations de films et de nanofils de PEDOT. Elles permettent de mieux cerner l'état du polymère conducteur dans ses différentes configurations. Ainsi, la microscopie électronique est utilisée pour l'étude de

la morphologie des nanofils. La présence éventuelle de cristallinité a été étudiée par diffraction électronique et diffraction de rayons X. L'étude d'absorption optique nous renseigne sur la structure de bande du PEDOT dans les films mais aussi dans les nanofils. Pour cela, des mesures d'absorption in-situ sur les nanofils ont été réalisées à l'U.C.L. Enfin, l'étude par spectroscopie de diffusion Raman Résonant est simplement introduite ici. L'analyse des spectres Raman nécessite une étude approfondie exposée au chapitre IV.

### **II.2.A. Morphologie : étude par microscopie électronique**

Après la synthèse dans les membranes nanoporeuses, le polycarbonate est dissout avec du dichlorométhane. Nous pouvons ainsi observer les nanofils en utilisant :

- la microscopie électronique à balayage (MEB) pour l'aspect extérieur c'est-à-dire la paroi des nanofils et leurs extrémités.
- la microscopie électronique à transmission (MET) pour déterminer si nous avons à faire à des nanofils ou des nanotubes.

Ces observations nous permettent d'obtenir des indications sur le mode de croissance dans les pores et sur l'homogénéité des nano-objets synthétisés. Nous présentons d'une part l'étude d'un film de PEDOT, puis celle de nanofils de PEDOT.

#### **II.2.A.1. Microscopie électronique à balayage (MEB).**

##### **II.2.A.1.1. Film**

Les films synthétisés en milieu micellaire (SDS) présentent une structure dense et homogène. Plus précisément, nous observons que l'aspect du film est plus compact que celui réalisé en milieu organique (acétonitrile)<sup>10</sup>. Cette observation MEB nous permet aussi de mesurer l'épaisseur du film. Cette mesure est importante car elle intervient dans le calcul de la conductivité (voir chapitre III) et elle nous permet d'estimer la vitesse de croissance (voir II.1.C.3). Nous présentons sur la figure II.7 une image MEB d'un film de PEDOT, la face visible étant la face en contact avec l'électrolyte.

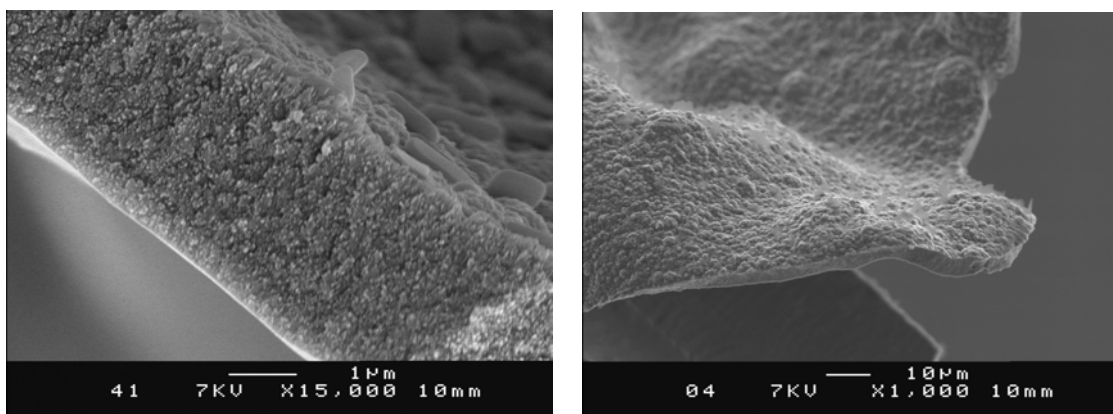


Figure II.7 : Film de PEDOT présentant la tranche (à gauche) et une vue de dessus (droite).

### II.2.A.1.2. Fils

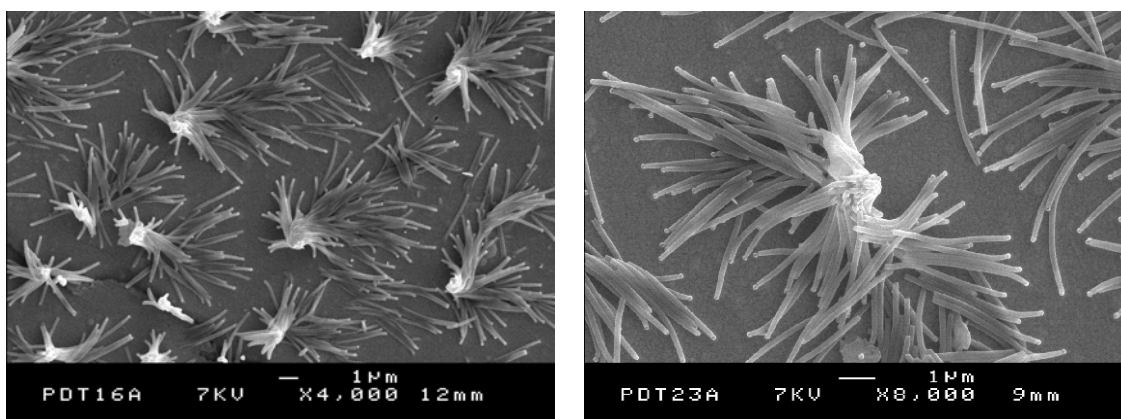


Figure II.8 : Amas de fils de PEDOT de 150 nm de diamètre synthétisé en milieu micellaire (SDS) à +0.80 V vs E.C.S. après dissolution de la membrane : à gauche grossissement de x4000, à droite x8000.

Après dissolution de la membrane de polycarbonate, nous présentons un exemple, figure II.8, de fils de 150 nm de diamètre synthétisés à +0.80 V vs E.C.S. Ces fils mesurent environ 5  $\mu\text{m}$  de long. Nous remarquons que ces fils sont souples car certains d'entre eux ont une courbure importante. Notons d'autre part qu'il est possible d'observer un regroupement de ces fils sous forme de « fagots » lorsque la longueur des fils est inférieure typiquement à 10  $\mu\text{m}$ .

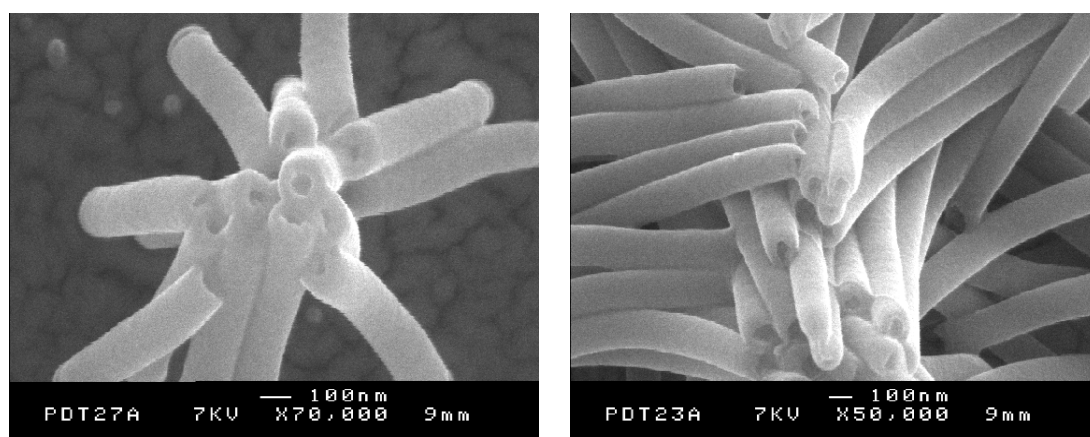


Figure II.9 : Observation de l'extrémité supérieure des fils de PEDOT de la figure II.8.

À plus fort grossissement (figure II.9), nous pouvons observer que les fils ont une paroi lisse, régulière et qu'ils sont relativement bien ancrés à la couche de chrome/or (électrode de travail). De plus, le diamètre est homogène le long du fil et il est identique pour tous les fils mesurés. Les membranes utilisées étant préparées à l'U.C.L., ces observations sont cohérentes avec les caractéristiques mentionnées dans le chapitre I. Ces caractéristiques contrastent avec celles de nanofils de PEDOT synthétisés dans les membranes commerciales (figure II.10) : diamètre moins homogène, surface rugueuse, présence de croisement. Ces croisements traduisent une désorientation importante ( $\pm 30^\circ$ ) des pores dans la membrane due à une irradiation moins bien contrôlée.

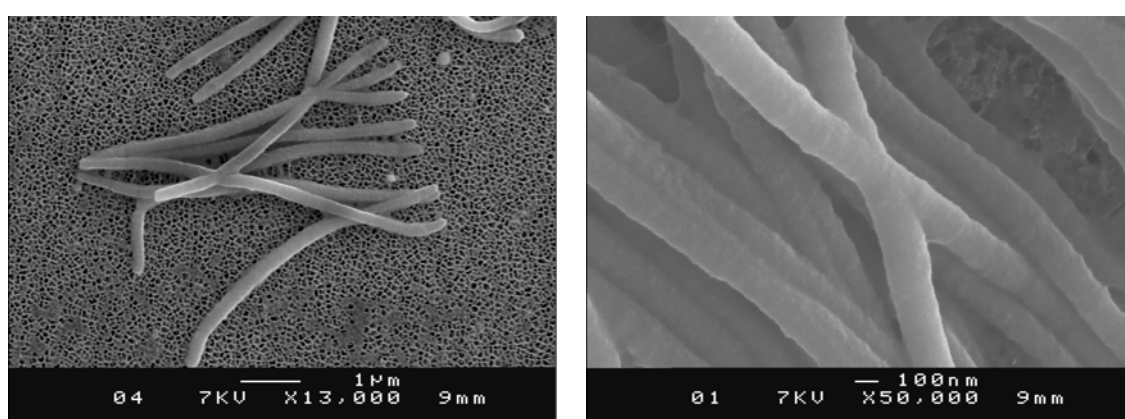


Figure II.10 : Croisement de nanofils lorsqu'ils sont synthétisés dans les membranes commerciales.



Un autre fait marquant est l'aspect tubulaire à l'extrémité supérieure, région en contact avec la solution électrochimique durant la croissance. Cette région tubulaire apparaît quelque soit le mode de synthèse :

- potentiostatique : pour +0.80 V ou +0.90 V (*vs* E.C.S.).
- cyclovoltamétrie : pour différentes vitesses de balayage 20, 50 ou 100 mV/s.

Ce phénomène, déjà observé pour les nanotubes<sup>14-15-16-17-18</sup> de polypyrrole et de polyaniline (voir chapitre I), est attribué au traitement hydrophile de la paroi des pores qui comporte des groupements de type anionique. Comme des charges sont retirées de la chaîne de polymère pour créer des polarons ou des bipolarons, le polymère « polycationique » a donc une affinité avec la paroi. L'épaisseur des parois observées est importante par rapport au diamètre (50 nm pour un diamètre de 150 nm) et semble varier d'un fil à l'autre. On ne peut pas conclure d'après cette étude si les fils de PEDOT sont uniformément creux.

### II.2.A.2. Microscopie électronique à transmission (MET).

Comme nous l'avons vu, le MEB nous donne des informations concernant l'aspect « extérieur » des nanofils, cependant il n'est pas possible de conclure sur le fait qu'ils soient creux ou pleins sur la totalité du fil. Pour répondre à cette question, une étude d'imagerie par microscopie électronique à transmission (MET) a été effectuée. En effet, si les nanofils sont creux, il doit apparaître une différence de contraste entre le bord et le centre du fil car l'épaisseur traversée par le faisceau électronique est différente. La tension d'accélération des électrons est de 150 kV. Rappelons que la membrane de polycarbonate est dissoute pour effectuer ces observations.

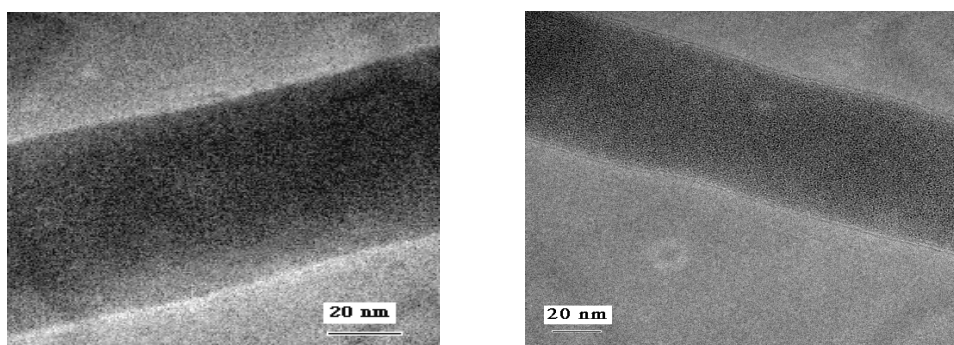
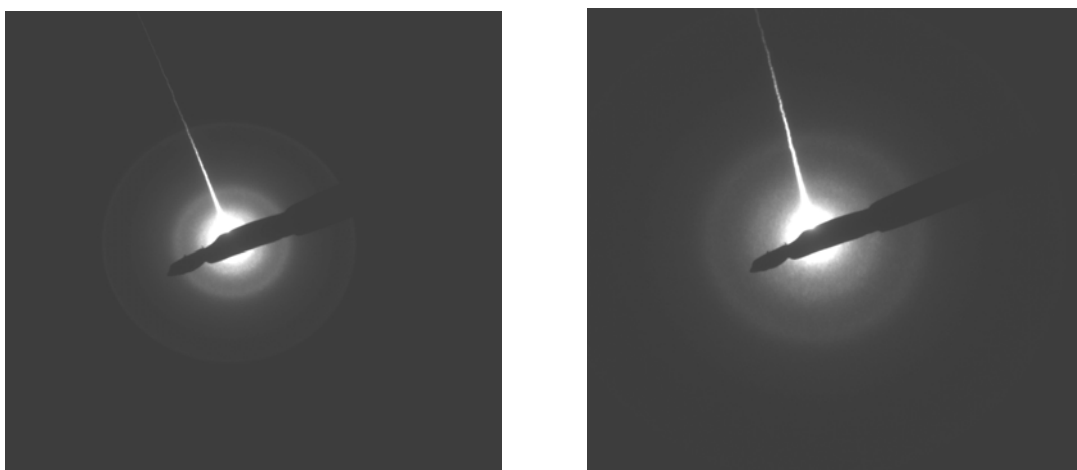


Figure II.11 : Image M.E.T. d'un nanofil de PEDOT de 60 nm de diamètre synthétisé en milieu micellaire (SDS) à +0.80 V (/ECS). La tension d'accélération des électrons est de 150 kV.

Sur les images de la figure II.11, on n'observe pas de contraste entre le milieu et le bord du fil. Nous avons donc à faire à des nanofils plutôt qu'à des nanotubes, sauf au niveau de l'extrémité supérieure qui présente un creux sur une longueur d'environ 0.5  $\mu\text{m}$ . Nous avons également mené une étude de micro-diffraction électronique sur des nanofils de 35 nm et 55 nm de diamètre synthétisés à +0.8 V vs E.C.S. en milieu micellaire (SDS). Comme on peut le constater sur les clichés de diffraction (figure II.12), seuls des anneaux diffus et larges sont détectés quelque soit l'endroit du nanofil sondé. Les clichés obtenus sont donc caractéristiques d'un matériau amorphe. Ainsi, il semble que le PEDOT synthétisé dans ces nanopores ne comporte pas d'amas cristallin. Toutefois, on ne peut écarter le fait qu'au cours de nos observations, le PEDOT soit altéré sous le faisceau électronique.



**Figure II.12 :** Clichés de diffraction électronique d'un nanofil de PEDOT de 60 nm de diamètre synthétisé en milieu micellaire à +0.80 V vs E.C.S. La tension d'accélération des électrons est de 150 kV. À gauche, l'aire sélectionnée est de la taille du diamètre du nanofils; À droite, l'aire vaut environ un cinquième du diamètre.

## II.2.B. Diffraction de rayons X

Une étude comparative de diffraction de rayon X est menée sur un film de PEDOT, sur une membrane de polycarbonate comportant des nanofils de 30 nm de diamètre et sur la membrane seule. Afin d'obtenir davantage de signal, des membranes

commerciales ont été utilisées, la quantité de fils obtenue étant plus grande que dans la membrane de l'U.C.L. Ce film et ces nanofils de PEDOT ont été synthétisés dans les mêmes conditions que précédemment : +0.80 V vs E.C.S., en milieu micellaire (SDS) et sans débordement. Ces échantillons ont été ensuite introduits dans un capillaire de Lindemann de 0.6 mm de diamètre que l'on place sur un montage de diffractométrie X. L'appareil de mesure est un diffractomètre INEL CPS 120 doté d'un détecteur courbe multicanaux d'une ouverture angulaire de 120°. Le temps d'acquisition des diffractogrammes est de deux heures. Les résultats sont présentés sur le graphe qui suit (figure II.13). Nous pouvons remarquer que le film de polymère est principalement amorphe car on détecte un pic large centré sur 21° et de largeur à mi-hauteur 10°. Cependant, nous observons aussi une succession de petits pics entre 3° et 15° qui semble indiquer que le polymère n'est pas totalement amorphe. Signalons qu'un polymère totalement amorphe est caractérisé par une seule bande large. En comparant les diffractogrammes de la membrane en polycarbonate vierge de PEDOT et du film, on remarque des allures très comparables avec le pic principal pointé à 21°. Il s'avère donc délicat de séparer la contribution des nanofils de PEDOT de celle du polycarbonate (figure II.13). Toutefois, la présence d'un pic plus étroit à 17° et aussi intense que le pic à 21° pour le polycarbonate doit permettre de distinguer au moins qualitativement le polymère à l'origine du signal. Ainsi, l'absence du pic à 17° sur le diffractogramme des nanofils de diamètre 30 nm laisse supposer une contribution dominante du PEDOT. La comparaison avec le diffractogramme du film montre une largeur à mi-hauteur légèrement plus étroite. Ce résultat est identique à celui trouvé par l'équipe d'Inganäs<sup>19</sup> qui observe un affinement du pic du PEDOT centré dans leur cas autour de 25°. Cet affinement de bande caractérise un meilleur ordonnancement des chaînes de polymère dans les nanofils que dans les films.

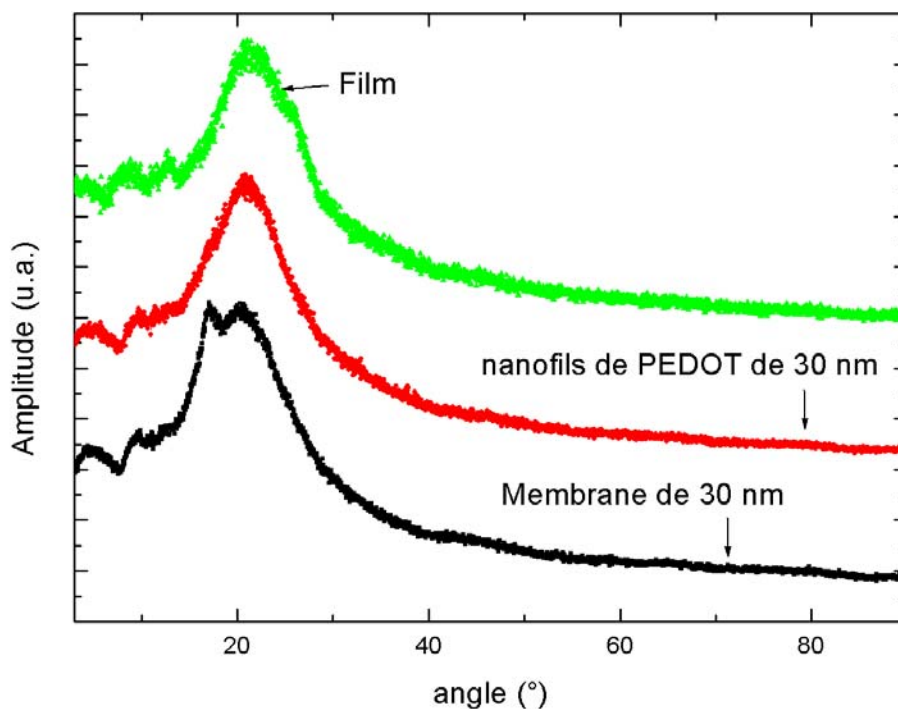


Figure II.13 : Comparaison entre les diffractogrammes du film de PEDOT, de la membrane de polycarbonate seule et de nanofils de 30 nm de diamètre synthétisés en milieu micellaire (SDS) à +0.80 V vs E.C.S.

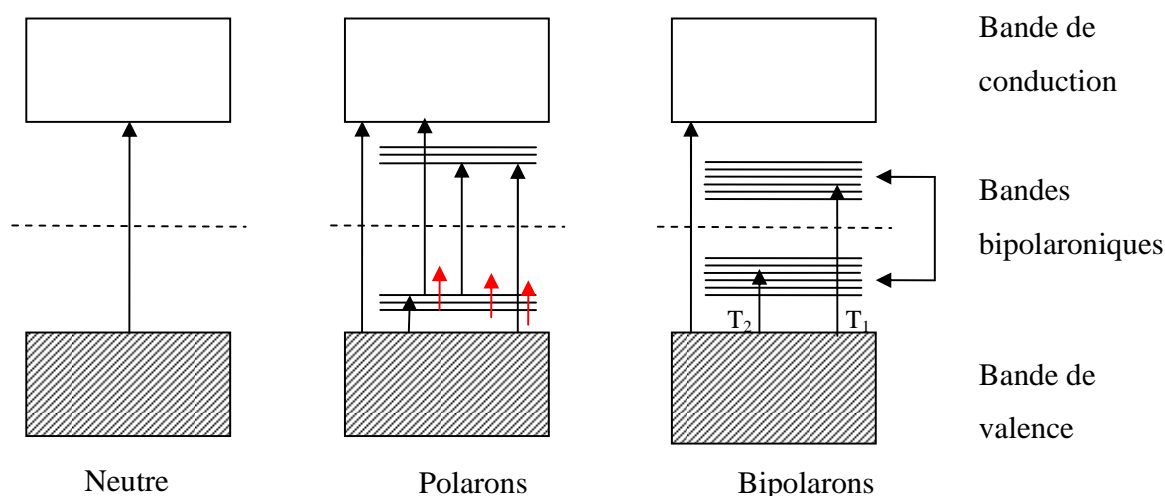
## II.2.C. Absorption optique de films et de nanofils de PEDOT.

### II.2.C.1. Rappel

Ces travaux ont été réalisés dans le cadre d'une collaboration entre notre laboratoire et l'Unité de Chimie et de Physique des Hauts Polymères (Université Catholique de Louvain-la-Neuve). La spectroscopie UV-vis-NIR est une technique performante pour étudier la structure de bandes des polymères conducteurs. En effet, elle met en évidence différentes transitions électroniques :

- Transition entre la bande de valence et de conduction
- Transitions mettant en jeu les niveaux d'énergie situés dans la bande interdite.

Nous montrons très schématiquement sur la figure II.14 la structure de bande et les transitions permises d'un polymère conducteur dans différents états : neutre, faiblement dopé (polarons type p), fortement dopé (bipolarons type p).



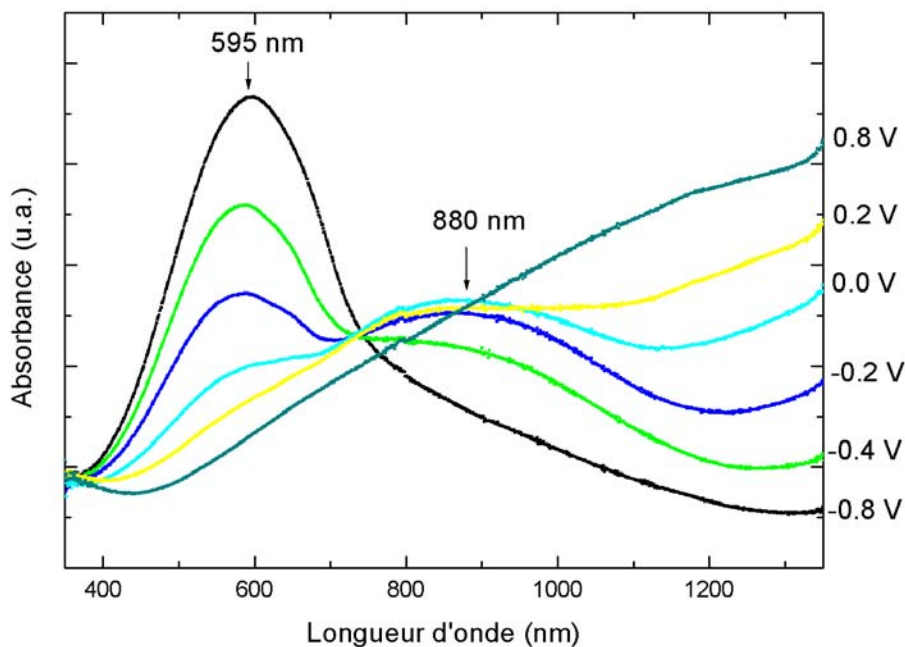
**Figure II.14 : Transitions électroniques possibles communément admises pour le polymère dans l'état neutre, en présence de polarons et de bipolarons de type p.**

L'étude de l'absorption optique in-situ de nanofils et d'un film a été menée pour une meilleure compréhension et un meilleur suivi du dopage. Signalons que le décalage entre les références Ag/AgCl utilisées à l'U.C.L. et l'E.C.S. utilisée à l'IMN n'est que de 0.02 V. Ajoutons que l'ensemble des résultats d'absorption optique présentés dans ce chapitre est obtenu après soustraction de la ligne de base (électrolyte + ITO + cellule Quartz).

### II.2.C.2. Absorption in-situ d'un film et de nanofils de PEDOT.

Nous avons étudié l'absorption optique in-situ de film et de nanofils de PEDOT préparés à partir de l'électrolyte (1), c'est-à-dire en milieu micellaire (SDS). Le spectre du film est dans notre cas une référence qui permet de comparer avec les spectres des nanofils. Rappelons que la synthèse de ce film est réalisée sur un substrat de verre ITO (Indium Tin oxyde) classique pour cette étude. L'étude des nanofils de PEDOT dans les mêmes conditions requiert l'utilisation de « templates » spécifiques car les membranes utilisées habituellement d'épaisseur 22  $\mu\text{m}$ , absorbe trop de signal. Plus précisément, un procédé de fabrication unique a été récemment mis au point à l'unité POLY (U.C.L.)<sup>20</sup>. Il s'agit de films très minces de polycarbonate nanoporeux supportés sur du verre ITO.

Actuellement, des films d'épaisseur 0.2  $\mu\text{m}$  à quelques  $\mu\text{m}$  et présentant un diamètre de pores compris entre 15 nm et 100 nm peuvent être préparés. Les spectres sont obtenus sur un film et des nanofils de PEDOT synthétisés avec le même potentiel : +0.80 V vs Ag/AgCl. Ensuite, dans le cas des nanofils, le polycarbonate est dissout dans du dichlorométhane pour nos études. Puis, le film ou les nanofils sont plongés dans une solution sans monomère contenant les mêmes proportions de surfactant SDS et de perchlorate de lithium ( $\text{LiClO}_4$ ) que l'électrolyte (1). On applique un potentiel et on enregistre le spectre d'absorption optique. Signalons que la ligne de base a été effectuée sur une portion non utilisée du même verre ITO.



**Figure II.15 :** Spectres d'absorption optique in situ du film de PEDOT synthétisé en milieu micellaire (SDS). Les potentiels imposés pour effectuer la mesure sont compris entre -0.80 V et +0.80 V vs Ag/AgCl.

Sur la figure II.15, nous présentons les résultats de mesures d'absorption optique in-situ d'un film de PEDOT. Les mesures ont été effectuées pour des potentiels fixes compris entre -0.80 V et +0.80 V vs Ag/AgCl. À l'état neutre, c'est-à-dire pour un potentiel de -0.80 V, nous observons une large bande pointée à 595 nm. Elle est attribuée à la transition  $\pi$ - $\pi^*$  du PEDOT. La valeur du seuil du gap 1,6 eV est comparable à celle obtenue dans la littérature<sup>21-22</sup>. Au fur et à mesure que le potentiel augmente, l'intensité de

la bande pointée à 595 nm diminue tandis qu'une autre bande repérée à 880 nm augmente. Cette dernière est classiquement attribuée à l'apparition de polarons au sein du polymère. À fort dopage (+0.80 V vs E.C.S.), une large bande apparaît dont le maximum est situé au-delà de 1350 nm, bande associée aux bipolarons. Il n'est pas possible d'étudier l'absorption in-situ en milieu aqueux au-delà de 1350 nm à cause de l'absorption de l'eau.

La figure II.16 présente les spectres d'absorption optique de fils de PEDOT de diamètre 80 nm. Remarquons que les spectres sont de moins bonne qualité car il y a peu de PEDOT : densité de fils de  $2.10^8 /\text{cm}^2$ , longueur des fils environ  $0.2 \mu\text{m}$ . Néanmoins, nous observons clairement les mêmes tendances que pour le film : la bande correspondant à la transition  $\pi-\pi^*$ , repérée aussi à 595 nm, s'écroule quand le dopage augmente et est masquée dans un premier temps par la bande pointée à 880 nm puis par une autre située vers 1300 nm. Il est difficile de conclure sur la position précise du maximum de cette dernière bande par rapport au film étant donné que les absorbances sont faibles et les bandes très larges.

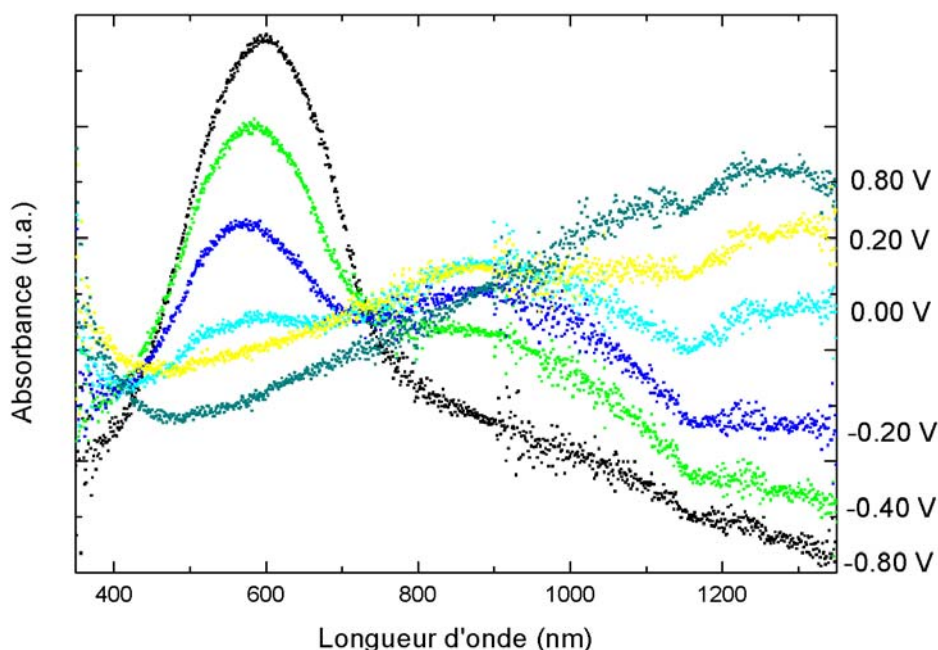
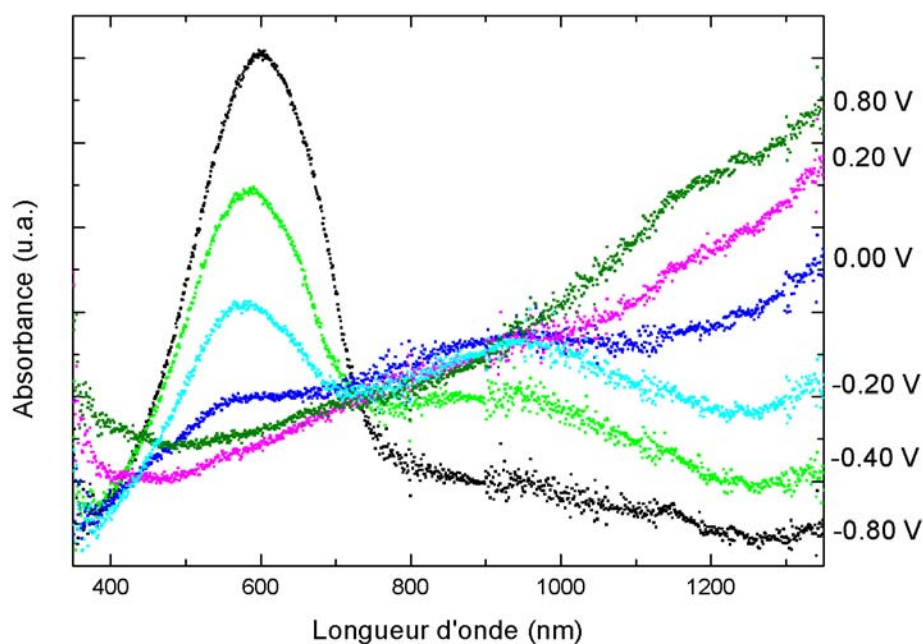


Figure II.16 : Spectres d'absorption optique in-situ de nanofils de PEDOT de 80 nm de diamètre synthétisé en milieu micellaire (SDS). Les potentiels imposés pour effectuer la mesure sont compris entre -0.80 V et +0.80 V vs Ag/AgCl. Le polycarbonate a été dissout.



**Figure II.17** : Spectres d'absorption optique in situ de nanofils de PEDOT de 30 nm de diamètre synthétisé en milieu micellaire (SDS). Les potentiels imposés pour effectuer la mesure sont compris entre -0.80 V et +0.80 V vs Ag/AgCl.

Enfin, des mesures d'absorption optique in situ ont été réalisées sur des nanofils de 30 nm de diamètre (figure II.17). Pour les mêmes raisons que celles évoquées ci-dessus, la qualité des spectres est affectée par le fait qu'il y a peu de matière sur le substrat de verre ITO (absorbance inférieure à 0.05). Cependant, ces spectres montrent à première vue, une évolution comparable à celle des films. Une analyse plus fine met en évidence quelques différences intéressantes pour le potentiel fixé à -0.80 V vs E.C.S. En effet, si on superpose les spectres des nanofils de 30 nm de diamètre et du film pour ce potentiel (figure II.18), on remarque que la bande principale est plus étroite dans le cas des nanofils (film et nanofils de 80 nm ont même spectre). Or, il a été remarqué dans les oligothiophènes que la transition  $\pi$ - $\pi^*$  de l'oligomère à l'état neutre se décale progressivement vers les plus basses énergies lorsque le nombre d'unité thiophène augmente<sup>23</sup>. Cet effet s'explique par la délocalisation des électrons qui devient de plus en plus importante. Ainsi, la bande principale  $\pi$ - $\pi^*$  du polythiophène dans l'état neutre peut se décomposer en plusieurs contributions relatives à la longueur de conjugaison des



chaînes. En effectuant le parallèle avec le PEDOT, on en déduit que la distribution de la longueur de conjugaison des chaînes est plus étroite dans le cas des nanofils que pour le film. Nous remarquons aussi que pour ce potentiel de  $-0.80$  V, la queue de bande située au-delà de  $750$  nm est quasi-inexistante pour les nanofils par rapport au film. Cette queue de bande est attribuée à un dopage résiduel en accord avec d'autres travaux ayant montré que le PEDOT se dédope mal<sup>24</sup>. Dès lors, l'état neutre in-situ pour les nanofils de diamètre  $30$  nm correspond à un polymère plus profondément dédopé que dans les nanofils de  $80$  nm et dans le film. Ce résultat peut s'expliquer par une interface d'échange nanofils/solution d'autant plus grande que le diamètre diminue, la membrane de polycarbonate ayant été dissoute.

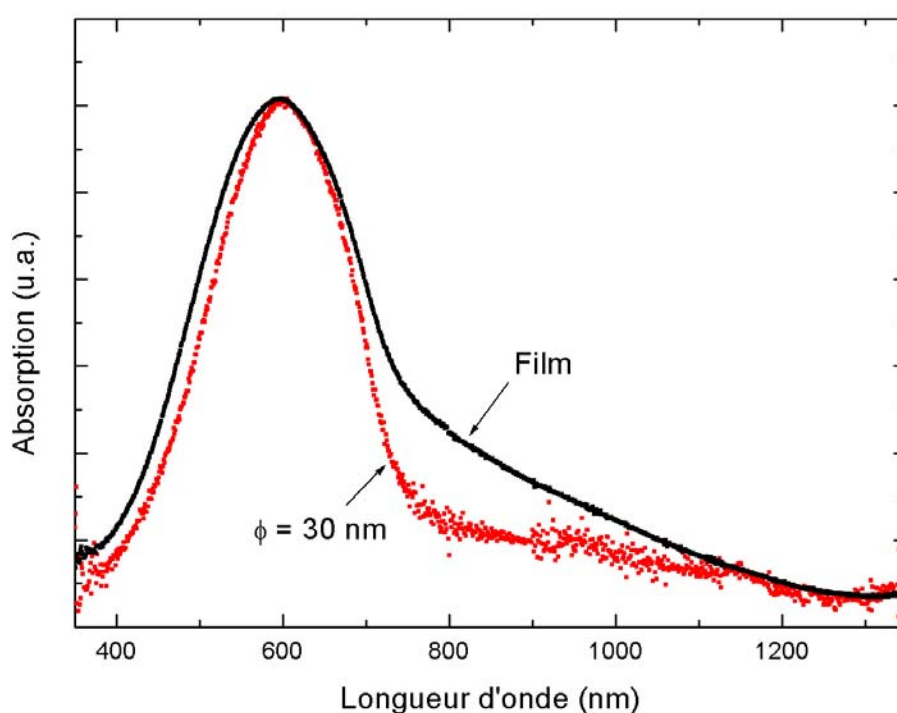


Figure II.18 : Comparaison entre les spectres d'absorption optique in situ de nanofils de PEDOT de  $30$  nm et celui du film à un potentiel fixe de  $-0.80$  V vs Ag/AgCl.

Ces expériences d'absorption optique apportent des informations intéressantes. En effet, les mesures in-situ indiquent que la distribution des longueurs de conjugaison dans

le cas des nanofils de petits diamètres est plus étroite que celle des nanofils de grands diamètres ou du film. Nous avons également montré que le dédopage est d'autant plus efficace dans les nanofils que le diamètre est petit.

### **II.2.D. Spectroscopie de diffusion Raman résonant**

Nous avons caractérisé des nanofils de différents diamètres (35 nm et 190 nm) et le film par spectroscopie de diffusion Raman résonant. Le film et les nanofils sont synthétisés en milieu micellaire (SDS) au potentiel de +0.80 V vs E.C.S. La longueur d'onde excitatrice du LASER utilisée est située dans le rouge (676 nm) et la puissance choisie est de 10 mW. Le temps de mesure est de 10 minutes et la résolution du spectromètre de quatre  $\text{cm}^{-1}$ . Ajoutons enfin que la membrane de polycarbonate a été dissoute pour effectuer notre mesure. Sur la figure II.19, nous avons superposé les spectres des nanofils de 35 nm de diamètre et du film. Dans les deux cas, on obtient un spectre caractéristique du PEDOT<sup>24</sup>. Nous remarquons que les spectres présentent quelques différences entre le film et les nanofils. Ces modifications sont essentiellement observées dans la région comprise entre  $1400 \text{ cm}^{-1}$  et  $1600 \text{ cm}^{-1}$ . Il s'agit des pics pointés à  $1495 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1530 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1565 \text{ cm}^{-1}$  et de l'apparition d'un épaulement à la bande principale à  $1422 \text{ cm}^{-1}$  pour les nanofils de 35 nm de diamètre. Rappelons que la bande à  $1422 \text{ cm}^{-1}$  est classiquement attribuée à la vibration symétrique de la double liaison C=C. Cependant, les pics situés à  $1495 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1530 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1565 \text{ cm}^{-1}$  n'ont pas été attribués car aucun calcul jusqu'à présent n'a permis d'attribuer les bandes dans l'état dopé. Nous n'approfondissons pas ici l'analyse car une étude beaucoup plus complète est présentée au chapitre IV.

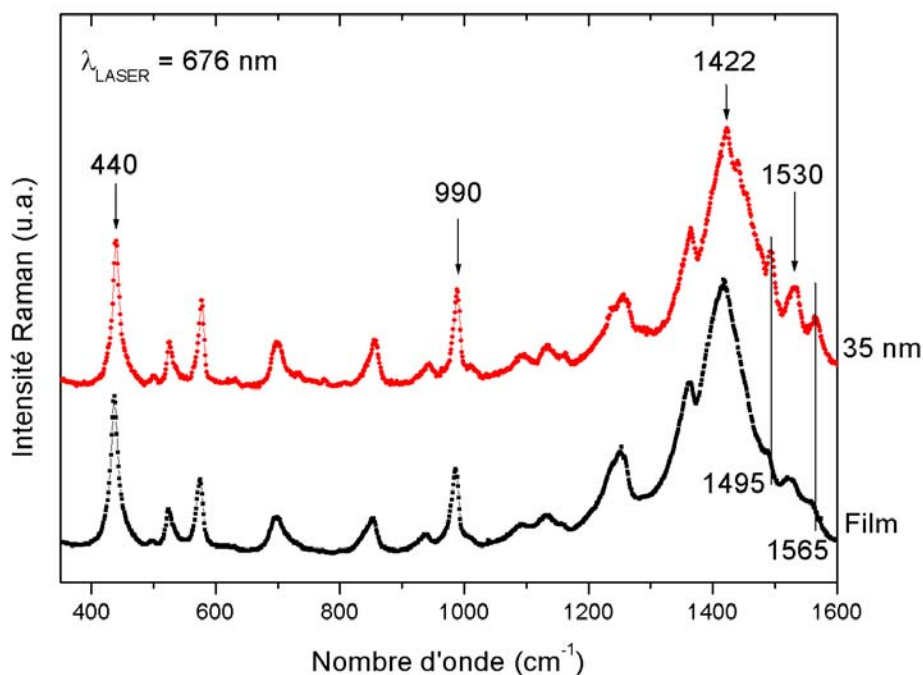


Figure II.19 : Spectre Raman du film et de nanofils (35 nm et 190 nm) de PEDOT synthétisé en milieu micellaire (SDS) à +0.80 V vs E.C.S.

### II.3. CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons présenté la synthèse électrochimique de films et de nanofils de PEDOT de diamètre compris entre 190 nm et 30 nm. L'étude de la durée de remplissage des pores de la membrane a permis de mettre en évidence que la vitesse de croissance dans les pores est très supérieure à celle des films. S'appuyant sur la morphologie tubulaire à l'extrémité des nanofils observés au MEB et au MET, il semble clair que la croissance du PEDOT dans les pores est anisotrope. La polymérisation à la surface des pores est facilitée par les sites cationiques du traitement hydrophile de la membrane. Cette couronne périphérique s'épaissit plus lentement pour former au final des nanofils. La diminution de la vitesse de croissance lorsque le diamètre diminue s'explique en faisant intervenir un autre paramètre : la diffusion des espèces dans les pores,

phénomène qui peut affecter le dopage. Un polymère comportant moins de défauts aux petits diamètres pourrait aussi en résulter. Les études entreprises sur les nanofils par diffraction électronique et diffraction de rayons X montrent un polymère essentiellement amorphe mais un arrangement des chaînes plus ordonné pour les nanofils de 30 nm que pour les films ne peut être écarté. En pratique, on se heurte aux limites imposées par les techniques utilisées : quantité de matière pour l'étude par diffraction de rayons X, modification éventuelle du polymère sous le faisceau électronique du MET. L'absorption optique et la spectroscopie Raman confirment l'existence d'effets de synthèse en milieu confiné sur la « qualité » du PEDOT. En particulier, une distribution de longueurs de conjugaison plus étroite pour les plus petits diamètres confirme l'hypothèse d'un polymère plus homogène.

Ces premières caractérisations nous ont permis d'obtenir des indications concernant la croissance dans les pores, l'aspect des nanofils obtenus, et enfin l'état dans lequel se trouve le polymère conducteur en milieu confiné. Ces indications nous seront extrêmement utiles dans la suite de notre étude.

## Références du chapitre II

---

- <sup>1</sup> N. Sakmeche, S. Aeiyaeh, J.-J. Aaron, M. Jouini, J.C. Lacroix, P.C. Lacaze, *Langmuir*, 15, **1999**, 2566-2574.
- <sup>2</sup> N. Sakmeche, J.-J. Aaron, S. Aeiyaeh, P.C. Lacaze, *Electrochim. Acta*, 45, **2000**, 1921-1931.
- <sup>3</sup> N. Sakmeche, thèse de doctorat de l'Université Paris VII-DENIS DIDEROT, **1997**.
- <sup>4</sup> R. Corradi, S.P. Armes, *Synth. Met.*, 84, **1997**, 453-454.
- <sup>5</sup> F. Jonas, G. Heywang, W. Schmitberg, J. Heinze, M. Dietrich, U.S. Patent 5,035,926, **1991**.
- <sup>6</sup> Y. Kudoh, K. Akami, H. Kusayanagi, Y. Matsuya, *Synth. Met.*, 123, **2001**, 541-544.
- <sup>7</sup> Y. Kudoh, K. Akami, Y. Matsuya, *Synth. Met.*, 98, **1998**, 65-70.
- <sup>8</sup> V.D. Zande, C. Schönenberger, Fokking, Krüger, *J. Phys. Chem. B*, 101, **1997**, 5597-5605.
- <sup>9</sup> C. Schönenberger, V.D. Zande, L.G.J. Fokking, M. Henny, C. Schmid, M. Krüger, A. Bachtold, R. Huber, H. Birk, U. Staufer, *J. Phys. Chem. B*, 101, **1997**, 5497-5505.
- <sup>10</sup> I. Chlebny, B. Doudin, J.-Ph. Ansermet, *Nano-Structured Materials*, 2, **1993**, 637.
- <sup>11</sup> Z. Cai, J. Lei, W. Liang, V. Menon, C.R. Martin, *Chem. Mater.*, 3, **1991**, 960-966.
- <sup>12</sup> W. Liang, J. Lei, C.R. Martin, *Synth. Met.*, 52, **1992**, 227-239.
- <sup>13</sup> K. Jütter, C. Ehrenbeck, *Electrochim. Acta*, 41, **1996**, 1815.
- <sup>14</sup> C.R. Martin, *Adv. Mater.*, 3, **1991**, 457-459.
- <sup>15</sup> J.P. Spatz, B. Lorenz, K. Weishaupt, H. D. Hochheimer, V. Menon, R. Parthasarathy, C.R. Martin, J. Bechtold, P.-H. Hor, *Phys. Rev. B*, 50, **1994**, 14888-14892.
- <sup>16</sup> P.-Y. Stavaux, rapport de stage de l'Université Catholique de Louvain-La-Neuve, **1998**.
- <sup>17</sup> J.C. Hulteen, C.R. Martin, *J. Mater. Chem.*, 7, **1997**, 1075-1097.
- <sup>18</sup> J. Duchet, R. Legras, S. Demoustier-Champagne, *Synth. Met.*, 98, **1998**, 113-122.
- <sup>19</sup> M. Granström, O. Inganäs, *Polymer*, 36, **1995**, 2867-2872.
- <sup>20</sup> L. Dauginet-De Pra, E. Ferain, R. Legras, S. Demoustier-Champagne, 196, **2002**, *Nucl. Instr. and Meth. B*, 81-88.
- <sup>21</sup> G. Heywang, F. Jonas, *Adv. Mater.*, 4, **1992**, 116.
- <sup>22</sup> Q.B. Pei, G. Zuccarello, M. Ahlskog, O. Inganäs, *Polymer*, 35, **1994**, 1347.
- <sup>23</sup> D. Fichou, G. Horowitz, B. Xu, F. Garnier, *Synth. Met.*, 48, **1992**, 167-179.
- <sup>24</sup> S. Garreau, thèse de doctorat de l'Université de Nantes, **2000**.

*CHAPITRE I*

**GÉNÉRALITÉS SUR LES POLYMÈRES  
CONDUCTEURS**



INTRODUCTION.....	7
I.1 RAPPELS SUR LES POLYMÈRES CONJUGUÉS.....	8
I.1.A Introduction.....	8
I.1.B Structure électronique de l'état fondamental.....	9
I.1.B.1 <i>Qu'est-ce qu'un système conjugué ?</i> .....	9
I.1.B.2 <i>Polymère <math>\pi</math>-conjugué dégénéré : cas du polyacétylène</i> .....	11
I.1.B.2 <i>Polymère <math>\pi</math>-conjugué non dégénéré : cas du polythiophène (PT)</i> .....	11
I.1.C Solitons, polarons, et bipolarons.....	12
I.1.C.1 <i>Solitons</i> .....	13
I.1.C.2 <i>Polarons et bipolarons</i> .....	14
I.1.D Le PEDOT.....	16
I.1.D.1 <i>Rappel sur les polythiophènes</i> .....	16
I.1.D.2 <i>Présentation du PEDOT</i> .....	18
I.1.D.3 <i>Synthèse</i> .....	19
I.1.D.4 <i>Propriétés</i> .....	19
I.1.D.4.1 <i>Stabilité et propriétés électrochromes</i> .....	19
I.1.D.4.2 <i>Conductivité</i> .....	20
I.1.D.5 <i>Applications du PEDOT</i> .....	20
I.2 LA MÉTHODE « TEMPLATE » ET LES NANOFILS DE POLYMÈRES CONDUCTEURS.....	22
I.2.A La méthode « Template ».....	22
I.2.A.1 <i>Intérêts de la méthode</i> .....	22
I.2.A.2 <i>Fabrication des membranes</i> .....	22
I.2.A.3 <i>Caractérisation des membranes « Track-etch »</i> .....	23
I.2.B État de l'art sur les nanofils de polymères conducteurs.....	25
I.2.B.1 <i>Morphologie, structure</i> .....	25
I.2.B.2 <i>Propriétés de transport</i> .....	27
I.2.B.3 <i>Propriétés mécaniques</i> .....	29
I.2.B.4 <i>Applications potentielles</i> .....	30
BIBLIOGRAPHIE.....	31





## INTRODUCTION

L'objectif de notre travail étant de réaliser et étudier des nano-objets de polymères conducteurs, il nous semble nécessaire de rappeler quelques notions générales sur ces polymères conjugués. Aussi, nous présentons succinctement dans la première partie de ce chapitre le cas des polymères conducteurs  $\pi$ -conjugués dégénérés et non-dégénérés, puis les différentes espèces chargées responsables de la conduction dans ces polymères. Il s'agit des solitons, polarons, bipolarons.

Au cours de cette thèse, nous avons mis en évidence des propriétés de transport originales. Afin de mieux comprendre les mécanismes responsable de ces effets, nous rappelons dans le présent chapitre des notions essentielles sur la structure électronique et la structure de bande des polymères  $\pi$ -conjugués, en distinguant le cas du polymère dans l'état fondamental et dans l'état dopé. Cependant, soulignons que nous ne présentons pas ici les différents modèles de conduction car ces aspects sont développés dans le chapitre III (Transport électrique dans les nanofils de PEDOT).

Ensuite, nous présentons un état des lieux non exhaustif sur les nanofils de polymères conducteurs préparés par la méthode dite « template ». La fabrication de nanofils fait généralement appel aux techniques de micro-lithographie, très largement utilisées pour les matériaux inorganiques, mais en général mal adaptées aux polymères conducteurs pour des problèmes de stabilité aux solvants et à la température. On peut toutefois citer l'utilisation de polymères conducteurs comme résine photosensible (des lignes de 0.25  $\mu\text{m}$  de large en polyaniline ont ainsi été obtenues<sup>1-2-3</sup>). Pour réaliser des nanofils, d'autres approches sont utilisées : l'auto-assemblage, et en particulier la méthode « template », la lithographie en champ proche... La méthode « template » se prête bien à la synthèse chimique et électrochimique de nanofils à facteur de forme élevé. Le facteur de forme, défini par le rapport de la longueur sur le diamètre vaut typiquement 100 à 1000 dans nos systèmes. Ainsi, un diamètre inférieur à typiquement 100 nm permet d'obtenir des propriétés originales différentes de films de polymère alors que la longueur de plusieurs micromètres autorise un accès simplifié aux propriétés.

## I.1. RAPPELS SUR LES POLYMÈRES CONJUGUÉS

### I.1.A. Introduction

Les premières études sur les polymères conducteurs datent des années 1950. L'objectif était de rendre conducteur les polymères en ajoutant des poudres ou des fibres conductrices à une matrice isolante. Ces polymères conducteurs dit « extrinsèques » ont trouvé leurs applications dans le domaine industriel, avec notamment le blindage électromagnétique et l'évacuation des charges. En 1977, Shirakawa, A.J. Heeger et A.G. MacDiarmid ont mis en évidence une augmentation de conductivité de 7 ordres de grandeur en soumettant le polyacétylène à des vapeurs d'iode<sup>4</sup>. Il s'agit alors de polymères conducteurs « intrinsèques ». La découverte et le développement de ces « métaux synthétiques » leur ont valu le prix Nobel de Chimie en 2000.

Bien que ses caractéristiques soient exceptionnelles, le polyacétylène a une réactivité importante à l'air ambiant, c'est-à-dire qu'il s'oxyde facilement avec l'oxygène de l'air et est sensible à l'humidité. Ainsi, d'autres polymères conducteurs plus stables ont été développés en vue d'applications technologiques. Actuellement, on distingue six grandes familles : les polyacétylènes (PA), les polythiophènes (PT), les polypyrroles (PPy), les polyanilines (PANi), les polyphénylènevénylènes (PPV) et les polyparaphénylènes (PPP) (Figure I.1). A titre indicatif, nous présentons sur la figure I.2 les domaines de conductivité des principaux polymères conducteurs intrinsèques.

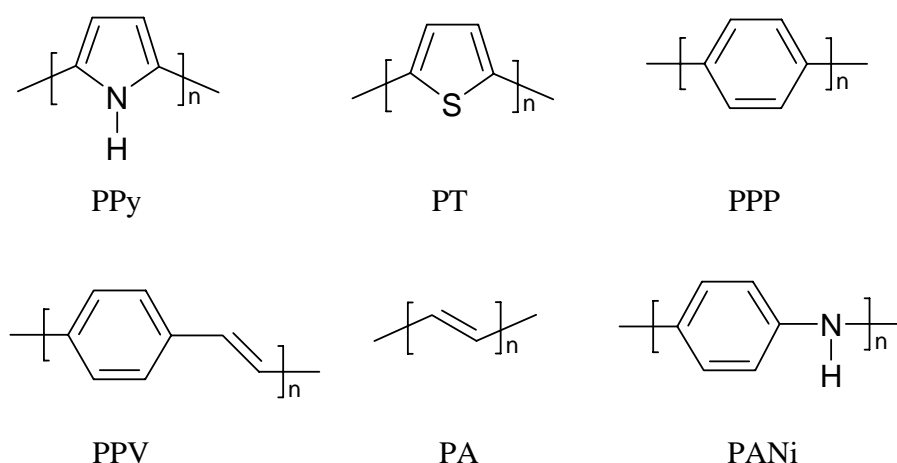


Figure I.1 : Les six principales familles de polymères conducteurs.

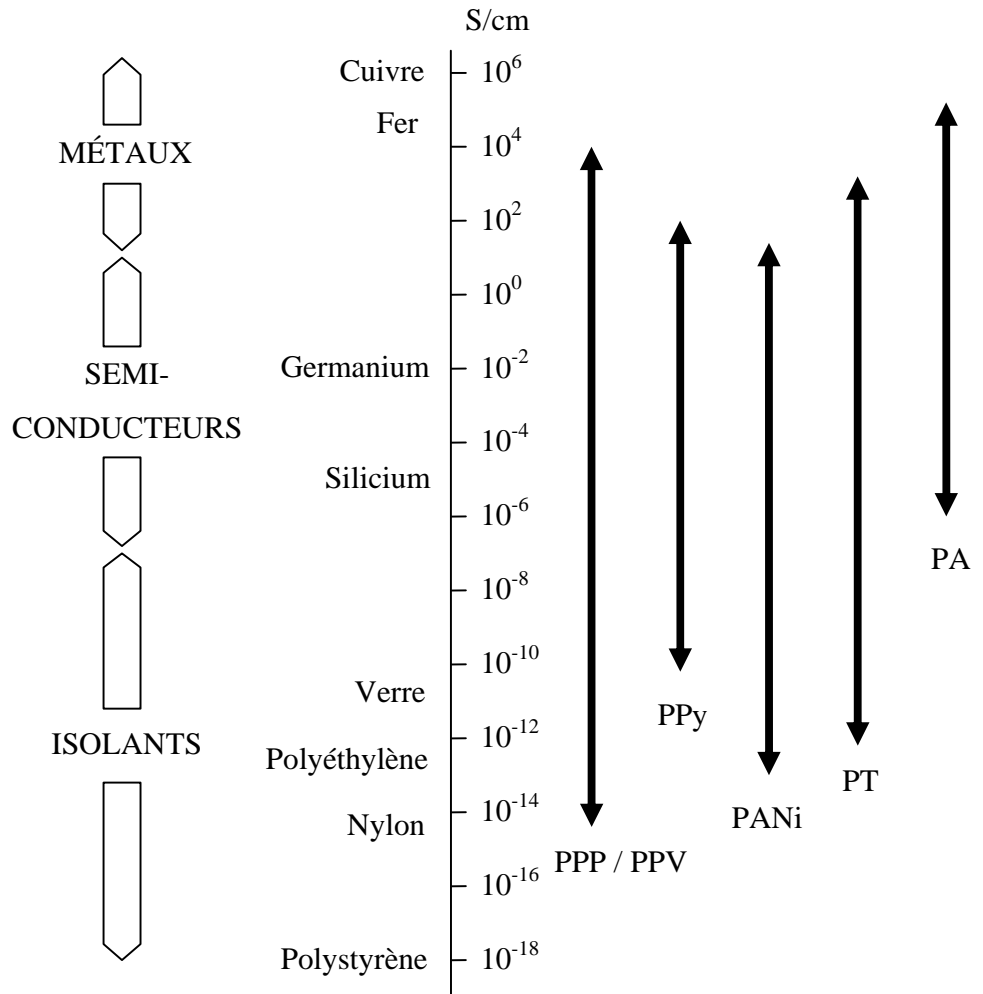
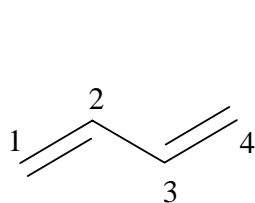


Figure I.2 : Tableau comparatif des domaines de conductivité des principaux polymères conducteurs<sup>5</sup>.

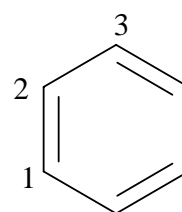
## I.1.B. Structure électronique de l'état fondamental

### I.1.B.1. Qu'est-ce qu'un système conjugué ?

Un matériau conjugué est défini par une alternance de simples et doubles liaisons carbonées. Nous avons présenté ci-après deux exemples classiques de molécules conjuguées : le butadiène et le benzène.



Butadiène



Benzène

En fait, c'est le caractère insaturé des liaisons dans le matériau qui permet un recouvrement latéral des orbitales  $p_z$  que l'on appelle liaisons  $\pi$ . Ce recouvrement qui est perpendiculaire aux plans des liaisons  $\sigma$  est possible entre le carbone 1 et le carbone 2, et entre le carbone 2 et le carbone 3 (figure I.3). Cependant, nous observons que les électrons du carbone 2 ne peuvent satisfaire les carbones voisins 1 et 3. Il est alors plus juste de parler de délocalisation des électrons au sein de la chaîne de polymère.

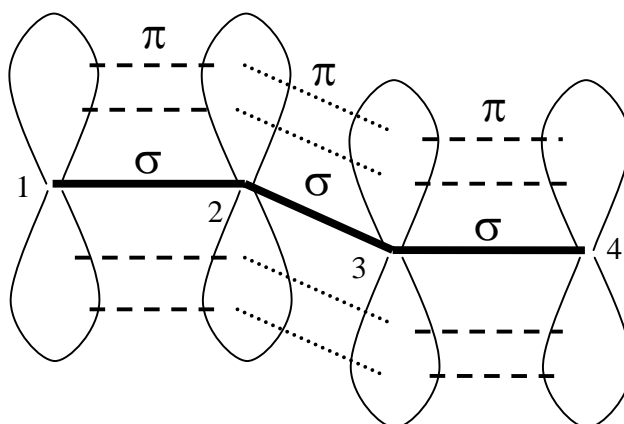
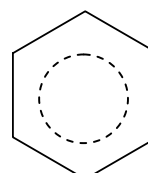


Figure I.3 : Représentation schématique des liaisons  $\pi$  du butadiène.

Sur le schéma ci-dessous, les pointillés symbolisent la délocalisation des électrons.



### I.1.B.2. Polymère $\pi$ -conjugué dégénéré : cas du polyacétylène

Le polyacétylène  $(\text{CH})_x$  est l'un des polymères le plus étudié car rappelons que c'est à partir de lui que les recherches sur les polymères conducteurs intrinsèques ont débuté. Nous avons représenté ci-dessous (figure I.4) les deux formes mésomères limites : « Cis » et « Trans ». Signalons que la forme « Trans » est la forme la plus stable du point de vue thermodynamique.

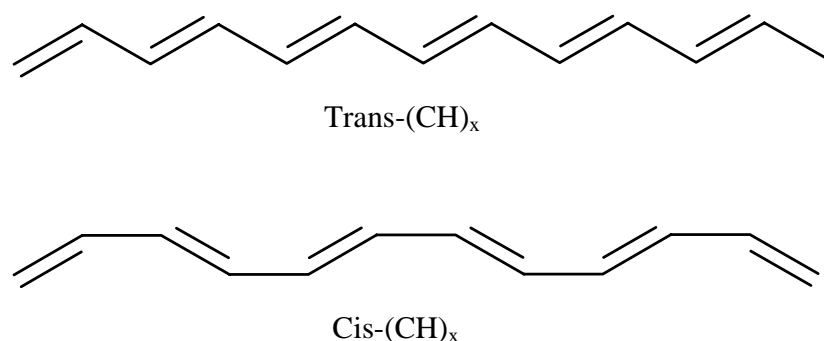


Figure I.4 : Les deux configurations possibles du polyacétylène.

Dans son état fondamental, le  $\text{Trans-(CH)}_x$  a deux formes résonantes qui correspondent à une inversion de l'alternance des simples et doubles liaisons. Du point de vue énergétique, ces deux formes mésomères sont identiques : on dit que l'état fondamental est « dégénéré ».

### I.1.B.3. Polymère $\pi$ -conjugué non dégénéré : cas du polythiophène (PT)

Le polythiophène, et d'une manière générale les polyhétérocycles, ont des structures chimiques intermédiaires car les segments « Cis » et « Trans » sont alternés (figure I.5). Contrairement au polyacétylène, les polyaromatiques et plus particulièrement le polythiophène (PT) ont des formes mésomères de type aromatique et quinoïde dont l'énergie est différente. L'état fondamental est dit « non dégénéré ». Précisons que la forme quinoïde a une énergie d'ionisation moins élevée que la forme aromatique ce qui, comme nous le verrons, a une importance lors du dopage. Nous montrons sur le schéma

suivant les structures mésomères du PT, dans ses deux configurations notées « A » et « Q » (figure I.5).

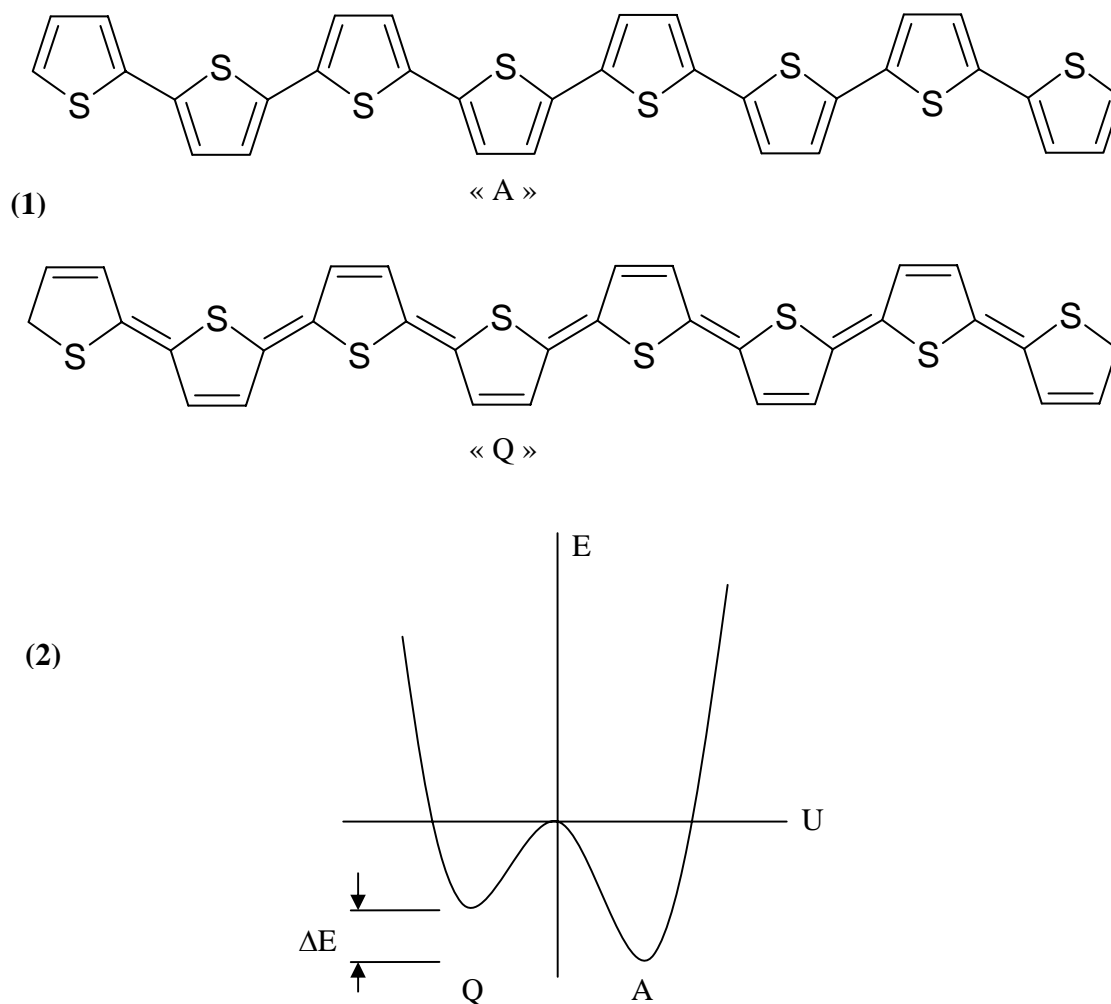


Figure I.5 : (1) Les deux configurations possibles dites aromatique « A » et quinoïde « Q » pour le polythiophène. (2) Diagramme énergétique des deux configurations possibles, « A » et « Q », non isoénergétiques dans les systèmes dont l'état fondamental n'est pas dégénéré (cas du polythiophène).

### I.1.C. Solitons, polarons et bipolarons

L'objectif de ce paragraphe est de présenter brièvement les différents types de déformations de la chaîne polymère qui apparaissent lorsque l'on introduit des charges supplémentaires lors du dopage. La charge et sa déformation associée sont des pseudo-

particules appelées « solitons », « polarons », et « bipolarons » selon la nature du polymère (état dégénéré ou non) et le taux de dopage.

### I.1.C.1. Solitons

Avant dopage, la dégénérescence de  $(\text{CH})_x$  provoque la formation de parois qui délimitent le passage progressif d'une structure mésomère à l'autre. Le segment de chaîne entre ces deux parois est appelé « soliton neutre » (figure I.6). La présence de ce soliton engendre la création d'un niveau électronique localisé au milieu de la bande interdite.

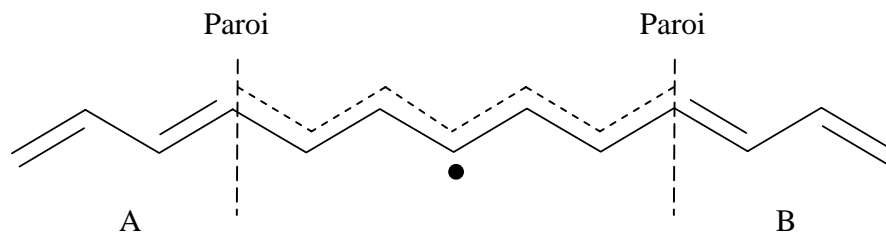


Figure I.6 : Représentation d'un soliton neutre dans le polyacétylène.

Après dopage, le polyacétylène  $(\text{CH})_x$  porte un soliton chargé. Cette pseudo-particule peut être positive dans le cas d'un dopage p, ou négative dans le cas d'un dopage n (figure I.7). Ce dopage entraîne une modification de la structure électronique avec la création de niveau dans la bande interdite. La figure I.8 présente la structure électronique du polyacétylène dans l'état neutre et dans l'état dopé (p et n).

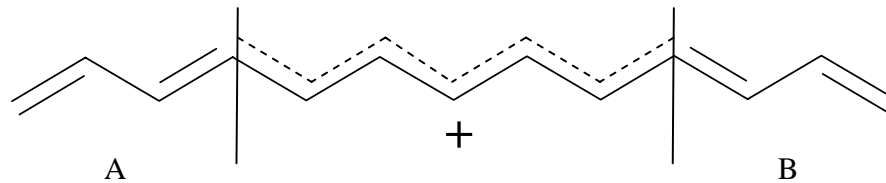


Figure I.7 : Représentation d'un soliton chargé type p dans le polyacétylène.



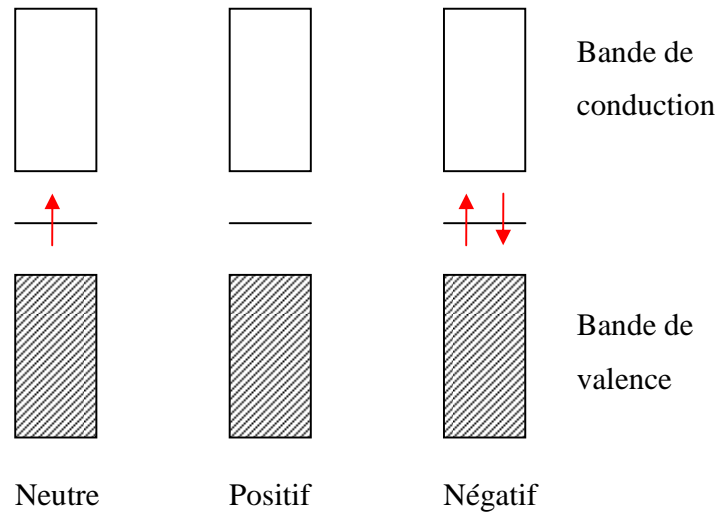


Figure I.8 : Structure électronique induite par la création de solitons neutre, positif et négatif dans le polyacétylène.

### I.1.C.2. Polarons et bipolarons

Pour le polythiophène et les autres polymères conjugués non dégénérés, la présence d'une charge sur la chaîne de polymère induite par le dopage entraîne une déformation locale du polymère. Dans ce cas, la pseudo-particule, c'est-à-dire la charge avec sa déformation, est appelée « polaron ». Cette quasi-particule génère deux bandes polaroniques à l'intérieur du « gap ». Si au moins deux polarons sont situés sur la même chaîne de polymère et si leur mobilité est suffisante, ils peuvent s'apparier pour former un « bipolaron ». Cette pseudo-particule introduit aussi deux niveaux à l'intérieur de la bande interdite, cependant ces niveaux sont beaucoup plus proches que dans le cas des polarons. Nous présentons figure I.9 très schématiquement les polarons et les bipolarons dits « longitudinaux » car ils sont présents uniquement sur une même chaîne de polymère.

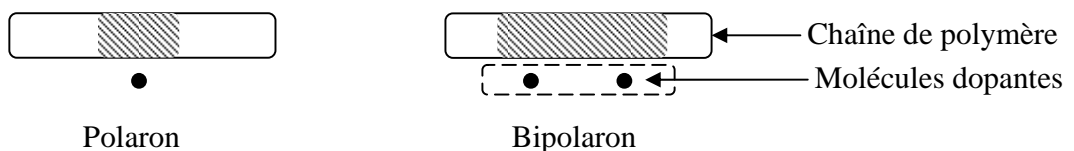
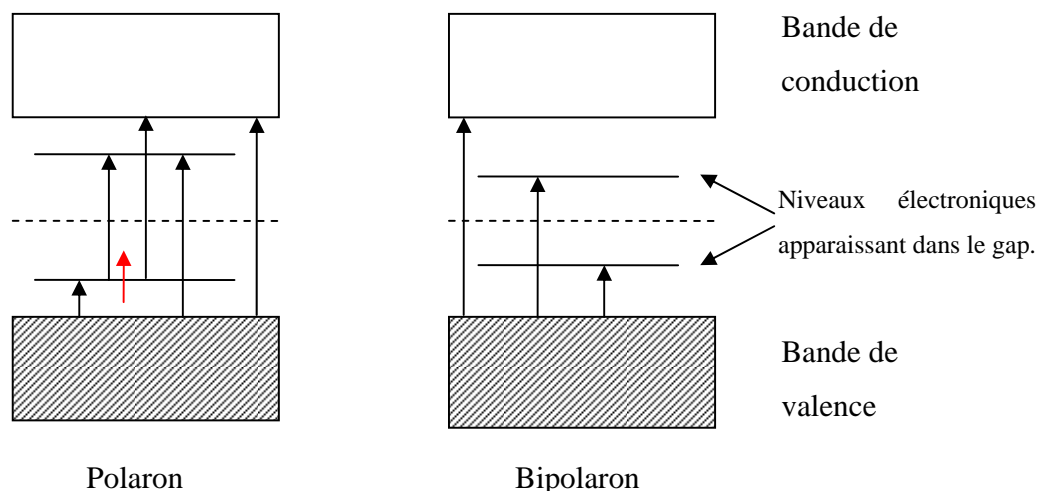


Figure I.9 : Représentations schématiques de polaron et bipolaron longitudinaux.

La structure de bande et les transitions électroniques permises induites après dopage sont présentées pour les pseudo-particules (polarons et bipolarons) sur la figure I.10.



**Figure I.10 : Transitions électroniques possibles communément admises pour un polaron de type p et un bipolaron de type p.**

Pour rendre compte de la conduction dans les polymères conducteurs, M.N. Bussac et L. Zuppiroli ont proposé que les sauts interchaînes sont favorisés par la présence d'une molécule dopante<sup>6</sup>. Plus précisément, l'interaction entre les polarons ou bipolarons longitudinaux et les contre-ions entraîne la création de polarons, respectivement de bipolarons, « transverses ». D'après ces mêmes auteurs, le nombre de polarons transverses prédomine à faible taux de dopage alors que le nombre de bipolarons « transverses » est plus important à fort taux de dopage<sup>7-8</sup>. Nous montrons une représentation de ces pseudo-particules « transverses » en utilisant les mêmes symboles que précédemment (figure I.11). Nous reprendrons plus en détail ces concepts au paragraphe III-3-A.

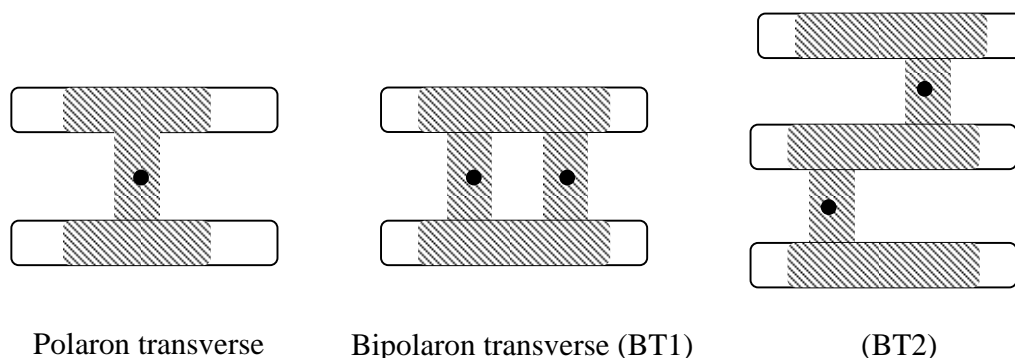


Figure I.11 : Représentations schématiques de polaron et bipolaron transverses.

## I.1.D. Le PEDOT

### I.1.D.1. Rappel sur les polythiophènes

Le PEDOT fait partie de la classe des polythiophènes (PTs) qui ont été largement étudiés dans les années 1980. Les PTs comme les autres matériaux polymères possèdent des propriétés physiques et structurales qui dépendent fortement de la méthode de synthèse. Les deux voies principales utilisées pour les préparer sont la synthèse chimique et la synthèse électrochimique. Avec la première méthode, des oligomères peuvent être obtenus d'une manière reproductible et bien définie<sup>9-10-11-12</sup>. Cependant, elle n'est pas appropriée si l'on veut obtenir un PTs très conducteur. En effet, l'ordre de grandeur de la conductivité<sup>13</sup> n'est au mieux que de quelques dizaines de  $S.cm^{-1}$ . En revanche, l'électropolymérisation anodique permet un gain de deux ordres de grandeur de la conductivité<sup>14-15</sup>. De plus, elle présente plusieurs avantages : aucun catalyseur n'est utilisé ; l'épaisseur de film est directement contrôlée par la charge déposée ; le polymère adhère directement sur l'électrode donnant notamment la possibilité d'effectuer des caractérisations in situ.

Le mécanisme d'électrosynthèse généralement admis et proposé pour les hétérocycles est le suivant<sup>16</sup> (figure I.12) :

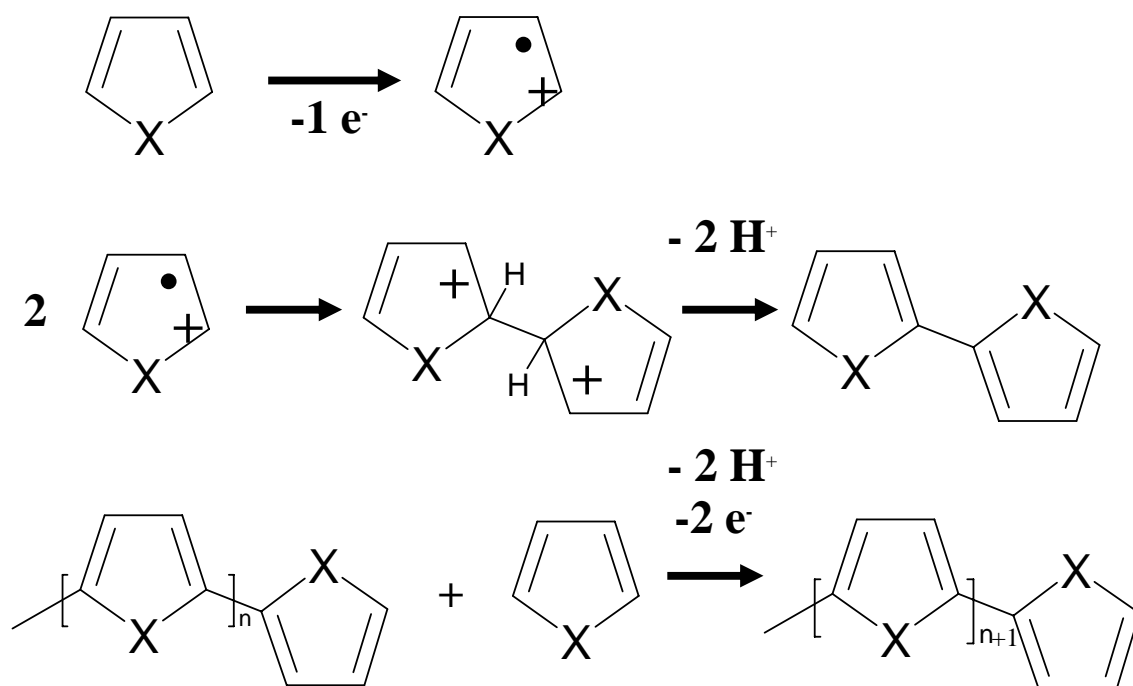


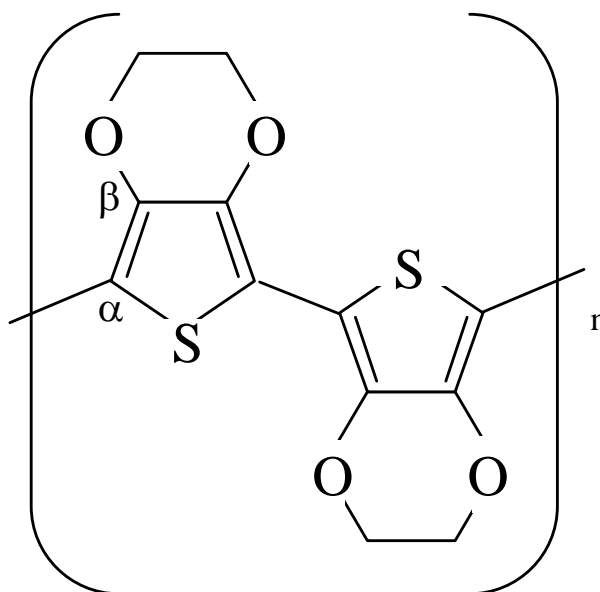
Figure I.12 : Mécanisme de polymérisation classiquement admis pour les hétérocycles ; pour le polythiophène, X = S.

Le processus se décompose en plusieurs étapes. Premièrement, le monomère est oxydé au contact de l'électrode pour former un radical cation. Comme la réaction de transfert électronique est beaucoup plus rapide que la diffusion des radicaux, la concentration en radical cation près de l'électrode augmente. Ensuite, l'association de deux cations forme le dimère après la perte de deux protons et réaromatisation. Ce dimère ayant un potentiel d'oxydation plus faible que le monomère va se combiner avec un autre radical cation. Cette étape correspond au phénomène de propagation de l'électropolymérisation. Elle se poursuit jusqu'à ce que le composé devienne insoluble et précipite sur l'électrode.

Le composé ainsi obtenu est caractérisé par une énergie de gap, une conductivité et une électroactivité qui lui sont propres. Ces propriétés sont en partie contrôlées par la longueur de conjugaison<sup>17-18</sup>. Rappelons que cette longueur représente la distance sur laquelle il y a alternance de la simple et de la double liaison.

### I.1.D.2. Présentation du PEDOT

C'est au début des années 90 que des scientifiques, en particulier le Laboratoire de Recherche de la Société AG Bayer, ont développé un dérivé stable du polythiophène : le poly(3,4-éthylènedioxythiophène). Sa structure moléculaire est la suivante :



La présence des atomes d'oxygène va avoir deux conséquences importantes : premièrement, la polymérisation en position  $\beta$  (voir schéma ci-dessus) est désormais bloquée éliminant toute possibilité de créer les défauts de couplage  $\beta\beta'$  et  $\alpha\beta'$  ; ensuite la présence d'oxygène, donneur d'électrons par effet inductif, a pour effet de stabiliser la forme dopée p ce qui est un atout très important pour nos études et plus généralement pour les applications industrielles.

Outre les propriétés intéressantes que l'on développera plus loin, notre choix a aussi été motivé par le fait que les propriétés de ce polymère sont bien connues au laboratoire. Des études ont été menées sur « les potentialités du PEDOT et de ses dérivés à travers les spectroscopies optiques et vibrationnelles » dans le cadre de la thèse de Sébastien Garreau<sup>19</sup>.

### I.1.D.3. Synthèse

La polymérisation, comme nous l'avons déjà vu pour les polythiophènes, peut être réalisée par deux voies principales :

- **polymérisation électrochimique** : on peut la réaliser dans différents milieux : organique<sup>20</sup> (acétonitrile, benzonitrile), aqueux<sup>21-22</sup>. Rappelons que le choix du solvant est important car il influence directement les propriétés du polymère. Nos études ont toutes été réalisées en prenant cette méthode de synthèse et elle sera plus largement reprise dans le chapitre 2.
- **polymérisation chimique** : l'oxydation du monomère est effectuée par un agent oxydant type  $\text{FeCl}_3$ . Il en résulte une poudre d'aspect noire. De la même manière, on peut l'obtenir en milieu aqueux<sup>23</sup> comme en milieu organique. Le fait qu'il soit possible de le synthétiser dans l'eau le rend encore plus attractif pour l'industrie<sup>24</sup>.

### I.1.D.4. Propriétés

Le PEDOT est principalement connu pour sa haute stabilité chimique (paragraphe I.1.D.2), ce qui est important pour des applications industrielles. Notons aussi que l'insolubilité et le caractère infusible sont les premières observations que l'on peut faire sur le composé. Néanmoins, la société Bayer commercialise une solution de PEDOT mélangée à du polystyrène sulfonate (PSS) sous forme de suspension colloïdale. Elle permet de donner une « pseudo solubilité » en milieu aqueux au polymère (possibilité de mise en forme de couches minces par « casting », tournette,...).

#### I.1.D.4.1. Stabilité et propriété électrochrome

Les études de stabilité de ce polymère indiquent des propriétés très intéressantes. En effet, le caractère électrochrome du PEDOT, c'est-à-dire le passage d'une couleur bleue sombre quand il est réduit à une couleur bleu ciel (voir transparent pour des films de faibles épaisseurs) quand il est dopé, est toujours visible après 12000 cycles redox<sup>25</sup>. On

note aussi la bonne tenue du polymère à l'échauffement à l'air. En effet, si l'on soumet un film à une température de 120 °C pendant 1000 heures, la résistance reste inchangée<sup>26</sup>. Quant au vieillissement, la conductivité à température ambiante reste identique sur plusieurs années<sup>27</sup>. D'autres études de vieillissement thermique ont été menées et elles confirment de la même manière la grande stabilité du PEDOT<sup>28-29-30</sup>.

#### **I.1.D.4.2. Conductivité**

Par delà son excellente stabilité, ce polymère a aussi une conductivité qui le place dans la catégorie des bons polymères conducteurs. En effet, elle peut varier de quelques dizaines à quelques centaines de  $S.cm^{-1}$  dans l'état dopé. En fait, comme nous l'avons déjà signalé pour les polythiophènes, ses propriétés dépendent de la méthode de synthèse, ainsi la conductivité du PEDOT synthétisée par voie chimique<sup>31</sup> est inférieure d'un ordre de grandeur par rapport à celle des films préparés par synthèse électrochimique. En milieu aqueux, la synthèse conduit à des valeurs de conductivité sensiblement identiques<sup>32-33</sup>. D'autres études ont mis en évidence le caractère métallique proche de la transition métal-isolant<sup>34-35-36</sup>. Nous reviendrons plus amplement sur cet aspect dans le chapitre III.

#### **I.1.D.5. Applications du PEDOT**

Des entreprises utilisent déjà le PEDOT comme revêtement anti-statique. En effet, lorsque le taux d'humidité de l'atmosphère est faible, la tension de décharge électrique peut dépasser aisément 10000 Volts. Ainsi, pour prévenir d'éventuels claquages, le PEDOT est intégré dans la fabrication de films photographiques et d'emballages des composants électroniques qui peuvent être très sensibles aux décharges électriques<sup>37</sup>. Il remplace les agents antistatiques ioniques classiques qui ne sont pas efficaces en dessous de 50 % d'humidité dans l'air et sont solubles dans l'eau.

La métallisation d'isolants, tel que le plastique ou le verre, est une technique qui est couramment appliquée dans l'industrie électronique. Cependant, les traitements utilisés ne respectent pas l'environnement et utilisent de plus des catalyseurs qui coûtent chers. Une alternative consiste en l'utilisation de polymères conducteurs comme électrode de départ, c'est-à-dire que le polymère est déposé par voie chimique sur la surface que l'on veut traiter. Puis, une couche de cuivre peut être électrodéposée avec une bonne tenue

mécanique sur le polymère<sup>38</sup>. Le facteur limitant de cette méthode est l'adhésion de la couche de polymère sur le substrat, cependant elle est suffisante pour la plupart des applications.

Récemment, des circuits intégrés entièrement composés de polymère ont été réalisés par lithographie de polymères conducteurs. En fait, un mélange de PEDOT/PSS (polystyrène sulfonate) avec un photoinitiateur est exposé à une lumière UV à travers un masque. Le photoinitiateur réagit avec les liaisons C-H du cycle oxyéthylène du PEDOT créant ainsi un gel. Le motif est développé simplement avec de l'eau déminéralisée. La technologie fonctionne pour la fabrication de générateurs de « code 16-bit » et ouvre le champ de l'électronique des polymères conducteurs<sup>39-40</sup>.

Le PEDOT est encore utilisé comme électrode dans des condensateurs à électrolyte solide. Il remplace l'oxyde de manganèse ce qui réduit les coûts de manière significative. La valeur de la capacité est comparable aux condensateurs à électrolyte liquide mais les propriétés à hautes fréquences sont bien supérieures<sup>41-42-43</sup>.

On peut noter l'utilisation du PEDOT en tant que matériau injecteur de trous pour les diodes organiques électroluminescentes<sup>44-45-46-47-48-49-50-51</sup>. Mais il est aussi utilisé dans la fabrication de capteurs<sup>52-53</sup>, de transistors à effet de champ<sup>54-55</sup>, de revêtement anticorrosion<sup>56-57-58</sup>, de matrice pour les bio-détecteurs<sup>59</sup>, et comme matériau électrochrome<sup>60-61-62</sup>...

L'utilisation du PEDOT pour les applications dans l'industrie et pour la Recherche Fondamentale se développe<sup>63</sup>. Du point de vue de la recherche, une des questions porte sur le devenir de ses propriétés quand on le confine dans un espace où l'une des dimensions est nanométrique. Avant de présenter nos travaux sur les nanofils de PEDOT, nous exposons maintenant la méthode « template » utilisée pour préparer ces nanofils. Puis, un état de l'art sur les nanofils de polymères conducteurs (structure, propriétés) est effectué.



## I.2. LA MÉTHODE « TEMPLATE » ET LES NANOFILS DE POLYMÈRES CONDUCTEURS

### I.2.A. La méthode « Template »

#### I.2.A.1. Intérêts de la méthode

Les techniques de préparation de nanomatériaux sont nombreuses. Notamment, les techniques de lithographie qui sont couramment utilisées impliquant solvants et traitements thermiques mal supportés par les polymères conducteurs. Une autre méthode consiste à synthétiser le matériau à l'intérieur de pores de membranes poreuses, cette méthode est dite « template » ou synthèse en milieu confiné. Cette technique a été utilisée avec succès pour préparer des nanofils de métaux magnétiques ou non, ainsi que des nanotubes de polymères conducteurs<sup>64-65-66-67</sup>. Cette méthode présente de multiples avantages. On peut citer par exemple la simplicité et le coût réduit de la mise en œuvre comme nous allons le voir au chapitre II. Signalons aussi le rôle non moins important de la membrane comme milieu protecteur par rapport à l'atmosphère (oxydation des nanofils ...).

#### I.2.A.2. Fabrication des membranes

Les milieux confinant les plus utilisés sont des membranes conçues pour la filtration. Parmi celles-ci, nous distinguons les membranes ayant des pores de forme aléatoire (zéolithes, membranes cellulosiques, ...) des membranes à pores orientés. Bien que le premier type de membranes soit également utilisé pour la synthèse par la méthode template, nous nous limitons ici au cas de membranes à pores orientés car celles-ci permettent l'élaboration de structures filamenteuses « identiques » d'un pore à l'autre, adressables électriquement et pouvant être séparées de la membrane. Il existe trois types de membranes à pores orientés à savoir le silicium poreux, les membranes d'alumine et les membranes « Track-etch ». Les deux premiers types de membrane sont préparés par anodisation électrochimique d'un substrat de silicium ou d'aluminium<sup>68</sup>. La densité de pores peut atteindre  $10^{11}$  pores/cm<sup>2</sup><sup>69</sup>. En laboratoire, il est maintenant possible de contrôler précisément le diamètre des pores et les sites de nucléation en créant des défauts à la surface. Les membranes « Track-etch » sont obtenues par irradiation par des ions de

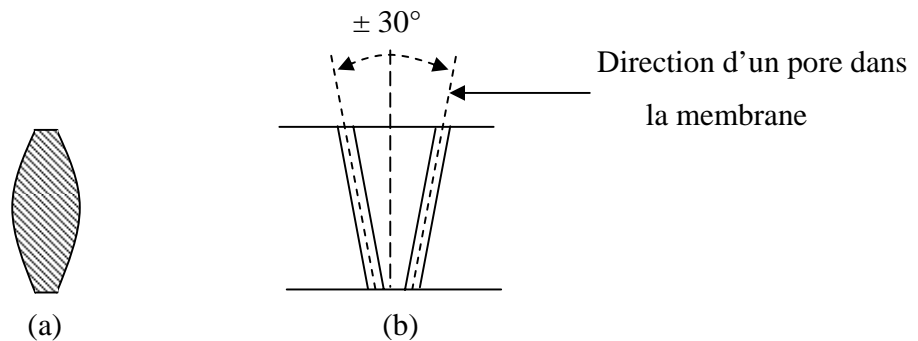
grande énergie (accélérés dans un cyclotron) suivi d'une attaque chimique sélective le long des traces ainsi créées<sup>70-71</sup>. Cette technique<sup>72</sup> est utilisée pour les membranes de PET, Téflon, polycarbonate. Elles sont commercialisées par Nuclepore, Poretics et Whatman. Pour notre part, nous avons choisi le polycarbonate car il est aisé de dissoudre la membrane avec du dichlorométhane sans dégrader les nano-objets de polymère.

### I.2.A.3. Caractérisation des membranes « Track-etch ».

Les membranes commerciales présentent des caractéristiques non-optimales<sup>73-74-75</sup> pour nos travaux :

- les pores ne sont pas réellement cylindriques
- la distribution des diamètres de pores est relativement large (facteur deux sur le diamètre nominal).

De plus, l'utilisation de polycarbonate semi-cristallin pour les membranes commerciales conduit à des pores en forme de « cigare » (figure I.13 (a)). Enfin, la dispersion angulaire de la direction des pores peut dépasser 30° (figure I.13 (b)) et la surface des pores est rugueuse (figure I.15).



**Figure I.13 : Représentation schématique de la forme cigare d'un nanofil (a) et dispersion angulaire des directions des pores (b).**

C'est dans ce contexte que s'inscrit notre collaboration avec l'Université Catholique de Louvain-La-Neuve (U.C.L.). En effet, les membranes qu'ils ont développées (figure I.14) ont des caractéristiques optimales et reproductibles. Ainsi, le diamètre des pores est contrôlé et reproductible avec une faible dispersion : typiquement le diamètre est compris entre  $(10 \pm 5)$  nm et  $(200 \pm 10)$  nm (figure I.15).

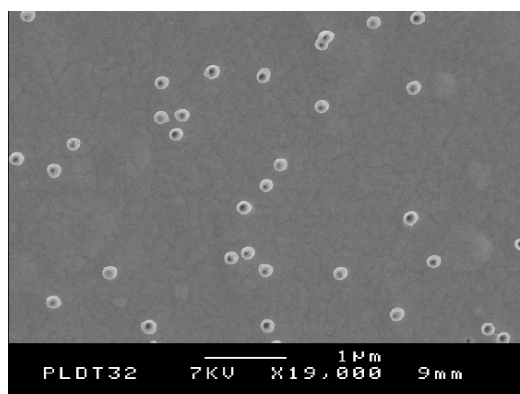


Figure I.14 : Image au microscope électronique à balayage d'une surface de membrane nanoporeuse en polycarbonate, réalisée à l'U.C.L. Le diamètre des pores est de 100 nm.

Mais le point le plus important est la réalisation de pores réellement cylindriques avec des parois lisses<sup>76-77</sup> (figure I.15) et un meilleur contrôle de l'incidence du faisceau d'ions lourds par rapport à la surface du film de polymère. Ainsi, la dispersion angulaire (figure I.13) de la direction des pores n'excède pas  $\pm 5^\circ$ .

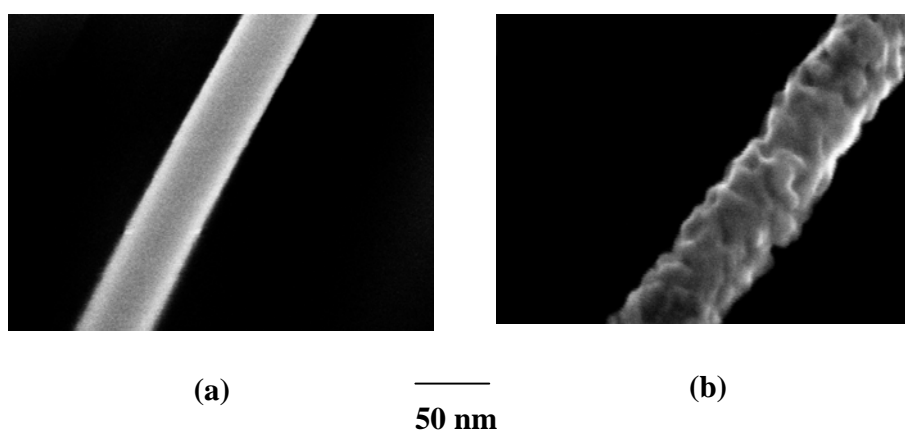


Figure I.15 : Fils de polymères obtenus après dissolution de la membrane en polycarbonate (a) fabriquée à l'U.C.L. (b) commerciale<sup>74</sup>.

De la qualité des membranes dépend la « qualité » des nanofils synthétisés à l'intérieur. Il peut en résulter des propriétés mécaniques et électriques différentes.

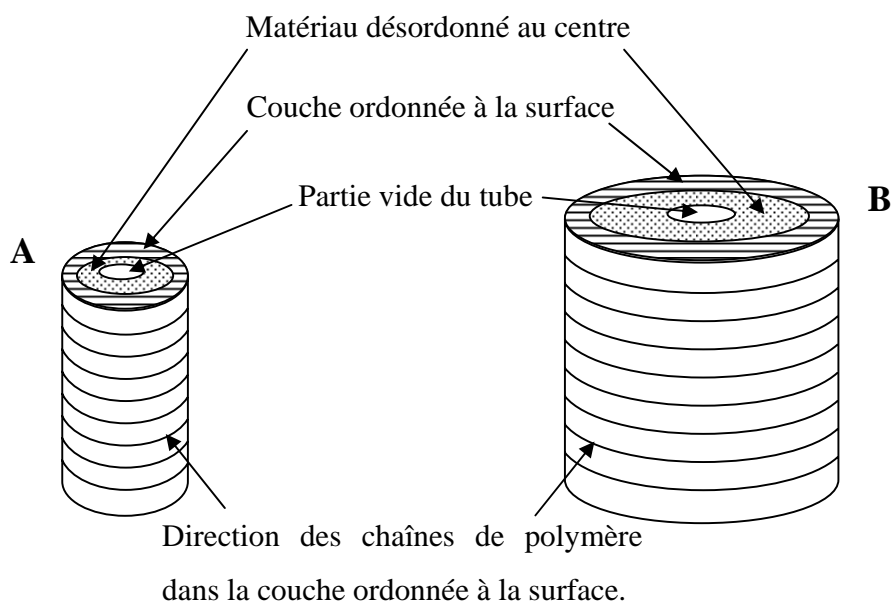
## I.2.B. État de l'art sur les nanofils de polymères conducteurs

Nous présentons ici une revue succincte des principaux travaux menés sur les nanofils de polymères conducteurs. Deux grands axes d'intérêts se dégagent de ces études à savoir l'amélioration des propriétés mécaniques et l'augmentation de la conductivité électrique quand le diamètre des pores diminue. Les caractéristiques originales de ces matériaux synthétisés en milieu confiné sont expliquées en terme d'arrangements des chaînes de polymère. À ce jour, plusieurs groupes sont impliqués dans cette thématique ; citons en particulier le groupe de C.R. Martin (Univ. of Florida, USA), celui de S. Demoustier-Champagne (U.C.L., Belgique), l'équipe d'O. Inganäs (Suède), et plus récemment, le groupe de J.G. Park (Corée) et S.K. Saha (Inde).

### I.2.B.1. Morphologie, structure

Différentes études<sup>78-79-83-86</sup> ont été menées sur la morphologie et la structure des polymères conducteurs synthétisés par la méthode « template ». La synthèse par voie chimique et électrochimique en milieu confiné de polypyrrole et polyaniline permet d'obtenir des nanotubes. Cette morphologie particulière s'explique, d'après C.R. Martin<sup>80-81</sup>, par la présence de sites anioniques à la surface des pores favorisant la croissance de ces polymères conducteurs polycationiques. Les travaux de l'équipe dirigée par C.R. Martin<sup>82-83-84</sup> sont intéressants car ils tentent de mettre en évidence par diverses techniques un arrangement des chaînes de polymère. Pour cela, Martin et al. ont utilisé la diffraction des rayons X et la spectroscopie d'absorption infrarouge polarisée (PIRAS). La technique PIRAS consiste en la polarisation de la source infrarouge suivant deux directions : l'une est perpendiculaire à l'axe des fibres et l'autre est parallèle à ce même axe. Ces auteurs concluent que l'arrangement des chaînes de polypyrrole est orienté perpendiculairement à l'axe des fibres. Plus précisément, ils proposent une structure des nanotubes en deux parties : la première est « ordonnée » le long des parois pour les raisons que nous venons d'évoquer (morphologie tubulaire), la seconde partie localisée à l'intérieure du tube est amorphe (figure I.16). Ajoutons aussi que, dans le cas du polypyrrole, le rapport d'intensité des bandes infrarouge  $1560\text{ cm}^{-1}$  et  $1480\text{ cm}^{-1}$  peut être relié à la longueur de conjugaison<sup>85</sup>. Ce rapport des bandes infrarouges donne une

tendance similaire aux résultats obtenus avec la technique PIRAS. Ainsi, la longueur de conjugaison augmente quand le diamètre des nanofils diminue<sup>86</sup>.



**Figure I.16 : « Anatomie » d'un nanotube de polypyrrole. (A) petit et (B) grand diamètre extérieur (d'après Martin<sup>87</sup>).**

Une étude de diffraction de rayons X menée par Granström et Inganäs<sup>86</sup> suggère également que le matériau est plus ordonné quand le diamètre des pores diminue. En effet, en superposant les diffractogrammes pour les nanotubes de 100 nm de diamètre et de 10 nm de diamètre, ils observent un affinement du large pic situé autour de 25°. Rappelons que ce large pic est caractéristique du matériau amorphe. Ils montrent que les chaînes de polymère, du polypyrrole ou du PEDOT, sont alignées suivant l'axe des pores à partir de simulations des diffractogrammes en considérant la structure orthorhombique. On constate que les trois équipes ayant étudiées ces nanotubes s'accordent sur l'existence d'une couche ordonnée le long de la paroi des pores. En revanche, on remarque que l'orientation des chaînes de polymère diffère d'une équipe à l'autre.

### I.2.B.2. Propriétés de transport

Les mesures de transport électrique<sup>76-84</sup> effectuées sur ces nanofils et nanotubes ont été réalisées principalement par une géométrie de mesure « 2 contacts ». Ces contacts peuvent être réalisées par les techniques suivantes :

- évaporation d'électrodes de part et d'autre de la membrane<sup>88-89-90</sup>
- application d'une pâte d'argent<sup>91</sup>
- compression de deux électrodes de part et d'autres de la membrane<sup>92-93</sup>
- utilisation d'une pointe AFM conductrice<sup>94</sup>.

Il est important de rappeler qu'avec cette technique en deux contacts, les mesures sont biaisées car l'on ne connaît pas avec certitude la résistance de contact. Cependant, les différents auteurs ont estimé cette résistance et affirment qu'elle est négligeable. Quoiqu'il en soit, que ce soit le groupe d'Ingnas, de Demoustier (figure I.17), ou de Saha, les auteurs observent une augmentation de la conductivité d'au moins un facteur 10 et ils l'attribuent à une meilleure organisation des chaînes de polymère de long de la paroi des pores de la membrane. La compression de nanofils, après dissolution de la membrane, pour former des films a aussi été utilisée par le groupe de Martin<sup>95-96</sup>. Cette méthode leur a permis de mesurer la conductivité électrique de ces films de nanofils avec une configuration quatre contacts. Ils obtiennent là encore une augmentation de conductivité quand le diamètre diminue. Néanmoins, le fait de compresser les nanofils à des pressions de  $4.10^8$  Pascal ( $6.10^4$  psi) pour minimiser la résistance inter-fils peut modifier la structure du polymère.

Cependant, aucune de ces équipes n'a effectué de mesures de conductivité par la méthode quatre points sur un fil. Tout récemment, l'équipe de Park et al.<sup>97</sup> a publié un article présentant la mesure de la conductivité sur un fil isolé, de 200 nm de diamètre, réalisé en deux contacts à l'aide d'un support nano-lithographié (figure I.18 (a)). Ces résultats contrastent avec les précédentes études car ils montrent une diminution significative de la conductivité des fils de PEDOT et de polypyrrole par rapport au film. Par exemple, la conductivité à température ambiante des films de PEDOT qui est de 11.9 S/cm passe à  $7.1 \cdot 10^{-4}$  S/cm pour les fils. Sur la figure I.18 (b) est présentée la

caractéristique densité de courant-champ électrique qui montre que la mesure a bien été effectuée sur la partie linéaire de la courbe (partie dite ohmique).

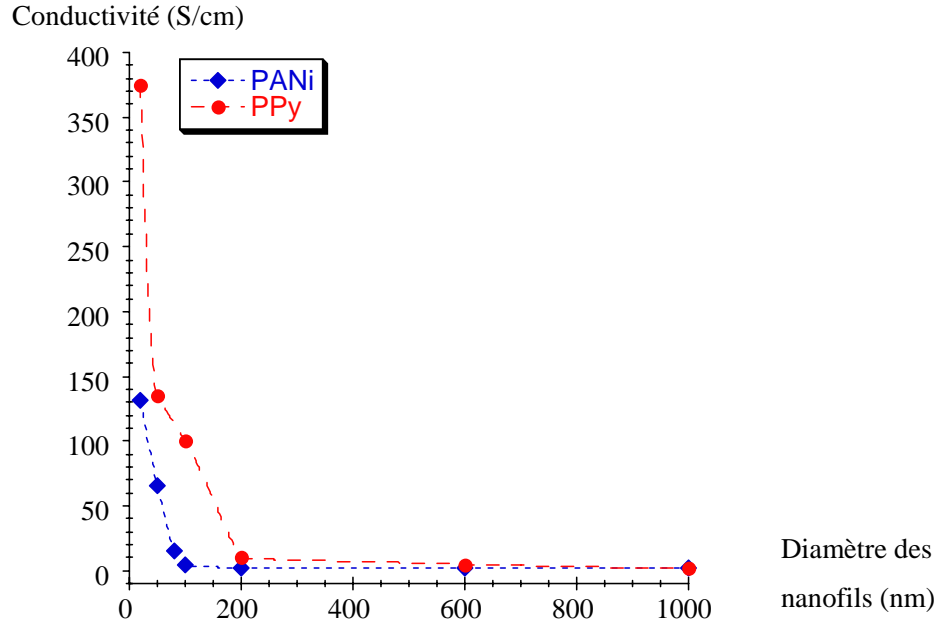


Figure I.17 : Conductivité à température ambiante exprimée en fonction du diamètre des nanofils pour le polypyrrole et la polyaniline, d'après J. Duchet<sup>98</sup>.

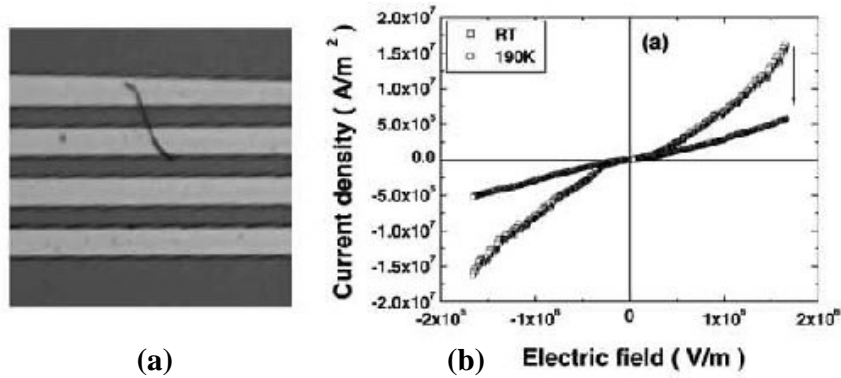


Figure I.18 : (a) photographie d'un fil de polypyrrole de 200 nm de diamètre déposé sur le support nanolithographié. (b) caractéristique courant-champ électrique d'un fil de polypyrrole de 200 nm mesuré à température ambiante et à 190 K, d'après Park et al<sup>94</sup>.

Notons que nous aurons l'occasion de développer en détail et de discuter plus précisément les propriétés de transport de nanofils de polymères conducteurs au chapitre III.

### I.2.B.3. Propriétés mécaniques

Les travaux de l'équipe B. Nysten<sup>99</sup> ont porté notamment sur la mesure du module élastique (module d'Young). La méthode consiste en l'application d'une force via une pointe AFM sur des fils suspendus. Plus précisément, après dissolution de la membrane de polycarbonate, les nanofils sont dispersés sur une membrane d'alumine poreuse. Dans un premier temps, une image AFM est prise sur une grande échelle, (80\*80)  $\mu\text{m}^2$ , pour pouvoir localiser un fil suspendu sur un pore. Ensuite, le nanofil est soumis à une flexion trois points avec la pointe AFM. L'hypothèse d'une liaison encastrée des deux côtés est considérée car aucun mouvement n'a été détecté lors des expériences. Les résultats obtenus par Stéphane Cuenot et al.<sup>100</sup> présentent une augmentation significative de la valeur du module élastique quand le diamètre diminue (figure I.19). Le module a une valeur comprise entre 1.2 et 3.2 GPa pour des fils de diamètre supérieur à 100 nm (comparable aux valeurs mesurées pour le film), et passe à 60 GPa pour les nanotubes de 35 nm de diamètre. L'explication initialement avancée est un alignement des chaînes le long de l'axe du nanotube d'autant plus marqué que le diamètre est petit. Des travaux complémentaires<sup>101</sup> montrent qu'une part importante de cet effet peut s'expliquer par des effets parasites induisant des barres d'erreur importantes.

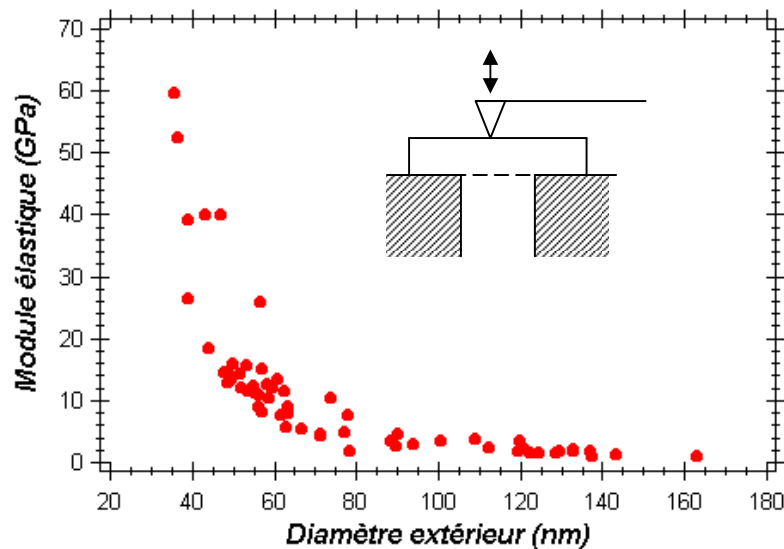


Figure I.19 : Évolution du module élastique des nanotubes de polypyrrole en fonction de leur diamètre extérieur d'après les travaux de Stéphane Cuenot (thèse de Doctorat, U.C.L.). Un schéma de principe a été ajouté en insert.



#### I.2.B.4. Applications potentielles

L'utilisation de ces nanotubes de polymère conducteur comme électrode dans des batteries au lithium a mis en évidence des caractéristiques intéressantes<sup>102</sup>. En effet, les courbes de charge-décharge ont montré une augmentation de la capacité d'un facteur 10 par rapport au film synthétisé dans les mêmes conditions. Deux explications sont avancées par les auteurs. La première est une diminution de la densité de courant pour l'électrode de nanotubes car la surface spécifique est 3 fois plus importante. La seconde est une augmentation de la longueur de diffusion de l'ion lithium dans le cas du film car l'épaisseur que l'ion doit traverser est divisée par 10 pour les nanofils. De plus, le coefficient de diffusion est faible<sup>103-104</sup>, ce qui implique une cinétique plus lente pour les films, particulièrement pour les hautes densités de courant.

Ces objets peuvent être utilisés comme biocapteurs<sup>105</sup>. Plus précisément, des microtubes en or sont préparés dans des membranes type « track-etch », en présence d'une enzyme redox, le glucose oxydase, qui s'adsorbe<sup>106-107-108</sup> à l'intérieur des micro-objets. Il est alors possible de mesurer un courant électrique qui varie selon la concentration de glucose. Ces microtubules semblent être de bons intermédiaires entre l'enzyme et l'électrode car leur morphologie permet une bonne interaction entre l'enzyme et le polymère conducteur. Des diodes électroluminescentes de taille nanométrique<sup>109</sup> ont également été réalisées. Ces LEDs organiques pourraient être utilisées par exemple comme source de lumière pour la microscopie à champ proche (SNOM).

## Références du chapitre I

- <sup>1</sup>M. Angelopoulos, J. M. Shaw, W.S. Huang, R. D. Kaplan, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1990**, 189, 221-225.
- <sup>2</sup>ESD Association, *Electrostatic Discharge Terminology-Glossary*, ESD-ADV1.0-1994, **1994**.
- <sup>3</sup>G. Gustafsson, Y. Cao, G.M. Treacy, F. Klavetter, N. Colaneri, A.J. Heeger, *Nature*, **1992**, 357, 477-479.
- <sup>4</sup>H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. MacDiarmid, C.K. Chiang, A.J. Heeger, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1977**, 578-580.
- <sup>5</sup>Handbook of Conducting Polymers, T.A. Skotheim, R.L. Elsenbaumer, J.R. Reynolds, 2<sup>nd</sup> Ed M. Debber, **1998**, 29.
- <sup>6</sup>L. Zuppiroli, M.N. Bussac, S. Paschen, O. Chauvet, L. Forro, *Phys. Rev. B*, 50, **1994**, 5196.
- <sup>7</sup>M.N. Bussac, L. Zuppiroli, *Phys. Rev. B*, 49, **1994**, 5876.
- <sup>8</sup>M.N. Bussac, L. Zuppiroli, *Synth. Met.*, 69, **1995**, 693.
- <sup>9</sup>H.J. Kooreman, H. Wynberg, *Recl.Trav. Chim. Pays-Bas*, **1967**, 86, 37.
- <sup>10</sup>H. Wynberg, J. Metselaar, *Synth. Commun.*, **1984**, 14, 1.
- <sup>11</sup>J. Kagan, S.K. Arora, *Heterocycles*, **1983**, 20, 1937.
- <sup>12</sup>J. Kagan, S.K. Arora, *Tetrahedron Lett.*, **1983**, 24, 4043.
- <sup>13</sup>M. Kobayashi, J. Chen, T.C. Moraes, A.J. Heeger, F. Wudl, *Synth. Met.*, **1984**, 9, 77.
- <sup>14</sup>J. Roncali, A. Yassar, F. Granier, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1988**, 581.
- <sup>15</sup>A. Yassar, J. Roncali, F. Granier, *Macromolecules*, **1989**, 22, 804.
- <sup>16</sup>E. Genies, G. Bidan, A.F. Diaz, *J. Electroanal. Chem.*, **1983**, 149, 113.
- <sup>17</sup>S. Hotta, T. Hosaka, W. Shimotsuma, *J. Chem. Phys.*, **1984**, 80, 954.
- <sup>18</sup>J. Roncali, *Chem Rev.*, **1992**, 92, 711-738.
- <sup>19</sup>S. Garreau, thèse de doctorat de l'Université de Nantes, 2000.
- <sup>20</sup>A. Lima, P. Schottland, S. Sadki, C. Chevrot, *Synth. Met.*, **1997**, 84, 453.
- <sup>21</sup>N. Sakmeche, S. Aeiyaeh, J. J. Aaron, M. Jouini, J. C. Lacroix and P. C. Lacaze, *Langmuir*, **1999**, 15, 2566-2574.
- <sup>22</sup>N. Sakmeche, E.A. Bazzaoui, M. Fall, S. Aeiyaeh, M. Jouini, J. C. Lacroix, J. J. Aaron, and P. C. Lacaze, *Synth. Met.*, 84, **1997**, 191-192.
- <sup>23</sup>Y. Kudoh, K. Akami and Y. Matsuya, *Synth. Met.*, **1998**, 98, 65-70.
- <sup>24</sup>N. Sakmeche, J.-J. Aaron, M. Fall, S. Aeiyaeh, M. Jouini, J.-C. Lacroix, P.-C. Lacaze, *Chem. Comm.*, **1996**, 2723-2724.
- <sup>25</sup>H. Yamato, M. Ohwa, W. Wernet, *J. Electroanal. Chem.*, 397, **1995**, 163-170.
- <sup>26</sup>F. Jonas, L. Schrader, *Synth. Met.*, 41-43, **1991**, 831-836.
- <sup>27</sup>G. Heywang, F. Jonas, *Adv Mat.* 4, **1992**, 116-118.
- <sup>28</sup>R. Jolly, S. Pairis, C. Pétrescu, *J. Chim. Phys.*, 95, **1998**, 1400-1405.
- <sup>29</sup>P. Rannou, M. Nechtschein, *Synth. Met.*, 101, **1999**, 474.
- <sup>30</sup>I. Winter, C. Reese, J. Hormes, G. Heywang, F. Jonas, *Chemical. Physics*, 194, **1995**, 207-213.

- <sup>31</sup> R. Corradi, S.P. Armes, *Synth. Met.*, 84, **1997**, 453-454.
- <sup>32</sup> F. Jonas, G. Heywang, *Electrochimica Acta*, 39, **1994**, 1345-1347.
- <sup>33</sup> Y. Kudoh, K. Akami, Y. Matsuya, *Synth. Met.*, 98, **1998**, 65-70.
- <sup>34</sup> A. Aleshin, R. Kiebooms, R. Menon, F. Wudl, A.J. Heeger, *Phys. Rev B*, 56, **1997**, 3659-3663.
- <sup>35</sup> A. Aleshin, R. Kiebooms, R. Menon, A.J. Heeger, *Synth. Met.*, 90, **1997**, 61-68.
- <sup>36</sup> A. Aleshin, R. Kiebooms, H. Yu, M. Levin, I. Shlimak, *Synth. Met.*, 94, **1998**, 157-159.
- <sup>37</sup> F. Jonas, W. Krafft, B. Muys, *Macromol. Symp.*, 100, **1995**, 169-173; F. Jonas, J.T. Morrison, *Synth. Met.*, 85, **1997**, 1397-1398 ; K.Lerch, F. Jonas, M. Linke, *J. Chim. Phys.*, 95, **1998**, 1506-1509.
- <sup>38</sup> D.M. De Leeuw, P.A. Kraakman, P.F.G. Bongaerts, C.M.J. Mutsaers, D.B.M. Klaassen, *Synth. Met.*, 66, **1994**, 263-273.
- <sup>39</sup> F.J. Touwslager, N.P. Willard, D.M. de Leeuw, *Appl. Phys. Lett.*, 81, **2002**, 4556-4558.
- <sup>40</sup> F.J. Touwslager, N.P. Willard, D.M. de Leeuw, *Synth. Met.*, 135-136, **2003**, 53-54.
- <sup>41</sup> Y. Kudoh, K. Akami, Y. Matsuya, *Synth. Met.*, 102, **1999**, 973-974.
- <sup>42</sup> S. Ghosh, O. Inganäs, *Adv. Mat.*, 11, **1999**, 1214-1218.
- <sup>43</sup> J.C. Carlberg, O. Inganäs, *J. Electrochem. Soc.*, 144, **1997**, 61-64.
- <sup>44</sup> M. Granström, O. Inganäs, *Adv. Mat.*, 7, **1995**, 1012-1015.
- <sup>45</sup> M. Granström, M. Berggren, O. Inganäs, *Science*, 267, **1995**, 1479-1481.
- <sup>46</sup> J.M. Bharathan, Y. Yang, *J. Appl. Phys.*, 84, **1998**, 3207-3211.
- <sup>47</sup> Y. Cao, G. Yu, C. Zhang, R. Menon, A.J. Heeger, *Synth. Met.*, 87, **1997**, 171-174.
- <sup>48</sup> C. Liedenbaum, Y. Croonen, P. Van De Weijer, J. Vleggaar, H. Schoo, *Synth. Met.*, 91, **1997**, 109-111.
- <sup>49</sup> J.S. Kim, R.H. Friend, F. Cacialli, *Appl. Phys. Lett.*, 74, **1999**, 3084-3086.
- <sup>50</sup> G. Gigli, L. Favaretto, F. Cacialli, R. Cingolani, *Appl. Phys. Lett.*, 75, **1999**, 439-441.
- <sup>51</sup> M. Gross, D.C. Müller, H.-G. Nothofer, U. Scherf, D. Neher, C. Bräuchle, K. Meerholz, *Nature*, 405, **2000**, 661-664.
- <sup>52</sup> D. Setiadi, Z. He, J. Hajto, T.D. Binnie, *Infrared Physics & Technology*, 40, **1999**, 267-278.
- <sup>53</sup> R. Stella, J.N. Barisci, G. Serra, G.G. Wallace, D. De Rossi, *Sensors and Actuators*, B63, **2000**, 1-9.
- <sup>54</sup> A.J. Epstein, F.-C. Hsu, H.R. Chion, V.N. Prigodin, *Current Appl. Phys.*, 2, **2002**, 339-343.
- <sup>55</sup> N. Stutzmann, R.H. Friend, H. Sirringhaus, *Science*, 299, **2003**, 1881.
- <sup>56</sup> M.A. Khan, S.P. Armes, *Langmuir*, 15, **1999**, 3469-3475.
- <sup>57</sup> M.J. Burchell, M.J. Cole, S.F. Lascelles, M.A. Khan, C. Barthet, S.A. Wilson, D.B. Cairns, S.P. Armes, *J. Phys. D : Appl. Phys.* 32, **1999**, 1719-1728.
- <sup>58</sup> M.A. Khan, S.P. Armes, C. Perruchot, H. Ouamara, M.M. Chehimi, S.J. Greaves, J.F. Wats, *Langmuir* 16, **2000**, 4171-4179.
- <sup>59</sup> H. Yamato, M. Ohwa, W. Wernet, *J. Electroanal. Chem.*, 397, **1995**, 163-170.
- <sup>60</sup> G.A. Sotzing, J.R. Reynolds, P.J. Steel, *Chem. Mat.*, **1996**, 882-889.
- <sup>61</sup> S.A. Sapp, G.A. Sotzing, J.L. Reddinger, J.R. Reynolds, *Adv. Mat.*, 8, **1996**, 808-811.

- <sup>62</sup> J.R. Reynolds, S.A. Sapp, G.A. Sotzing, J.L. Reddinger, *Polym. Mater. Sci. Eng.*, 75, **1996**, 414-415.
- <sup>63</sup> L. Groenendaal, F. Jonas, D. Freitag, H. Pielartzik, J.R. Reynolds, *Adv. Mat.*, 12, **2000**, 481-494.
- <sup>64</sup> L. Piraux, S. Dubois, J.L. Duvail, A. Radulescu, S. Demoustier Champagne, *Journal of Materials Research*, 14, **1999**, 3042.
- <sup>65</sup> R.M. Penner, C.R. Martin, *J. Electrochem. Soc.*, 133, **1986**, 2206.
- <sup>66</sup> M.J. Tierney, C.R. Martin, *J. Phys. Chem.*, 93, **1989**, 2878.
- <sup>67</sup> C.R. Martin, L.S. Van Dyke, Z. Cai, W. Liang, *J. Am. Chem. Soc.*, 112, **1990**, 8976.
- <sup>68</sup> A. Despic and V.P. Parkhutik, *Modern Aspect of Electrochemistry*, Plenum, New York, 20, **1989**, Chap. 6.
- <sup>69</sup> D. AlMawiawi, N. Coombs, and M. Moskovits, *J. Appl. Phys.*, 70, **1991**, 4421-4425.
- <sup>70</sup> P.B. Price, R.M. Walker, *J. Appl. Phys.*, 33, **1962**, 3407.
- <sup>71</sup> R.L. Fleischer, P.B. Price, R.M. Walker, *Nuclear Track in Solids*, University of California Press, Berkeley, CA, **1975**.
- <sup>72</sup> R.L. Fleischer, P.B. Price, and R.M. Walker, *NuclearTracks in Solids*, Univ. California Press, Berkeley, **1975**.
- <sup>73</sup> I. Chlebny, B. Doudin, J.-Ph. Ansermet, *Nano-Struct. Mater.*, 2, **1993**, 637.
- <sup>74</sup> C. Schönenberger, B.M.I. Van Der Zande, L.G.J. Fokkink, M. Henny, C. Schmid, M. Krüger, A. Bachtold, R. Huber, H. Birk, U. Staufner, *J. Phys. Chem.B*, 101, **1997**, 5497-5505.
- <sup>75</sup> J. Duchet, R. Legras, S. Demoustier-Champagne, *Synth. Met.*, 98, **1998**, 113.
- <sup>76</sup> H. Hanot, E. Ferain, R. Legras, Patent W00149403, **2001**.
- <sup>77</sup> E. Ferain, R. Legras, *Nucl. Instr. and Meth. B*, 174, **2001**, 116.
- <sup>78</sup> J. Duchet, R. Legras, S. Demoustier-Champagne, *Synth. Met.*, 98, **1998**, 113-122.
- <sup>79</sup> J.G. Park, S.H. Lee, B. Kim, Y.W. Park, *Appl. Phys. Lett.*, 81, **2002**, 4625-4627.
- <sup>80</sup> C.R. Martin, L.S. Van Dyke, Z. Cai, W. Liang, *J. Am. Chem.Soc.*, 112, **1990**, 8976.
- <sup>81</sup> C.J. Brumlik, C.R. Martin, *J. Am. Chem.Soc.*, 113, **1991**, 3174.
- <sup>82</sup> W. Liang, C.R. Martin, *J. Am. Chem. Soc.*, 112, **1990**, 9666-9668.
- <sup>83</sup> C.R. Martin, R.V. Parthasarathy, V. Menon, *Synth. Met.*, 55-57, **1993**, 1165-1170.
- <sup>84</sup> R.V. Parthasarathy, C.R. Martin, *Chem. Mater.*, 6, **1994**, 1627-1632.
- <sup>85</sup> B. Tian, G. Zerbi, *J. Chem Phys.*, 92, **1990**, 3886-3992.
- <sup>86</sup> V.P. Menon, J. Lei, C.R. Martin, *Chem. Mater.*, 8, **1996**, 2382-2390.
- <sup>87</sup> J.P. Spatz, B. Lorenz, K. Weishaupt, H.D. Hochheimer, V.P. Menon, R.V. Parthasarathy, C.R. Martin, J. Bechtold, P.-H. Hor, *Phys. Rev. Lett.*, 50, **1994**, 14888-14892.
- <sup>88</sup> J. Duchet, R. Legras, S. Demoustier-Champagne, *Synth. Met.*, 98, **1998**, 113-122.
- <sup>89</sup> M. Delvaux, J. Duchet, P.-Y. Stavaux, R. Legras, S. Demoustier-Champagne, *Synth. Met.*, 113, **2000**, 275-280.
- <sup>90</sup> S.K. Saha, *Appl. Phys. Lett.*, 81, **2002**, 3645-3647.

- <sup>91</sup> J.L. Duvail, P.Rétho, S. Garreau, G. Louarn, C. Godon, S. Demoustier-Champagne, *Synth. Met.*, 131, **2002**, 123-128.
- <sup>92</sup> M. Granström, O. Inganäs, *Polymer*, 36, **1995**, 2867-2872 et 3191-3196.
- <sup>93</sup> Z. Cai, J. Lei, W. Liang, V. Menon, C.R. Martin, *Chem.Mater.*, 3, **1991**, 960-967.
- <sup>94</sup> J.G. Park, S.H. Lee, B. Kim, Y.W. Park, *Appl. Phys. Lett.*, 81, **2002**, 4625-4627.
- <sup>95</sup> C.R. Martin, *Science*, 266, **1994**, 1961 ; C.R. Martin, in T.A. Skotheim, R.L. Elsenbaumer, J.R. Reynolds, *Handbook of Conducting Polymers*, **1998**, 2<sup>nd</sup> Ed. Marcel Dekker, 409-421.
- <sup>96</sup> J. P. Spatz, B. Lorenz, K. Weishaupt, and H. D. Hochheimer, V. Menon, R. Parthasarathy, C.R. Martin, J. Bechtold and P.-H. Hor., *Physical Review B*, 50, **1994**, 14888-14892.
- <sup>97</sup> J. Joo, K.T. Park, B.H. Kim, S.Y. Lee, C.K. Jeong, J.K. Lee, D.H. Park, W.K. Yi, S.H. Lee, K.S. Ryu, *Synth. Met.*, 135-136, **2003**, 7-9.
- <sup>98</sup> J. Duchet, R. Legras, S. Demoustier-Champagne, *Synth. Met.*, 98, **1998**, 113-122.
- <sup>99</sup> S. Cuenot, S. Demoustier-Champagne, B. Nysten, *Phys. Rev. B*, 85, **2000**, 1690.
- <sup>100</sup> S. Cuenot, thèse de doctorat de l'Université Catholique de Louvain-La-Neuve (Belgique), **2003**.
- <sup>101</sup> S. Cuenot, C. Frétigny, S. Demoustier-Champagne, B. Nysten, *J. Appl. Phys.*, 93, **2003**, 5640.
- <sup>102</sup> M. Nishizawa, K. Mukai, S. Kuwabata, C.R. Martin, H. Yoneyama, *J. Electrochem. Soc.*, 144, **1997**, 1923-1927.
- <sup>103</sup> D. Guymomard, J.M Tarascon, *J. Electrochem. Soc.*, 139, **1992**, 937.
- <sup>104</sup> T. Miura, T. Kishi, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 393, **1995**, 69.
- <sup>105</sup> C.G.J. Koopal, M.C. Feiter, R.J.M. Nolte, B. De Ruyter, R.B.M. Schasfoort, R. Czajka, H. Van Kempen, *Synth. Met.*, 51, **1992**, 397-405.
- <sup>106</sup> M. Umana, J. Waller, *Anal. Chem.*, 58, **1986**, 2979.
- <sup>107</sup> P.C. Pandey, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1, 84, **1988**, 2259.
- <sup>108</sup> M. Delvaux, S. Demoustier-Champagne, *Biosensors and Bioelectronics*, 18, **2003**, 943-951.
- <sup>109</sup> M. Granström, M. Berggren, O. Inganäs, *Science*, 267, **1995**, 1479.

## **INTRODUCTION**

### **I. GÉNÉRALITÉS SUR LES POLYMÈRES CONDUCTEURS**

### **II. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATIONS DES FILMS ET DES NANOFILS DE PEDOT**

### **III.COMPORTEMENT ÉLECTRIQUE DES NANOFILS DE PEDOT.**



*CHAPITRE III*

**COMPORTEMENT ÉLECTRIQUE  
DES NANOFILS DE PEDOT**





INTRODUCTION .....	71
III.1 MODÈLES DE TRANSPORT ÉLECTRIQUE APPLICABLES AUX POLYMÈRES	
CONDUCTEURS .....	71
III.1.A Pseudo-particules et localisation d'Anderson .....	71
III.1.B Cas d'un matériau homogène : modèle de Mott, modèle d'Efros-Shklovskii.....	74
III.1.C Cas d'un matériau inhomogène : modèle de Sheng, amas polaroniques/bipolaroniques.....	76
III.2 DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL – TECHNIQUES DE MESURES .....	78
III.2.A Dispositif expérimental.....	78
III.2.A.1 Cryogénie et instrumentation .....	78
III.2.A.2 Protocole de mesure.....	79
III.2.B Techniques de mesures .....	80
III.2.B.1 Mesures de films : quatre contacts .....	80
III.2.B.2 Mesures de nanofils : deux contacts.....	81
III.3 RÉSULTATS.....	83
III.3.A Comportement électrique de films.....	83
III.3.A.1 Préparation des films .....	83
III.3.A.2 Étude du vieillissement du PEDOT.....	84
III.3.A.3 Effet du potentiel de synthèse .....	84
III.3.B Comportement électrique de nanofils en fonction de la température.....	85
III.3.B.1 Caractéristiques courant-tension .....	85
III.3.B.2 Effet du diamètre .....	87
III.3.B.3 Effet du potentiel de synthèse .....	91
III.3.B.4 Effet du surfactant (SDS).....	93
III.4 ANALYSE .....	94
III.4.A Cas des films de PEDOT .....	94
III.4.B Cas des nanofils de PEDOT.....	98
III.4.C Cas des nanofils de polypyrrole (col. U.C.L.) ; Discussion .....	103
III.5 CONCLUSION .....	104
BIBLIOGRAPHIE .....	106



## INTRODUCTION

La motivation première de cette étude est la mise en évidence de l'éventuel effet du diamètre des nanofils sur les propriétés électriques. On ne trouve que peu d'études de transport électrique avec la température de nanofils de polymères conducteurs dans la littérature. Principalement, la conductivité à 300 K a été estimée à partir de mesures deux points<sup>1-2-3-4-5</sup>. Des films réalisés à partir de nanotubes compactés de polypyrrole et de polyaniline ont également été mesurés électriquement<sup>6-7</sup>. Pour notre part, nous avons mesuré la variation de résistance entre 1.5 K et 300 K pour des ensembles de nanofils de PEDOT de différents diamètres et synthétisés dans différentes conditions. Nous verrons dans l'analyse de ces mesures au paragraphe III.4 comment nos résultats diffèrent des travaux précédents. L'originalité de ces résultats nous a conduit à reconsidérer le rôle des différents paramètres intervenant dans la conduction électrique. Nous commençons ce chapitre par un bref rappel des principaux modèles utilisés dans la littérature pour expliquer le comportement électrique des polymères conducteurs. Le dispositif expérimental ainsi que les techniques de mesures utilisées sont décrits avant la présentation des résultats. Nous analysons ensuite ces résultats en nous appuyant sur ces modèles et les comparons à la littérature.

### III.1. MODÈLES DE TRANSPORT ÉLECTRIQUE APPLICABLES AUX POLYMÈRES CONDUCTEURS.

#### III.1.A. Pseudo-particules et localisation d'Anderson<sup>8</sup>.

Avant de nous intéresser aux mécanismes de transfert de charge dans les polymères conducteurs, nous rappelons comment se forment les espèces chargées responsables de la conduction au sein du matériau. Il peut s'agir de solitons, polarons, de bipolarons et/ou d'espèces délocalisées, selon que la charge est plus ou moins localisée sur le site portant le défaut. Dans un premier temps, nous considérons le cas d'une espèce polaronique de type n pour comprendre le processus de création généralement admis. Tout

d'abord, un électron est apporté en excès dans un matériau électriquement neutre. L'électron engendre une déformation du réseau qui l'entoure par interaction coulombienne. Cette réorganisation provoque l'apparition d'un puits de potentiel qui va à son tour piéger plus fortement l'électron : c'est l'autopiégeage de la charge sur le réseau<sup>9-10-11</sup>. Cette pseudo-particule peut être décrite par une fonction d'onde dont l'enveloppe décroît autour du site comme  $\exp(-\alpha.r)$  où  $1/\alpha$  représente l'extension typique de l'état localisé<sup>12</sup>. On peut noter que l'électron et la déformation associée se déplacent ensemble. L'énergie totale de l'électron peut alors s'écrire :

$$E = \frac{1}{2}.k.x^2 - A.x$$

avec  $k$  la constante de raideur associée à la déformation,

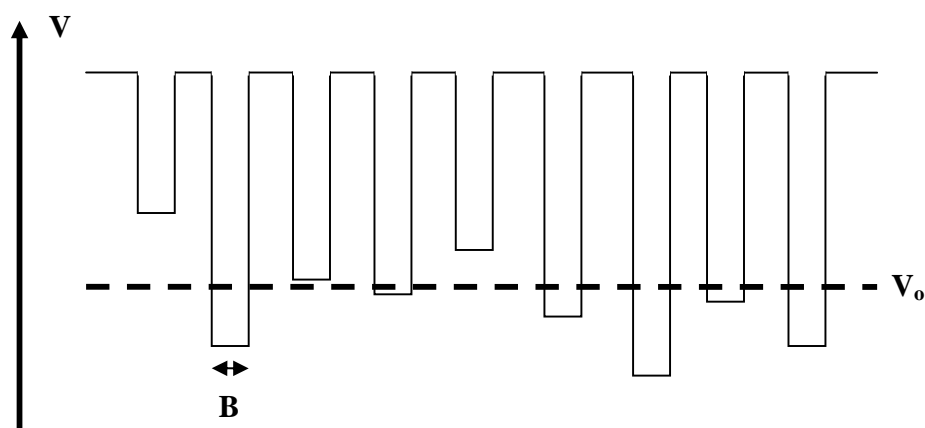
$A$  la constante de couplage électron-phonon à courte portée,

et  $x$  la déformation locale.

Mais qu'advient-il si deux électrons se positionnent sur le même site ? La répulsion coulombienne peut empêcher la stabilité de la nouvelle pseudo-espèce appelée bipolaron. Il en résulte une énergie  $U$ , terme supplémentaire dans l'équation de l'énergie du site. Si la création d'un bipolaron donne un gain d'énergie supérieur à l'énergie de répulsion électrostatique  $U$ , sa formation sera favorisée.

Précisons cependant que si l'enveloppe de la fonction d'onde de la pseudo-particule est constante au sein du matériau, les porteurs sont dans des états étendus. Dès lors, la fonction d'onde de l'électron est une fonction de Bloch et le déplacement de la pseudo-particule s'effectue de manière indépendante par rapport au site de départ : il s'agit d'un état délocalisé. Dans ce cas, les défauts liés à l'ordre vont diffuser ces électrons et ainsi limiter leurs déplacements.

Pour rendre compte de la propagation de ces pseudo-particules le long d'une chaîne de polymère conducteur ou de chaîne à chaîne, le modèle d'Anderson peut être utilisé. Dans ce modèle, le réseau cristallin est considéré comme une succession de puits de potentiel de largeur  $B$ , de profondeur égale et séparés par une même distance. Le désordre, dans ce modèle, est introduit par une distribution de potentiel de profondeur aléatoire autour d'un potentiel moyen  $V_0$  (figure III.1).



**Figure III.1 : Distribution périodique de puits de potentiel de profondeur aléatoire (modèle d'Anderson).**

Selon Anderson, si le rapport  $V_0/B$  est supérieur à une valeur critique, les états de la bande permise sont localisés. Les sauts entre états localisés s'effectuent uniquement par effet tunnel assisté par les phonons. Miller et Abrahams<sup>13</sup> ont estimé la probabilité  $P_{ij}$  de transfert de l'électron d'un site  $i$  vers  $j$  en utilisant l'énergie d'un phonon et en considérant le saut comme non adiabatique. Un saut est dit adiabatique lorsque l'intégrale de transfert  $I = I_0 \cdot \exp(-\alpha \cdot r)$  est très supérieure à l'énergie des phonons. La formule s'écrit sous la forme :

$$P_{ij} = P_0 \cdot I^2 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta}{k_B \cdot T}\right) \quad (1)$$

où  $\Delta = E_i - E_j$  avec  $E_i$  et  $E_j$  les niveaux d'énergie électronique des sites  $i$  et  $j$ .

A partir de cette formule, on a principalement deux cas de figure :

- si la longueur de localisation est faible ou si la température est élevée, l'intégrale de transfert a une contribution dominante. Le saut s'effectue alors sur les plus proches voisins (Hopping to Nearest Neighbour).

- si la température est basse ou si la longueur de localisation est suffisamment importante pour qu'il y ait recouvrement des fonctions d'onde, il est alors possible que le

saut se fasse sur des sites plus éloignés que les premiers voisins : c'est le saut à distance variable (Variable Range Hopping) que nous allons développer dans le paragraphe suivant.

Dans notre étude, nous ne nous intéressons pas aux modèles relatifs au côté métallique de la transition métal-isolant. Comme nous le verrons par la suite, nos échantillons ne présentent pas de caractère métallique.

### III.1.B. Cas d'un matériau homogène : modèle de Mott, modèle d'Efros-Shklovskii.

Le modèle de Mott s'applique pour des systèmes homogènes et amorphes<sup>7</sup>. La distance de saut est variable car le porteur se déplace sur des sites énergétiquement proches. Pour obtenir la distance de saut optimale entre deux sites, il faut minimiser l'expression de Miller et Abrahams par rapport à la distance de saut. La distance ainsi calculée est injectée dans l'équation de la conductivité établie grâce à la relation de Kubo-Greenwood. La conductivité s'exprime alors sous la forme bien connue :

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp\left(-\left(\frac{T_0}{T}\right)^4\right) \quad (2)$$

$$\text{avec } T_0 = \frac{\beta^4}{k_B \cdot \xi^3 \cdot N(E_F)} \quad (3)$$

$N(E_F)$  est la densité d'états localisés au niveau de Fermi,  $\xi$  la longueur de localisation des porteurs,  $\beta$  constante valant environ 2.06, et  $\sigma_0$  constante ou très faiblement dépendant de la température.

Cette loi est caractéristique d'une conduction par sauts dans les trois dimensions du matériau. Mais, elle a été étendue pour une conduction à deux dimensions. Une formule générale peut alors être établie :

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp\left(-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{d+1}}\right) \quad (4)$$

d dimensionnalité de la conduction.

Le processus de saut évoqué ci-dessus est effectué par l'intermédiaire d'un seul phonon. Si on considère que le processus est multiphonon, le calcul de la conductivité fait apparaître un facteur  $T^{-\frac{1}{2}}$  devant l'exponentiel de l'expression de (4)<sup>10</sup>. La conductivité s'écrit alors :

$$\sigma = \sigma_0 \cdot T^{-\frac{1}{2}} \cdot \exp\left(-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{d+1}}\right) \quad (5)$$

$$\text{où } T_0 = \frac{\beta^4}{k_B \cdot \xi^d \cdot N(E_F)} \quad (6)$$

$\sigma_0$  constante,  $d$  dimensionnalité de la conduction,  $N(E_F)$  densité d'états au niveau de Fermi /eV/unité monomère.

Dans les modèles précédents, aucune interaction de type électron-électron n'est prise en compte. Il est cependant important de l'intégrer dans certains cas, tels que les métaux désordonnés, les semi-conducteurs fortement dopés... Plus précisément, si le saut s'effectue du site  $i$  vers  $j$  (figure III.2), la variation d'énergie appelée énergie d'activation qui en résulte peut s'écrire sous la forme :

$$\Delta E = E_j - E_i - \frac{e^2}{\varepsilon \cdot R_{ij}}$$

où  $E_i$  qui représente l'énergie nécessaire pour envoyer un électron du site  $i$  à l'infini et  $E_j$  du site  $j$  vers l'infini, «  $\frac{e^2}{\varepsilon \cdot R_{ij}}$  » est l'énergie de répulsion électrostatique entre les 2 sites,  $\varepsilon$  constante diélectrique du milieu.

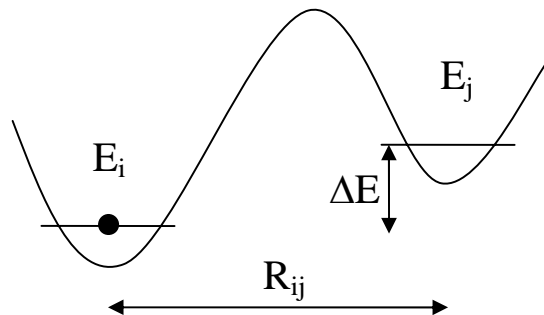


Figure III.2 : Saut d'un porteur d'un état localisé  $i$  à un état localisé  $j$ .



Si l'énergie de répulsion coulombienne est du même ordre de grandeur que la différence d'énergie  $E_j - E_i$ , l'énergie d'activation est faible. Ainsi, cette interaction électron-électron localise les porteurs car elle devient prédominante. Selon Efros et Shklovskii<sup>14-15-16</sup>, l'expression de la conductivité devient dans ce cas :

$$\sigma(T) = \sigma_0 \cdot \exp\left(-\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (7)$$

$$\text{où } T_0 = \frac{2,8 \cdot e^2 \cdot \alpha}{k_B \cdot \epsilon}.$$

Ce type d'interaction conduit à l'ouverture d'un gap au niveau de Fermi, appelé gap de Coulomb.

### III.1.C. Cas d'un matériau inhomogène : modèles de Sheng, amas polaroniques/bipolaroniques.

En considérant un matériau inhomogène, plus précisément une matrice isolante dans laquelle sont dispersés des grains métalliques de taille nanométrique, Sheng a mis en évidence une loi de la même forme<sup>17</sup> que (7). Le transport entre amas métalliques s'effectue par effet tunnel, mais il est limité par l'énergie de charges entre grains conduisant à l'apparition d'un pseudo-gap d'origine coulombienne. Pour des grains faiblement chargés, Sheng a développé un autre modèle qui tient compte des fluctuations thermiques. Ces fluctuations génèrent un champ électrique qui assiste les sauts par effet tunnel entre les amas<sup>18-19</sup>. En dessous du seuil de percolation des grains métalliques, la matrice isolante représentée par les barrières de potentiel entre amas localise les électrons sur les grains. Il en résulte principalement trois types de conduction :

- à hautes températures, la conduction est thermiquement activée : l'énergie thermique est suffisante pour permettre le passage d'électrons au-dessus des barrières de potentiel.
- à basse température : la conduction se fait uniquement par effet tunnel. Ainsi, la résistivité ne varie pas avec la température dans ce régime.

- la dépendance en température entre les deux régimes précités est fonction de la forme des barrières de potentiel.

Selon Sheng, l'expression de la conductivité dépendante de la température s'exprime sous la forme :

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp\left(-\frac{T_1}{T + T_0}\right) \quad (8)$$

où  $T_1$  température au-delà de laquelle le saut est thermiquement activé ; en dessous de  $T_0$ , le saut s'effectue par effet tunnel.

Un autre modèle développé par Zuppiroli et Bussac<sup>20-21</sup> a été proposé pour expliquer le transport dans les polymères conducteurs de conductivité élevée. Ces auteurs considèrent là encore qu'il existe des amas très conducteurs de type « métallique » au sein du matériau. Or, le saut interchaîne est le facteur limitant. Des calculs ont estimé que le rapport entre la probabilité de transfert de la charge intrachaîne ( $t_{//}$ ) et interchaîne ( $t_{\perp}$ ) est de l'ordre de 100 pour le polypyrrole par exemple<sup>22-23</sup>. Pour améliorer ce transfert et expliquer des conductivités élevées, l'existence de « ponts » établis par les contre-ions entre les chaînes de polymère a été proposée par ces auteurs (figure III.3). Le rapport  $t_{//} / t_{\perp}$  prend alors une valeur estimée autour de trois. Précisons que dans ce cas, on considère la charge partagée entre les deux chaînes de polymère : ce sont des « polarons transverses ». Si le dopage est important, ils peuvent se combiner entre eux pour former une autre espèce : les « bipolarons transverses »<sup>24-25</sup> (voir rappel au paragraphe I.1.C.2).

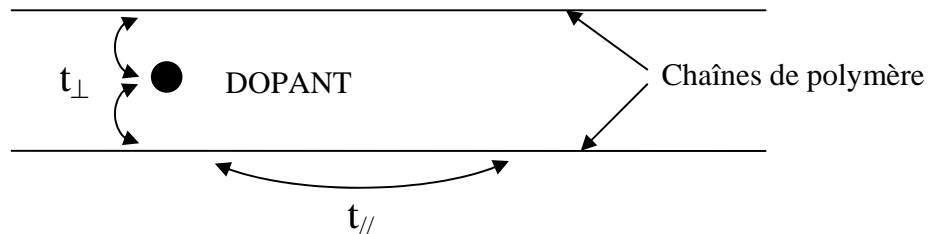


Figure III.3 : Saut intrachaîne ( $t_{//}$ ) et saut interchaîne ( $t_{\perp}$ ) via le dopant.

La répartition inhomogène des dopants au sein du matériau conduit à l'hypothèse d'amas polaroniques / bipolaroniques (amas de polarons / bipolarons transverses). En supposant les sauts adiabatiques à l'intérieur des amas et non adiabatiques en dehors, et en tenant compte de l'interaction électrostatique, Zuppiroli et Bussac aboutissent à l'expression suivante de la conductivité :

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp\left(-\left(\frac{T_0}{T}\right)^2\right) \quad (9)$$

On peut remarquer que cette expression, établie pour un matériau inhomogène, est identique à la relation (7) dans le cas où l'interaction électron-électron est prise en compte pour un matériau homogène.

## III.2. DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL – TECHNIQUES DE MESURES

### III.2.A. Dispositif expérimental

#### III.2.A.1. Cryogénie et instrumentation

Pour réaliser les mesures en température, nous plaçons notre échantillon dans un cryostat Oxford à flux. Plus précisément, la régulation de la température dans le compartiment à échantillon s'effectue sous pompage primaire par l'intermédiaire d'une vanne pointeau qui contrôle le débit d'hélium et d'une résistance chauffante. Ces deux éléments sont éventuellement couplés par l'intermédiaire d'une boucle d'asservissement. Pour mesurer la résistance de l'échantillon ( $R_{\text{échantillon}}$ ), l'appareil utilisé est un Keithley SMU 236 servant de source de courant (jusqu'à 1 pA) et mesurant la tension. Les échantillons sont placés sur une canne équipée d'une sonde céramique de température de type « Cernox ». Ce type de thermomètre peut mesurer des températures comprises entre 1.3 K et 400 K avec une précision relative de  $\pm 8$  mK en dessous de 27 K et de  $\pm 4$  mK au dessus. Une garde reliant le Keithley 236 à l'extrémité de la canne porte-échantillon permet d'améliorer le rapport signal/bruit en particulier lorsque les courants deviennent très faibles.

Les mesures d'intensité, de tension et de température sont transmises à un micro-ordinateur ce qui permet de suivre l'évolution en temps réel de la courbe de la résistance en fonction de la température. Le schéma de principe est présenté sur la figure III.4.

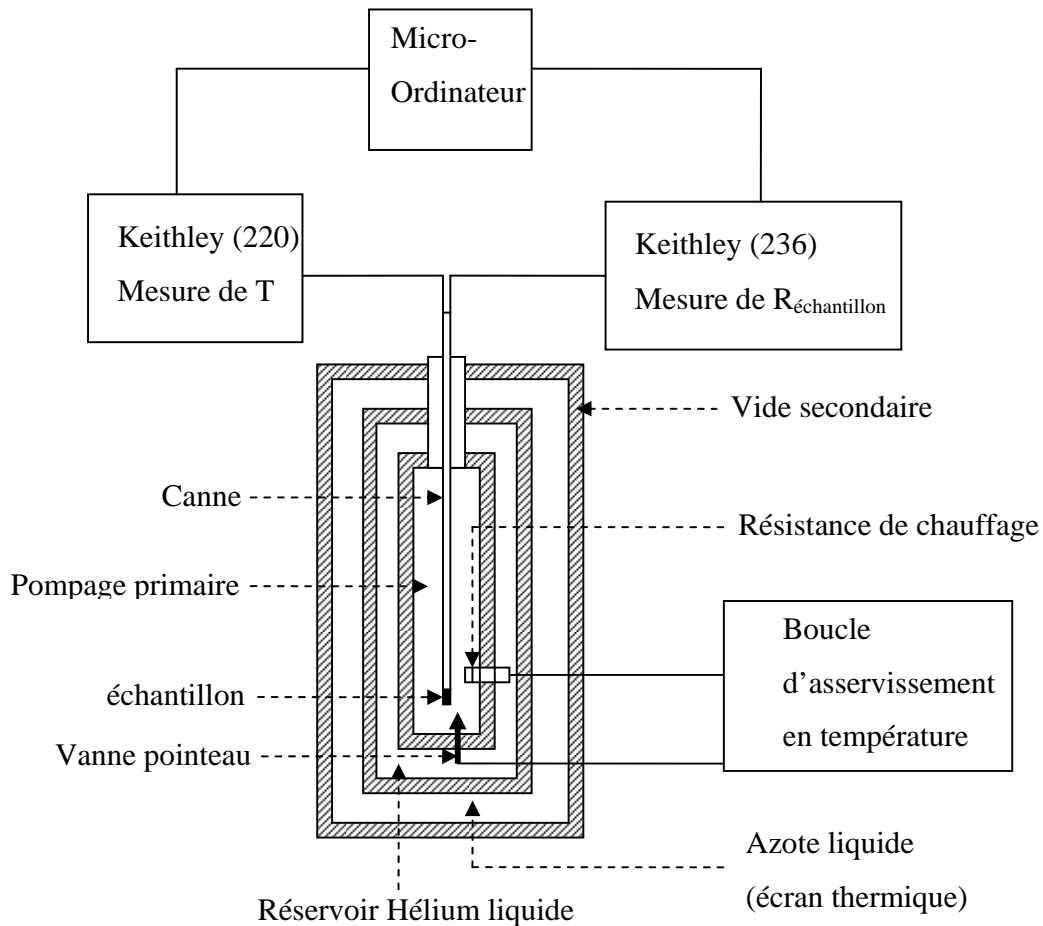


Figure III.4 : Schéma de principe du cryostat à hélium et du dispositif de mesure électrique.

### III.2.A.2. Protocole de mesure

Pour mesurer nos échantillons, nous suivons toujours la procédure expérimentale suivante :

- dans un premier temps, on choisit le courant sur la partie linéaire de la caractéristique courant-tension et on enregistre la résistance quelques minutes pour nous assurer que la mesure est stable.

- on introduit la canne dans le cryostat, puis une pompe primaire fait le vide sur le compartiment à échantillon. Généralement, la résistance diminue légèrement car le pompage permet d'éliminer le maximum d'eau qui peut rester dans le polymère.
- après typiquement 20 minutes de pompage, la résistance de l'échantillon est stable. La descente en température est alors effectuée à 1-2 K/min jusqu'à 20 K puis plus lentement en-deçà ( $\sim 0.1$  K/min). En pompant sur l'hélium liquide dans l'espace échantillon, la température peut descendre jusqu'à 1.3 K.

### III.2.B. Techniques de mesures

#### III.2.B.1. Mesures de films : quatre contacts

Pour établir les quatre contacts, on positionne tout d'abord des fils en or de 17 ou 50  $\mu\text{m}$  de diamètre. Ensuite, pour fixer ces fils et améliorer le contact électrique, nous utilisons une pâte d'argent que l'on laisse sécher pendant une nuit au moins. Enfin, ces fils sont reliés à la canne (figure III.4). Une autre procédure consiste à évaporer des pistes d'or sur les films de polymère. Nous avons testé cette méthode mais les résistances de contact sont nettement supérieures à celle obtenues par la technique décrite ci-dessus. Les mesures sont effectuées avec un Keithley 236. Il fonctionne aussi bien en source de courant continu avec mesure de la tension qu'inversement. La gamme de courant utilisée s'étend de 1 pA à 100 mA et la gamme de tension varie de 0.1 mV jusqu'à 110 V. Le principe de la méthode quatre contacts est présenté sur la figure III.5.

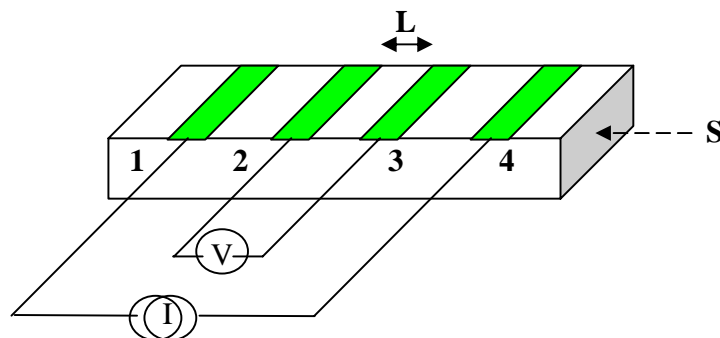


Figure III.5 : Principe de la mesure quatre contacts.

L'avantage de cette technique est d'effectuer une mesure de la conductivité du polymère car on s'affranchit de la résistance des contacts. En effet, si on injecte le courant entre les points 1 et 4, la mesure de tension se fait uniquement entre les nœuds 2 et 3 car aucun courant n'est débité dans les résistances de contact (figure III.5). Connaissant la géométrie de mesure, c'est-à-dire la distance  $L$  entre les contacts 2 et 3 et la section  $S$  du film, la résistivité  $\rho$  est calculée par la loi :

$$\rho = R \cdot \frac{S}{L}$$

### III.2.B.2. Mesures de nanofils : deux contacts.

Etant donnée que les fils ont une longueur de  $22 \mu\text{m}$  et un diamètre compris entre  $35$  et  $190 \text{ nm}$ , seules les techniques de lithographie généralement agressives pour les polymères conducteurs ou de microscopie à champ proche permettent d'accéder à de telles dimensions. Pour notre part, nous avons procédé à la mesure des nanofils par la méthode deux points. Nous montrons sur la figure III.6 le principe de la mesure.

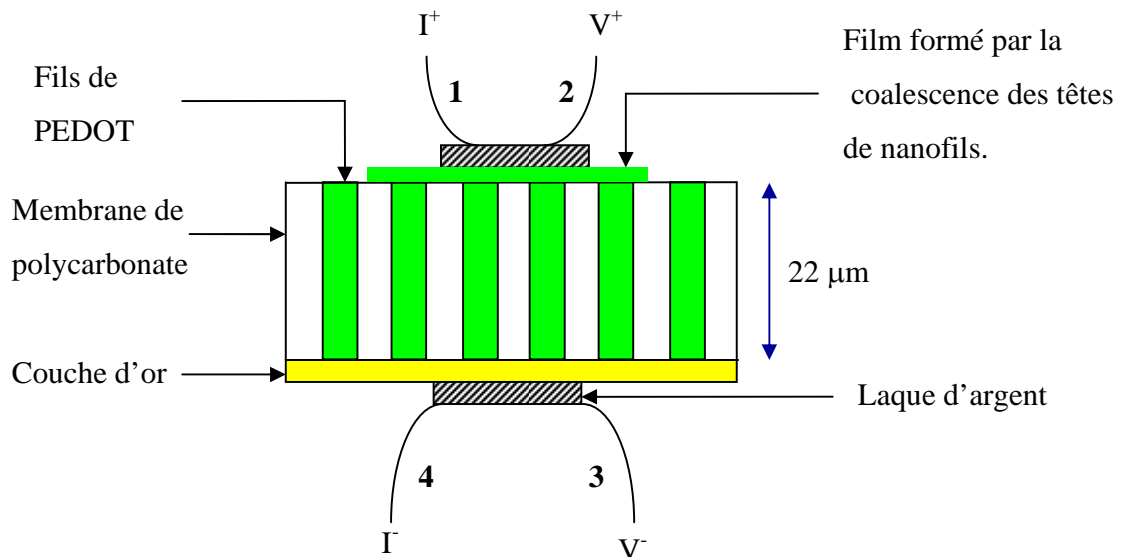


Figure III.6 : Principe de la mesure deux contacts.

L'inconvénient de cette technique est qu'elle ne permet pas une mesure intrinsèque du matériau car la résistance de contact est mesurée en série. En effet, le courant est injecté entre les points 1 et 4, et la mesure de tension entre les contacts 2 et 3. Nos mesures sont donc biaisées par le fait que nous ne connaissons ni la valeur de la résistance de contact à 300 K, ni sa variation avec la température. On distingue deux types de contacts. Le contact inférieur est en fait un contact [pâte d'argent/or] négligeable puis une interface [or/PEDOT]. Cette interface se produit lors de la nucléation du PEDOT dans les pores, l'or étant l'électrode de travail. Lors de la dissolution du polycarbonate, on constate que les nanofils restent majoritairement ancrés sur l'or, traduisant un contact intime (différent du contact réalisé par évaporation d'or sur le polymère). On peut alors supposer que cette résistance de contact est faible devant la résistance du fil long de 22  $\mu\text{m}$ . En revanche, pour le contact supérieur, on utilise une pâte d'argent : c'est vraisemblablement ce contact qui engendre le problème de résistance. Des expériences ont donc été effectuées pour estimer la valeur de la résistance de contact à 300 K et sa variation avec la température :

- Des tests réalisés sur film ont permis d'établir que cette résistance de contact vaut quelques Ohm quand les résistances mesurées sont d'une centaine d'Ohm. De plus, il est admis que  $R_{\text{contact}}$  est inversement proportionnelle à la surface de contact. Sur la figure III.6, on peut voir que le PEDOT émergent des pores coalesce pour former un film à la surface du polycarbonate. Le contact à la laque d'argent est effectué sur ce film. Ainsi, la « grande » surface de contact PEDOT / laque d'argent permet d'espérer des résistances de contact faibles comparées à la résistance des fils. Par exemple, une surface de contact type de 100  $\mu\text{m}^2$  permet de contacter environ  $10^4$  nanofils (densité de fils :  $10^8/\text{cm}^2$ ). Supposant une conductivité du PEDOT de 61 S/cm (valeur mesurée pour les films), un fil de longueur 22  $\mu\text{m}$  et de diamètre 100 nm a une résistance d'environ  $4 \cdot 10^5$  Ohm. Mesurant en parallèle  $10^4$  nanofils, on espère obtenir une résistance de 40 Ohm, valeur typique mesurée. Enfin, précisons que l'épaisseur du film contrôlée par la durée de synthèse après débordement, est faible (environ 0.5  $\mu\text{m}$ ). La proportion sur  $R_{\text{mesurée}}$  de la résistance du film est donc négligeable.

- La variation de la résistance de contact avec la température est évaluée en effectuant trois contacts de tailles différentes sur un même échantillon. Ces nanofils ont été synthétisés à +0.90 V vs E.C.S. dans des pores de 35 nm de diamètre. Les différents rapports de la variation de la résistance entre  $R(300\text{ K})$  et  $R(1.5\text{ K})$  présentent une dispersion inférieure à un facteur cinq. On en conclue donc que la résistance de contact influence cette variation de résistance de manière non négligeable mais reste inférieure à un ordre de grandeur.

C'est pourquoi nous avons pris soin d'effectuer plusieurs mesures pour valider nos résultats. Plus précisément, nous avons vérifié dans les résultats présentés ci-dessous que l'évolution du rapport  $\rho_f$  avec le diamètre des nanofils est indépendante de la résistance mesurée d'un échantillon à l'autre. Ainsi, la résistance de contact n'a pas un rôle prédominant dans la variation en température mesurée.

### III.3. RÉSULTATS

Dans cette partie, nous présentons les résultats des mesures de transport électrique de films et de nanofils de PEDOT. Nos commentaires se limitent ici à mettre en exergue l'influence du paramètre adressé (potentiel de synthèse, diamètre des nanofils). L'analyse plus précise des courbes obtenues par les modèles introduits au début du chapitre est présentée dans la partie III.4.

#### III.3.A. Comportement électrique de films

##### III.3.A.1. Préparation des films

Les échantillons sont élaborés par électropolymérisation sur une électrode de platine en mode potentiostatique à partir de l'**électrolyte (1)** contenant le surfactant SDS. La synthèse dure vingt minutes car c'est le temps nécessaire pour que l'on puisse décoller le film, l'épaisseur du film valant alors quelques micromètres. Les films relaxent dans la solution pendant dix minutes de manière à atteindre le potentiel d'équilibre. On les rince avec de l'eau déionisée pour dissoudre les différents cristaux, de  $\text{LiClO}_4$  notamment, et



enlever le monomère adsorbé. Nous pouvons alors les sécher délicatement avec du diazote et les décoller en utilisant un scotch. On a vérifié au préalable que ce support est bien isolant. Signalons qu'une valeur de conductivité identique a été obtenue sur un film de PEDOT autosupporté de dix micromètres d'épaisseur. Il est important de préciser que la même procédure de préparation (relaxation, rinçage) est utilisée pour les nanofils.

### III.3.A.2. Étude du vieillissement du PEDOT

Les diverses caractérisations (Raman, XPS, RPE, transport,...) effectuées sur un même échantillon peuvent s'étaler sur plusieurs semaines. Dès lors, il est important de s'assurer que le polymère est stable dans le temps afin de relier sans ambiguïté les résultats de caractérisations spectroscopiques (absorption optique, diffusion Raman,...) et le comportement électrique. Pour cela, nous nous appuyons sur des études de transport électrique effectuées sur des films de PEDOT<sup>26-27-28-29</sup> conservés à l'air car la résistivité est extrêmement sensible à la moindre évolution du matériau. La variation de la résistivité est inférieure à 10 % entre des mesures effectuées à plusieurs semaines d'intervalles. De plus, dans le cas des nanofils, des mesures réalisées à un an d'intervalle sur un même contact donnent une valeur de résistance quasi-inchangée et un rapport  $\rho_r$  identique ! Ces études permettent de conclure que ce polymère est très stable dans le temps. Nous avons confirmé cette bonne tenue dans le temps par d'autres expériences comme l'absorption optique et la RPE (résonance paramagnétique électronique).

### III.3.A.3. Effet du potentiel de synthèse

Trois films ont été synthétisés en milieu aqueux micellaire (SDS) en imposant un potentiel fixe : +0.80 V, +0.85 V, 0.90 V vs E.C.S. Leurs conductivités ont été mesurées entre 1.5 K et 300 K. À 300 K, les valeurs de la conductivité sont respectivement 61 S/cm, 30 S/cm, 20 S/cm.

Pour faciliter la comparaison, nous avons représenté sur la figure III.7 la conductivité  $\sigma(T)$  normalisée par la valeur à 300 K pour les trois films. On constate une diminution de la conductivité lorsque la température décroît. Cette variation indique un comportement de type isolant. La diminution de la conductivité est d'autant plus marquée

que le potentiel de synthèse augmente. Afin de quantifier la variation de  $\sigma$  avec  $T$ , le rapport de résistivité  $\rho_r$  est souvent employé dans la littérature. Ce paramètre caractérise le « désordre », terme très vague que nous préciserons plus loin.  $\rho_r$  est défini comme le rapport entre la résistivité à 1.5 K et celle à 300 K. Ainsi, nous remarquons une augmentation du facteur  $\rho_r$  quand le potentiel de synthèse augmente : 18 à 0.80 V, 24 à 0.85 V et 58 à 0.90 V (figure III.7).

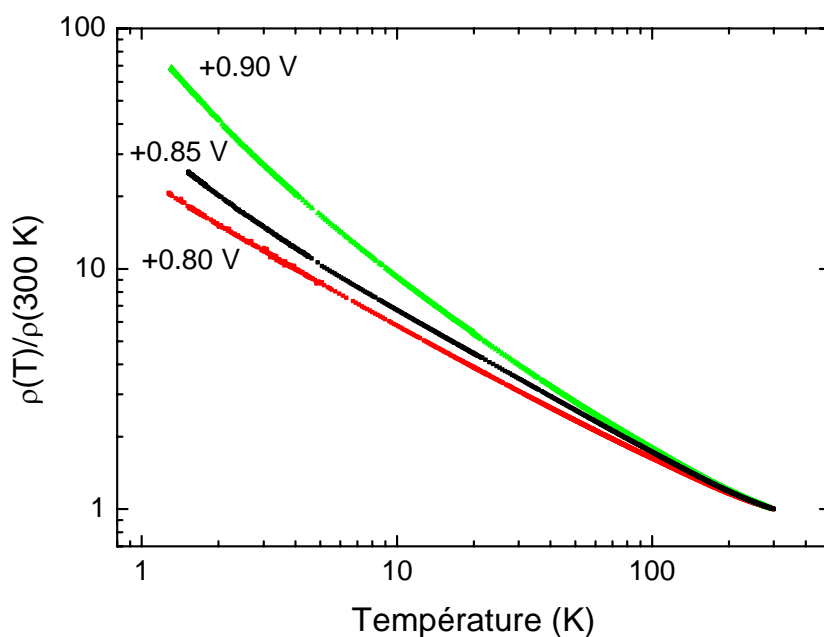


Figure III.7 : Variation de la résistivité  $\rho(T)$  normalisée par la valeur à 300 K de films synthétisés à partir de l'électrolyte (1) pour différents potentiels : +0.80 V, +0.85 V, +0.90 V.

### III.3.B. Comportement électrique de nanofils en fonction de la température.

#### III.3.B.1. Caractéristique courant-tension

Afin de réaliser une mesure de la résistance  $R_{\text{échantillon}}$  qui soit correcte, nous choisissons systématiquement le courant appliqué de manière à se trouver sur la partie linéaire de la courbe tension-courant quelque soit la température. Autrement dit, à température fixée, on considère que sur cette partie linéaire la loi d'Ohm s'applique. Pour

rappel, les non-linéarités dans les caractéristiques courant-tension sont généralement dues à : - l'échauffement (dissipation par effet Joule), - un effet de charge (jonction de type métal-semiconducteur). Pour nos mesures, nous avons pris soin de travailler à faible valeur de courant pour éviter tout risque d'échauffement. Ainsi, les courbes I-V mesurées à 300 K avec différents temps d'acquisition (100 ms, 1 s) ne présentent aucune différence tant que la tension reste inférieure à 0.1 Volt (figure III.8). Concernant la jonction [métal or/PEDOT], les travaux de sortie de l'or (5.2 eV) et du polymère (5.2 eV) sont identiques. Un contact rectifiant n'est donc pas attendu. L'argent dont le travail de sortie est de 4.6 eV, pourrait donner lieu à un contact redresseur. Toutefois dans le cas de nos échantillons à 300 K, les courbes I-V sont symétriques et linéaires jusqu'à environ 0.1 V. Nous sommes donc certains que nous n'avons pas un comportement redresseur type diode. À basse température, un comportement non-linéaire apparaît (figure III.9). On attribue ce comportement à une limitation du nombre de porteurs dans le volume du PEDOT, les électrodes métalliques constituant des réservoirs infinis de charges. Cependant, nous n'excluons pas l'existence, sur les courbes I-V, d'effets liés aux dimensions nanométriques des jonctions intervenant à champs électriques moyens à élevés. Une étude complémentaire est en cours pour préciser ces effets.

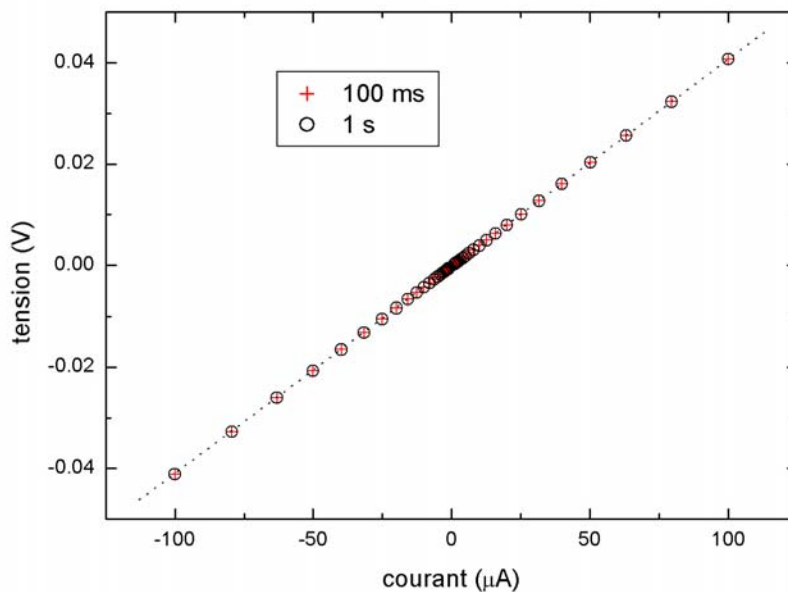


Figure III.8 : Caractéristique courant-tension à 300 K pour des nanofils de 35 nm de diamètre pour différents temps d'acquisition : 100 ms, 1 s.

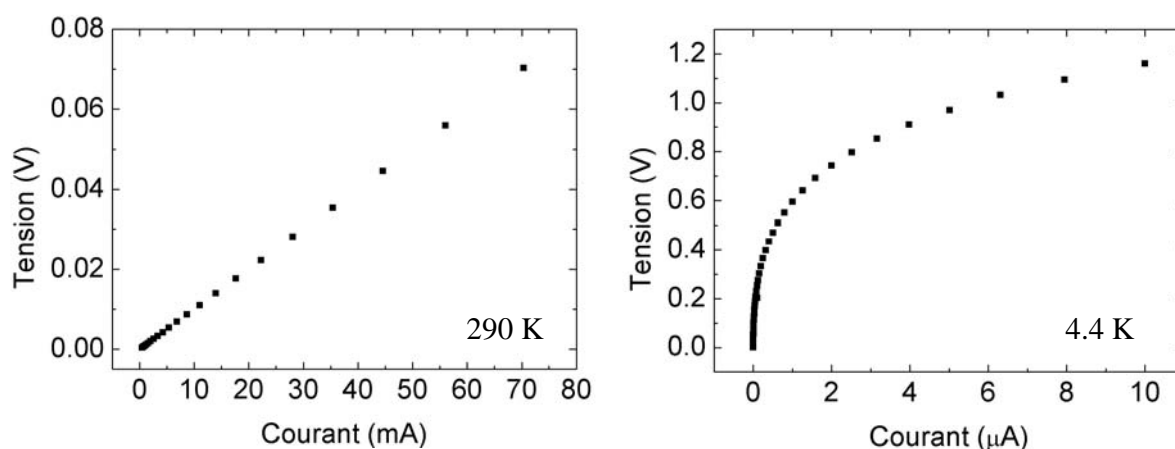


Figure III.9 : Exemple typique d'évolution en température de la caractéristique courant-tension pour des nanofils de PEDOT de 30 nm de diamètre : à gauche, courbe réalisée à 290 K, à droite 4.4 K.

### III.3.B.2. Effet du diamètre

Pour un potentiel donné, +0.80 V ou +0.85 V vs E.C.S., nous avons étudié des nanofils synthétisés à partir de l'électrolyte (1) dans des membranes dont le diamètre des pores est compris entre 35 nm et 150 nm. Nous présentons sur la figure III.10 la variation en température de la résistance normalisée par la valeur à 300 K pour trois diamètres (150 nm, 73 nm, 35 nm), le potentiel de synthèse étant de +0.80 V. Ce rapport de conductance présente l'avantage d'être directement égal au rapport de la conductivité car le facteur géométrique se simplifie. Nous avons également reporté la courbe  $\frac{R(T)}{R(300K)}$  du film synthétisé au potentiel correspondant.

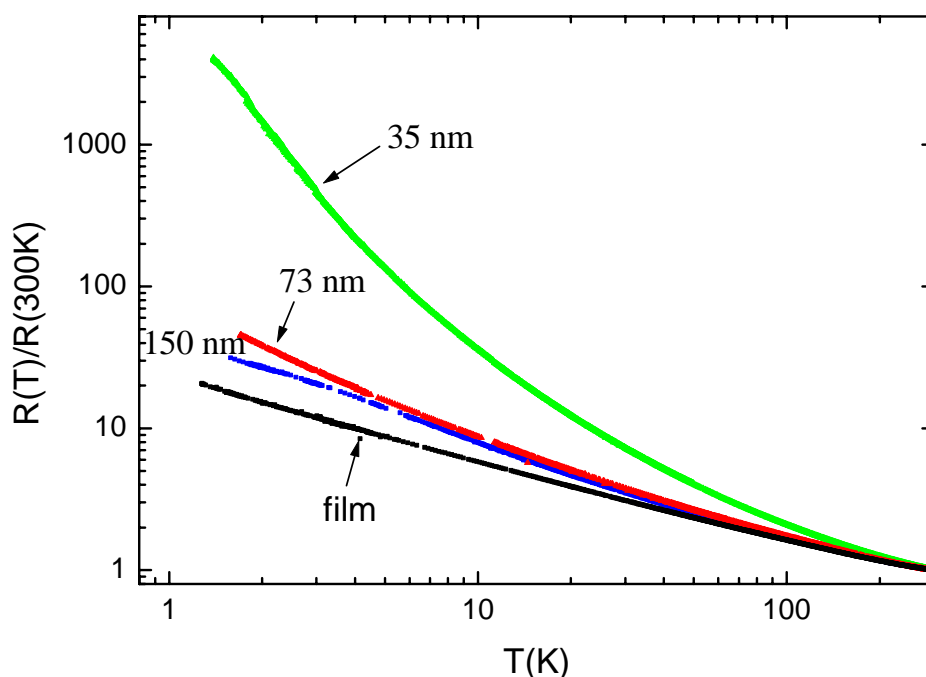


Figure III.10 : Variation en température de la résistance normalisée par la valeur à 300 K pour le film et les nanofils de diamètre : 150 nm, 73 nm, 35 nm. Les synthèses ont été effectuées à partir de l'électrolyte (1) à un potentiel de +0.80 V.

Lorsque le diamètre diminue, nous observons que la variation en température est de plus en plus importante. Dans la littérature, on trouve souvent que  $\rho_r = \frac{R(1.5K)}{R(300K)}$  est le paramètre pertinent pour caractériser le « désordre ». Dans le cas des polymères conducteurs, ce terme « désordre » est mal approprié comme nous le verrons par la suite. Pour notre part, nous préférons utiliser  $\rho_r$  comme indicateur du caractère « isolant » ; seule une analyse plus approfondie peut permettre de préciser les mécanismes impliqués tel que le désordre. On remarque que  $\rho_r$  augmente de deux ordres de grandeur quand le diamètre passe de 150 nm à 35 nm. Il est intéressant de noter que la variation semble se rapprocher asymptotiquement de la valeur  $\rho_r$  du film mesurée en quatre contacts lorsque le diamètre augmente (figure III.11). Ainsi, seul un facteur deux sépare la valeur entre le film et les nanofils de plus grand diamètre. Cet élément confirme que la variation de la résistance de contact avec la température est négligeable pour les nanofils mesurés en « 2

contacts ». En effet, on peut raisonnablement espérer, pour des diamètres micrométriques, une conductivité et une variation en température identiques à celle du film. Nous avons également mesuré la conductance de nanofils de PEDOT synthétisés dans les mêmes conditions mais en utilisant une membrane commerciale. Cette membrane diffère des membranes de l'U.C.L. comme cela a été décrit dans le chapitre I. En particulier, nous avons déterminé par M.E.B. le diamètre de ces fils non parfaitement cylindriques et de longueur cinq micromètres. Nous obtenons une distribution de diamètre allant de 35 nm à 60 nm pour un diamètre nominal du fabricant égal à 30 nm. Le rapport  $\rho_r$  correspondant est placé sur la figure III.11. Cette mesure confirme la tendance observée sur les nanofils préparés dans les membranes de l'U.C.L. avec une accentuation du caractère « isolant » pour les diamètres inférieurs à 70 nm.

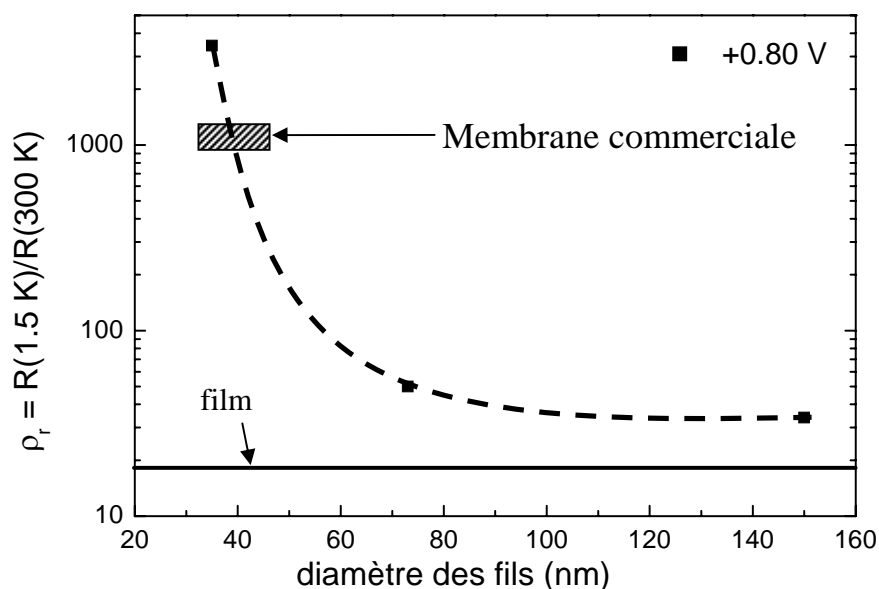


Figure III.11 : Variation de  $\rho_r$  en fonction du diamètre des nanofils (pointillé); valeur de  $\rho_r$  pour le film (trait plein). Les synthèses ont été effectuées à +0.80 V vs E.C.S.

Nous avons effectué la même étude pour le potentiel de synthèse à +0.85 V vs E.C.S. Là encore, la conductance en fonction de la température est normalisée par la valeur à 300 K. Elle est présentée sur la figure III.12 pour trois diamètres différents (73 nm, 55 nm, 35 nm) et un film synthétisé dans les mêmes conditions. Nous constatons la même évolution que celle observée pour les nanofils synthétisés à +0.80 V vs E.C.S. :

le caractère « isolant » se renforce quand le diamètre diminue. Toutefois, la variation de deux ordres de grandeur de  $\rho_r$  entre 73 nm et 35 nm pour le potentiel de synthèse de +0.80 V, n'est plus ici que d'un ordre de grandeur. On peut noter que la variation de la conductance normalisée des nanofils de 55 nm de diamètre se positionne entre les courbes relatives au diamètre 73 nm et 35 nm. La représentation du paramètre  $\rho_r$  (figure III.13) consolide ce que nous avons établi précédemment pour le potentiel +0.80 V. Par ailleurs, nous avons vérifié que la même tendance est obtenue pour les nanofils synthétisés à +0.90 V vs E.C.S.

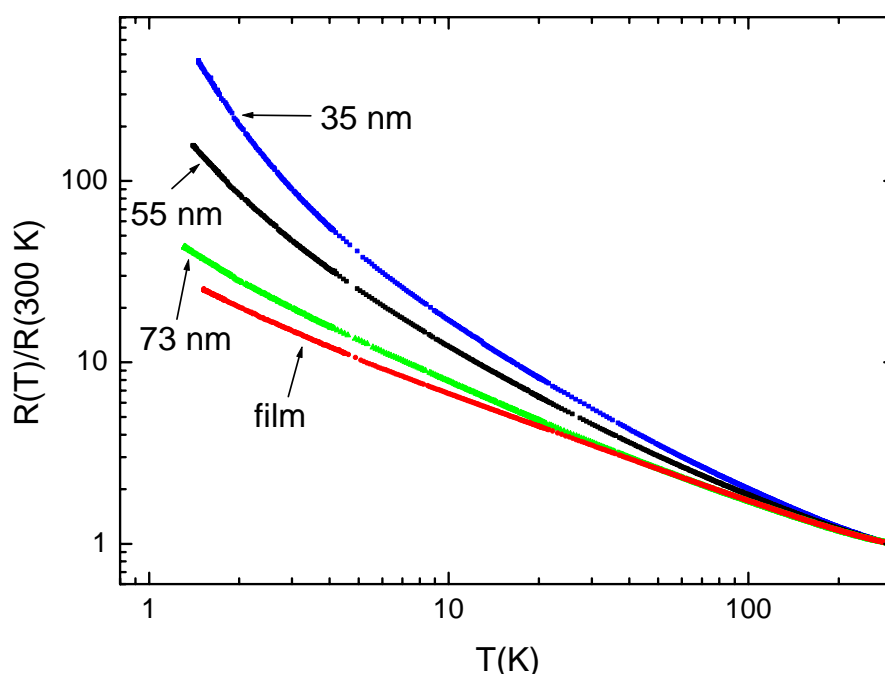


Figure III.12 : Variation en température de la résistance normalisée par la valeur à 300 K pour le film et les nanofils de diamètre : 73 nm, 55 nm, 35 nm. Les synthèses ont été effectuées à partir de l'électrolyte (1) à un potentiel de +0.85 V vs E.C.S.

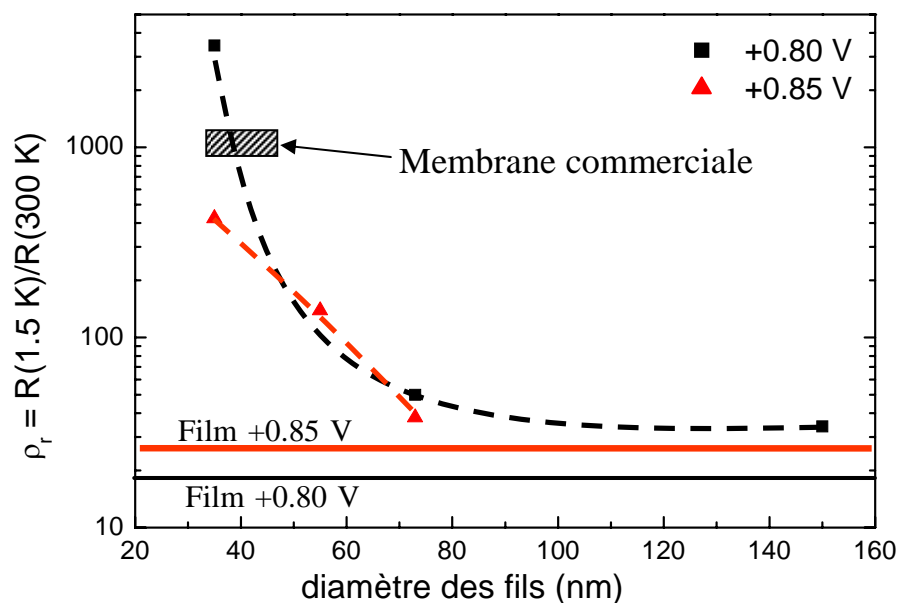


Figure III.13 : Variation de  $\rho_r$  en fonction du diamètre des nanofils (pointillé) ; valeur de  $\rho_r$  pour le film (trait plein). Les synthèses ont été effectuées à + 0.80 V et + 0.85 V vs E.C.S.

### III.3.B.3. Effet du potentiel de synthèse

Pour motiver cette étude, nous avons vu au chapitre II que, dans le cas des films, le courant de synthèse obtenu à +0.85 V est deux fois plus important que celui à +0.80 V. Il en résulte une variation de la conductivité et du rapport  $\rho_r$  détaillés en III.3.A.3. Bien que l'origine de cette variation n'ait pas encore été discutée, l'augmentation du potentiel de synthèse peut agir sur la structure moléculaire et supramoléculaire des chaînes du polymère. Il est donc intéressant de voir si le potentiel de synthèse affecte de la même manière le comportement électrique des nanofils et des films. Nous présentons sur la figure III.14 la variation en température de la conductance normalisée par la valeur à 300 K pour des nanofils de 150 nm de diamètre. On constate une augmentation spectaculaire du paramètre  $\rho_r$  quand le potentiel augmente. En effet,  $\rho_r$  passe d'environ 30 pour le potentiel de synthèse +0.80 V à 11000 pour +0.90 V, avec une valeur intermédiaire de 210 pour +0.85 V. Ainsi, l'effet du potentiel de synthèse est accentué pour les nanofils de 150 nm par rapport à la variation observée pour les films.



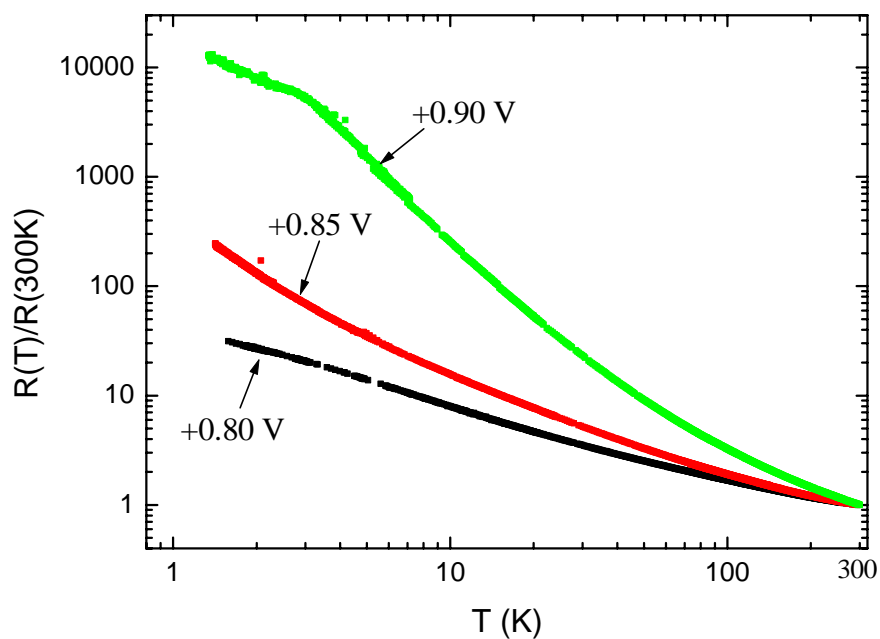


Figure III.14 : Variation en température de la résistance normalisée par la valeur à 300 K des nanofils de 150 nm synthétisés à +0.80 V, +0.85 V, +0.90 V vs E.C.S. Les synthèses ont été effectuées à partir de l'électrolyte (1).

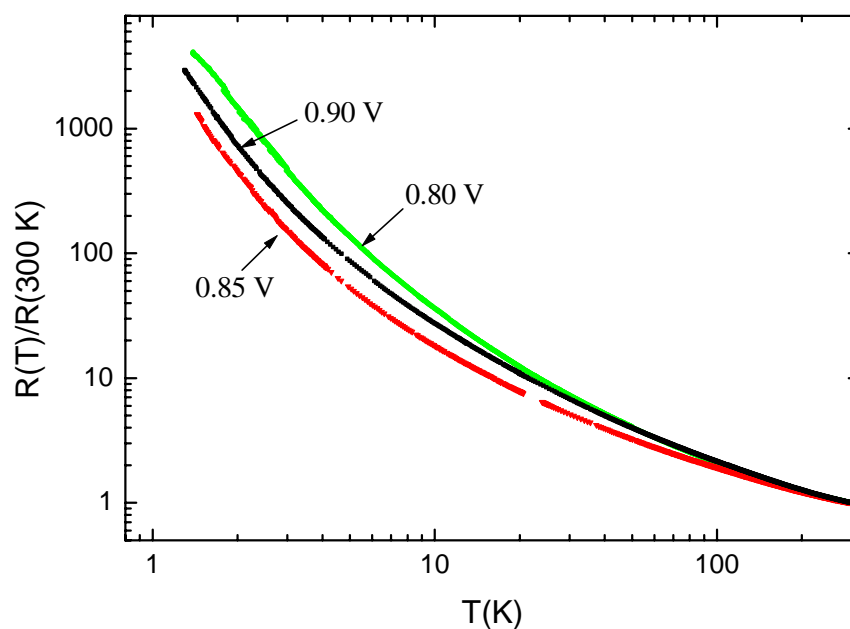


Figure III.15 : Variation en température de la résistance normalisée par la valeur à 300 K des nanofils de 35 nm de diamètre synthétisés à +0.80 V, +0.85 V, +0.90 V vs E.C.S. Les synthèses ont été effectuées à partir de l'électrolyte (1).

En revanche, un comportement différent intervient pour les nanofils de 35 nm de diamètre. En effet, le rapport  $\rho_r$  vaut 3450 pour les fils synthétisés à +0.80 V, 1150 à +0.85 V et 1800 à +0.90 V (figure III.15). Les écarts ne sont pas suffisants pour être significatif : moins d'un ordre de grandeur. Simplement, on retiendra pour ce diamètre (35 nm) un effet beaucoup plus faible du potentiel de synthèse comparé au diamètre de 150 nm. Notons enfin que les rapports  $\rho_r$  pour les nanofils sont systématiquement supérieurs aux rapports  $\rho_r$  mesurés pour les films.

#### III.3.B.4. Effet du surfactant (SDS)

Étant donnée que nous utilisons l'**électrolyte (1)**, le PEDOT est dopé par les ions perchlorate ( $\text{ClO}_4^-$ ) et par les ions dodécylsulfate ( $\text{DS}^-$ ). Nous nous intéressons dans ce paragraphe au rôle que joue le  $\text{DS}^-$  dans le transport électrique du PEDOT. Il a été établi par Sakmeche<sup>30</sup> que les ions  $\text{DS}^-$  contribuent au dopage de manière significative. C'est pourquoi nous avons mené une étude de transport sur un film et sur des nanofils de 150 nm et 100 nm de diamètre synthétisés à partir de l'**électrolyte (2)**, c'est-à-dire sans surfactant. Le potentiel de synthèse utilisé dans cette étude est de +0.85 V vs E.C.S.

Sur la figure III.16, la variation en température de la conductance normalisée par la valeur à 300 K est présentée. Nous observons une diminution de la conductance avec la température. Cette diminution s'accroît très fortement quand le diamètre diminue. En effet,  $\rho_r$  vaut 120 pour le film, 25000 pour les nanofils de 150 nm. Il n'a pas été possible de mesurer ce paramètre pour les nanofils de 100 nm de diamètre car nos appareils n'ont pu mesurer les résistances atteintes en dessous de 4 K. En effet, le rapport entre les résistances à 4 K et à 300 K est déjà de 200000 ! Le caractère isolant des fils synthétisés à partir de l'**électrolyte (2)** est donc fortement accentué par rapport à l'**électrolyte (1)**. Rappelons qu'avec SDS, le rapport  $\rho_r$  ne dépasse pas  $10^4$  quels que soient le diamètre et le potentiel de synthèse : l'effet du surfactant SDS est manifeste. Nous remarquons pourtant que la conductivité à 300 K du film synthétisé à +0.80 V à partir de l'**électrolyte (1)** (61 S/cm) est proche de celle du film réalisé sans SDS (58 S/cm), alors que le rapport  $\rho_r$  pour les films est de 18 pour l'électrolyte (1) et 115 pour l'électrolyte

(2). L'ion  $DS^-$  joue donc déjà un rôle important dans la variation de la conductivité avec la température pour les films. Toutefois, l'effet du surfactant sur la structure reste à préciser.

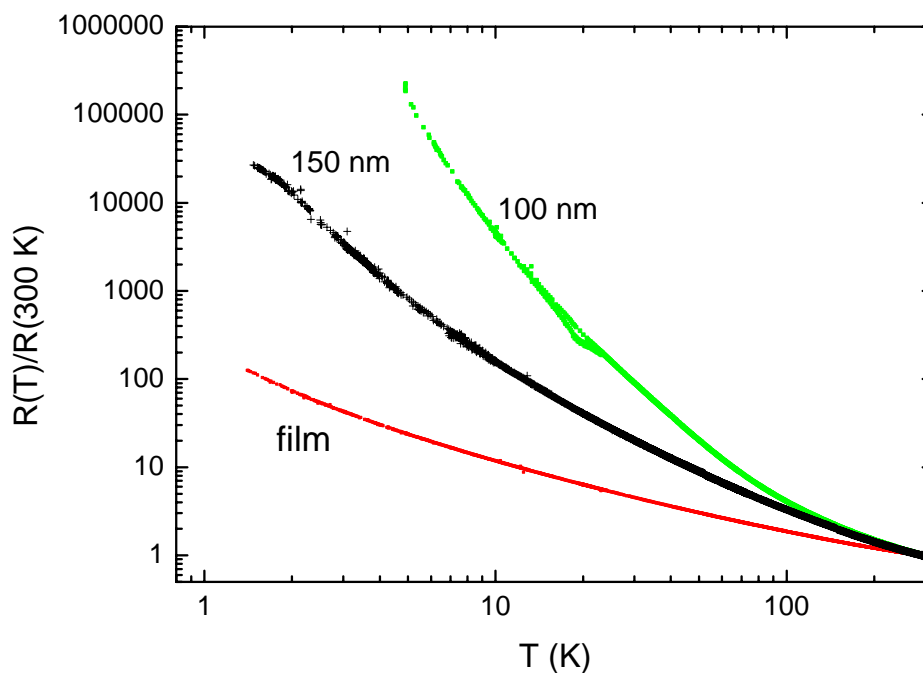


Figure III.16 : Variation en température de la résistance normalisée par la valeur à 300 K pour le film et les nanofils de diamètre : 150 nm, 100 nm. Les synthèses ont été effectuées à partir de l'électrolyte (2), sans SDS, à un potentiel de +0.85 V vs E.C.S.

### III.4. ANALYSE

#### III.4.A. Cas des films de PEDOT

Afin de déterminer le caractère isolant (ou semi-conducteur) ou métallique des films de PEDOT, nous avons utilisé l'approche de Zabrodskii<sup>31</sup>. La résistivité peut s'écrire dans la plupart des cas sous la forme :

$$\rho(T) = A.T^{-m} \cdot \exp\left(\frac{T_0}{T}\right)^\alpha$$

Le calcul de  $W$ , énergie d'activation réduite, définie par  $W = -\frac{d(\ln \rho)}{d(\ln T)}$  donne

$$W = m + \alpha \cdot \left(\frac{T_0}{T}\right)^\alpha.$$

Le tracé de  $W$  en fonction de  $T$  en échelle log-log est révélateur du caractère conducteur.

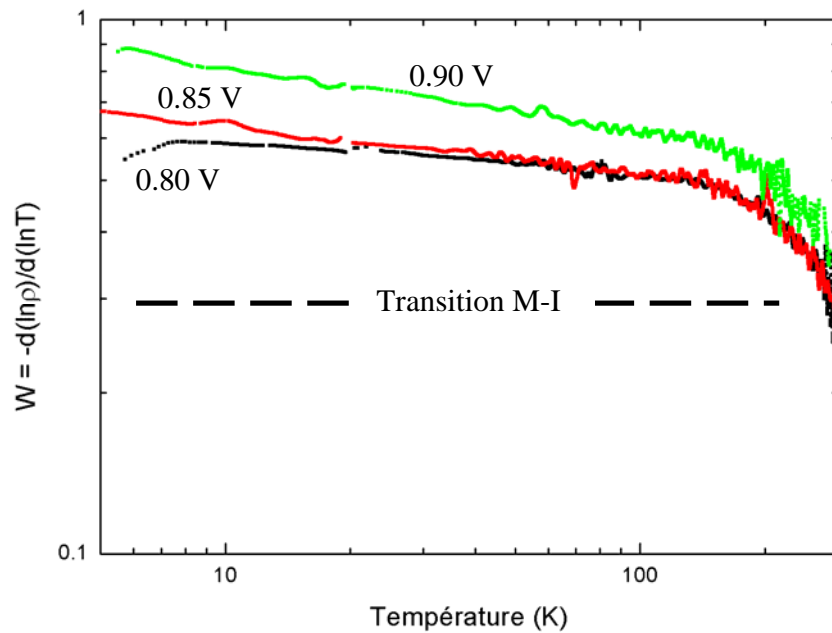


Figure III.17 : Énergie d'activation réduite  $W$  en fonction de la température pour des films de PEDOT synthétisés à différents potentiels (0.80 V, 0.85 V, 0.90 V). En pointillé,  $W$  pour la transition M-I.

Les courbes présentées sur la figure III.17 ont l'allure type des mesures effectuées sur les polymères conducteurs<sup>32-33-34</sup> avec une variation linéaire lorsque la température est inférieure à typiquement 100 K. En particulier, on remarque que la variation du paramètre  $W$  en fonction de la température  $T$  pour le film synthétisé à +0.80 V est proche du régime critique, régime critique correspondant à une pente nulle à basse température (< 50 K typiquement). Par ailleurs, lorsque le potentiel de synthèse augmente, la pente est plus importante ce qui indique un caractère isolant plus affirmé. L'effet du potentiel est

manifeste, mais il nous faut analyser plus finement les courbes pour comprendre le mécanisme de transport au sein du polymère conducteur.

Près du régime critique, un comportement non thermiquement activé qui peut s'écrire sous la forme d'une loi de puissance<sup>35-36-37</sup> est espéré:

$$\rho(T) = a.T^{-b}$$

avec  $a$  constante et  $b$  exposant du régime critique compris entre 0.33 et 1.

L'ajustement réalisé pour le film synthétisé à +0.80 V présenté sur la figure III.18 est obtenu pour les valeurs  $a = 0.047$  et  $b = 0.58$ . La valeur de  $b$  indique que l'on est dans le régime critique proche de la transition métal-isolant. Il est intéressant de noter que le groupe d'Heeger a associé le régime critique pour le PEDOT aux valeurs suivantes<sup>38</sup> :

$$\sigma_{300\text{ K}} = 27 \text{ S.cm}^{-1} ; \rho_r = 20 ; b = 0.6.$$

Ces valeurs sont tout à fait comparables à celles de nos films synthétisés à +0.80 V :

$$\sigma_{300\text{ K}} = 61 \text{ S.cm}^{-1} ; \rho_r = 18 ; b = 0.58.$$

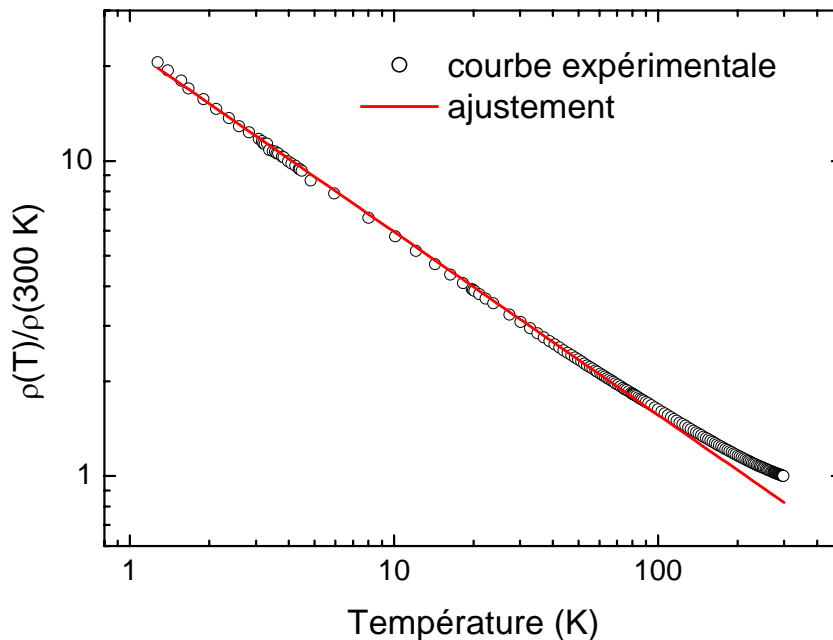


Figure III.18 : Variation en température de la conductivité normalisée par la conductivité à 300 K d'un film synthétisé à partir de l'électrolyte (1) à +0.80 V vs E.C.S.

Considérons maintenant le cas du film synthétisé à +0.90 V. Nous avons appliqué le modèle de Mott VRH 2D, 3D et un modèle d’Efros-Shklovskii ou Zuppiroli-Bussac (même expression), à la courbe expérimentale. Afin de caractériser l’accord entre modèle et mesures, le rapport  $\frac{\rho_{\text{modèle}}(T)}{\rho_{\text{exp}}(T)}$  est présenté sur la figure III.19. Un accord idéal entre modèle et expérience donnerait donc une valeur nulle pour le logarithme népérien de ce rapport. En pratique, seul le modèle VRH 3D donne un accord acceptable compris entre -0.2 et +0.2, domaine de validité souvent rencontré dans la littérature. Nous insistons sur le domaine de température très étendu de cette analyse et sur la forte discrimination entre les modèles de conduction. Cette étude nous montre que la conduction de type VRH-3D dans le film synthétisé à +0.90 V correspond à un régime où les porteurs sont davantage localisés que dans le film synthétisé à +0.80 V. Le film à +0.85 V présente quant à lui un comportement intermédiaire entre les deux cas précédents, indiquant un éloignement progressif du régime critique quand le potentiel de synthèse augmente.

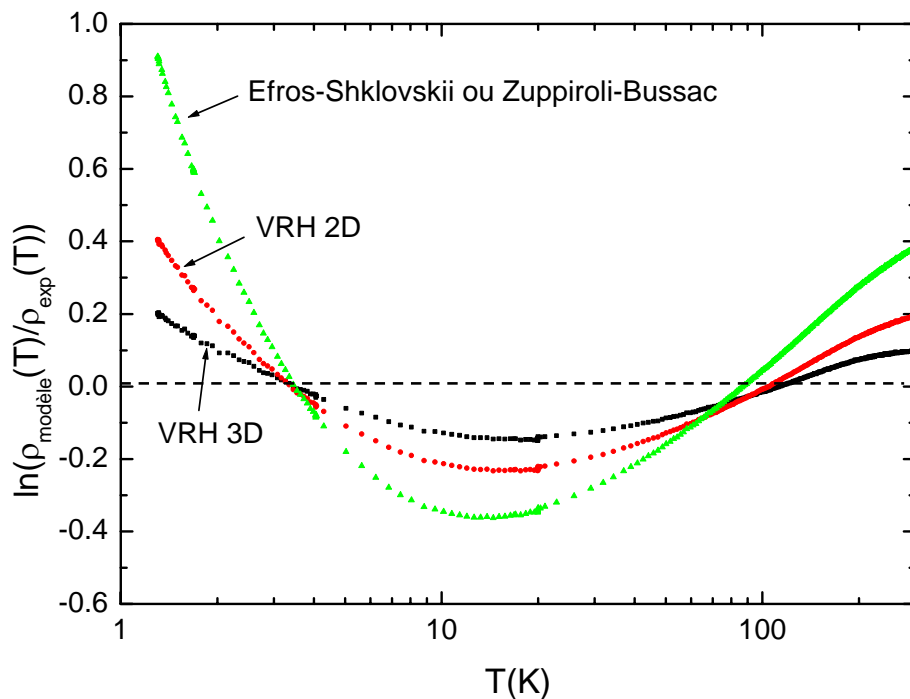


Figure III.19 : Ajustement de la résistivité avec un modèle de Mott type VRH 2D, 3D et un modèle d’Efros-Shklovskii ou Zuppiroli-Bussac, dans le cas du film synthétisé à +0.90 V. Pointillé : accord idéal.

À l'aide de la formule (3) (paragraphe III.1.B) et connaissant la densité d'états  $N(E_F)$  au niveau de Fermi, il est possible de déterminer la longueur de localisation  $\xi$ . On peut estimer  $N(E_F)$  par la formule suivante :

$$\chi_P = \mu_B^2 \cdot N(E_F)$$

où  $\chi_P$  est la susceptibilité de Pauli du PEDOT

et  $\mu_B$  magnéton de Bohr.

Kiebooms et al.<sup>39-40</sup> mesurent 3.5 états/eV/unité d'EDOT et indique par ailleurs que la susceptibilité est de type Pauli au-dessus de 75 K (la largeur de la bande  $\pi$  est d'environ 1 eV, valeur pour le polyparaphénylène<sup>41</sup>, quatre électrons  $\pi$  remplissent cette bande on aboutit à 4 états /eV/unité d'EDOT). Connaissant  $T_0$  (~1500 K) d'après notre ajustement (figure III.19), on en déduit que la longueur de localisation  $\xi$  est égale à 1.8 nm. Comme l'unité monomère s'étend sur environ 0.4 nm, cette longueur de localisation correspond à 4.6 unités monomère. Nous verrons au chapitre V quels enseignements on peut tirer de la comparaison entre la longueur de localisation et le dopage du PEDOT.

### III.4.B. Cas des nanofils de PEDOT

Commençons par analyser plus précisément la variation de résistance  $R(T)$  des nanofils de 35 nm de diamètre synthétisé à +0.80 V vs E.C.S., avant de comparer avec le film réalisé dans les mêmes conditions (voir paragraphe III.4.A). Parmi les différents modèles présentés au début du chapitre, deux modèles de Mott VRH donnent un accord satisfaisant dans le cas des nanofils de 35 nm de diamètre : il s'agit du VRH-2D et VRH-3D prenant en compte les processus multiphonon.

- analyse à l'aide du modèle VRH 3D<sup>42</sup>:

$$R(T) = R_0 \cdot T^{\frac{1}{2}} \cdot \exp\left(\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{4}}$$

on obtient  $T_0 = 68650$  K.

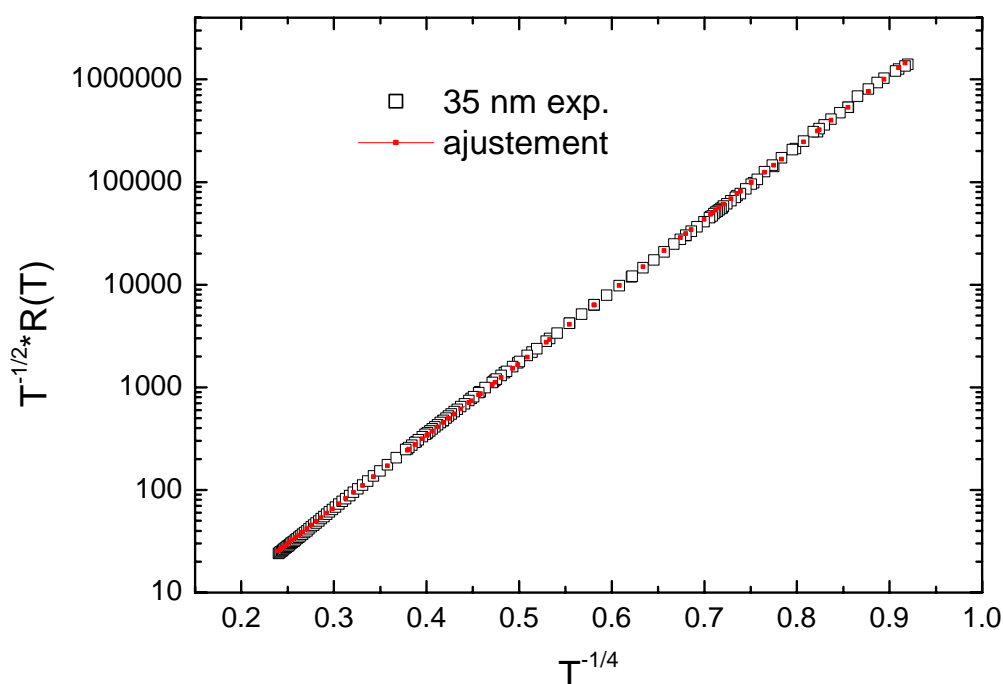


Figure III.20 : Courbe expérimentale de la résistance pour les nanofils de 35 nm de diamètre et analyse à l'aide du modèle de Mott VRH-3D avec processus multiphonon. Ces nanofils ont été synthétisés à partir de l'électrolyte (1) à +0.80 V vs E.C.S.

L'expression (6) de  $T_0$  donnée au paragraphe III.1.B permet de calculer la longueur de localisation  $\xi$ . En supposant que la densité d'état au niveau de Fermi  $N(E_F)$  est la même que celle du film, c'est-à-dire 3.5 états/eV/unité d'EDOT<sup>39-40</sup>, le calcul nous donne  $\xi$  égale à 0.5 nm. Sachant que l'unité monomère s'étend sur environ 0.4 nm, la charge serait alors localisée sur l'unité monomère qui la porte. La conduction électrique serait donc extrêmement faible : ce modèle ne convient pas dans ce cas.

- analyse à l'aide du modèle VHR 2D :

$$R(T) = R_0 \cdot \exp\left(\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{3}}$$

on obtient  $T_0 = 1.4 \cdot 10^3$  K.



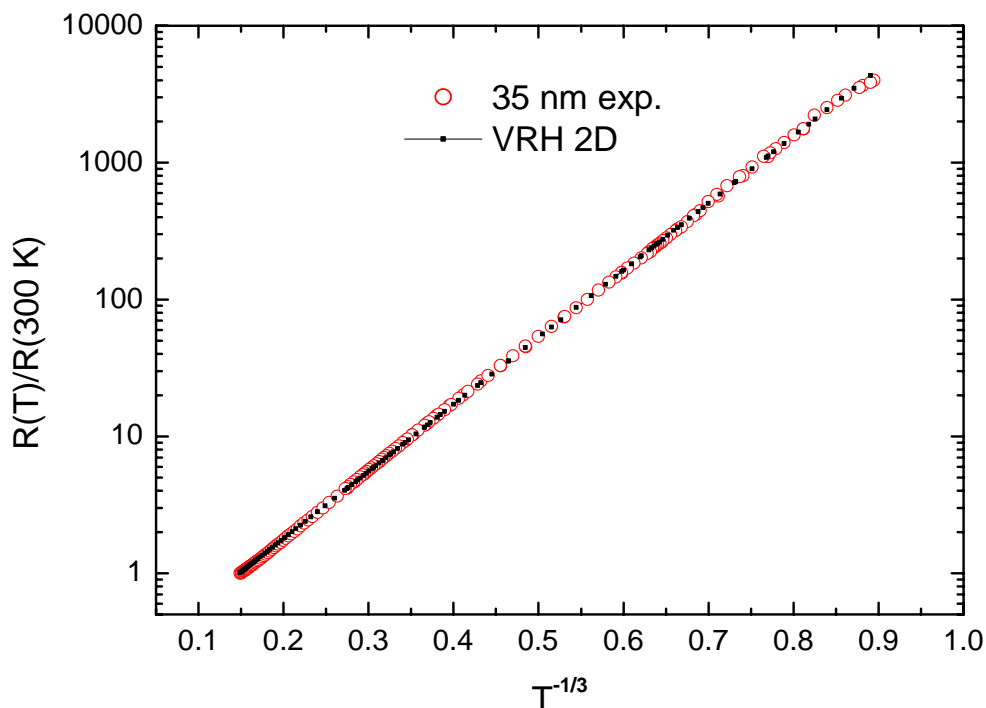


Figure III.21 : Courbe expérimentale de la résistance pour les nanofils de 35 nm de diamètre et analyse à l'aide du modèle de Mott VRH-2D sans processus multiphonon.

Nous évaluons la longueur de localisation  $\xi$  à partir de l'expression (6) de  $T_0$ . En considérant que la conduction « 2D » s'effectue dans un pseudo-plan d'épaisseur  $3\text{ \AA}$  correspondant à l'extension spatiale d'une orbitale  $P_z$  d'un atome de carbone, notre calcul estime  $\xi$  égale à 4.1 nm. Cette valeur est significativement plus grande que pour la modélisation précédente à 3D. En effet, la charge peut être localisée sur 10 unités monomère. Nous établirons aussi au chapitre V une comparaison entre cette valeur et le dopage des nanofils. Notons que ce modèle permet d'expliquer que la diminution de la conductance avec la température soit plus prononcée par rapport à celle du film.

Une corrélation entre la valeur de  $T_0$  et la conductivité à 300 K a été établie par H. Kuzmany et al.<sup>43-44</sup> pour le modèle VRH-2D (figure III.22). Cette courbe est dite « universelle » car elle rassemble plusieurs résultats concernant divers polymères conducteurs. En reportant, notre valeur de  $T_0$  ( $1.4 \cdot 10^3\text{ K}$ ) sur ce graphe, on obtient une

valeur de la conductivité à 300 K comprise entre 20 et 50 S/cm. Cette valeur est tout à fait comparable à celle obtenue pour les films (61 S/cm).

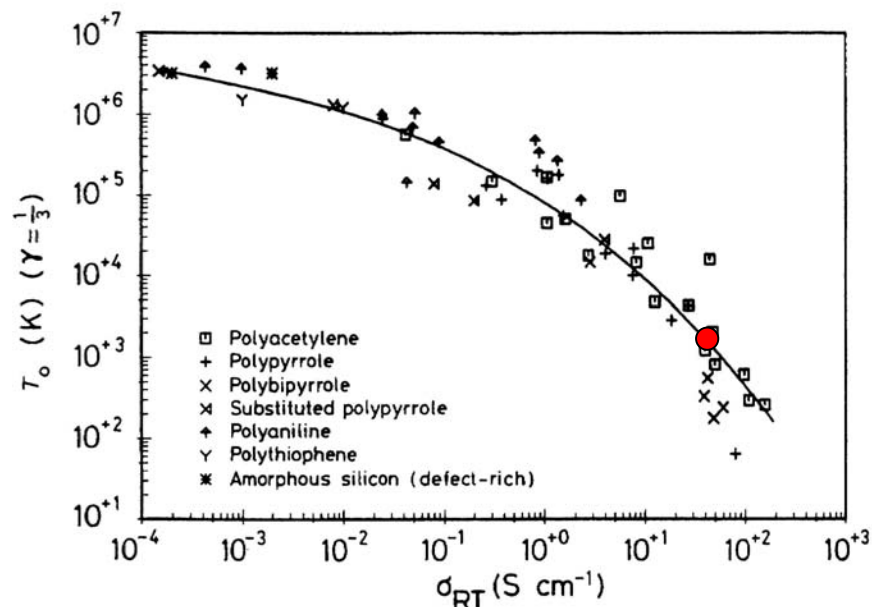


Figure III.22 : Courbe de corrélation dite « universelle » entre la conductivité à température ambiante et  $T_0$  (d'après H. Kuzmany et al.<sup>43-44</sup>).

D'autres arguments peuvent être avancés en faveur de la conduction de type 2D. A commencer par la morphologie tubulaire à l'extrémité des fils. Bien que les études MET effectuées sur ces nanofils n'ont pas pu mettre en évidence l'existence d'une couche ordonnée sur les parois des pores, nous pouvons tout de même faire l'hypothèse qu'une telle couche de quelques nanomètres d'épaisseur apparaît le long de la paroi des pores. Le signal qui en résulte est trop faible pour être détecté par rapport au signal provenant du matériau amorphe, largement majoritaire, situé à l'intérieur des nanofils (voir figure au paragraphe I.2.B.1). Inganäs et al.<sup>3</sup> expliquent, pour des nanofils de PEDOT, l'augmentation estimée de la conductivité à 300 K quand le diamètre diminue par la présence de cette couche ordonnée à la surface des nanofils. De plus, Spatz et al.<sup>6</sup> ont montré, pour des nanotubes de polypyrrole et de polyaniline, le passage d'une conduction de type Mott VRH-3D à une conduction de type Mott VRH-2D lorsque le diamètre des nanotubes passe de 400 nm à un diamètre inférieur à 100 nm. Ils l'attribuent là encore à une couche de polymère ordonné jouant un rôle prépondérant pour le transport aux petits

diamètres. Ces divers éléments confortent l'hypothèse d'une couche où les chaînes de PEDOT ont une certaine orientation préférentielle expliquant la conduction bidimensionnelle mise en évidence dans les nanofils de 35 nm de diamètre.

Les autres courbes pour les diamètres de 73 nm et 150 nm ne peuvent pas être ajustées avec les modèles introduits en début de chapitre. Elles correspondent à des situations intermédiaires entre le comportement du film et les nanofils de 35 nm de diamètre. Leur intérêt réside dans le fait qu'elles indiquent une évolution progressive du comportement électrique avec le diamètre.

Quelque soit le potentiel de synthèse imposé, nous observons une augmentation de  $\rho_r$  quand le confinement augmente, qui peut être expliquée en partie par un dopage moindre. Cette hypothèse est supportée par les modèles appliqués. En effet, le modèle appliqué pour le film correspond bien à la situation d'un matériau fortement dopé. Et le modèle de Mott VRH appliqué pour les nanofils de 35 nm de diamètre coïncide bien avec un polymère dont le dopage est modéré. Une étude XPS présentée dans le chapitre V apportera une réponse concernant le taux de dopage. D'ores et déjà, le facteur 100 sur  $\rho_r$  entre film et nanofils de 35 nm laisse supposer que le dopage n'est pas le seul paramètre impliqué car le dopage varie peu avec la température dans un matériau désordonné.

Concernant l'augmentation de  $\rho_r$  avec le potentiel de synthèse pour le film et les nanofils de 150 nm, plusieurs origines sont possibles : une diminution du dopage, un taux de défauts plus important ou une orientation différente des chaînes de polymère. Rappelons que la vitesse de croissance du polymère est d'autant plus grande que le potentiel de synthèse augmente alors que la diffusion des espèces chargées est limitée dans les pores de petit diamètre. La comparaison entre les deux diamètres (150 nm et 35 nm) est intéressante car on aurait pu s'attendre à une augmentation de  $\rho_r$  d'autant plus grande que le diamètre est faible quand le potentiel augmente. Cette remarque suggère donc que la diffusion des espèces dans les pores quand le diamètre est faible (35 nm) est le facteur limitant de la synthèse. On obtiendrait alors la même « qualité » de polymère quelque soit le potentiel imposé.

### III.4.C. Cas des nanotubes de polypyrrole (col. U.C.L.) ; Discussion

Le comportement électrique des nanotubes de polypyrrole a été étudié dans le cadre d'un P.A.I. Tournesol entre l'IMN et l'unité POLY (S. Demoustier-Champagne, L. Dauginet-de Pra). Là encore, l'objectif était de déterminer l'influence du diamètre sur le rapport  $\rho_r$  dans le polypyrrole. Ainsi, des échantillons de ce polymère ont été électropolymérisés à l'U.C.L. Puis, ils ont été mesurés de la même manière que le PEDOT à l'IMN. Nous avons représenté ci-dessous la variation en température de la résistance normalisée à 300 K. Nous remarquons que la variation de la résistance augmente fortement quand le diamètre diminue. Notons qu'il n'a pas été possible d'effectuer les mesures jusqu'à 1.3 K car les résistances mesurées atteignent les limites de nos appareils.

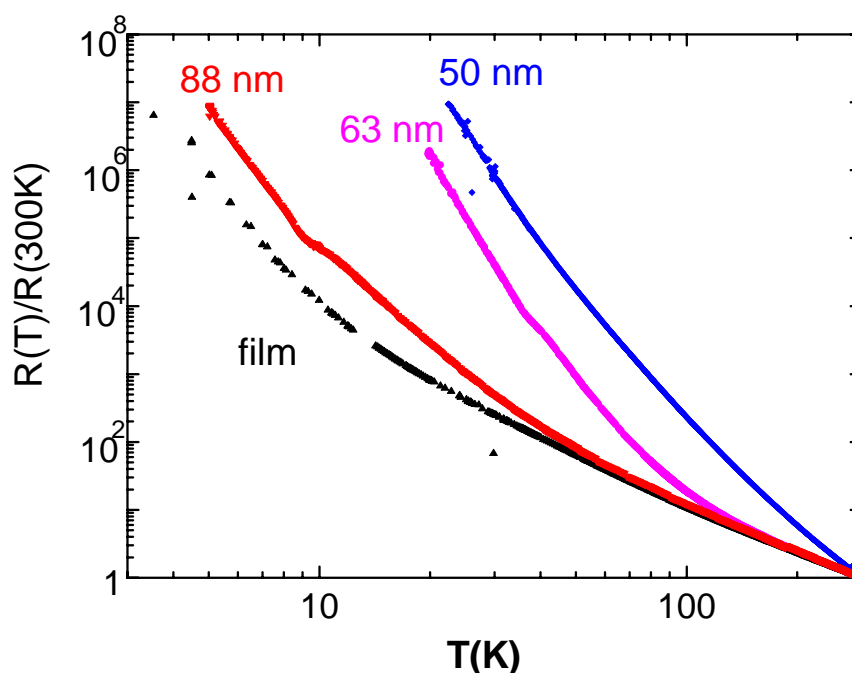


Figure III.23 : Variation en température de la résistance normalisée par la valeur à 300 K pour le film et les nanofils de diamètre : 88 nm, 63 nm, 50 nm.

Toutefois, il est clair que le comportement en fonction du diamètre des nanotubes de polypyrrole est comparable à celui des fils de PEDOT, à savoir une variation en température plus importante lorsque le diamètre diminue.

Dans une étude menée sur des nanotubes comprimés sous forme de films, Spatz et al.<sup>6</sup> ont montré que la conduction évolue d'une conduction type Mott VRH-3D à Mott VRH-2D lorsque le diamètre des pores passe de 400 nm à un diamètre inférieur à 100 nm.

Cependant, ces auteurs ne se sont pas intéressés au rapport  $\rho_r$ . De leurs mesures, nous avons obtenu les valeurs suivantes pour  $\rho_r$  : 1140 pour  $d = 400$  nm et 5260 pour  $d = 100$  nm. Ces rapports sont très inférieurs aux valeurs mesurées ci-dessus sur les nanotubes de l'U.C.L. car les échantillons élaborés à basse température (équipe de C.R. Martin) sont plus conducteurs. Signalons au passage que les échantillons ont été synthétisés par la voie chimique dans des membranes commerciales. Malgré cela, ces rapports  $\rho_r$  présentent la **même variation** avec le diamètre dans les deux cas. Ces travaux confirment notre étude et semblent indiquer que l'effet du confinement sur le polymère est général.

### III.5. CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons montré que la variation de  $\rho_r$  augmente d'une manière importante lorsque le diamètre diminue à potentiel de synthèse constant, traduisant un éloignement du régime critique vers le régime isolant. En appliquant des modèles sur ces mesures, on a montré qu'une diminution du dopage doit vraisemblablement intervenir. En effet, un modèle de loi de puissance est ajusté pour le film synthétisé à +0.80 V. Ce type de modèle s'applique en général pour des polymères conducteurs fortement dopés. Tandis que pour les nanofils de 35 nm de diamètre réalisés dans les mêmes conditions, un modèle de Mott type VRH est considéré. On l'associe bien souvent à un polymère dont le dopage est modéré. Pour préciser le dopage, une étude XPS menée pour ce film et ces nanofils est présentée au chapitre V. Néanmoins, le dopage ne peut expliquer à lui seul l'augmentation de résistance (entre 300 K et 1.5 K) cent fois plus grande pour les nanofils de diamètre 35 nm que pour le film alors que la conductivité à 300 K ne varie que d'un facteur deux. Pour le PEDOT sans SDS, ce rapport est supérieur de plusieurs ordres de grandeurs. Ce résultat suggère que les contre-ions  $DS^-$  jouent un rôle multiple (autre qu'espèce dopante) en affectant la structure moléculaire et supramoléculaire. Il convient dès lors d'incriminer d'autres mécanismes en plus du dopage :

- l'arrangement des chaînes du polymère
- le taux de défauts
- la longueur de conjugaison.

Notre analyse indique que le modèle de conduction le plus raisonnable pour les nanofils de 35 nm de diamètre, est un modèle de Mott VRH-2D. Le diamètre des fils étant très largement supérieur à la longueur de localisation (11.7 unités monomère) et aux distances de saut rencontrées habituellement, la présence d'une couche « ordonnée » à la surface doit être envisagée pour expliquer une conduction bidimensionnelle. Ceci est acceptable si l'on considère que cette couche, importante pour la conduction, est en faible proportion par rapport à la partie amorphe au moins à grand diamètre de fil. L'étude par spectroscopie de diffusion Raman dans le chapitre suivant peut nous renseigner sur la longueur de conjugaison et sur le dopage. Les études de spectroscopies menées au chapitre V quantifieront le dopage et préciseront la nature des porteurs de charges ainsi que leurs évolutions entre films et nanofils. La compétition entre les effets mentionnés sera discutée au chapitre V avec ces nouvelles données.

## Références du chapitre III

- <sup>1</sup> Z. Cai, C.R. Martin, *J. Am. Chem. Soc.*, 111, **1989**, 4138.
- <sup>2</sup> C.R. Martin, R.V. Parthasarathy, V. Menon, *Synth. Met.*, 55-57, **1993**, 1165-1170.
- <sup>3</sup> M. Granström, O. Inganäs, *Polymer*, 36, **1995**, 2867-2872.
- <sup>4</sup> V. Menon, J. Lei, C.R. Martin, *Chem.Mater.*, 8, **1996**, 2382-2390.
- <sup>5</sup> J. Duchet, R. Legras, S. Demoustier-Champagne, *Synth. Met.*, 98, **1998**, 113-122.
- <sup>6</sup> J.P. Spatz, B. Lorenz, K. Weishaupt, H.D. Hochheimer, V. Menon, R. Parthasarathy, C.R. Martin, J. Bechtold, P.-H. Hor, *Phys. Rev. B*, 50, **1994**, 14888-14892.
- <sup>7</sup> I. Orgzall, B. Lorentz, S.T. Ting, P.-H. Hor, V. Menon, C.R. Martin, H.D. Hochheimer, *Phys. Rev. B*, 54, **1996**, 16654-16658.
- <sup>8</sup> A. Moliton, "Optoélectronique moléculaire et polymère : des concepts aux composants.", *Springer*, **2003**.
- <sup>9</sup> N.F. Mott, E.A. Davis, Clarendon press, Oxford, **1979**.
- <sup>10</sup> D. Emin, Comment in solid State Physics, 11, **1983**, 35.
- <sup>11</sup> D. Emin, *ibid*, 59, **1983**.
- <sup>12</sup> P.W. Anderson, *Phys. Rev.*, 109, **1958**, 1492.
- <sup>13</sup> A. Miller, E. Abrahams, *Phys. Rev.*, 120, **1960**, 745.
- <sup>14</sup> A.L. Efros, B.I. Shklovskii, *J. Phys. C*, 8, **1975**, L49.
- <sup>15</sup> A.L. Efros, *J. Phys. C*, 9, **1976**, 2021.
- <sup>16</sup> B.I. Shklovskii, A.L. Efros, « Electronic properties of doped semiconductors », *Springer Verlag*, Berlin, **1984**.
- <sup>17</sup> P. Sheng, B. Abeles, Y. Arie, *Phys. Rev. Lett.*, 31, **1973**, 44.
- <sup>18</sup> P. Sheng, E.K. Sichel, J.L. Gittleman, *Phys. Rev. Lett.*, 40, **1978**, 1197.
- <sup>19</sup> P. Sheng, *Phys. Rev. B*, 21, **1980**, 2180.
- <sup>20</sup> L. Zuppiroli, M.N. Bussac, S. Paschen, O. Chauvet, L. Forro, P. Bujard, K. Kai, W. Wernet, *Proc. 5<sup>th</sup> Int. Conf. on hopping and related phenomena*, Ed. C.J. Adkins, A.R. Long, J.A. Mc Innes, **1993**, 171.
- <sup>21</sup> L. Zuppiroli, M.N. Bussac, S. Paschen, O. Chauvet, L. Forro, *Phys. Rev. B*, 50, **1994**, 5196.
- <sup>22</sup> L. Zuppiroli, S. Paschen, M.N. Bussac, *Synth. Met.*, 69, **1995**, 621.
- <sup>23</sup> O. Chauvet, S. Paschen, *J. Chim. Phys.*, 92, **1995**, 987.
- <sup>24</sup> M.N. Bussac, L. Zuppiroli, *Phys. Rev. B*, 49, **1994**, 5876.
- <sup>25</sup> M.N. Bussac, L. Zuppiroli, *Synth. Met.*, 69, **1995**, 693.
- <sup>26</sup> G. Heywang, F. Jonas, *Adv Mat.* 4, **1992**, 116-118.
- <sup>27</sup> R. Jolly, S.Pairis, C. Pétrescu, *J.Chim. Phys.*, 95, **1998**, 1400-1405.
- <sup>28</sup> P. Rannou, M. Nechtschein, *Synth. Met.*, 101, **1999**, 474.
- <sup>29</sup> I. Winter, C. Reese, J. Hormes, G. Heywang, F. Jonas, *Chemical. Physics*, 194, **1995**, 207-213.
- <sup>30</sup> N. Sakmeche, thèse de doctorat de l'université de Paris VII-DENIS DIDEROT, **1997**.
- <sup>31</sup> A.G. Zabrodskii, K.N.Zinov'eva, *Sov. Phys. JETP*, 59, **1984**, 425.

- <sup>32</sup> M. Reghu, Y. Cao, D. Moses, A.J. Heeger, *Phys. Rev. B*, 47, **1993**, 1758.
- <sup>33</sup> M. Reghu, C.O. Yoon, D. Moses, A.J. Heeger, Y. Cao, *Phys. Rev. B*, 48, **1993**, 17685.
- <sup>34</sup> M. Reghu, K. Vakilparta, C.O. Yoon, Y. Cao, D. Moses, A.J. Heeger, *Synth. Met.*, 65, **1994**, 167.
- <sup>35</sup> A.I. Larkin, D.E. Khmel'nitskii, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, 83, **1982**, 1140.
- <sup>36</sup> A.I. Larkin, D.E. Khmel'nitskii, *Sov. Phys. JETP*, 56, **1982**, 647.
- <sup>37</sup> D.E. Khmel'nitskii, A.I. Larkin, *Solid State Commun*, 39, **1981**, 1069.
- <sup>38</sup> A. Aleshin, R. Kiebooms, R. Menon, A.J. Heeger, *Synth. Met.*, 90, **1997**, 61-68.
- <sup>39</sup> R. Kiebooms, A. Aleshin, K. Hutchison, F. Wudl, *J. Phys. Chem. B*, 101, **1997**, 11037-11039.
- <sup>40</sup> R. Kiebooms, A. Aleshin, K. Hutchison, F. Wudl, A.J. Heeger, *Synth. Met.*, 101, **1999**, 436-437.
- <sup>41</sup> L. Subagio, thèse de doctorat de l'Université de Nantes, **2001**.
- <sup>42</sup> N.F. Mott, E.A. Davis, *Electronic Processes in Non-crystalline Materials*, Clarendon Press, Oxford, **1979**.
- <sup>43</sup> D. Schäfer-Siebert, C. Budrowski, H. Kuzmany, S. Roth, *Electronic Properties of Conjugated Polymers (Kirchberg II)*
- <sup>44</sup> H. Kuzmany, M. Mehring, S. Roth, *Springer Series in Solid State Sciences*, 76, **1987**, 38.



## **INTRODUCTION**

### **I. GÉNÉRALITÉS SUR LES POLYMÈRES CONDUCTEURS**

### **II. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATIONS DES FILMS ET NANOFILS DE PEDOT**

### **III. COMPORTEMENT ÉLECTRIQUE DES NANOFILS DE PEDOT**

### **IV. SPECTROSCOPIE DE DIFFUSION RAMAN RÉSONANT : EXPÉRIENCES ET MODÉLISATIONS**



*CHAPITRE IV*

**SPECTROSCOPIE DE DIFFUSION  
DE RAMAN RÉSONANT :  
EXPÉRIENCES ET MODÉLISATIONS**



INTRODUCTION.....	113
IV.1 SPECTRES EXPÉRIMENTAUX DES NANOFILS .....	114
IV.1.A Électrolyte 1 : $DS^-$ et $ClO_4^-$ .....	114
IV.1.B Électrolyte 2 (contre-ion : $ClO_4^-$ ) .....	118
IV.2 OPTIMISATION DE LA STRUCTURE .....	120
IV.2.A Rappels théoriques de chimie quantique .....	120
IV.2.B Approche semi-empirique.....	121
IV.2.C Les géométries .....	122
IV.2.C.1 <i>Le dioxane</i> .....	122
IV.2.C.2 <i>L'EDOT</i> .....	123
IV.2.C.3 <i>Le PEDOT : état neutre</i> .....	124
IV.2.C.4 <i>Le PEDOT dopé par l'ion perchlorate</i> .....	125
IV.2.C.5 <i>Polymère dopé en solution aqueuse</i> .....	126
IV.3 MODÈLE.....	127
IV.3.A Formalisme .....	127
IV.3.B Coordonnées internes – constantes de force .....	128
IV.3.C Dénombrement et activité des modes .....	132
IV.3.C.1 <i>Introduction</i> .....	132
IV.3.C.2 <i>Le dioxane</i> .....	132
IV.3.C.3 <i>L'EDOT</i> .....	133
IV.3.C.4 <i>Le PEDOT</i> .....	134
IV.3.C.5 <i>Conclusion</i> .....	135
IV.3.D FILIATION DES MODES .....	136
IV.4 RÉSULTATS DANS LE PEDOT NEUTRE.....	138
IV.4.A Détermination des constantes de force .....	138
IV.4.B Attribution des modes du PEDOT .....	139
IV.4.C Récapitulatif des résultats du calcul.....	143
IV.5 ÉTUDE DU DOPAGE D'UN FILM .....	146
IV.5.A Étude de diffusion Raman in-situ .....	146
IV.5.B Calcul pour la structure dopée .....	147
IV.5.C Résultats.....	148
IV.5.D Discussion.....	151
IV.6 ÉTUDE DES NANOFILS.....	154
IV.6.A Rappel des résultats .....	154

IV.6.B	Discussion.....	155
IV.6.C	Spectre d'un fil isolé et polarisation .....	157
IV.6.C.1	<i>Fil isolé</i> .....	157
IV.6.C.2	<i>Polarisation en diffusion Raman</i> .....	158
IV.7	CONCLUSION .....	159
	BIBLIOGRAPHIE .....	161

## INTRODUCTION

Au chapitre précédent, nous avons mis en évidence un renforcement du caractère isolant des nanofils de PEDOT par rapport au film. L'analyse suggère que plusieurs mécanismes sont impliqués. Une meilleure orientation des chaînes de polymères dans les pores de la membrane et une augmentation de la longueur de conjugaison pourraient être impliqués. Pour apporter un élément de réponse, nous avons mené une étude de spectroscopie de diffusion Raman résonant. Cette technique non destructive est performante pour caractériser le dopage du PEDOT<sup>1</sup> mais elle peut aussi permettre de mettre en évidence une orientation préférentielle du matériau en polarisant le signal Raman. Dans ce chapitre, une étude expérimentale a permis d'obtenir les spectres de nanofils de PEDOT dont le diamètre varie entre 35 nm et 190 nm. Pour interpréter les spectres Raman, un modèle dynamique basé sur le champ de force de valence est utilisé. Mais avant d'effectuer ces calculs pour attribuer les bandes du spectre du PEDOT, la géométrie de la molécule est optimisée par une méthode semi-empirique, étape nécessaire pour effectuer nos simulations.

Les calculs se sont déroulés en trois étapes : tout d'abord, l'étude du dioxane nous a permis de déterminer les constantes de force concernant le cycle oxyéthylène situé en position 3,4 sur la molécule de thiophène. Puis nous avons effectué les calculs pour l'EDOT avec un minimum de paramètres inconnus car le thiophène et ses oligomères ont été étudiés en détail au laboratoire<sup>2-3</sup>. Tous ces calculs nous ont permis d'aborder l'étude vibrationnelle du PEDOT, finalité de notre travail. En partant de l'attribution complète des modes de vibration du polymère, nous présentons en détails l'interprétation des spectres Raman des nanofils de PEDOT. Rappelons que des calculs ont déjà été menés au laboratoire par S. Garreau mais en faisant l'hypothèse que l'EDOT est plan<sup>3</sup>. Ces calculs nous ont été précieux pour une première approche.

Afin que l'ensemble des résultats soit comparable, les spectres expérimentaux présentés dans ce chapitre ont été obtenus avec la longueur d'onde excitatrice du LASER de 514 nm.

Nous ne rappelons pas le principe de la spectroscopie de diffusion Raman car il est bien décrit dans la thèse de doctorat de Jean-Yves Mevellec<sup>4</sup>. Dans cette première partie, nous présentons les résultats concernant les nanofils de PEDOT que nous comparons avec ceux obtenus pour les films.

## IV.1. SPECTRES EXPÉRIMENTAUX DES NANOFILS

Pour obtenir les spectres de diffusion Raman des nanofils de PEDOT synthétisés dans les membranes, nous avons dissout la membrane de polycarbonate avec du dichlorométhane. Les mesures ont été effectuées sur des échantillons dont les diamètres varient de 190 nm à 35 nm.

Nous présentons les résultats pour deux types d'électrolytes **1** et **2** :

- **L'électrolyte (1)** est constitué d'EDOT, du surfactant SDS, et du sel de fond  $\text{LiClO}_4$  en milieu aqueux car nos résultats expérimentaux en transport électrique sont obtenus avec cet électrolyte.
- **L'électrolyte (2)** est constitué d'EDOT et uniquement de  $\text{LiClO}_4$  car comme nous le verrons dans la suite de ce chapitre, nous avons effectué les optimisations de géométrie en ne considérant que le contre-ion  $\text{ClO}_4^-$ .

### IV.1.A. Électrolyte (1) : $\text{DS}^-$ et $\text{ClO}_4^-$

Voici présentés sur la figure IV.1 les spectres obtenus sur un film et sur des nanofils de diamètres 190 nm et 35 nm. Les spectres sur les nanofils ont été obtenus après dissolution de la membrane. Ces échantillons ont été synthétisés dans les mêmes conditions, c'est-à-dire en appliquant un potentiel constant de +0.8 V vs E.C.S. à température ambiante. La longueur d'onde excitatrice du LASER est 514 nm et la puissance utilisée n'excède pas 5 mW. Signalons que nous utilisons la microsonde Raman, par conséquent nous ne mesurons que quelques fils.

Nous pouvons remarquer que la seule différence notable est la disparition du pic situé à  $934 \text{ cm}^{-1}$  pour les fils de différents diamètres. La position et l'intensité des autres pics semblent quasi inchangées ; cependant une analyse plus fine révèle quelques petites différences.



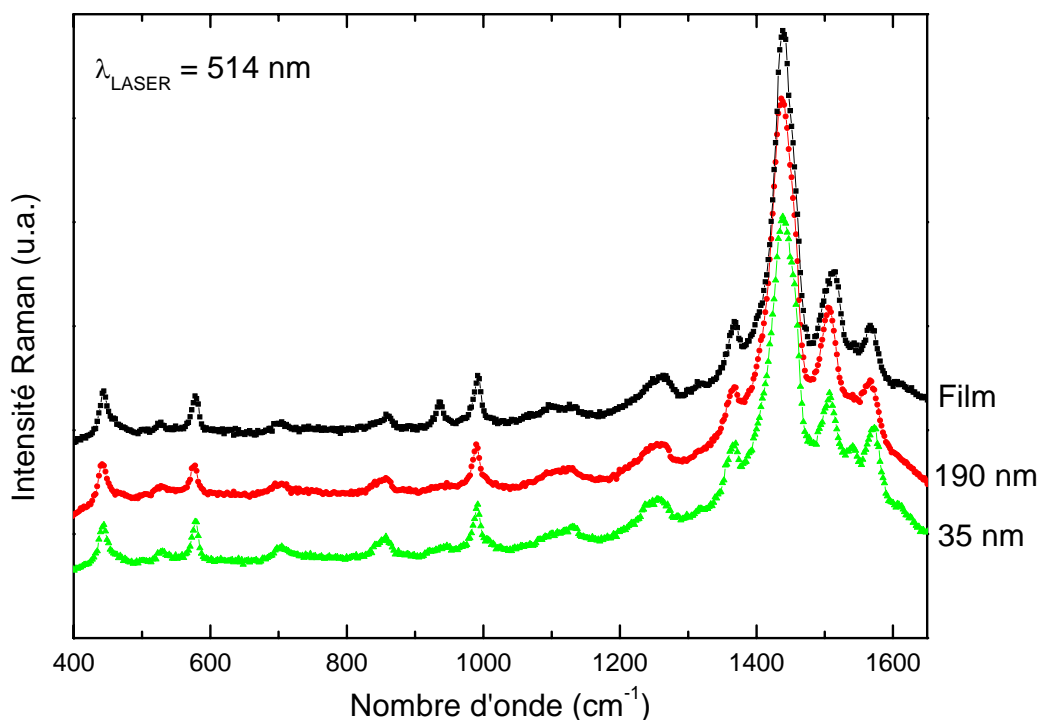


Figure IV.1 : spectres Raman (514.5nm) obtenus sur des nanofils (de 35 et 190 nm de diamètre) et sur un film de PEDOT. Les échantillons ont été synthétisés à +0.80 V vs E.C.S.

En effet, un agrandissement de la région comprise entre  $1400\text{ cm}^{-1}$  et  $1600\text{ cm}^{-1}$  (Figure IV.2) montre que les pics liés à l'élongation de la double liaison carbone-carbone sont modifiés. Cependant, il est très difficile de conclure sur l'évolution du pic situé à  $1438\text{ cm}^{-1}$  et de l'épaulement à  $1456\text{ cm}^{-1}$  car nous ne sommes pas en mesure de déterminer s'il s'agit d'une augmentation d'intensité du pic situé autour de  $1456\text{ cm}^{-1}$  ou d'une baisse d'intensité de celui à  $1438\text{ cm}^{-1}$ , faisant alors mieux apparaître une bande déjà existante. En fait, ces deux pics sont trop proches pour les résoudre. Nous remarquons aussi que le pic pointé à  $1513\text{ cm}^{-1}$  pour le film se décale de  $6\text{ cm}^{-1}$  vers les nombres d'onde plus faibles pour les nanofils. Cependant, ces pics à  $1456\text{ cm}^{-1}$ ,  $1507\text{ cm}^{-1}$ ,  $1530\text{ cm}^{-1}$  n'ont pas été attribués jusque là précisément car aucune simulation des spectres Raman de la structure dopée n'a été réalisée. Nous espérons comprendre toutes ces évolutions par les calculs effectués dans la suite de ce chapitre.

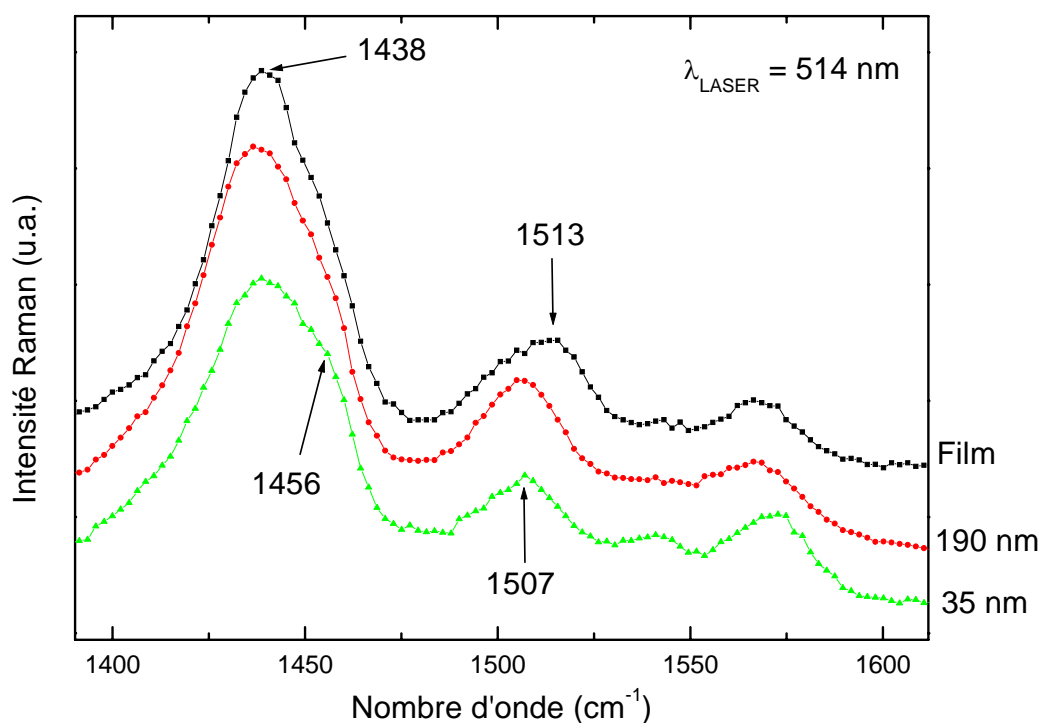
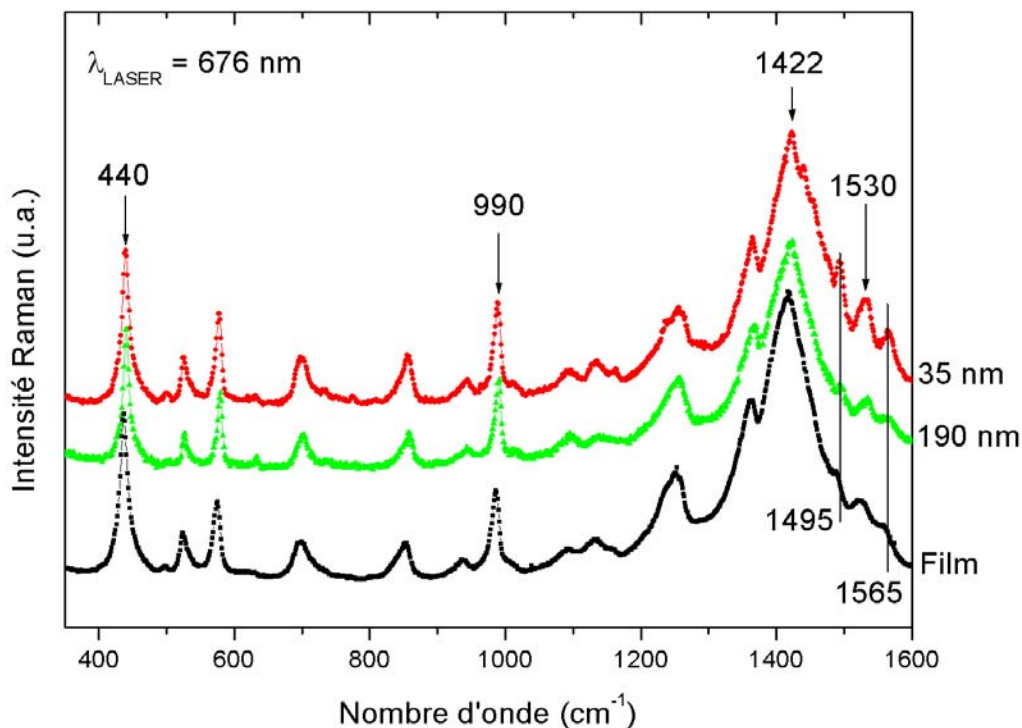


Figure IV.2 : spectres Raman (514.5nm) obtenus sur des nanofils (de 35 et 190 nm de diamètre) et sur un film de PEDOT dans la région 1400-1600  $\text{cm}^{-1}$ .

Nous présentons ci-dessous (Figure IV.3) les spectres Raman obtenus sur les mêmes échantillons mais en utilisant une longueur d'onde excitatrice située dans le rouge (676 nm). À première vue, nous ne remarquons pas de différences importantes entre les spectres de ces échantillons. Cependant, nous pouvons observer que les pics situés à  $1495 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1530 \text{ cm}^{-1}$  et  $1565 \text{ cm}^{-1}$  ont des positions qui restent inchangées. Cependant, leur intensité augmente quand le diamètre diminue. De plus, pour le plus faible diamètre (35 nm), un épaulement apparaît à droite du pic à  $1422 \text{ cm}^{-1}$ . Rappelons que la bande à  $1422 \text{ cm}^{-1}$  est classiquement attribuée à l'élongation symétrique de la double liaison C=C. L'évolution de cet épaulement est semblable aux observations faites à 514.5 nm.



**Figure IV.3 :** spectres Raman (676.4 nm) obtenus sur des nanofils (de 35 et 190 nm de diamètre) et sur un film de PEDOT. Les échantillons ont été synthétisés à +0.80 V vs E.C.S.

Nous nous intéressons sur la figure IV.4 qui suit à la région concernant la double liaison C=C. Nous avons ajouté des diamètres intermédiaires compris entre 35 nm et 190 nm (75 nm, 100 nm, 150 nm). Tous ces spectres montrent bien l'augmentation progressive des pics pointés à 1495  $\text{cm}^{-1}$ , 1530  $\text{cm}^{-1}$ , 1565  $\text{cm}^{-1}$  lorsque le diamètre diminue. Nous pouvons aussi noter que l'épaule de la bande à 1424  $\text{cm}^{-1}$  apparaît pour des diamètres compris entre 75 nm et 35 nm.

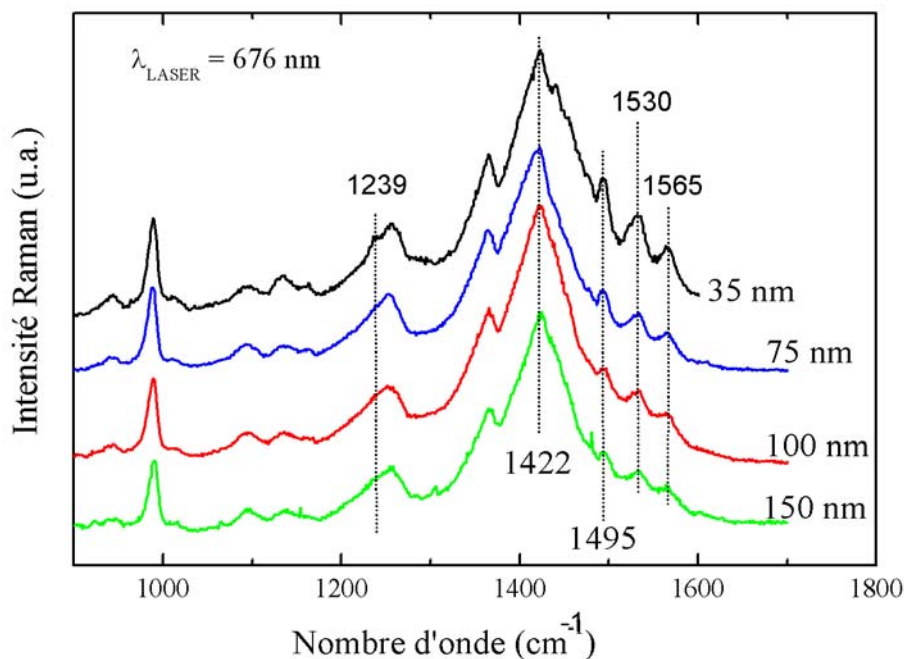


Figure IV.4 : spectres Raman (676.4 nm) obtenue sur des nanofils de 35 à 150 nm de diamètre.

#### IV.1.B. Électrolyte (2) (contre-ion : $\text{ClO}_4^-$ )

Étant donnée que l'optimisation de géométrie, réalisée par les calculs semi empirique, de la structure dopée a été effectuée en considérant uniquement l'influence du contre-ion perchlorate, nous avons comparé les spectres des fils de 190 nm de diamètre synthétisés avec un surfactant SDS et des fils de 150 nm synthétisés sans surfactant (Figure IV.5). Nous n'observons aucune différence importante entre les deux spectres, ce qui signifie que les contre-ions  $\text{DS}^-$  et  $\text{ClO}_4^-$  vont établir le même type de modifications sur la chaîne de polymère. Cela est peu surprenant car dans les deux cas, l'oxygène du contre-ion vient à proximité du cycle thiényl de l'unité EDOT. En conséquence, l'optimisation effectuée sur la chaîne de polymère dans l'état dopé est vraisemblablement valable avec ou sans le surfactant SDS.

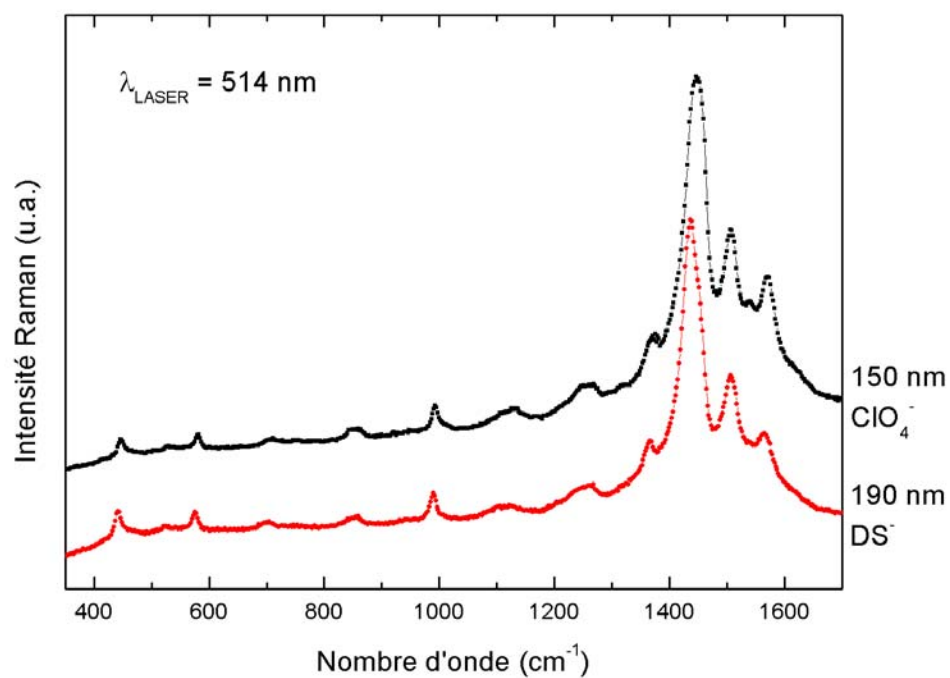


Figure IV.5 : spectres Raman (514.5 nm) obtenus sur des nanofils de PEDOT en fonction des deux sels de fond différents.

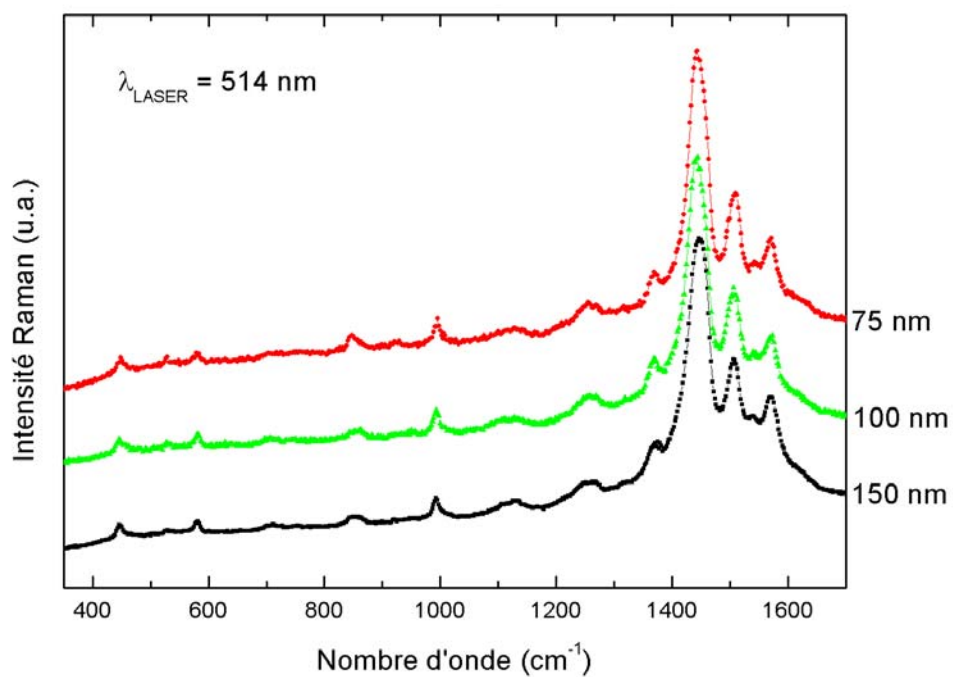


Figure IV.6 : spectres Raman (514.5 nm) obtenus sur des nanofils (de 75 et 150 nm de diamètre) pour l'électrolyte (2).

Nous présentons sur la figure IV.6 les spectres de nanofils de différents diamètres (150 nm, 100 nm, 75 nm) synthétisés à partir de l'électrolyte (2). Là encore, avec ou sans surfactant, aucune modification importante ne peut être remarquée entre les spectres. Le contre-ion ne semble donc pas jouer un rôle essentiel dans l'allure des spectres, même lorsque le diamètre diminue.

En définitive, il est difficile d'interpréter finement les modifications observées sur les spectres Raman. Pour pouvoir aller plus loin, nous allons simuler à l'aide d'un modèle de champs de force de valence les spectres de diffusion Raman obtenus sur les films de polymère dans l'état neutre. Puis, en faisant quelques hypothèses concernant le dopage du polymère, nous proposons une interprétation des évolutions observées des pics au cours du dopage. Enfin, à partir de cette analyse nous essayons de comprendre les modifications électroniques induites lors du dopage quand le diamètre des pores diminue. Mais tout d'abord, nous présentons dans le paragraphe qui suit les calculs d'optimisation de géométrie, calculs nécessaires pour l'application de notre modèle de simulation de spectres Raman.

## IV.2. OPTIMISATION GÉOMETRIQUE DE LA STRUCTURE

Avant d'effectuer nos calculs, nous allons optimiser la structure de nos molécules à l'aide d'un logiciel de modélisation et de simulation moléculaire (Hyperchem 7). En effet, les distances entre les atomes influent sur les valeurs des constantes de forces. Ainsi, nous avons déterminé les géométries des structures du dioxane, de l'EDOT, et enfin du PEDOT.

### IV.2.A. Rappels théoriques de chimie quantique

Un postulat de la chimie quantique est l'équation bien connue de Schrödinger. Pour des états stationnaires et dans l'approximation adiabatique (qui considère que les noyaux sont immobiles), il est possible alors de résoudre précisément cette équation dans le cas d'un système à un électron. En revanche, des approximations sont nécessaires au-

delà d'un électron : les méthodes du champ auto-cohérent, de Hartree-Fock sont couramment utilisées. Chaque orbitale moléculaire vérifie :

$$H\psi_i = E_i\psi_i$$

avec H : hamiltonien du système.

$\psi_i$  : orbitale moléculaire qui est une combinaison linéaire des orbitales atomiques (approximation des C.L.O.A.).

$E_i$  : énergie de la  $i^{\text{ème}}$  orbitale moléculaire.

L'optimisation est effectuée en minimisant l'énergie électronique totale de la molécule. En pratique, deux méthodes sont principalement utilisées : les méthodes *ab initio* et semi-empirique. Cette dernière utilise des formules empiriques et des paramètres atomiques qui proviennent de résultats expérimentaux. Tandis que la première donne un résultat provenant directement de calculs analytiques.

#### **IV.2.B. Approche semi-empirique**

Malgré les récents développements des ordinateurs et des programmes, l'utilisation d'une méthode *ab initio* nécessite des temps de calcul très longs car le nombre de positions d'atomes à optimiser pour le polymère est supérieur à cent. Nous choisissons donc une méthode de chimie quantique semi-empirique.

Il existe beaucoup de méthodes semi-empiriques de calculs d'optimisation de géométrie (MNDO<sup>5-6</sup>, CNDO<sup>7</sup>, AM1<sup>8</sup>, PM3<sup>9-10</sup>...). Elles diffèrent par les approximations que l'on fait sur l'interaction coulombienne des orbitales atomiques. Pour en sélectionner une, nous avons menée une étude d'optimisation de géométrie de la molécule d'EDOT avec différentes méthodes (MNDO, CNDO, AM1, PM3). Nous avons comparé les spectres Raman et infrarouge simulés avec les spectres expérimentaux réalisés au laboratoire. Parmi les méthodes déjà citées, PM3 présente les meilleurs résultats. Elle est basée sur la méthode MNDO (Modified Neglect of Diatomic Overlap) et le nom de PM3 provient du fait qu'elle correspond à la troisième paramétrisation de MNDO. La méthode PM3 est réputée pour être efficace lorsque la structure étudiée comprend un grand nombre d'éléments<sup>11</sup>. Elle sera donc particulièrement bien adaptée dans le cas du polymère. Rappelons que les méthodes type MNDO sont très répandues. En effet, pas moins de 5

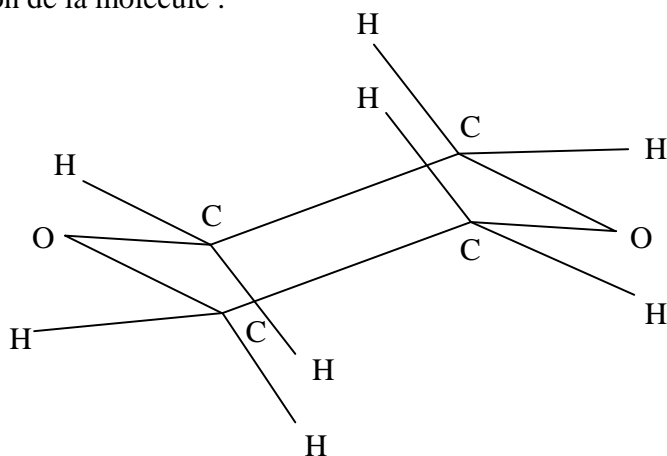
ans après son développement en 1977, plus de 150 articles ont été publiés<sup>12</sup>. Son utilisation dans des programmes MOPAC, AMPAC, HyperChem a contribué à augmenter sa popularité. Il est important de signaler que seules les orbitales type  $-s$  et  $-p$  sont considérées. Comme notre matériau ne contient que du carbone, de l'oxygène, du soufre et du chlore, nous n'effectuerons donc pas d'approximation supplémentaire.

### IV.2.C. Les géométries

Tous les calculs ont été menés en collaboration avec madame le Pr. Marzec de l'Institut de Carbochimie à Gliwice (Pologne). Le logiciel avec lequel nous avons travaillé est hyperChem 7. Précisons que c'est un programme de modélisation et de simulation moléculaire qui permet d'effectuer des calculs sur des structures chimiques complexes. Il présente diverses options très intéressantes dans le cadre de notre étude. En effet, nous pouvons simuler notre chaîne de polymère dopée en milieu aqueux en prenant aussi en compte l'interaction du contre-ion avec la chaîne. Nous nous rapprochons ainsi des conditions réelles. Néanmoins, les premiers calculs ont été effectués en considérant que la molécule est dans le vide et que la température est de 0 K.

#### IV.2.C.1. Le dioxane

Nous avons déjà souligné l'importance d'effectuer une étude concernant la partie oxyéthylène de l'EDOT. En effet, il est important de bien connaître l'origine de toutes les bandes de l'EDOT, en particulier dans la région  $1300-1600\text{ cm}^{-1}$  afin de pouvoir interpréter au mieux les évolutions expérimentales observées sur le polymère. Nous avons donc optimisé la structure du dioxane avec la méthode PM3. Nous montrons ci-dessous une représentation de la molécule :





On remarque que la molécule présente une forme chaise. Nous devons donc traiter la molécule en trois dimensions pour les calculs Raman. Nous vérifions bien, par ailleurs que la symétrie de la molécule de dioxane est  $C_{2h}$ .

Les principales longueurs de liaison et valeurs d'angle déterminées par le calcul sont présentées ci-dessous :

$$L_{C-C} = 1.5346 \text{ \AA}, L_{C-O} = 1.4168 \text{ \AA}, L_{C-H} = 1.106 \text{ \AA}.$$

$$C-O-C : 112.6^\circ, O-C-C : 111.7^\circ.$$

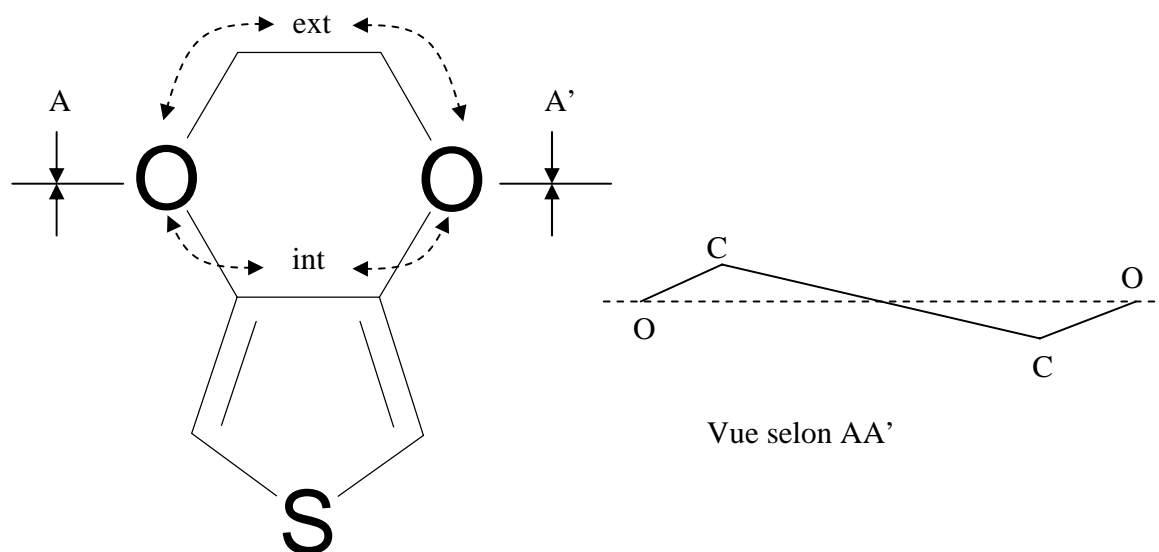
#### IV.2.C.2. L'EDOT

En utilisant la même méthode de calcul (PM3), nous obtenons la structure présentée sur la figure IV.7 qui sera utilisée dans les simulations des spectres Raman. Nous remarquons que tous les atomes du monomère compris entre l'atome de soufre et les atomes d'oxygène sont inclus dans le pseudo plan formé par le cycle thiényl. Cependant l'hybridation des carbones  $CH_2$  du cycle oxyéthylène est  $sp^3$ , ainsi ces atomes de carbone sont bien hors plan.

Les longueurs des liaisons et les principaux angles sont les suivants :

LIAISON	C-S	(C-O) <sub>int</sub>	(C-O) <sub>ext</sub>	C-H (coté thiophène)
LONGUEUR (Å)	1.7321	1.3752	1.4239	1.0885
LIAISON	C=C	(C-C) <sub>int</sub>	(C-C) <sub>ext</sub>	C-H (coté dioxane)
LONGUEUR (Å)	1.3671	1.4521	1.5331	1.1040

ANGLE	C-S-C	S-C=C	C=(C-C) <sub>int</sub>	C=C-O
VALEUR(°)	92.5	111.15	112.6	124.6
ANGLE	(C-C-O) <sub>int</sub>	C-O-C	(O-C-C) <sub>ext</sub>	H-C-H
VALEUR(°)	122.8	112	112.9	108.6



**Figure IV.7 :** Géométrie de l'EDOT optimisée par la méthode PM3. Les flèches en pointillées indiquent que les liaisons du cycle oxyéthylène sont indexées par « int » ou « ext » pour les différencier.

### IV.2.C.3. Le PEDOT : état neutre

Dans un second temps, nous avons pu, en partant des données obtenues sur le monomère, construire notre polymère. Nous avons choisi 10 unités de monomère (Voir Figure IV.8) car nous savons que dans le cas des thiophènes on ne peut plus distinguer du point de vue de la spectroscopie Raman le polymère de l'octothiophène. Nous considérons dans un premier temps l'état neutre du polymère c'est-à-dire sans aucune charge sur la chaîne. Cette simulation permet d'apporter des informations importantes concernant la manière dont sont agencés les monomères : ils prennent une conformation type tête-bêche et l'ensemble du polymère est relativement plan (tilt < 3%). La longueur de la liaison intercycle est estimée par la même occasion ( $L_{C=C \text{ inter}} = 1.4479 \text{ \AA}$ ). On remarque aussi que la longueur de liaisons et la valeur des angles relatifs au cycle thiényl sont quelques peu différents par rapport au monomère (voir paragraphe IV.4.C.2). En effet, le calcul d'optimisation de géométrie donne les valeurs suivantes :  $L_{C-S} = 1.7624 \text{ \AA}$ ,  $L_{C=C} = 1.3826 \text{ \AA}$ ,  $L_{(C-C)_{\text{int}}} = 1.4492 \text{ \AA}$ ,  $C-S-C = 94.5^\circ$ ,  $C=(C-C)_{\text{int}} = 114.4^\circ$ .

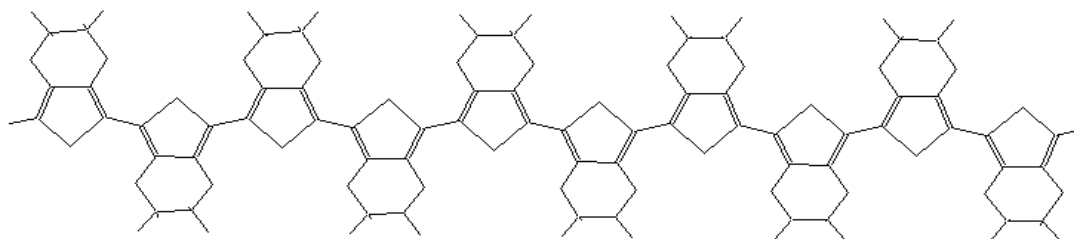


Figure IV.8 : molécule de décaEDOT utilisée pour nos optimisations de géométrie du PEDOT.

#### IV.2.C.4. Le PEDOT dopé par l'ion perchlorate

La forme dopée du polymère est obtenue en positionnant une charge positive sur le carbone de la double liaison C=C côté atome d'oxygène de la cinquième unité monomère (Figure IV.9). Le taux de dopage est donc dans notre cas de 10%.

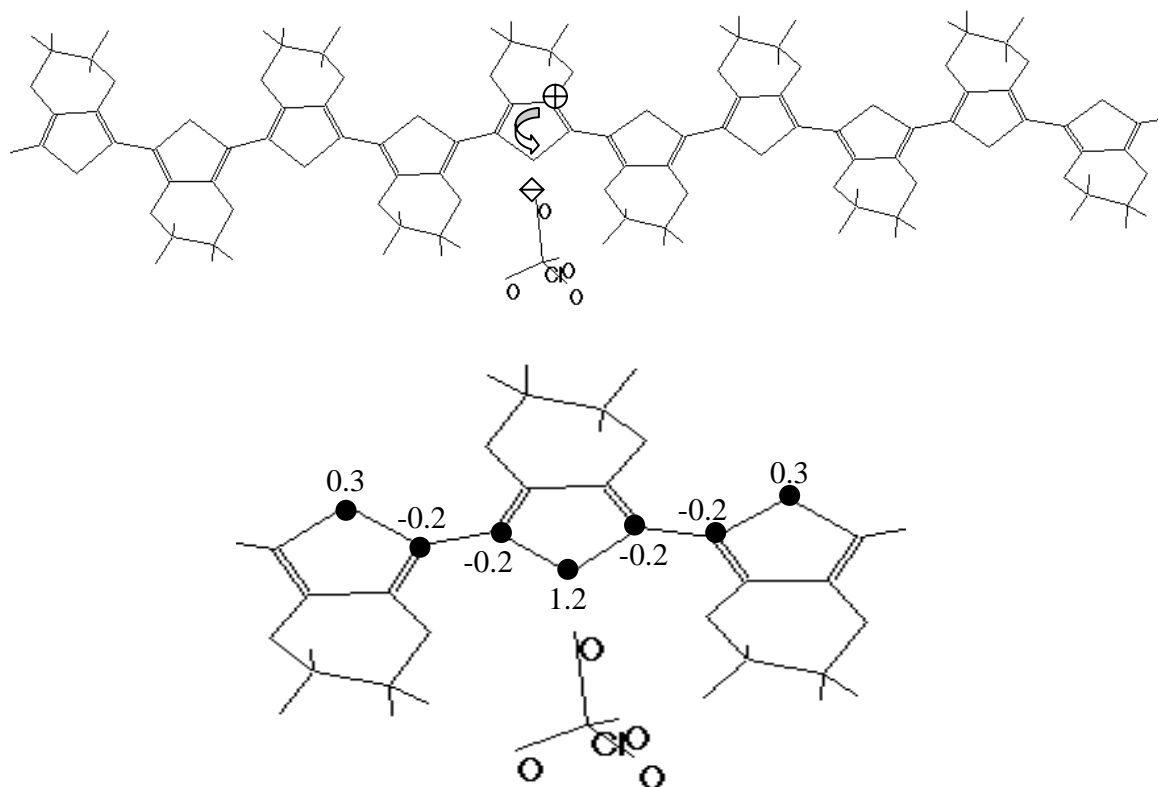


Figure IV.9 : molécule de décaEDOT utilisée pour nos optimisations de géométrie du PEDOT dans son état dopé à 10%. En dessous, nous avons reporté la charge (en unité d'électrons) portée par des atomes au voisinage de  $\text{ClO}_4^-$  montrant ainsi que la charge se déplace vers l'atome de soufre.

Après optimisation de la structure chargée (sans la présence du contre-ion), on remarque que la charge se délocalise sur l'unité monomère qui la juxtapose (sixième unité monomère). Cependant lors de l'électropolymérisation, l'ion perchlorate vient compenser la charge retirée sur la chaîne de polymère. Nous l'avons donc positionné à proximité du cycle thiophène. Une forte localisation de la charge positive sur l'atome de soufre (cinquième unité) est alors observée. De plus, le contre-ion se déplace vers ce soufre ionisé comme illustré sur la figure IV.9. En estimant l'énergie de l'ensemble (polymère chargé/contre-ion) qui est de 14900 kcal, puis en retirant la contribution des énergies de liaisons du polymère et du contre-ion qui vaut 14710 kcal, *Hyperchem* nous a permis d'évaluer l'énergie de liaison entre l'ion perchlorate et le soufre. La valeur obtenue est de 190 kcal, ce qui est comparable à l'énergie d'une liaison forte. D'ailleurs, la distance entre l'oxygène du perchlorate et le soufre a été estimée par nos calculs à 1.55 Å.

#### IV.2.C.5. Polymère dopé en solution aqueuse

La dernière étape de notre travail a consisté à simuler l'immersion en solution aqueuse du polymère dopé. Il apparaît clairement sur la figure IV.10 que notre molécule n'est plus inscrite dans un pseudo-plan passant par les cycles de thiophène. On remarque que la présence d'eau induit une rotation des différentes unités de monomères les unes par rapport aux autres. On peut aussi signaler que l'inclinaison s'effectue préférentiellement du côté du contre ion et que le nombre de molécules d'eau dans cette partie est beaucoup plus important. Ainsi, le contre-ion solvaté dans l'eau va diminuer la délocalisation électronique induite par la planéité de la chaîne, ce qui logiquement entraîne une diminution de la longueur de conjugaison.

Enfin, signalons que cette simulation prend beaucoup plus de temps car les forces intermoléculaires entre les molécules d'eau et notre polymère sont très faibles comparées aux forces intramoléculaires. L'optimisation est plus délicate car le minimum de l'énergie est moins prononcé.

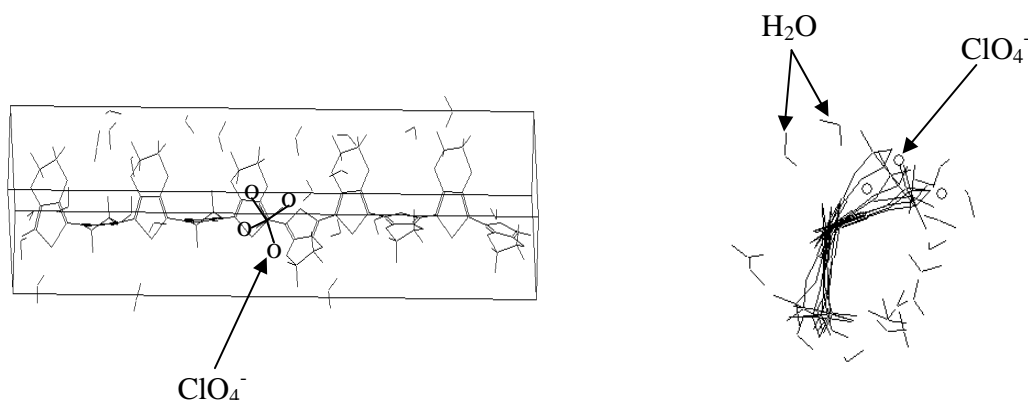


Figure IV.10 : simulation de la géométrie du décaEDOT en milieu aqueux pour un dopage de 10%.

Sur la base de ces résultats obtenus avec Hyperchem 7 en collaboration avec madame le professeur Marzec, nous pouvons commencer les calculs de simulation de spectres vibrationnels. Nous présentons dans la partie qui suit le modèle que nous avons utilisé.

### IV.3. MODÈLE

#### IV.3.A. Formalisme

Pour interpréter les spectres vibrationnels de diffusion Raman et d'absorption infrarouge, un programme de calcul basé sur le champ de force de valence a été développé au laboratoire par J.P. Buisson et J.-Y. Mévellec<sup>4</sup>. Il permet de calculer les fréquences des modes en diagonalisant la matrice dynamique de Fourier sur la base des déplacements cartésiens. On calcule cette matrice en effectuant un changement de base de la matrice dynamique de Fourier car elle est exprimée sur la base des coordonnées internes. Cette dernière est en faite construite à partir des constantes de force. Ainsi, chaque jeu de constantes de force caractérise une molécule.

Dans ce modèle, nous tenons compte de la symétrie car elle permet de classer les modes. La matrice dynamique écrite sur la base des coordonnées cartésiennes se met sous la forme matricielle<sup>4</sup> :

$$D = M^{-\frac{1}{2}} \cdot B^+ \cdot F^I \cdot B \cdot M^{-\frac{1}{2}}$$

avec  $F^I$  : matrice dynamique exprimée sur la base des coordonnées internes

B : matrice de passage des coordonnées cartésiennes aux coordonnées internes

M : les éléments de cette matrice sont les masses des atomes constituant la molécule.

Les fréquences fondamentales de vibration sont ainsi reliées aux constantes de force. En ajustant ces constantes, on rend compte des fréquences expérimentales en minimisant par la méthode dite « des moindres carrés » la quantité :

$$\sqrt{\frac{1}{N} \cdot \sum_i (w_i^{\text{exp}} - w_i^{\text{calc}})^2}$$

avec  $w_i^{\text{exp}}$  fréquence expérimentale et  $w_i^{\text{calc}}$  fréquence théorique du mode vibrationnel i

N nombre de fréquences expérimentales

Les détails du formalisme peuvent être trouvés dans la thèse de doctorat de Jean-Yves Mévellec<sup>4</sup>.

### IV.3.B. Coordonnées internes - constantes de force

Dans ce travail, les liaisons chimiques covalentes sont représentées par un modèle de champ de force de valence que nous allons expliciter. Les coordonnées internes décrivent d'une manière simple nos molécules. Nous leur associons alors des constantes de force que nous présentons dans le tableau IV.1 et tableau IV.2 (nous n'avons indiqué que les plus importantes).

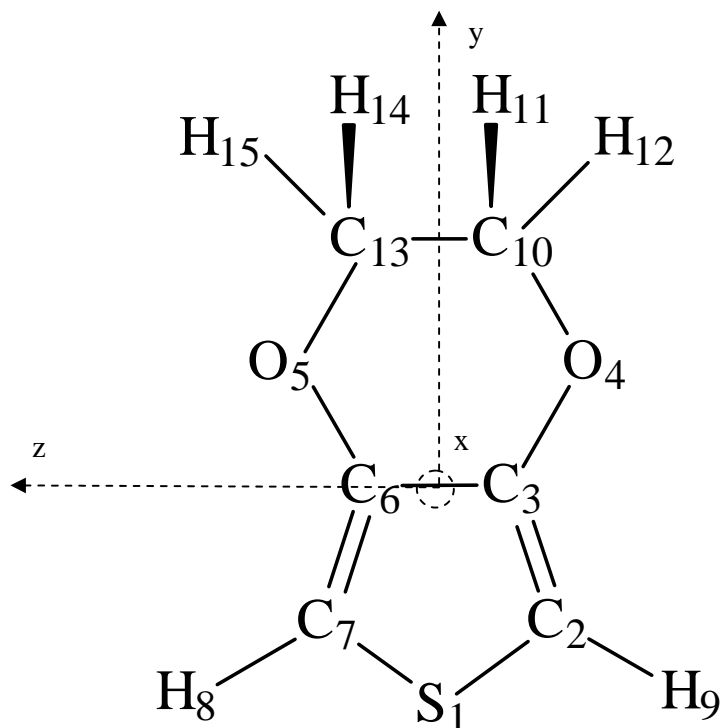
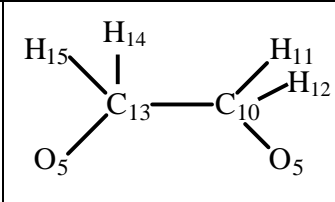
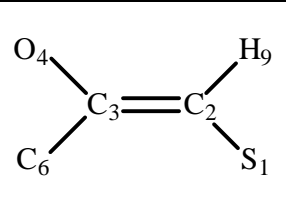
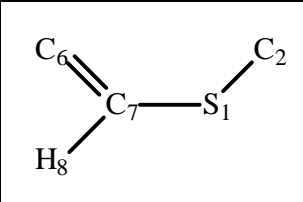
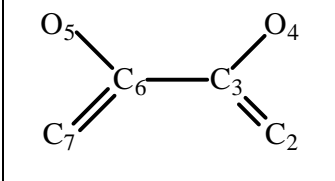
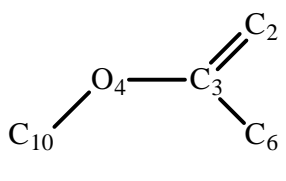
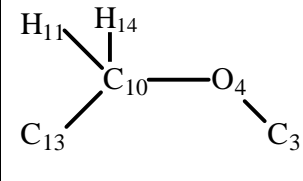


Figure IV.11 : Schéma de principe de la molécule d'EDOT et le repère cartésien choisi.

Tableau IV.1 : Coordonnées internes précisées à l'aide de la figure IV.11 et constantes de force associées pour l'EDOT.

Coordonnées internes	constantes de force	Coordonnées internes	constantes de force
<b>Elongation de la liaison :</b>		<b>Elongation de la liaison :</b>	
C <sub>3</sub> -C <sub>6</sub>	L <sub>1</sub>	C <sub>10</sub> -O <sub>4</sub>	L <sub>5</sub>
C <sub>2</sub> =C <sub>3</sub>	L <sub>2</sub>	C <sub>10</sub> -C <sub>13</sub>	L <sub>6</sub>
C <sub>3</sub> -O <sub>4</sub>	L <sub>3</sub>	C <sub>10</sub> -H <sub>11</sub>	L <sub>7</sub>
C <sub>2</sub> -S <sub>1</sub>	L <sub>4</sub>		
<b>Déformation angulaire :</b>		<b>Déformation angulaire :</b>	
C <sub>7</sub> -S <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	A <sub>1</sub>	C <sub>6</sub> -C <sub>3</sub> -O <sub>4</sub>	A <sub>7</sub>
S <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> =C <sub>3</sub>	A <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> -O <sub>4</sub> -C <sub>10</sub>	A <sub>8</sub>
S <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -H <sub>9</sub>	A <sub>3</sub>	C <sub>13</sub> -C <sub>10</sub> -O <sub>4</sub>	A <sub>9</sub>
C <sub>3</sub> =C <sub>2</sub> -H <sub>9</sub>	A <sub>4</sub>	O <sub>4</sub> -C <sub>10</sub> -H <sub>11</sub>	A <sub>10</sub>
C <sub>2</sub> =C <sub>3</sub> -O <sub>4</sub>	A <sub>5</sub>	C <sub>13</sub> -C <sub>10</sub> -H <sub>11</sub>	A <sub>11</sub>
C <sub>2</sub> =C <sub>3</sub> -C <sub>6</sub>	A <sub>6</sub>	H <sub>11</sub> -C <sub>10</sub> -H <sub>12</sub>	A <sub>12</sub>

Tableau IV.2 : Torsions des différentes liaisons et constantes de force associées de l'EDOT.

Torsion de la liaison	C-C	C=C	C-S
Représentation			
Constante de force	T <sub>1</sub>	T <sub>2</sub>	T <sub>3</sub>
Torsion de la liaison	C-C	C-O	C-O
Représentation			
Constante de force	T <sub>4</sub>	T <sub>5</sub>	T <sub>6</sub>

« Wag » des atomes d'hydrogène : - H<sub>15</sub> par rapport à O<sub>5</sub>-C<sub>13</sub>-C<sub>10</sub>

W<sub>1</sub>

- H<sub>8</sub> par rapport à S<sub>1</sub>-C<sub>7</sub>-C<sub>6</sub>

W<sub>2</sub>

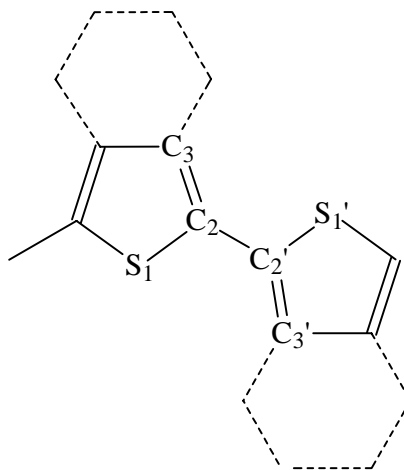
On effectue la même construction pour le polymère. Néanmoins, il faut prendre en compte six nouvelles coordonnées internes concernant l'inter-cycle. Nous les avons présenté sur le tableau IV.3.



Tableau IV.3 : Liaisons et constantes de force associées supplémentaires pour décrire le PEDOT.

Coordonnées internes		constantes de force	
<b>Elongation de la liaison :</b>			
$C_2-C_{2'}$	$L_8$		Représentation
<b>Déformation angulaire :</b>			
$C_3=C_2-C_{2'}$	$A_{13}$		
$S_1-C_2-C_{2'}$	$A_{14}$		
$C_2-C_{2'}-S_1'$	$A_{15}$		
$C_2-C_{2'}=C_3'$	$A_{16}$		
<b>Torsion de la liaison :</b>			
$C_2-C_{2'}$	$T_7$		

Voici positionné ci-dessous la liaison intercycle au sein du polymère :



### IV.3.C. Dénombrement et activité des modes

#### IV.3.C.1. Introduction

Au premier abord les vibrations d'une molécule peuvent paraître complexes, cependant toutes peuvent être décomposées en mouvements vibrationnels plus simples appelés modes normaux de vibration. On distingue deux types de déplacements :

- les mouvements laissant invariants la molécule : translations et rotations.
- les distorsions internes de la molécule.

Pour interpréter les modes expérimentaux, nous utilisons la théorie des groupes. A partir de la symétrie de la molécule étudiée, nous sommes capable de déterminer la représentation réductible de la molécule. Cette représentation est exprimée sous sa forme irréductible afin de prévoir le nombre et la symétrie des modes normaux.

Une table de caractère est associée à chaque groupe de symétrie. Elle permet très rapidement de calculer le nombre et la symétrie des modes de vibration. Le dénombrement a été effectué pour le dioxane, l'EDOT, le PEDOT. Cette table nous fournit aussi des informations supplémentaires. En effet, l'activité en diffusion Raman est corrélée à la variation de la polarisabilité  $\alpha$  des molécules. Ainsi, les composantes du tenseurs  $\alpha_{ij}$  ( $i, j = x, y, z$ ) qui sont exprimées sous la forme  $ij$  dans les tables de caractères, indique la possibilité de raies Raman pour chaque type de symétrie. En revanche, l'absorption infrarouge correspond à l'oscillation d'un dipôle permanent. Les composantes de ce dipôle ont le même type de symétrie que les composantes du vecteur de translation qui est indiqué sous la forme  $T_i$  ( $i = x, y, z$ ) dans nos tables. Nous nous appuierons sur ces propriétés pour effectuer l'expérience de Raman polarisée qui nous donnera des indications importantes concernant l'attribution des modes.

#### IV.3.C.2. Le dioxane

Les calculs d'optimisation de géométrie présentés au paragraphe IV.4.C.1 nous montrent précisément que les atomes de la molécule de dioxane ne sont pas tous situés dans un même plan. Cette molécule comporte en fait trois éléments de symétrie : un centre d'inversion, un axe  $C_2$ , et un plan de symétrie. On en déduit que le groupe de symétrie est  $C_{2h}$ . La table de caractère du groupe  $C_{2h}$  est présentée tableau IV.4.

**Tableau IV.4 : Table de caractère du groupe  $C_{2h}$ .**

$C_{2h}$	E	$C_2$	i	$\sigma_{xz}$	Rotations et translation	Polarisabilité
$A_g$	1	1	1	1	$R_y$	$x^2, y^2, z^2, xz$
$B_g$	1	-1	1	-1	$R_x, R_z$	$xy, yz$
$A_u$	1	1	-1	-1	$T_y$	
$B_u$	1	-1	-1	1	$T_x, T_z$	

Cette molécule est composée de 14 atomes, elle a donc 42 degrés de liberté. La représentation réductible  $\Gamma_{\text{dioxane}}$  se décompose sous la forme :

$$\Gamma_{\text{dioxane}} = 11 A_g + 10 B_g + 10 A_u + 11 B_u$$

Les translations ont la symétrie  $A_u$  et  $B_u$  (2) et les rotations ont la symétrie  $A_g$  et  $B_g$ (2). Le dénombrement des fréquences non nulles s'écrit alors:

$$\Gamma_{\text{dioxane}} = 10 A_g + 8 B_g + 9 A_u + 9 B_u$$

Par la théorie des groupes, on prévoit donc 18 raies observables en diffusion Raman et 18 raies en absorption infrarouge. Remarquons que les modes indexés « g » sont symétriques par rapport au centre d'inversion et que les modes « u » sont antisymétriques.

### IV.3.C.3. L'EDOT

De même, nous avons montré au paragraphe IV.4.C.2 que le monomère EDOT n'est pas plan. Il ne reste en fait que l'élément de symétrie « identité » qui est toujours applicable quelque soit la molécule, et un axe  $C_2$ . Le groupe ponctuel auquel appartient la symétrie de l'EDOT est donc  $C_2$ . La table de caractère des représentations est la suivante (Tableau IV.5) :

**Tableau IV.5 : Table de caractère du groupe  $C_2$ .**

$C_2$	E	$C_{2y}$	Rotations et translation	Polarisabilité
A	1	1	$T_y, R_y$	$x^2, y^2, z^2, xz$
B	1	-1	$T_x, T_z, R_x, R_z$	$xy, yz$

Cette molécule est constituée de 15 atomes. Elle a donc 45 degrés de liberté. On décompose la représentation réductible  $\Gamma_{\text{EDOT}}$  de la manière suivante :

$$\Gamma_{\text{EDOT}} = 22 A + 23 B$$

La translation et la rotation suivant l'axe y ont la symétrie A et les autres ont la symétrie B. Le dénombrement des fréquences non nulles devient :

$\Gamma_{\text{EDOT}} = 20 A + 19 B$
--------------------------------------

Ainsi, 39 raies peuvent être observées. La table de caractère nous montre que tous ces modes sont actifs en diffusion Raman et en absorption infrarouge. Le fait que l'on ne puisse distinguer clairement la symétrie du mode compliquera l'attribution des fréquences expérimentales.

#### IV.3.C.4. Le PEDOT

Dans le cas des polymères, le vecteur d'onde des phonons intervenant dans les processus de diffusion Raman et d'absorption infrarouge au premier ordre peut être considéré comme nul. Le groupe facteur à utiliser est donc le groupe du vecteur d'onde à  $\vec{k} = \vec{0}$ , isomorphe au groupe ponctuel. Pour le PEDOT, le groupe est  $C_{2h}$  (Tableau IV.6).

Tableau IV.6 : Table de caractère du groupe  $C_{2h}$ .

$C_{2h}$	E	$C_{2y}$	i	$(\sigma_{xz}, a/2)$	Rotations et translation	Polarisabilité
$A_g$	1	1	1	1	$R_y$	$x^2, y^2, z^2, xz$
$B_g$	1	-1	1	-1	$R_z, R_x$	$xy, yz$
$A_u$	1	1	-1	-1	$T_y$	
$B_u$	1	-1	-1	1	$T_x, T_z$	

Comme précédemment, nous pouvons déterminer le nombre de modes par symétrie. Le motif élémentaire est constitué de 26 atomes. La décomposition sur la base des représentations irréductibles du groupe  $C_{2h}$  donne :

$$\Gamma_{\text{PEDOT}} = 19 A_g + 20 B_g + 19 A_u + 20 B_u$$

Nous pouvons remarquer que les rotations suivant l'axe x et y ne sont pas possibles dans le cas du polymère, ainsi les modes  $A_g$  sont tous non nuls, et de plus les modes de symétrie  $B_g$  ne comportent qu'une seule rotation suivant l'axe z. On peut aussi ajouter que les translations ont la symétrie  $A_u$  et  $B_u$  (2). La représentation naturelle se décompose en :

$$\Gamma_{\text{PEDOT}} = 19 A_g + 19 B_g + 18 A_u + 18 B_u$$

Ainsi, 74 raies peuvent être observées, 38 en Raman ( $19 A_g + 19 B_g$ ) et 36 en infra rouge ( $18 A_u + 18 B_u$ ). Étant donnée la faible masse des atomes d'hydrogène, les 8 élongations des liaisons C-H se situent dans la zone des  $3000 \text{ cm}^{-1}$ . Ainsi, la décomposition précédente dans cette zone donne 2  $A_g$ , 2  $B_g$ , 2  $A_u$  et 2  $B_u$ .

#### IV.3.C.5. Conclusion

Voici rassemblée dans le tableau IV.7 l'activité Raman et infrarouge des modes des composés que nous avons étudiés. Nous avons distingué deux régions : l'une inférieure à  $1700 \text{ cm}^{-1}$  et l'autre supérieure à  $2800 \text{ cm}^{-1}$ .

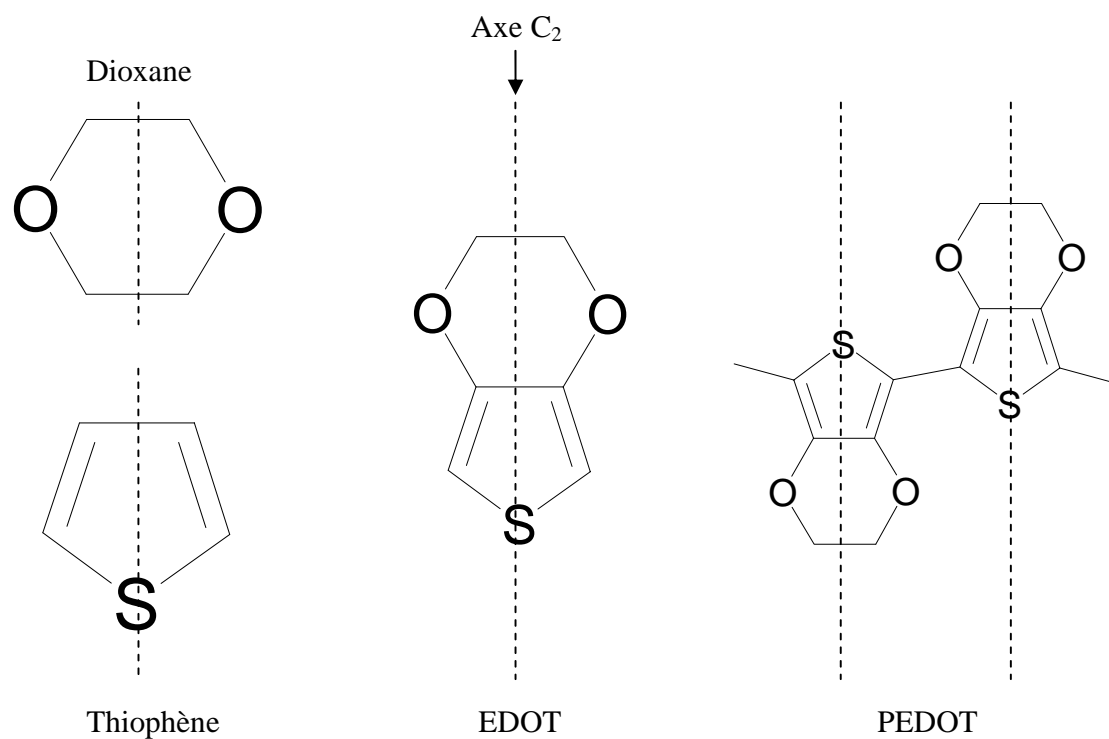
**Tableau IV.7 : dénombrement des modes en fonction de la symétrie et de la région spectrale pour le thiophène, le dioxane, l'EDOT et le PEDOT.**

COMPOSÉ	FRÉQUENCE	$< 1700 \text{ cm}^{-1}$	$> 2800 \text{ cm}^{-1}$
THIOPHÈNE	Raman	$6 A_1 + 3 A_2$	$2 A_1 + 2 A_2$
	Infra rouge	$5 B_1 + 3 B_2$	$2 B_1 + 2 B_2$
DIOXANE	Raman	$8 A_g + 6 B_g$	$2 A_g + 2 B_g$
	Infra rouge	$7 A_u + 7 B_u$	$2 A_u + 2 B_u$
EDOT	Raman et Infra rouge	$17 A + 16 B$	$3 A + 3 B$
PEDOT	Raman	$17 A_g + 17 B_g$	$2 A_g + 2 B_g$
	Infra rouge	$16 A_u + 16 B_u$	$2 A_u + 2 B_u$

### IV.3.D. Filiation des modes

Afin d'apporter des indices concernant les attributions des modes, nous effectuons une filiation des modes Raman et infrarouge de nos composés. Plus précisément, nous établissons des liens entre les types de symétrie des molécules étudiées. Dans notre cas, nous proposons figure IV.12 de suivre l'évolution des modes du dioxane et du thiophène quand on passe à l'EDOT, et du monomère nous établissons une relation avec le polymère. Cette filiation nous donnera des indications importantes pour le monomère car ses modes A et B sont actifs en Raman et en infra rouge. Les modes sont cependant bien séparés pour le dioxane, le thiophène et le PEDOT étant donné que ces molécules ont un centre d'inversion.

Sur la figure IV.12, nous remarquons que l'axe  $C_2$  est le seul élément de symétrie que les molécules ont en commun. On en déduit la filiation suivante, d'une part les modes de type A qui sont symétriques par rapport à  $C_2$ , et d'autre part les modes de type B qui sont antisymétriques par rapport à l'axe  $C_2$ . Par exemple, les modes A du cycle oxyéthylène de l'EDOT proviennent des modes  $A_g$  et  $A_u$  du dioxane tandis que les modes A du cycle thiényl de l'EDOT ont pour origine les modes  $A_1$  et  $A_2$  du thiophène. Chaque mode A de l'EDOT donne deux modes (sauf ceux liés aux atomes d'hydrogène du cycle thiényl) à  $\vec{k} = \vec{0}$  dans le PEDOT car il y a deux entités monomère par maille élémentaire. La présence du centre d'inversion implique qu'un des modes est de symétrie  $A_g$  et l'autre de symétrie  $A_u$ . Nous pouvons effectuer les mêmes commentaires pour les modes de type B de l'EDOT.



**$C_{2h}$  (Dioxane)**

$A_g$  ( $B_g$ )  
 $A_u$  ( $B_u$ )

**$C_{2v}$  (Thiophène)**

$A_1$  ( $B_1$ )  
 $A_2$  ( $B_2$ )

**$C_2$  (EDOT)**

$A$  ( $B$ )

**$C_{2h}$  (PEDOT)**

$A_g$  ( $B_g$ )  
 $A_u$  ( $B_u$ )

Figure IV.12 : filiation des modes du dioxane, thiophène, EDOT et PEDOT. L'axe  $C_2$  de l'EDOT est le seul élément de symétrie qu'ont en commun les différentes molécules.

## IV.4. RÉSULTATS DANS LE PEDOT NEUTRE

### IV.4.A. Détermination des constantes de forces

Rappelons que la constante de force F relative à la liaison R est définie par :

$$F = \left( \frac{\partial^2 \phi}{\partial R^2} \right)_{R=R_0}$$

où  $\phi$  est le potentiel et  $R_0$  la position d'équilibre.

Pour l'EDOT et le PEDOT, nous déterminons les constantes de forces à partir des constantes de forces obtenues dans le thiophène ou le dioxane, et des longueurs des liaisons calculées par optimisation de géométrie. Ceci est évalué à l'aide de la relation établie par J.P. Buisson :

$$F \cdot R^4 = C^{te}$$

avec R longueur de liaison et  $C^{te}$  constante.

Le tableau IV.8 récapitule les constantes de forces de l'EDOT et du PEDOT estimées à partir du dioxane et du thiophène. Les longueurs R sont exprimées en Å et les constantes de forces F ont pour unité mdyn/Å.

**Tableau IV.8 : Constantes de forces (en mdyn/Å) et longueur de liaison R (en Å) de l'EDOT et du PEDOT estimées à partir du dioxane ou du thiophène.**

	DIOXANE		THIOPHÈNE		EDOT		PEDOT	
	R	F	R	F	R	F	R	F
(C-C) <sub>ext</sub>	1.5346	4.476	-	-	1.5333	4.491	1.5282	4.551
(C-C) <sub>int</sub>	-	-	1.4230	6.167	1.4512	5.701	1.4492	5.733
C=C	-	-	1.3690	7.633	1.3674	7.669	1.3826	7.337
(C-O) <sub>ext</sub>	1.4168	5.029	-	-	1.4239	4.929	1.4205	4.977
(C-O) <sub>int</sub>	1.4168	5.029	-	-	1.3742	5.682	1.3759	5.654
C-S	-	-	1.7140	4.995	1.7320	4.791	1.7621	4.472

Partant des informations concernant la diffusion Raman polarisée (présentée en annexe) qui permettent de classer les modes selon leur symétrie et de l'estimation de ces constantes de forces, nous sommes en mesure d'ajuster toutes les constantes de force.



#### IV.4.B. Attribution des modes du PEDOT.

L'ajustement des modes de type « g » du PEDOT est effectué en prenant le spectre de diffusion Raman in-situ du film dans l'état neutre, c'est-à-dire au potentiel -0.70 V vs E.C.S. (Figure IV.13). Ce spectre est extrait de l'étude in-situ présentée au paragraphe IV.7.A.1.

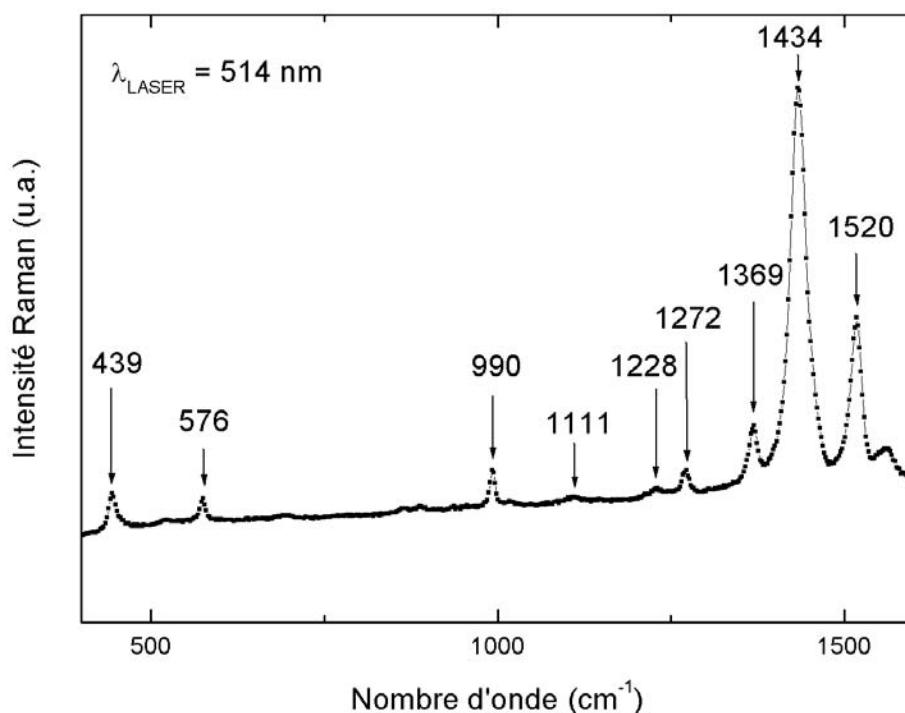


Figure IV.13 : Spectres de diffusion Raman in situ du PEDOT dans l'état dédopé obtenu au potentiel -0.70 V vs E.C.S. La longueur d'onde excitatrice du LASER est 514 nm.

Les modes de type « u » du PEDOT sont ajustés en prenant le spectre infrarouge<sup>3</sup> d'un film réalisé par voie oxydative puis réduit par NH<sub>4</sub>OH (2M).

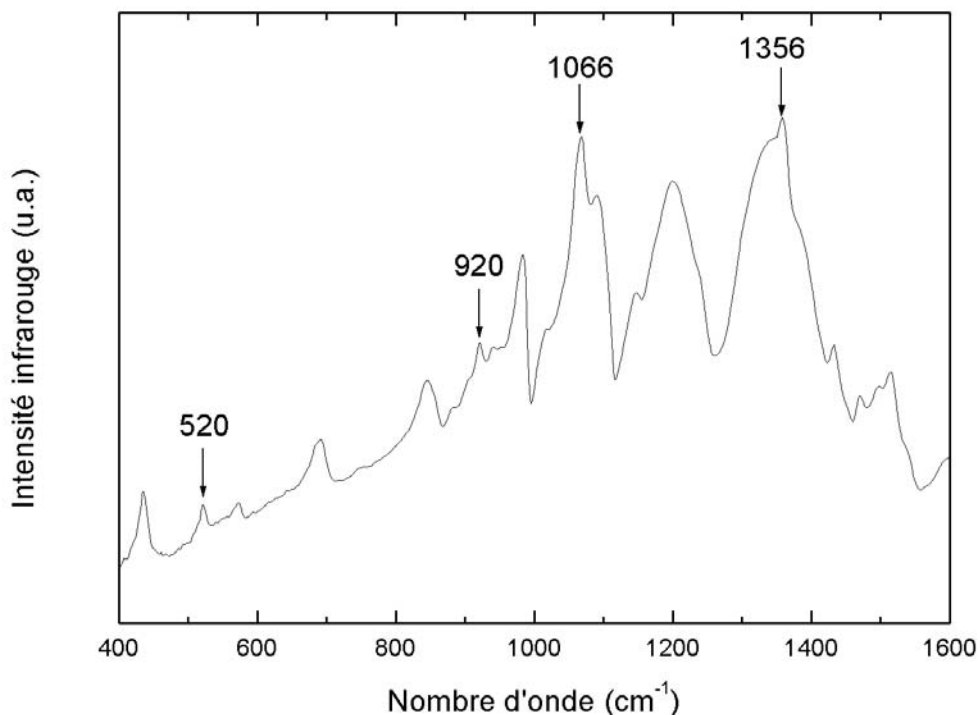


Figure IV.14 : Spectre infrarouge du PEDOT réalisé par voie oxydative, puis réduit par  $\text{NH}_4\text{OH}$  (2 M). (d'après S. Garreau<sup>3</sup>)

Le tableau IV.9 présente les résultats de nos calculs ainsi que l'attribution des modes. Nous y avons ajouté une description de la vibration en indiquant les principales valeurs des PED en pourcentage (Potentiel Energy Distribution). Les valeurs du PED sont exprimées en donnant la contribution (en pourcentage) des coordonnées internes qui interviennent pour la vibration. Remarquons que la somme des valeurs (en %) peut dépasser 100 % car les constantes de couplage liaison-liaison, liaison-angle et angle-angle peuvent être négative et ainsi diminuer les valeurs des PED. Les résultats concernant le dioxane et l'EDOT sont présentés en annexe.

**Tableau IV.9 : Valeurs calculées et attribution des modes du PEDOT dans l'état neutre. Les valeurs observées sont extraites du spectre Raman in-situ pris au potentiel -0.70 V vs E.C.S.**

Fréquence Raman ( $\lambda = 514 \text{ nm}$ ) en $\text{cm}^{-1}$				
	Observé	Calculé	Attribution	PED
Modes de symétrie $A_g$		2924	Élongation antisymétrique C-H	98.L <sub>7</sub>
		2811	Élongation symétrique C-H	100.L <sub>7</sub>
		1484	Balancement (C-H <sub>2</sub> )	20.A <sub>11</sub> +34.A <sub>10</sub> +30.L <sub>6</sub>
		1457	Cisaillement (C-H <sub>2</sub> )	50.A <sub>12</sub> +19.A <sub>10</sub> +18.W <sub>11</sub>
	1434	1431	Élongation symétrique C=C	55.L <sub>2</sub> +11.A <sub>14</sub> +13.A <sub>13</sub> +20.L <sub>3</sub>
	1369	1367	Élongation symétrique (C-C) <sub>int</sub>	71.L <sub>1</sub> +30.L <sub>2</sub> +11.L <sub>3</sub>
	1272	1278	Twisting (C-H <sub>2</sub> )	67.A <sub>10</sub> +11.W <sub>1</sub> +12.T <sub>1</sub>
	1228	1227	Élongation (C-C) <sub>intercycle</sub>	11.A <sub>10</sub> +19.L <sub>3</sub> +28.L <sub>4</sub> +27.L <sub>8</sub> +12.A <sub>13</sub>
	1111	1110	Déformation de la partie sup. du cycle oxyéthylène	22.L <sub>8</sub> +21.L <sub>5</sub> +25.A <sub>11</sub> +16.W <sub>1</sub>
		1067	Rocking (C-H <sub>2</sub> )	15.W <sub>2</sub> +10.T <sub>6</sub> +26.A <sub>11</sub> +20.L <sub>5</sub> +18.L <sub>8</sub>
	990	991	Déformation du cycle oxyéthylène	24.L <sub>3</sub> +13.L <sub>5</sub> +34.L <sub>8</sub> +10.A <sub>1</sub>
		844	Élongation symétrique (C-C) <sub>ext</sub>	55.L <sub>6</sub> +10.A <sub>11</sub> +29.L <sub>5</sub>
	576	569	Déformation du thiophène	18.L <sub>3</sub> +20.L <sub>2</sub> +20.L <sub>4</sub>
	439	442	Déf. hors plan de la partie sup. du cycle oxyéthylène	48.W <sub>1</sub> +41.T <sub>6</sub> +54.T <sub>5</sub> +34.A <sub>9</sub> +42.A <sub>11</sub>
		360	Déf. hors plan du cycle oxyéthylène	17.W <sub>1</sub> +16.T <sub>5</sub> +12.T <sub>3</sub> +36.A <sub>8</sub> +11.A <sub>11</sub> +12.L <sub>4</sub>
		318	Déf. hors plan suivant l'axe y	69.T <sub>3</sub> +33.L <sub>2</sub> +22.T <sub>6</sub> +27.T <sub>1</sub>
		209	Déf. suivant l'axe y	38.L <sub>8</sub> +28.A <sub>14</sub> +22.A <sub>13</sub> +16.L <sub>4</sub>
		190	Déf. hors plan	31.T <sub>5</sub> +28.T <sub>1</sub> +35.T <sub>2</sub> +10.A <sub>11</sub>
	29	Torsion (C-O) <sub>ext</sub>	133.W <sub>11</sub> +1609.T <sub>6</sub> +43.T <sub>5</sub> +143.A <sub>11</sub> +93.A <sub>8</sub>	
Modes de symétrie $B_g$	2928	2923	Élongation antisymétrique C-H	98.L <sub>7</sub>
		2807	Élongation symétrique C-H	100.L <sub>7</sub>
	1520	1526	Élongation antisymétrique C=C	70.L <sub>2</sub> +14.A <sub>6</sub> +16.L <sub>3</sub>
		1453	Cisaillement (C-H <sub>2</sub> )	45.A <sub>12</sub> +35.A <sub>10</sub> +16.W <sub>1</sub>
		1355	Balancement (C-H <sub>2</sub> )	15.A <sub>12</sub> +36.A <sub>11</sub> +33.A <sub>10</sub>
		1251	Twisting (C-H <sub>2</sub> )	15.L <sub>3</sub> +62.A <sub>10</sub>
		1169	Élongation (C-C) <sub>intercycle</sub>	30.L <sub>4</sub> +21.A <sub>14</sub> +51.L <sub>8</sub>
		1148	Élongation (C-O) et déf. du thiophène	10.A <sub>6</sub> +30.L <sub>8</sub> +19.A <sub>10</sub>
		1048	Rocking (C-H <sub>2</sub> )	11.L <sub>3</sub> +28.A <sub>11</sub> +18.W <sub>1</sub>
		936	Élongation (C-O) <sub>ext</sub>	56.L <sub>5</sub> +15.A <sub>11</sub>
		805	Élongation (C-O) <sub>int</sub>	14.A <sub>7</sub> +36.L <sub>8</sub> +23.L <sub>3</sub> +10.A <sub>5</sub>
		547	Déformation du cycle oxyéthylène	49.A <sub>9</sub> +11.A <sub>8</sub> +10.T <sub>6</sub>
		441	Élongation (C-S)	48.L <sub>4</sub> +19.A <sub>6</sub>
		431	Déformation hors plan du cycle oxyéthylène	47.L <sub>4</sub> +14.A <sub>6</sub> +29.A <sub>14</sub> +15.A <sub>2</sub> +33.L <sub>8</sub>
		412	Déformation hors plan	14.L <sub>4</sub> +14.A <sub>9</sub> +29.T <sub>6</sub> +30.T <sub>2</sub>
		215	Déformation hors plan	23.A <sub>11</sub> +28.W <sub>1</sub> +78.T <sub>6</sub> +15.T <sub>2</sub>
		163	Déf. hors plan suivant l'axe x	32.T <sub>2</sub> +71.T <sub>3</sub>

		130	Déf. hors plan suivant l'axe x	27.A <sub>7</sub> +26.A <sub>5</sub> +13.A <sub>14</sub> +13.A <sub>16</sub> +17.L <sub>8</sub>
		43	Déformation hors plan	100.T <sub>6</sub> +20.T <sub>2</sub>
		0	Rotation / à l'axe z	
Modes de symétrie A <sub>u</sub>	2928	2924	Élongation antisymétrique C-H	98.L <sub>7</sub>
		2811	Élongation symétrique C-H	100.L <sub>7</sub>
		1484	Balancement (C-H <sub>2</sub> )	31.L <sub>6</sub> +21.A <sub>11</sub> +34.A <sub>10</sub>
		1457	Cisaillement (C-H <sub>2</sub> )	49.A <sub>12</sub> +21.A <sub>10</sub> +17.W <sub>1</sub>
	1433	1437	Élongation C=C	31.L <sub>1</sub> +70.L <sub>2</sub>
		1357	Élongation (C-C) <sub>int</sub> et (C-O) <sub>int</sub>	37.L <sub>1</sub> +11.L <sub>2</sub> +56.L <sub>3</sub>
		1267	Twisting (C-H <sub>2</sub> )	75.A <sub>10</sub> +13.W <sub>1</sub> +15.T <sub>1</sub>
		1120	Élongation (C-C) <sub>ext</sub> et (C-O) <sub>ext</sub>	33.L <sub>5</sub> +18.A <sub>11</sub> +12.W <sub>1</sub>
	1090	1075	Rocking (C-H <sub>2</sub> )	14.L <sub>5</sub> +33.A <sub>11</sub> +19.W <sub>1</sub> +12.T <sub>6</sub>
	982	992	Élongation (C-S)	54.L <sub>4</sub> +12.L <sub>5</sub>
	845	860	Élongation (C-C) <sub>ext</sub>	11.L <sub>4</sub> +13.L <sub>5</sub> +43.L <sub>6</sub>
		801	« respiration » du cycle oxyéthylène	12.L <sub>1</sub> +17.A <sub>1</sub> +19.L <sub>3</sub> +16.L <sub>5</sub> +13.L <sub>6</sub>
	572	553	Déformation du thiophène	14.L <sub>2</sub> +20.A <sub>1</sub> +13.A <sub>2</sub> +12.L <sub>3</sub>
	435	441	Déformation de la partie du cycle oxyéthylène	35.A <sub>9</sub> +43.A <sub>11</sub> +49.W <sub>1</sub> +46.T <sub>6</sub> +54.T <sub>5</sub>
		341	Déformation du cycle oxyéthylène	11.A <sub>5</sub> +43.A <sub>8</sub> +13.A <sub>11</sub> +21.W <sub>1</sub> +11.T <sub>6</sub> +17.T <sub>5</sub> +13.T <sub>1</sub>
		265	Déformation hors plan	20.T <sub>5</sub> +39.T <sub>1</sub> +14.T <sub>3</sub> +21.T <sub>7</sub>
		148	Torsion (C-C) <sub>int</sub>	89.T <sub>6</sub> +13.T <sub>1</sub> +61.T <sub>4</sub> +16.T <sub>2</sub> +56.T <sub>7</sub>
		61	Déf. hors plan suivant l'axe y	54.T <sub>6</sub> +28.T <sub>4</sub> +53.T <sub>2</sub> +87.T <sub>3</sub> +14.T <sub>7</sub>
		0	Translation suivant l'axe y	
Modes de symétrie B <sub>u</sub>		2923	Élongation antisymétrique C-H	98.L <sub>7</sub>
		2807	Élongation symétrique C-H	100.L <sub>7</sub>
	1514	1514	Élongation C=C	76.L <sub>2</sub> +17.L <sub>3</sub>
		1452	Cisaillement (C-H <sub>2</sub> )	44.A <sub>12</sub> +35.A <sub>10</sub> +16.W <sub>1</sub>
	1356	1355	Balancement (C-H <sub>2</sub> )	15.A <sub>12</sub> +33.A <sub>10</sub>
		1250	Twisting (C-H <sub>2</sub> )	15.L <sub>3</sub> +63.A <sub>10</sub> +12.W <sub>1</sub>
		1148	Élongation (C-O) et déf. du thiophène	34.L <sub>3</sub> +24.L <sub>5</sub> +25.A <sub>10</sub>
	1066	1062	Déformation du thiophène	19.L <sub>4</sub> +11.A <sub>2</sub> +16.L <sub>5</sub> +12.A <sub>11</sub>
		1006	Rocking (C-H <sub>2</sub> )	32.L <sub>4</sub> +24.A <sub>11</sub> +18.W <sub>1</sub> +11.T <sub>6</sub>
	920	913	Élongation (C-S)	31.L <sub>4</sub> +12.L <sub>3</sub> +48.L <sub>5</sub>
		624	Déformation du cycle oxyéthylène	12.L <sub>3</sub> +18.A <sub>8</sub> +17.A <sub>9</sub>
	520	513	Déformation hors plan du cycle oxyéthylène	24.A <sub>9</sub> +11.T <sub>6</sub>
		451	Déformation hors plan	21.T <sub>6</sub> +14.T <sub>3</sub>
		408	Déformation hors plan	17.A <sub>5</sub> +21.A <sub>9</sub>
		299	Torsion (C-C) <sub>intercycle</sub>	10.W <sub>1</sub> +38.T <sub>6</sub> +64.T <sub>5</sub> +15.T <sub>2</sub> +48.T <sub>3</sub>
		194	Déformation hors plan	12.A <sub>11</sub> +16.W <sub>1</sub> +44.T <sub>6</sub> +124.T <sub>5</sub> +43.T <sub>7</sub>
		95	Déf. hors plan suivant l'axe x	12.A <sub>5</sub> +41.A <sub>14</sub> +37.A <sub>13</sub>
		53	Déf. hors plan suivant l'axe z	85.T <sub>5</sub> +27.T <sub>2</sub> +42.T <sub>7</sub>
		0	Translation suivant l'axe x	
		0	Translation suivant l'axe z	

#### **IV.4.C. Récapitulatif des résultats du calcul**

Nous avons rassemblé dans le tableau IV.10 et le tableau IV.11 tous les résultats concernant les calculs qui ont été menés. Nous avons ajouté les résultats du cycle thiényl provenant de la thèse de doctorat de J.-Y. Mévellec<sup>4</sup>. Ces tableaux permettent par ailleurs de préciser la filiation des modes de diffusion Raman et infrarouge. Nous avons classé les modes suivant deux tableaux car, comme nous l'avons déjà indiqué, seul l'axe  $C_2$  est commun aux quatre molécules. L'EDOT est la seule molécule dans notre étude qui présente uniquement cet axe de symétrie. Nous distinguons donc les modes A et B de l'EDOT.

Notons que dans le tableau IV.10 et le tableau IV.11 les valeurs élevées des fréquences des quatre modes entourés, 1227 et 991 en symétrie  $A_g$ , 1169 et 805 en symétrie  $B_g$ , est dû à la présence dans le PEDOT de l'intercycle qui n'influe que sur les modes de symétrie « g ».

Tableau IV.10 : Récapitulatif des fréquences calculées du dioxane, du thiophène, de l'EDOT et du PEDOT. Mode de vibration de type A.

ATTRIBUTION	Dioxane (D) ou Thiophène (T)	EDOT (A)	PEDOT	
			A <sub>g</sub>	A <sub>u</sub>
Balancement (C-H <sub>2</sub> ) + (C-C) <sub>ext</sub>	D : 1401 (A <sub>g</sub> ) -1371 (A <sub>u</sub> )	1486	1484	1484
Cisaillement (C-H <sub>2</sub> )	D : 1461 (A <sub>g</sub> )-1445 (A <sub>u</sub> )	1450	1457	1457
Élongation C=C	T : 1410 (A <sub>1</sub> )	1421	1431	1437
Élongation sym. (C-C) <sub>int</sub>	T : 1359 (A <sub>1</sub> )	1365	1367	1357
Twisting (C-H <sub>2</sub> )	D : 1304 (A <sub>g</sub> )-1291 (A <sub>u</sub> )	1268	1278	1267
(C-H) <sub>dans le plan</sub> et (C-S)	T : 1082 (A <sub>1</sub> )-1034 (A <sub>1</sub> )	1186	1227	992
(C-C) <sub>ext</sub>	D : 888 (A <sub>u</sub> )	886		
(C-S)	T : 826 (A <sub>1</sub> )	832	844	860
Rocking (C-H <sub>2</sub> )	D : 1129 (A <sub>g</sub> )-1083 (A <sub>u</sub> )	1100	1100	1120
(C-O) <sub>ext</sub>	D : 1123 (A <sub>u</sub> )	1056	1067	1075
« Respiration »	D : 836 (A <sub>g</sub> )	763	991	801
(C-H) <sub>hors plan</sub>	T : 903 (A <sub>2</sub> )-683 (A <sub>2</sub> )	712		
Déformation cycle	T : 608 (A <sub>1</sub> )	553	569	553
Torsion (C-O)	D : 435 (A <sub>g</sub> )	437	442	441
Déformation cycle	D : 423 (A <sub>g</sub> )	339	360	341
Torsion (C-S)	T : (A <sub>2</sub> )	249	318	265
Torsion (C-C)	D : 224 (A <sub>u</sub> )	217	209	148
Rotation par rapport à l'axe y		0	190	61
Translation suivant y		0	29	0

Tableau IV.11: Récapitulatif des fréquences calculées du dioxane, du thiophène, de l'EDOT et du PEDOT. Modes de vibration de type B.

ATTRIBUTION	Dioxane (D) ou Thiophène (T)	EDOT (B)	PEDOT	
			B <sub>g</sub>	B <sub>u</sub>
Élongation C=C	T : 1503 (B <sub>1</sub> )	1522	1526	1514
Cisaillement (C-H <sub>2</sub> )	D : 1443 (B <sub>g</sub> ) -1456 (B <sub>u</sub> )	1448	1453	1452
Balancement (C-H <sub>2</sub> ) + (C-C) <sub>ext</sub>	D : 1346 (B <sub>g</sub> )-1357 (B <sub>u</sub> )	1356	1355	1355
Twisting (C-H <sub>2</sub> )	D : 1223 (B <sub>g</sub> )-1251 (B <sub>u</sub> )	1246	1251	1250
(C-H) <sub>dans le plan</sub> et (C-S)	T : 1251 (B <sub>1</sub> )-1081 (B <sub>1</sub> )	1173	1148	1148
Élongation sym. (C-O)	D : 1107 (B <sub>g</sub> )	1136	1048	1062
Rocking (C-H <sub>2</sub> )	D : 855 (B <sub>g</sub> )-1049 (B <sub>u</sub> )	1020		1006
(C-O) <sub>ext</sub>	D : 874 (B <sub>u</sub> )	934	936	
(C-S)	T : 753 (B <sub>1</sub> )	857	1169	913
(C-H) <sub>hors plan</sub>	T : 714 (B <sub>2</sub> )	759		
Déformation cycle	D : 616 (B <sub>u</sub> )	625	805	624
Déformation cycle	D : 485 (B <sub>g</sub> )	521	547	513
Torsion (C-S)	T : 452 (B <sub>2</sub> )	478	441	451
Déformation hors plan		372	431	408
Torsion (C-O)	D : 276 (B <sub>u</sub> )	317	412	299
Déformation hors plan		133	215	194
Rotation / à l'axe x		0	163	95
Rotation / à l'axe z		0	130	53
Translation suivant x		0	43	0
Translation suivant z		0	0	0

## IV.5. ÉTUDE « IN-SITU » DU DOPAGE D'UN FILM

Le but de cette partie est d'étudier en détail les spectres de diffusion Raman afin de mieux comprendre les mécanismes de dopage des nanofils de PEDOT. Pour ce faire, nous avons mené dans un premier temps une étude de spectroscopie de diffusion Raman in-situ sur des films de PEDOT synthétisés à partir de l'**électrolyte (1)**. Nous proposons alors une interprétation complète des spectres du polymère dans l'état dopé. Sur la base de cette interprétation nous avons expliqué les spectres obtenus sur des nanofils de PEDOT.

### IV.5.A. Étude de diffusion Raman in-situ

Nous avons mené une étude de spectroscopie de diffusion Raman in-situ sur un film de PEDOT. Le film est réalisé en voltammétrie cyclique entre -0.5 V et +0.8 V vs E.C.S. sur une électrode de platine. Il est plongé ensuite dans une solution sans monomère dans laquelle quelques cycles de dopage-dédopage sont réalisés. Puis, on applique un potentiel négatif de -0.7 V que l'on maintient jusqu'à stabilité du courant. L'étude présentée ci-dessous a été effectuée en prenant un potentiel compris entre -0.7 V et +0.7 V (Figure IV.15). Ainsi, les films étudiés ne sont pas dégradés par une application de potentiel trop importante (suroxydation). Lorsque le film de polymère est maintenu au potentiel de -0.7 V vs E.C.S., les principaux pics sont pointés à 1562, 1520, 1434, 1369, 1272, 990, 576, 439  $\text{cm}^{-1}$  (Figure IV.16). La principale modification au cours du dopage est observée sur la bande à 1434  $\text{cm}^{-1}$ , attribuée à l'élongation de valence de la double liaison C=C. En effet, lors du dopage, le pic à 1434  $\text{cm}^{-1}$  se déplace vers 1451  $\text{cm}^{-1}$ . Le pic relatif à l'élongation antisymétrique de cette même double liaison C=C pointé à 1520  $\text{cm}^{-1}$  disparaît quand le potentiel est supérieur à 0 V pour faire apparaître deux nouveaux pics : l'un à 1499  $\text{cm}^{-1}$  et l'autre 1537  $\text{cm}^{-1}$  (Figure IV.15).



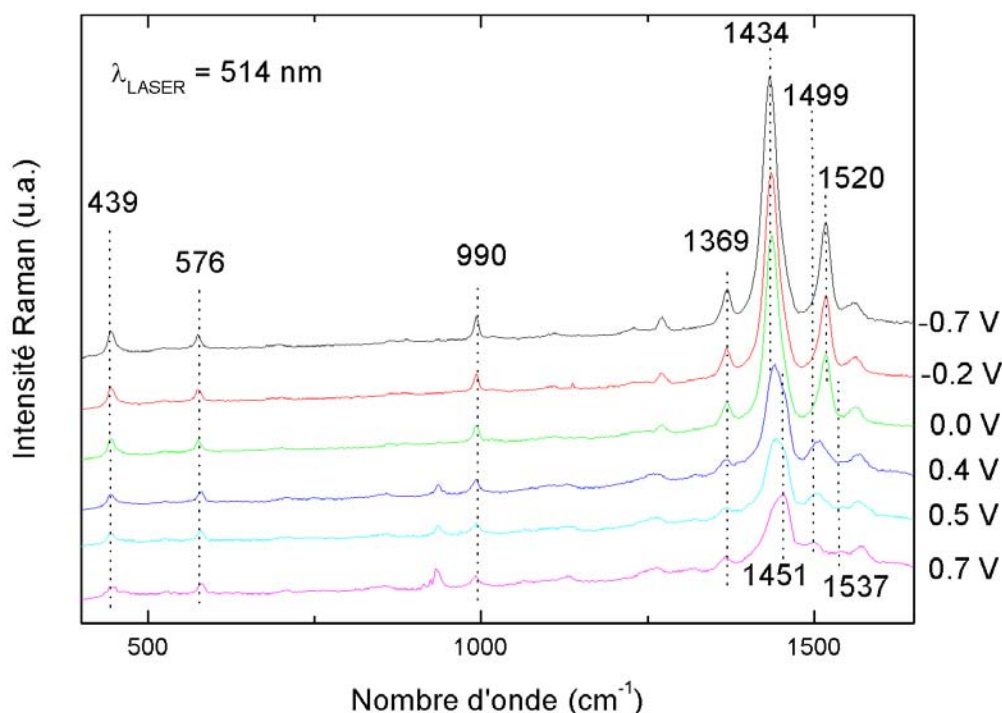


Figure IV.15 : Spectres de diffusion Raman in situ d'un film de PEDOT (514.5 nm). Le potentiel imposé est compris entre -0.70 V et +0.70 V vs E.C.S.

Notons que l'étude menée par S. Garreau par spectroélectrochimie du PEDOT en milieu aqueux aboutit aux mêmes résultats<sup>13-14</sup>.

#### IV.5.B. Calcul pour la structure dopée

Rappelons que dans le paragraphe IV-4-C, nous avons présenté les résultats concernant la géométrie optimisée du PEDOT dans l'état dopé. En comparant les longueurs des liaisons entre le PEDOT dans l'état neutre et l'état dopé, nous notons quatre différences principales que nous présentons dans le tableau IV.12. Nous indiquons également les constantes de force obtenues pour l'état neutre et les constantes de forces corrigées par la loi de J.P. Buisson (IV.6.A.) pour l'état dopé.

**Tableau IV.12 : Principales longueurs de liaisons modifiées quand on passe de l'état neutre à l'état dopé. Les calculs d'optimisation de géométrie ont été effectués au paragraphe IV.4.C. Les constantes de forces sont exprimées en mdyne/Å.**

LIAISON	ÉTAT NEUTRE		ÉTAT DOPÉ	
	$R_{\text{Neutre}}(\text{Å})$	Constante de force	$R_{\text{Dopé}}(\text{Å})$	Constante de force
C-S	1.7624	4.47	1.8218	3.92
C=C	1.3826	6.88	1.4000	6.54
(C-C) <sub>inf</sub>	1.4492	5.77	1.4324	6.04
(C-C) <sub>intercycle</sub>	1.4480	5.47	1.3979	6.29

Le but du calcul suivant est de donner la tendance concernant l'évolution des modes quand le potentiel augmente. Nous considérons pour simplifier nos calculs que le PEDOT est dopé à 50 % c'est-à-dire, la maille élémentaire étant composée de deux monomères, l'un reste neutre et l'autre est dopé. Pour la partie neutre, on utilise les constantes de force du PEDOT neutre, et pour la partie dopée les constantes obtenues pour les structures dopées indiquées dans le tableau IV.12. Dans cette configuration, le centre d'inversion n'existe plus et le seul élément de symétrie est un axe  $C_2$ . Ainsi, les modes se rassemblent selon deux types de symétries, A et B.

#### IV.5.C. Résultats

Pour comprendre le dopage des films, nous avons superposé deux spectres de diffusion Raman in-situ du PEDOT : l'un correspond au film dans l'état neutre (-0.7 V vs E.C.S.) et l'autre au film dans l'état dopé (+0.7 V vs E.C.S.).

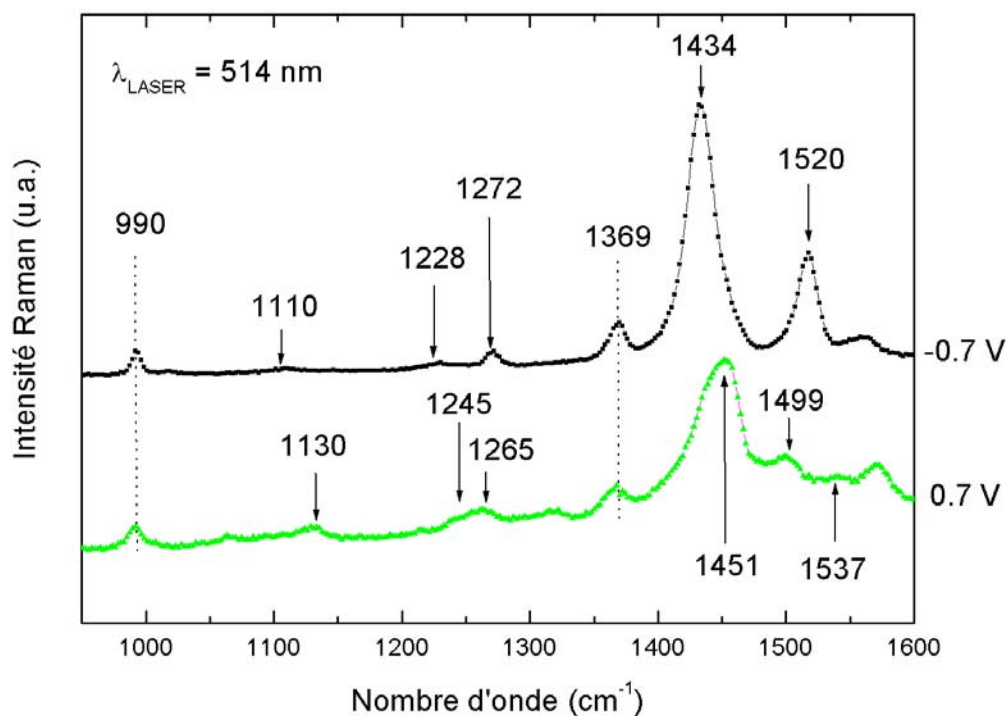


Figure IV.16 : Superposition de deux spectres de diffusion Raman in-situ du PEDOT (514.5 nm) : l'un correspond au film dans l'état neutre ( $-0.7 \text{ V}$  vs E.C.S.) et l'autre au film dans l'état dopé ( $+0.7 \text{ V}$  vs E.C.S.). (Extrait de la figure IV.15)

Nous prenons en compte le spectre Raman in-situ à  $+0.70 \text{ V}$  vs E.C.S. (Figure IV.16) afin de comparer avec les calculs obtenus à partir du nouveau jeu de constantes de forces de la structure dopé (Tableau IV.12). Le tableau IV.13 rassemble les principaux résultats concernant ce calcul et rappelle par la même occasion les fréquences observées et calculées pour le PEDOT dans l'état neutre.

Tableau IV.13 : Récapitulatif d'une partie des modes du PEDOT dans l'état neutre (partie gauche), dans l'état dopé (partie droite).

		ÉTAT NEUTRE			ÉTAT DOPÉ		
	Observé	Calculé	Attribution	Observé	Calculé	Attribution	
Modes de symétrie A	1434	1431 (A <sub>g</sub> )	Élong. (C=C) <sub>neutre</sub> + (C-O) <sub>int</sub>	1451	1442	Élongation (C=C) neutre + (C-C) <sub>int</sub> dopé	
	1433	1437 (A <sub>u</sub> )	Élong. (C=C) <sub>neutre</sub> + (C-C) <sub>int</sub>		-	1415	Élongation (C-C) <sub>int</sub> neutre + (C=C) dopé
	1369	1367 (A <sub>g</sub> )	Élong. (C-C) <sub>int</sub> + (C=C) <sub>neutre</sub>	1369	1387	Élongation (C-C) <sub>int</sub> + (C=C) <sub>non dopé</sub>	
	-	1357 (A <sub>u</sub> )	Élong. (C-O) <sub>int</sub> + (C-C) <sub>int</sub>		-	1355	Élong. (C-O) <sub>int</sub> (C-C) <sub>non dopé</sub> (C=C) <sub>dopé</sub>
	1272	1278 (A <sub>g</sub> )	Twisting (C-H <sub>2</sub> )	1265	1279	Twisting (C-H <sub>2</sub> )	
	1228	1227 (A <sub>g</sub> )	Élongation (C-C) inter cycle	1245	1245	Élongation (C-C) inter cycle	
	990	991 (A <sub>g</sub> )	Déformation du dioxane	990	1006	Déformation du dioxane	
	1111	1110 (A <sub>g</sub> )	Déf. de la partie sup. du dioxane	1130	1130	Déf. de la partie sup. du dioxane	
	-	844 (A <sub>g</sub> )	Élongation symétrique (C-C) <sub>ext</sub>	845	844	Élongation symétrique (C-C) <sub>ext</sub>	
	576	569 (A <sub>g</sub> )	Déformation du thiophène	576	565	Déformation du thiophène	
439	442 (A <sub>g</sub> )	Déf. hors plan de la partie sup. du dioxane	439	442	Déf. hors plan de la partie sup. du dioxane		
Modes de symétrie B	1520	1526 (B <sub>g</sub> )	Élong. antisym. (C=C) + (C-O) <sub>int</sub>	1537	1522	Élongation antisym. (C=C) neutre	
	1514	1514 (B <sub>u</sub> )	Élong. antisym. (C=C) + (C-O) <sub>int</sub>		1499	1489	Élongation antisym. (C=C) dopé
	1356	1355 (B <sub>g</sub> )	Balancement (C-H <sub>2</sub> )	1356	1355	Balancement (C-H <sub>2</sub> )	
	1066	1062 (B <sub>g</sub> )	Déformation du thiophène	1066	1057	Déformation du thiophène	
	920	913 (B <sub>g</sub> )	Élongation (C-S)	920	902	Élongation (C-S)	
520	513 (B <sub>g</sub> )	Déformation hors plan du dioxane	520	512	Déformation hors plan du dioxane		

#### IV.5.D. Discussion

Dans le tableau IV.13, le mode attribué à l'élongation symétrique de la double liaison C=C est calculé à  $1431\text{ cm}^{-1}$  (observé à  $1434\text{ cm}^{-1}$ ) pour le film neutre. Cependant, notre calcul pour la structure dopée montre l'apparition de deux nouveaux modes. L'un est calculé à  $1415\text{ cm}^{-1}$  et correspond au mélange de la vibration de la double liaison C=C pour la partie dopée et de la simple liaison (C-C)<sub>int</sub> pour la partie neutre. L'autre calculé à  $1442\text{ cm}^{-1}$  (observé à  $1451\text{ cm}^{-1}$ ) est un mélange de la vibration de la double liaison C=C pour la partie neutre et de la simple liaison (C-C)<sub>int</sub> pour la partie dopée (Figure IV.17). Ce résultat est important car il explique la présence d'un nouveau pic à  $1451\text{ cm}^{-1}$  quand le potentiel augmente. En effet, si le pic à  $1431\text{ cm}^{-1}$  attribué à la vibration de la double liaison C=C avait gardé la même nature au cours du dopage, on aurait dû observer une diminution du nombre d'onde de cette dernière car la délocalisation des électrons augmente quand le dopage augmente.

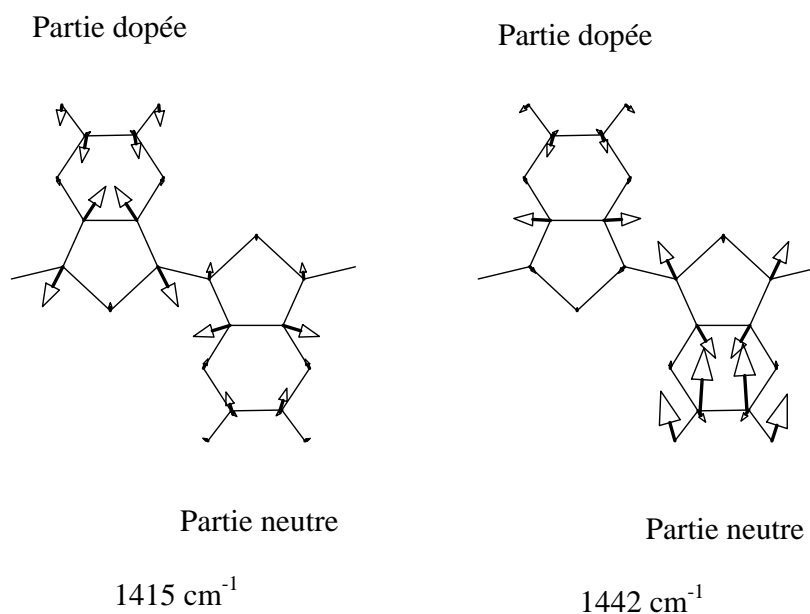


Figure IV.17 : Représentation des modes de vibration (Raman) calculés à  $1415\text{ cm}^{-1}$  et à  $1442\text{ cm}^{-1}$ .

Sur la figure IV.13, on observe que le mode d'élongation antisymétrique pointé à  $1520\text{ cm}^{-1}$  pour le neutre fait apparaître deux nouveaux pics au cours du dopage :  $1499\text{ cm}^{-1}$  et  $1537\text{ cm}^{-1}$ . Notre calcul fait aussi apparaître deux nouveaux pics :  $1489\text{ cm}^{-1}$  et  $1522\text{ cm}^{-1}$ . Le premier correspond à la vibration antisymétrique de la double liaison C=C de la partie dopée et le second est attribué à la vibration antisymétrique de la double liaison C=C de la partie neutre (Figure IV.18).

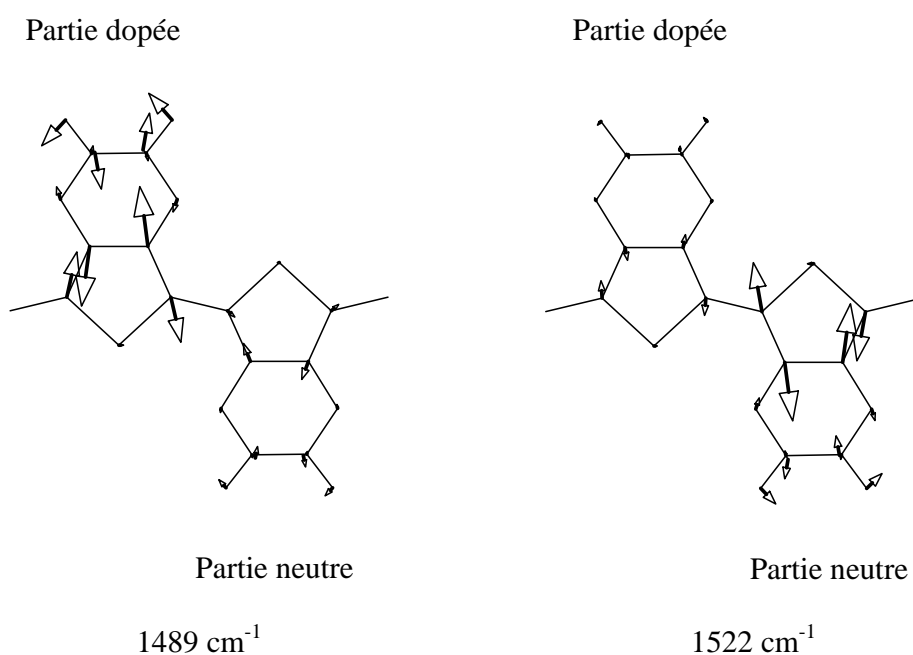
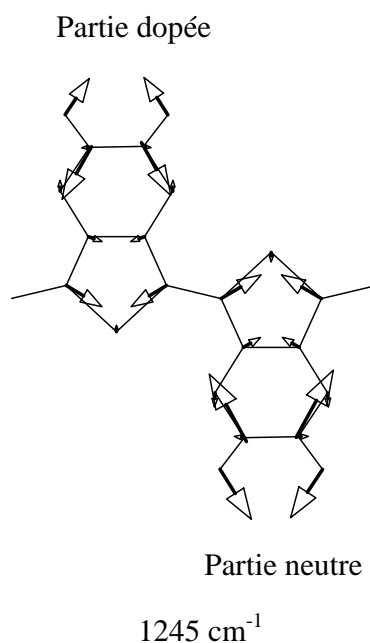


Figure IV.18 : Représentations des modes de vibration (Raman) calculés à  $1489$  et  $1522\text{ cm}^{-1}$ .

Nous remarquons aussi sur la figure IV.13 que le mode pointé à  $1228\text{ cm}^{-1}$  qui est attribué à l'élongation de la simple liaison C-C de l'intercycle, évolue vers des nombres d'onde supérieurs :  $1245\text{ cm}^{-1}$ . Là encore, notre calcul montre cette augmentation car la valeur de la fréquence de ce mode passe de  $1227\text{ cm}^{-1}$  à  $1245\text{ cm}^{-1}$ . Le décalage vers les nombres d'onde supérieurs indique que la densité électronique de cette liaison augmente. Ceci est dû au fait que les électrons  $\pi$  se délocalisent le long de la chaîne de polymère.



**Figure IV.19 : Représentation du mode de vibration (Raman) calculé à  $1245 \text{ cm}^{-1}$ .**

D'autres décalages peuvent être expliqués par notre calcul. En particulier, sur la figure IV.16 on observe que le mode situé à  $1111 \text{ cm}^{-1}$  (calculé à  $1110 \text{ cm}^{-1}$ ) dans l'état neutre qui est attribué à la déformation du cycle dioxane, se positionne, expérimentalement et par le calcul, à  $1130 \text{ cm}^{-1}$  dans l'état dopé.

Enfin, nous avons déjà signalé l'augmentation en intensité du pic situé à  $934 \text{ cm}^{-1}$  au cours du dopage. Cependant, notre modèle ne permet pas d'interpréter les évolutions en intensité. Nous proposons alors deux explications possibles :

- Un mode est effectivement calculé à  $934 \text{ cm}^{-1}$  en symétrie  $B_g$  dans le neutre et est attribué à la liaison  $(\text{C-O})_{\text{ext}}$ , mais cela n'explique pas pourquoi son activité augmente avec le potentiel.
- Une autre hypothèse est que ce pic correspondrait aux liaisons entre le soufre de l'unité monomère chargé positivement et l'ion dopant chargé négativement. En effet, nous avons remarqué grâce à l'optimisation de géométrie qu'une liaison de type ionique est créée lors du dopage. Donc, l'augmentation de

l'intensité du pic pourrait être lié à l'accroissement du nombre de liaisons ioniques au cours du dopage.

Jusqu'à présent, nous n'avons pas discuté du mode situé à  $1562\text{ cm}^{-1}$  car il n'est pas prévu de mode par le calcul dans cette région. En conséquence, nous émettons l'hypothèse qu'il peut s'agir d'une « overtone », c'est-à-dire d'une combinaison linéaire de modes qui peuvent être de symétrie différente. En additionnant le nombre d'onde à  $576\text{ cm}^{-1}$  et  $990\text{ cm}^{-1}$ , nous obtenons  $1566\text{ cm}^{-1}$  proche de la valeur observée.

## IV.6. ÉTUDE DES NANOFILS

### IV.6.A. Rappel des résultats

La figure IV.20 présente les spectres de diffusion Raman d'un film de PEDOT et nanofils de différents diamètres (190 nm et 35 nm). Sur la figure IV.21, nous présentons l'agrandissement des spectres précédents dans la région comprise entre  $1400\text{ cm}^{-1}$  et  $1600\text{ cm}^{-1}$ .

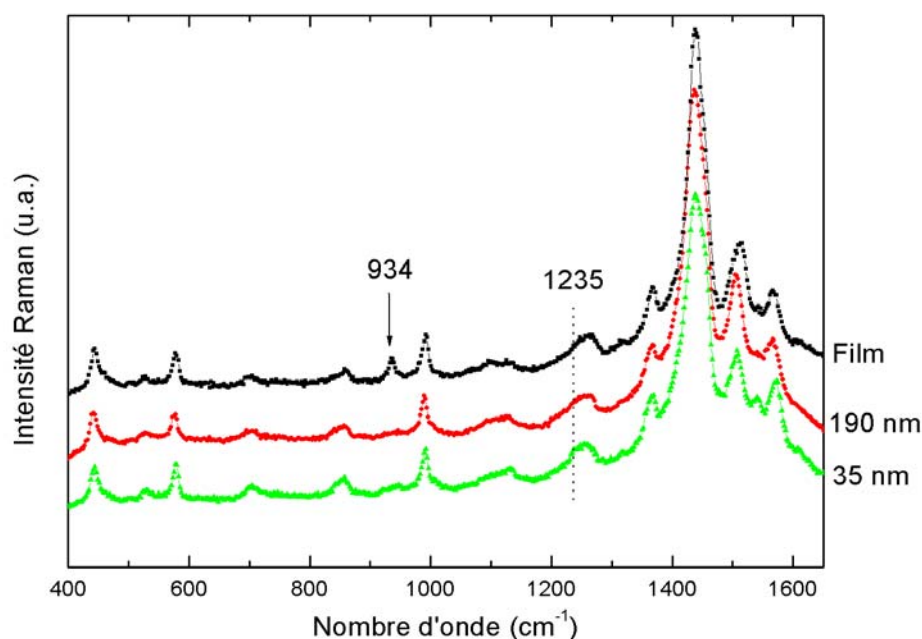


Figure IV.20 : Spectres de diffusion Raman d'un film de PEDOT et de nanofils de différents diamètres (190 nm et 35 nm). La longueur d'onde excitatrice utilisée est 514 nm.



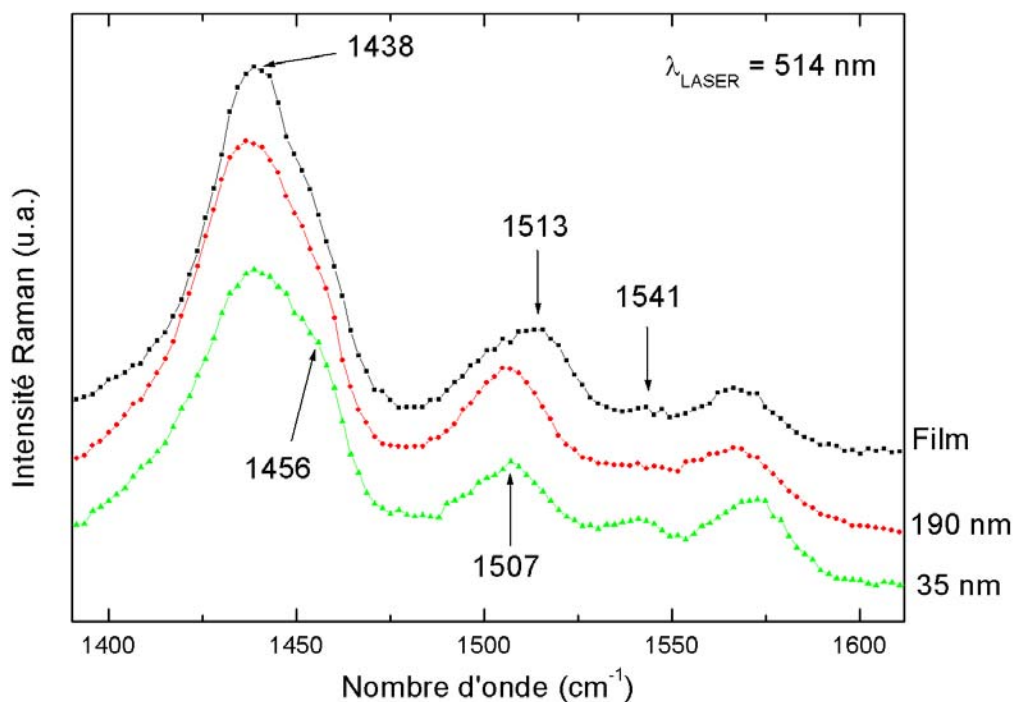


Figure IV.21 : Agrandissement des spectres de la figure IV.20 dans la région  $1400 \text{ cm}^{-1}$ - $1600 \text{ cm}^{-1}$ .

#### IV.6.B. Discussion

Avant d'expliquer les évolutions observées à l'aide de notre calcul, nous allons comparer les spectres du film et des nanofils de 35 nm de diamètre avec les spectres in-situ du film (Figure IV.15). Nous pouvons déjà remarquer que le spectre du film réalisé ex-situ se rapproche de l'allure du spectre du film in-situ dont le potentiel est de 0.40 V vs E.C.S. (Figure IV.22, gauche). Le spectre des nanofils, quant à lui (35 nm), est proche du spectre du film in-situ enregistré à 0.50 V vs E.C.S. (Figure IV.22, droite). Il semble donc que la délocalisation des électrons au sein de la chaîne de polymère dans les nanofils soit plus marquée que dans le film. Nous pouvons probablement associer cette augmentation de la délocalisation à la diminution du nombre de défauts dans les nanofils. Autrement dit, la longueur de conjugaison augmente dans les nanofils par rapport au film.

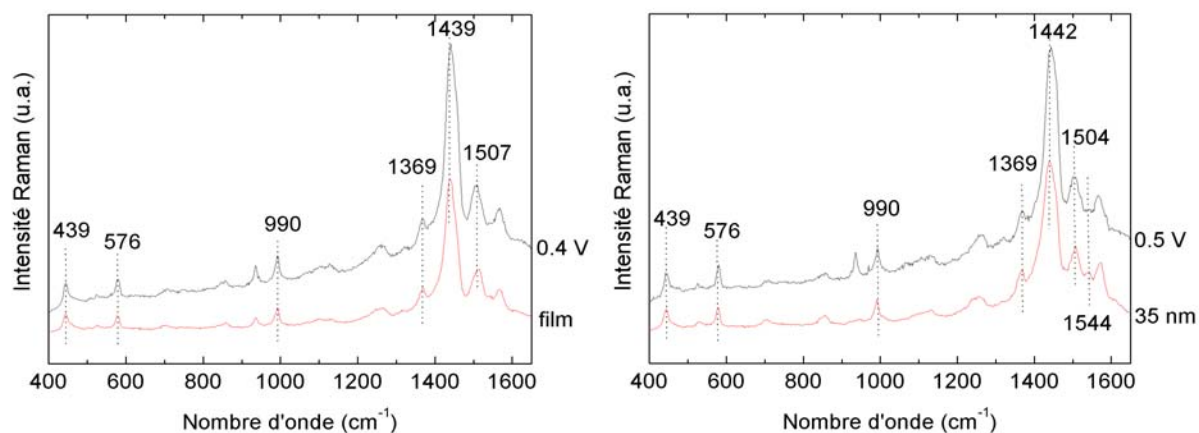


Figure IV.22 : À gauche, spectre in-situ du film au potentiel +0.40 V vs E.C.S. avec le spectre ex-situ du film. À droite, spectre in-situ du film au potentiel +0.50 V vs E.C.S. avec le spectre ex-situ des nanofils de 35 nm de diamètre.

Sur la figure IV.21, nous pouvons remarquer que les bandes pointées à  $1438\text{ cm}^{-1}$  et  $1456\text{ cm}^{-1}$  sont présentes pour le film et les nanofils. Cependant, comme ces bandes sont larges et proches, il est difficile de déterminer si l'apparition de l'épaule ( $1456\text{ cm}^{-1}$ ) est liée à son augmentation en intensité ou à la diminution de la bande pointée à  $1438\text{ cm}^{-1}$ . Nous allons plutôt nous intéresser aux pics pointés en  $1513\text{ cm}^{-1}$  pour le spectre du film et  $1507\text{ cm}^{-1}$  pour le spectre des nanofils de 35 nm de diamètre. En comparant ces spectres avec l'étude in-situ, on observe que ces pics évoluent vers  $1499\text{ cm}^{-1}$  quand le potentiel augmente (Figure IV.15). Rappelons que nous avons associé cette bande à la vibration calculée à  $1489\text{ cm}^{-1}$ . Ainsi, ce déplacement de  $6\text{ cm}^{-1}$  vers les nombres d'onde plus petits est moins difficile à interpréter car la vibration est observée sur l'unité monomère dopée (Figure IV.18). Cette diminution indique un accroissement de la longueur de la double liaison C=C, autrement dit la délocalisation des électrons  $\pi$  est plus forte dans le cas des nanofils par rapport au film. Cette interprétation confirme ainsi l'observation faite au début de la discussion. En revanche, la bande observée en  $1541\text{ cm}^{-1}$  qui correspond à la bande calculée à  $1522\text{ cm}^{-1}$  (vibration de l'unité neutre) ne semble pas évoluer.

### IV.6.C. Spectre d'un fil isolé et polarisation

Nous avons essayé de mettre en évidence une orientation préférentielle des chaînes de polymère dans les nanofils. Pour cela, il convient de polariser le faisceau LASER incident et la lumière réfléchiée. Pour espérer observer un effet de polarisation, il est indispensable de focaliser la microsonde Raman sur un seul fil dont l'axe est connu et contrôlé par rapport à la polarisation de la lumière. Ces mesures diffèrent des études précédentes où l'on mesurait plusieurs fils orientés aléatoirement. Dans un premier temps, nous allons réaliser des spectres de diffusion Raman sur un fil unique, puis nous effectuerons notre expérience de polarisation sur ce même fil.

#### IV.6.C.1. Fil isolé

Nous avons superposé ci-dessous le spectre d'un amas de fils et celui d'un fil isolé déposé sur la surface de notre support au cours de la dissolution. Ces fils ont un diamètre de 190 nm et sont synthétisés en utilisant l'électrolyte (1). Nous observons deux spectres identiques. Il est donc probable qu'il n'y a pas d'effet de couplage important entre les fils. Notons que ce spectre a été réalisé sur un fil unique de 190 nm avec une microsonde Raman dont le diamètre du faisceau est de 2  $\mu\text{m}$ .

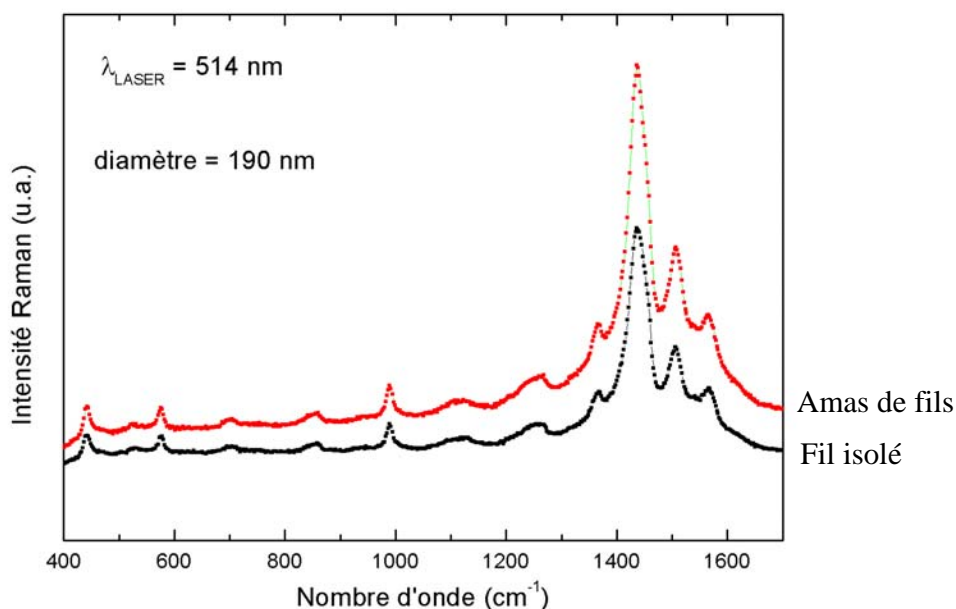


Figure IV.23 : Spectres de diffusion Raman (514.5nm) sur un amas de fils et un fil isolé de 190 nm de diamètre.

### IV.6.C.2. Polarisation en diffusion Raman

Le but de cette expérience est de mesurer une orientation éventuelle des chaînes de polymères au sein des nanofils. Pour la réaliser, nous avons utilisé le même fil que précédemment. Un polariseur est placé sur le trajet du faisceau incident et un analyseur sur le trajet du faisceau rétrodiffusé : soit la direction de la polarisation est parallèle à l'axe du nanofil (x), soit la direction est perpendiculaire (y). Nous orientons notre échantillon selon trois directions différentes par rapport à la polarisation du LASER :

- La direction de l'axe du fil est parallèle à la polarisation rectiligne du LASER (Figure IV.24).
- La seconde est perpendiculaire à la polarisation LASER.
- La dernière orientation est prise à  $45^\circ$  par rapport à l'axe du fil pour nous assurer que les chaînes ne sont pas suivant cet axe.

Les spectres que nous avons obtenus ne présentent pas de différences (Figure IV.24) car aucune variation relative de bande n'est remarquée. Nous ne pouvons pas conclure s'il existe une orientation préférentielle des chaînes de polymère. Cependant, on ne peut écarter l'existence éventuelle d'une fine couche orientée des chaînes de polymère à la surface. Rappelons que les membranes subissent un traitement hydrophile, les parois des pores sont donc polarisées négativement. Sachant que lors de l'électropolymérisation, des électrons sont retirés de la chaîne de polymère, il est probable que les chaînes viennent croître préférentiellement le long des parois des pores générant l'aspect tubulaire plus ou moins marqué selon le polymère conducteur (voir chapitre II). Cette orientation pourrait alors se produire sur quelques couches. Le signal résultant de cette partie « orientée » est certainement trop faible par rapport à celui qui provient du nanofil majoritairement amorphe. L'orientation préférentielle de ces chaînes de polymère, si elle existe, est indétectable par cette méthode.

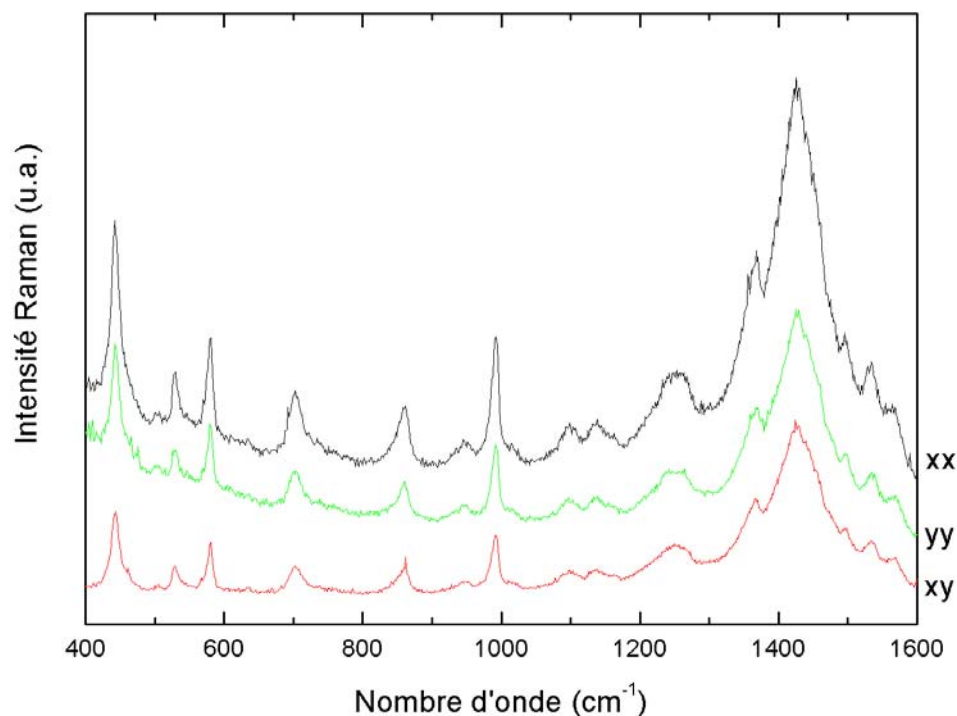


Figure IV.24 : Polarisation effectuée sur un fil de PEDOT de 190 nm de diamètre suivant trois configurations des polariseurs, xx, xy et yy (la première lettre indique la position du polariseur d'entrée et la seconde lettre la position de l'analyseur de sortie installé sur le trajet de la lumière rétrodiffusé).

## IV.7. CONCLUSION

Dans ce chapitre, un modèle basé sur un champ de force de valence a été utilisé afin d'interpréter les modes observés en spectroscopie Raman obtenus sur des films et des nanofils de PEDOT. Pour réaliser nos calculs, la géométrie de nos composés doit être connue avec précision. C'est pourquoi nous avons utilisé une méthode semi-empirique type PM3 qui nous a permis d'optimiser la géométrie des différentes molécules (dioxane, EDOT, PEDOT). Comme l'unité monomère n'est pas plane au niveau du cycle oxyéthylène, il y a donc un mélange des modes dans le plan et hors plan pour le monomère et pour le polymère.

Le jeu de constante de force qui est ajusté pour le polymère dans l'état neutre est utilisé pour décrire les évolutions des principaux pics lors du dopage en ne modifiant que

quatre constantes de forces relatives aux liaisons (C=C), (C-C), (C-S) et (C-C)<sub>int</sub>. Nous insistons sur le fait que ce calcul n'a pas d'autres buts que d'indiquer une tendance. Ces calculs permettent de mieux comprendre le spectre du PEDOT dans l'état dopé et aussi les différences qui apparaissent entre le film et les nanofils. En particulier, un résultat intéressant est le calcul d'un nouveau pic à 1442 cm<sup>-1</sup> qui permet d'expliquer l'apparition du pic pointé à 1453 cm<sup>-1</sup> sur le spectre in-situ du film. Ce calcul a permis aussi de comprendre l'apparition au cours du dopage de deux nouveaux pics pointés à 1499 cm<sup>-1</sup> et à 1437 cm<sup>-1</sup>. En effet, notre calcul a estimé leurs fréquences à 1489 cm<sup>-1</sup> et à 1422 cm<sup>-1</sup>. En partant de l'attribution de ces derniers pics, nous avons pu montrer que la délocalisation des électrons  $\pi$  le long de la chaîne est plus importante pour les nanofils de 35 nm de diamètre par rapport au film. Ceci tend à montrer une structure plus homogène pour les nanofils. Cette interprétation rejoint l'observation faite pour l'absorption optique in-situ (chapitre II). Nous reviendrons sur cet aspect au chapitre V. La mesure de polarisation sur un fil isolé n'a en revanche pas permis de mettre en évidence une orientation des chaînes de polymère au sein des nanofils. Cependant, l'hypothèse d'une fine couche orientée à la surface des nanofils ne peut être exclue.

Mais, cette étude n'est pas suffisante pour comprendre les propriétés de transport électrique car la spectroscopie de diffusion Raman résonant est sensible aux modifications sur la chaîne de polymère. Ainsi pour compléter notre étude, nous allons poursuivre nos investigations en utilisant la technique de spectroscopie de photoélectrons X (XPS). Cette mesure est présentée au chapitre V avec une étude de résonance paramagnétique électronique (RPE).

## Références du chapitre IV

---

- <sup>1</sup> S. Garreau, G. Louarn, G. Froyer, M. Lapkowski, O. Chauvet, *Electrochim. Acta*, 46, **2001**, 1207-1214.
- <sup>2</sup> G. Louarn, thèse de doctorat de l'université de Nantes, **1992**.
- <sup>3</sup> S. Garreau, thèse de doctorat de l'Université de Nantes, **2000**.
- <sup>4</sup> J.-Y. Mevellec, thèse de doctorat de l'Université de Nantes, **1990**.
- <sup>5</sup> M.J.S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.*, 99, **1977**, 4899-4907.
- <sup>6</sup> M.J.S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.*, 99, **1977**, 4907-4917.
- <sup>7</sup> K. Ya. Burshtein, P.P. Shorygin, *Moscow : Nauka*, **1989**.
- <sup>8</sup> M.J.S. Dewar, E.G. Zoebisch, E.F. Healy, *J. Am. Chem. Soc.*, 107, **1985**, 3902-3909.
- <sup>9</sup> J.J.P. Stewart, *J. Comput. Chem.*, 10, **1989**, 209-220.
- <sup>10</sup> J.J.P. Stewart, *J. Comput. Chem.*, 10, **1989**, 221-264.
- <sup>11</sup> J.J.P. Stewart, *J. Comput. Chem.*, 12, **1991**, 320-341.
- <sup>12</sup> T. Clark, *A handbook of computational Chemistry.-New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore : A Wiley Interscience Publication, John Wiley and Sons*, **1985**.
- <sup>13</sup> S. Garreau, J.L. Duvail, G. Louarn, *Synth. Met.*, 125, **2002**, 325-329.
- <sup>14</sup> M. Lapkowski, A. Prón, *Synth. Met.*, 110, **2000**, 79-83.

**I. GÉNÉRALITÉS SUR LES POLYMÈRES CONDUCTEURS**

**II. SYNTHÈSE-OBSERVATIONS**

**III. TRANSPORT ÉLECTRIQUE**

**IV. SPECTROSCOPIE DE DIFFUSION RAMAN  
RÉSONNANT**

**V. ÉTUDES SPECTROSCOPIQUES COMPLÉMENTAIRES -  
DISCUSSION**





*CHAPITRE V*

**ÉTUDES SPECTROSCOPIQUES COMPLÉMENTAIRES**

**DISCUSSION**



INTRODUCTION.....	167
V.1 ÉTUDE PAR SPECTROSCOPIE DE PHOTOÉLECTRONS X (XPS).....	167
V.1.A Présentation de la technique.....	167
V.1.B Résultats expérimentaux .....	168
V.1.B.1 Films .....	169
V.1.B.2 Nanofils .....	172
V.1.C Détermination du taux de dopage.....	175
V.1.C.1 Étude des polythiophènes .....	176
V.1.C.2 Dopage $\text{ClO}_4^-$ des films de PEDOT en l'absence de SDS.....	177
V.1.C.3 Dopage des films en milieu micellaire (SDS).....	178
V.1.C.4 Dopage des nanofils (35 nm) .....	180
V.1.D Conclusion .....	181
V.2 ÉTUDE PAR RÉSONANCE PARAMAGNÉTIQUE ÉLECTRONIQUE (RPE).....	182
V.2.A Principe .....	182
V.2.B Stabilité du film de PEDOT .....	183
V.2.C Les nanofils .....	184
V.3 BILAN ET DISCUSSION GÉNÉRALE .....	188
BIBLIOGRAPHIE .....	192



## INTRODUCTION

Dans ce chapitre, les résultats de deux études complémentaires sont présentés. L'étude par spectroscopie de photoélectrons X des films et nanofils de PEDOT permet de déterminer et comparer le dopage respectif de ces échantillons. Paramètre peu évoqué dans les précédents travaux sur les nanofils de polymères conducteurs, il s'avère que le dopage est affecté significativement par la synthèse en milieu confiné. Ses répercussions sur les propriétés électriques sont discutées à la fin de ce chapitre. Enfin, une étude de résonance paramagnétique électronique nous renseigne sur la nature polaronique ou bipolaronique des pseudo-charges dans nos systèmes. Disposant d'informations complémentaires sur les caractéristiques du PEDOT tant dans les nanofils que dans les films, nous proposons une interprétation cohérente de l'ensemble des résultats.

### V.1. ÉTUDE PAR SPECTROSCOPIE DE PHOTOÉLECTRONS X (XPS)

Le but de cette étude est d'évaluer le taux de dopage de nos films et de nos nanofils. Cette technique est parfaitement adaptée au PEDOT obtenu en milieu micellaire (SDS), dopé par le contre-ion ( $\text{ClO}_4^-$ ) et par le dodécylsulfate ( $\text{DS}^-$ ). Le signal du soufre aura donc deux origines possibles<sup>1</sup> : l'une provenant du polymère (EDOT) et l'autre de  $\text{DS}^-$ . Avant de présenter les résultats des mesures, nous introduisons en quelques mots la technique XPS.

#### V.1.A. Présentation de la technique

Cette technique est une technique d'analyse de surface car l'épaisseur maximum sondée est de 10 nm. Elle permet d'identifier et de quantifier les différents éléments présents. De plus, elle donne des informations sur les groupements chimiques car la position d'un pic est caractéristique de son environnement chimique. Pour mieux comprendre le processus XPS, nous présentons un modèle classique basé sur trois étapes distinctes et indépendantes (« three step model »):

- Tout d'abord, un photon est absorbé par un atome et un électron de cet atome est excité.
- Ensuite, cet électron parvient à la surface du matériau.
- Enfin, l'électron franchit la surface et atteint le vide où il est détecté.

L'énergie de liaison de cet électron est calculée en soustrayant à l'énergie des photons incidents l'énergie cinétique par rapport au niveau de Fermi. Les spectres XPS sont généralement présentés en faisant apparaître les énergies de liaisons des atomes en abscisse. La quantification des éléments présents est déterminée par la formule suivante :

$$X_i = \frac{\frac{I_i}{S_i \cdot T(E_{c_i}, E_p)}}{\sum_{i=1}^n \frac{I_i}{S_i \cdot T(E_{c_i}, E_p)}} \quad (1)$$

$I_i$  Aire mesurée, pour l'élément  $i$ , après soustraction du fond continu, en nombre d'électrons par seconde

$S_i$  facteur de sensibilité de l'élément  $i$

$T(E_{c_i}, E_p)$  facteur de transmission de l'analyseur pour les électrons d'énergie cinétique  $E_c$  et analysés avec la Pass énergie  $E_p$

$n$  le nombre total d'espèces pris en compte.

L'appareil utilisé est un KRATOS type AXIS ULTRA. Tous les spectres ont été réalisés avec une source aluminium monochromatique. La raie spectrale utilisée est la raie  $K_{\alpha}$  qui a pour énergie 1486.6 eV et une largeur à mi hauteur de 0.28 eV. La « Pass » énergie est de 160 pour les spectres dont l'énergie de liaison est compris entre 0 et 1350 eV, et de 20 pour le pic d'un élément.

### V.1.B. Résultats expérimentaux

Nous présentons ci-dessous les différents spectres expérimentaux de nos échantillons. Deux études ont été menées : la première sur film, la seconde sur les nanofils de 35 nm de diamètre. Le potentiel de synthèse est de +0.80 V vs E.C.S. Pour ajuster le spectre du soufre des films réalisés en milieu micellaire, nous effectuons le spectre de chaque espèce : PEDOT synthétisé en présence uniquement de  $LiClO_4$ , poudre de SDS.

Nous pourrions alors imposer la largeur à mi-hauteur et la position des pics. Après ajustement, nous pouvons calculer puis comparer les dopages respectifs de ces systèmes.

### V.1.B.1. Films

La première étape de notre étude consiste à identifier toutes les espèces présentes dans notre matériau : nous présentons sur le graphe qui suit le spectre de PEDOT réalisé en milieu micellaire. Pour cela nous effectuons un spectre « large » en mesurant les énergies de liaisons comprises entre 0 et 1350 eV (figure V.1). Une table de référence nous permet d'attribuer les différents pics<sup>2-3</sup>. Nous nous assurons de la présence de pics d'électrons Auger car en prenant une source différente (magnésium), nous mesurons un déplacement de ces pics.

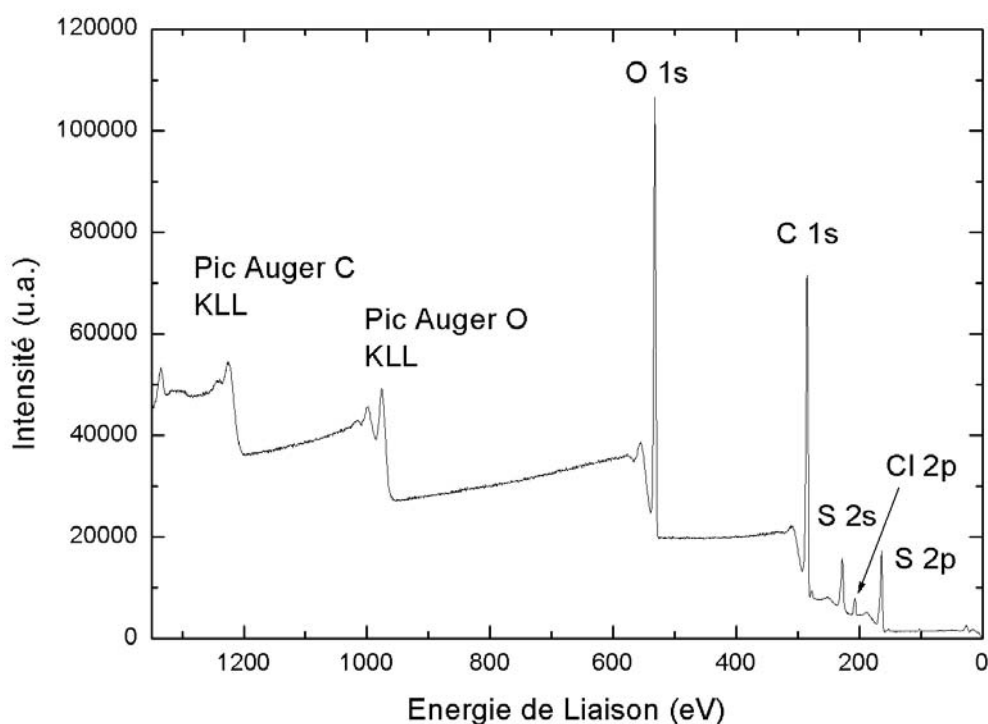


Figure V.1: Spectre XPS entre 1350 et 0 eV d'un film de PEDOT synthétisé à partir de l'électrolyte (1).

Les pics de forte intensité O 1s, C 1s sont relatifs aux électrons situés sur le niveau de « cœur » 1 s de l'oxygène et du carbone respectivement. Nous ne traiterons pas ces



deux éléments dans notre analyse car les différentes origines de ces signaux rendent très délicat l'ajustement des pics. En effet, le carbone présente déjà dans le polymère quatre types de liaisons, C=C, C-C, C-S, C-O, il y aura donc quatre énergies de liaison différentes. Ensuite, le surfactant SDS qui joue aussi le rôle de contre-ion, a deux liaisons carbone différentes, C-C et C-O. Nous devons ajouter enfin le carbone de pollution. Le même constat peut être effectué pour l'oxygène : une liaison C-O dans le polymère, deux liaisons C-O et S-O pour le SDS, une liaison Cl-O pour le perchlorate et enfin une liaison de type C=O qui peut être attribuée à l'oxydation des chaînes de polymère ou à la contamination de la surface des films par le dioxyde de carbone de l'air. Les énergies de liaison sont trop proches pour permettre de décomposer d'une manière sûre ces pics. De plus, ces ajustements ne sont pas nécessaires pour déterminer le dopage.

Nous allons plutôt nous intéresser aux spectres du soufre et du chlore car ils permettront de déterminer le taux d'espèces dopantes. Il convient de décomposer le spectre du soufre parce qu'il est essentiel de déterminer la contribution provenant du contre ion  $DS^-$  pour estimer le dopage. Voici présenté sur la figure V.2 le spectre du soufre pour le film de PEDOT réalisé en milieu micellaire (SDS).

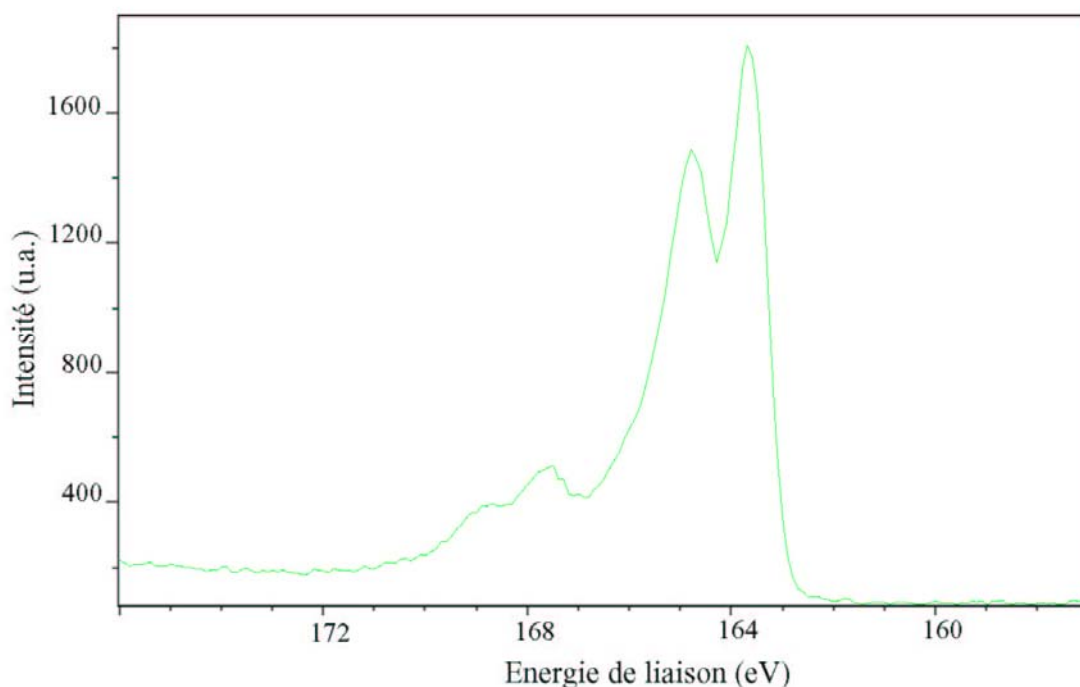


Figure V.2 : Spectre XPS du soufre 2p d'un film de PEDOT réalisé à partir de l'électrolyte (1).

Nous considérons trois types de liaison : S-O du dodécylsulfate, S-C du PEDOT dans l'état neutre et dans l'état dopé. Pour identifier précisément les contributions provenant de S-O et S-C, nous mesurons d'une part un film synthétisé à partir de **l'électrolyte (2)** (Figure V.3) et d'autre part la poudre de SDS. Ces spectres permettent de mieux comprendre celui du PEDOT réalisé en milieu micellaire (SDS). Nous pouvons ainsi attribuer les pics autour de 168 eV au signal provenant du DS<sup>-</sup> et les pics autour de 164 eV au soufre du polymère. Ces pics (164 eV et 168 eV) sont bien séparés en énergie, ce qui facilitera l'ajustement.

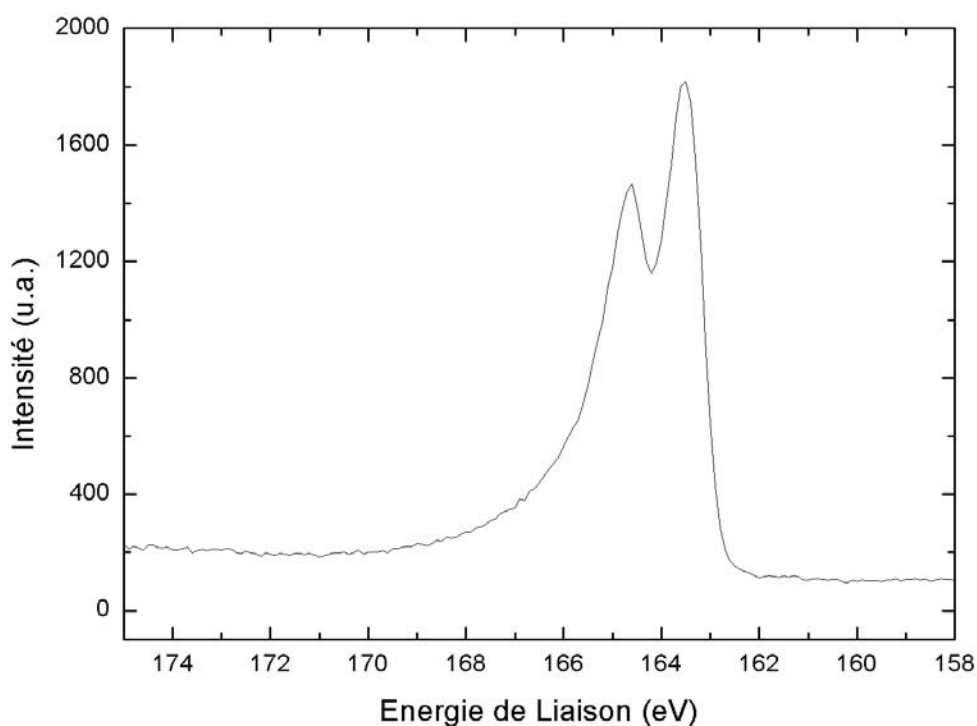


Figure V.3 : Spectre XPS du soufre 2p d'un film de PEDOT réalisé à partir de l'électrolyte (2) sans SDS.

Nous présentons sur la figure V.4 le spectre de l'élément chlore pour montrer que l'ion perchlorate a bien été incorporé au sein du polymère. En effet, la position du pic principal (207.1 eV) est caractéristique de ce que l'on trouve dans la littérature concernant

cet ion<sup>11</sup>. Nous prendrons ainsi en compte cette contribution pour le dopage en calculant simplement l'aire sous les deux pics.

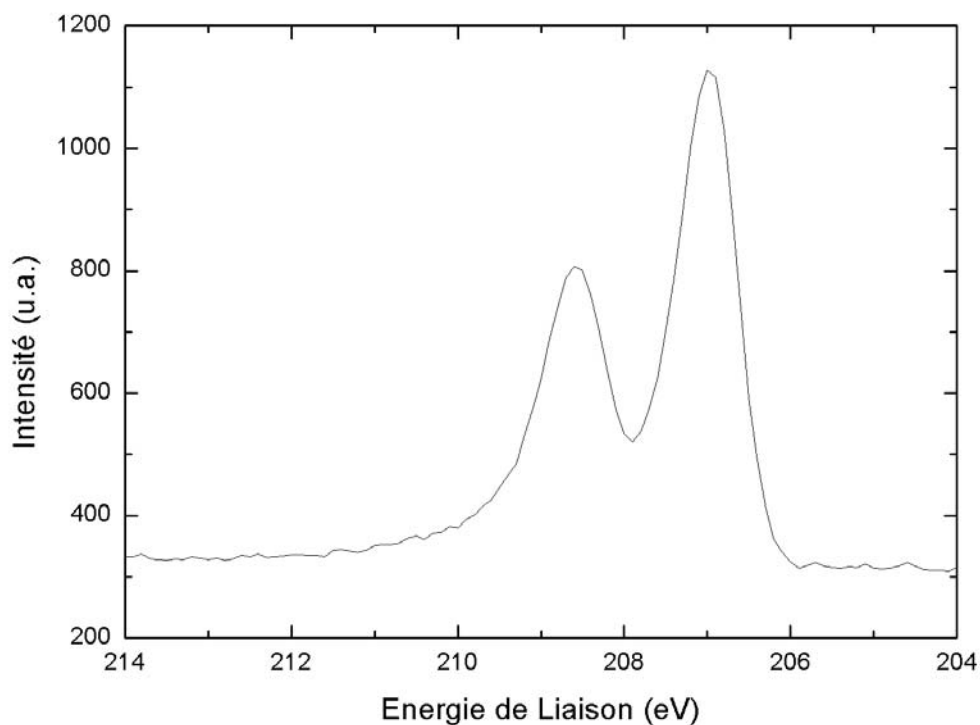


Figure V.4 : Spectre XPS du chlore 2p d'un film de PEDOT réalisé à partir de l'électrolyte (2).

### V.1.B.2. Nanofils

Le spectre « large » pour les nanofils de PEDOT de diamètre 35 nm après dissolution de la membrane de polycarbonate est présenté figure V.5. Ces nanofils ont été synthétisés dans les mêmes conditions que le film, c'est-à-dire en milieu micellaire (SDS) et à 0.80 V vs E.C.S. Les mesures XPS des nanofils ont été effectuées en utilisant le neutraliseur du KRATOS. Les spectres présentent un décalage en énergie de liaisons, c'est pourquoi nous utilisons le pic du carbone C 1s en considérant que le pic de pollution est à 284.7 eV. Les spectres sont donc corrigés de 2.94 eV.

Nous remarquons que les mêmes éléments sont détectés au sein de notre matériau : carbone, oxygène, soufre, chlore. Pour les mêmes raisons que le film (paragraphe précédent) nous focaliserons notre étude uniquement sur le pic de soufre et le pic de

chlore. Le rapport signal/bruit est légèrement plus faible que pour le film. Ceci s'explique par le fait que la quantité de matière est faible car rappelons que dans notre cas la synthèse dans les membranes s'effectue sur une couronne de faible largeur ( $< 1$  mm). Par conséquent, nous avons utilisé une taille de sonde de  $(110 \times 110) \mu\text{m}^2$  qui implique une perte de signal.

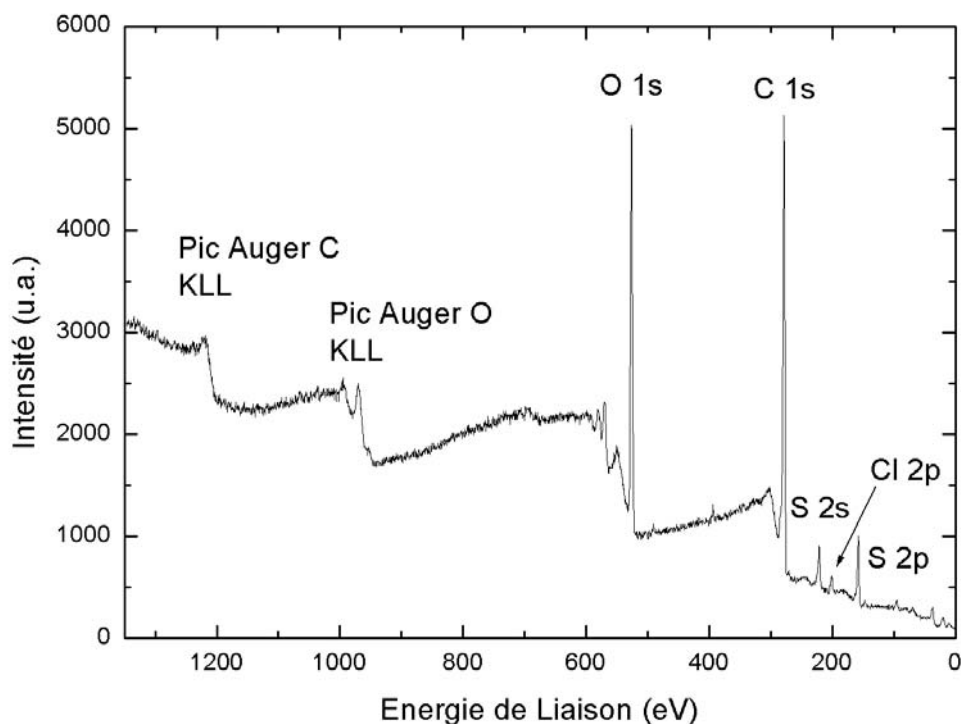


Figure V.5 : Spectre XPS entre 1350 et 0 eV des nanofils de 35 nm de diamètre synthétisés à partir de l'électrolyte (1).

Le spectre du soufre est présenté sur la figure V.6. Nous pouvons observer que le pic lié au contre ion  $\text{DS}^-$ , autour de 168 eV, a une intensité relative plus faible si on compare avec le film. En calculant le rapport d'intensité entre le pic du soufre de l'EDOT (164 eV) et le pic dû aux ions  $\text{DS}^-$  (168 eV), nous remarquons qu'il est divisé environ par deux entre le film et les nanofils. Cette comparaison qualitative des spectres fait déjà apparaître que le dopage des films semble être plus important que celui des nanofils.

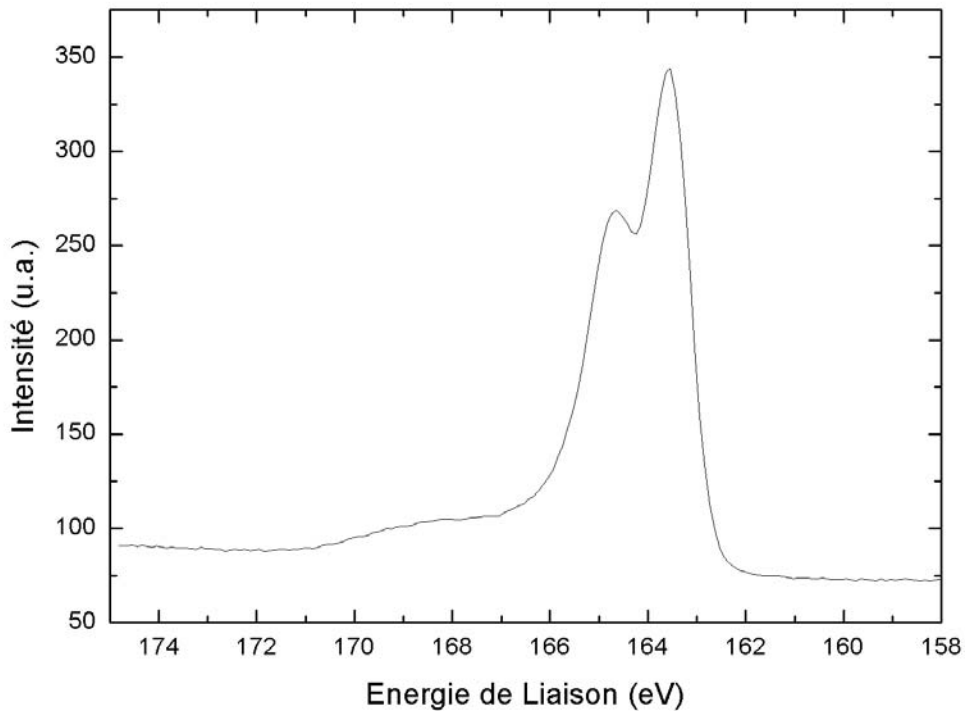


Figure V.6 : Spectre XPS du soufre 2p des nanofils de 35 nm de diamètre.

Nous avons aussi mesuré le spectre de l'élément chlore relatif au contre-ion perchlorate. Le spectre présenté sur la figure V.7 a la même allure que celui réalisé pour le film. En effectuant le rapport d'intensité entre le pic principal du soufre du polymère ( $\approx 164$  eV) et celui du chlore ( $\approx 207$  eV) pour le film et les fils, nous remarquons une forte diminution du nombre d'ions perchlorate incorporés dans les nanofils. Nous observons donc une diminution significative du nombre d'ions dopant,  $DS^-$  et  $ClO_4^-$ , dans les nanofils par rapport au film. Nous calculons plus précisément dans le paragraphe suivant le taux de dopage de nos deux composés.

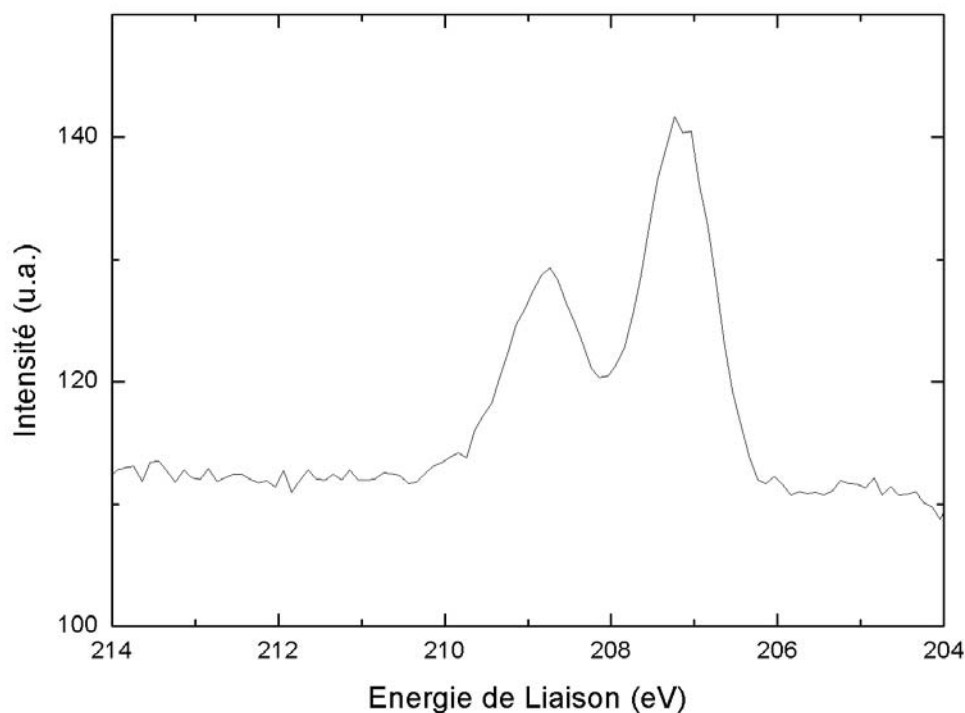


Figure V.7 : Spectre XPS du chlore 2p des nanofils de 35 nm de diamètre.

### V.1.C. Détermination du taux de dopage

Pour quantifier cette diminution du nombre d'ions entre le film et les nanofils, nous allons maintenant calculer le taux de dopage dans ces deux cas. Dans la littérature, les différentes décompositions effectuées sur le pic de soufre du PEDOT sont peu nombreuses et quelque peu approximatives<sup>4-5-6</sup>. C'est pourquoi nous avons repris les études sur les polythiophènes qui sont beaucoup plus complètes et plus fournies. En effet, des articles présentent des études effectuées à partir de matériaux synthétisés par différentes voies, chimique ou électrochimique. Nous préciserons ci-après les modèles qui ont été appliqués pour ajuster le pic du soufre. Après un débat dans la littérature sur le choix du modèle<sup>7</sup>, il semble tout de même qu'il y en ait un qui décrive bien le phénomène de dopage.

### V.1.C.1. Etude des polythiophènes

Plusieurs équipes ont mené des études sur le dopage des polythiophènes pour en comprendre les mécanismes. Elles ont montré, entre autres, que l'élargissement du pic du soufre est lié au dopage du polymère. G. Morea et al.<sup>8-9</sup> ont émis l'hypothèse qu'il existe deux types d'atomes de soufre :

- Neutre : c'est-à-dire sans aucune charge sur lui-même ou dans son environnement.
- Dopé : l'espèce résulte soit d'un environnement chimique différent (la charge positive étant portée par l'atome de carbone) soit d'une charge localisée sur l'atome de soufre.

L'étude du dopage avec des mesures électrochimiques a permis de mettre en évidence un lien avec les mesures XPS. En effet, les intensités relatives des espèces, neutres et dopées, sont fortement corrélées à la charge incorporée au cours d'un cyclovoltammogramme. Cependant, les travaux de Tourillon et Jugnet<sup>10</sup> suggèrent que la contribution des « shake-up » satellites doit être prise en compte dans l'ajustement du pic de soufre<sup>11</sup>. De plus, ces structures satellites apparaissent même si le polymère est dédopé<sup>11</sup>. Elles sont aussi présentes dans d'autres composés comportant un atome de soufre tels que le poly(p-phenylene sulfide) et polybenzothiophène<sup>12</sup>. Kang et al. montrent que l'intensité du pic du soufre lié au dopage est fonction du nombre de contre-ions, chaque ion dopant étant associé à une unité thiophène qui porte une charge localisée positive<sup>13</sup>. Des études de RMN du liquide et du solide sur le 3-méthylthiophène ont permis d'aboutir à des conclusions analogues<sup>14</sup>. Rappelons au passage que nous avons montré dans le paragraphe IV-4-C-4 qu'il est possible que la pseudo-charge soit portée par l'atome de soufre dans le cas du PEDOT.

Finalement, en accord avec l'étude qui a été menée sur les polythiophènes, nous considérerons que le pic du soufre est ajustable avec trois bandes différentes : l'une est en rapport avec l'espèce dite « neutre », l'autre est liée à l'espèce dopée et enfin, de plus faible intensité, une bande est relative aux « shake-up » satellites. Nous ajusterons donc de la même manière le pic du soufre du PEDOT.

Signalons que tous les spectres ont été traités en considérant les fonds continus (type Shirley<sup>15</sup>). Ajoutons enfin que les électrons du niveau de cœur auxquels nous nous

intéressons appartiennent à la couche 2p : un pic est donc lié aux électrons dont le nombre quantique est  $j = \frac{1}{2}$  et un autre pour  $j = \frac{3}{2}$ . Etant donné qu'il y a deux fois plus d'électrons sur le niveau  $2p\frac{3}{2}$  par rapport au niveau  $2p\frac{1}{2}$ , l'intensité du pic lié aux électrons de type  $2p\frac{3}{2}$  est donc deux fois plus importante par rapport au pic lié aux électrons de type  $2p\frac{1}{2}$ . Le décalage entre ces pics est répertorié dans la littérature<sup>2</sup>. Ainsi, il est de 1.18 eV pour le soufre 2p et de 1.6 eV pour le chlore 2p.

### V.1.C.2. Dopage $\text{ClO}_4^-$ des films de PEDOT en l'absence de SDS

La principale difficulté que l'on rencontre pour l'ajustement du pic du soufre d'un film synthétisé en milieu micellaire (SDS) est que le pic lié au soufre du dodécylsulfate est localisé dans la même région que le pic dû au « shake-up » satellites. Pour réduire le nombre d'inconnues concernant ces satellites (position du pic et largeur à mi-hauteur) nous mesurons un film de PEDOT synthétisé à partir de l'électrolyte (2) sans SDS.

L'ajustement de ce pic donne les résultats suivants :

Espèce	Position (eV)	Largeur à mi-hauteur (eV)	Rapport des aires (%)
$S_{\text{neutre}}$	163.6	0.90	63
$S_{\text{dopé}}$	165.0	1.39	31
$S_{\text{satellite}}$	167.3	1.36	6

Le tableau précédent nous indique que le nombre d'atomes de soufre dits « dopés » au sein du polymère est de 31 %. Cependant, la quantification des éléments soufre et chlore à l'aide de la relation (1) donne la proportion suivante : 77 % pour le soufre et 23 % pour le chlore. En rapportant le nombre d'ions chlore au nombre de soufre de l'EDOT, on obtient une valeur du dopage par unité de monomère (EDOT) :

$$\% \frac{nb(\text{Cl})}{nb(S_{\text{neutre}} + S_{\text{dopé}} + S_{\text{satellite}})} = \frac{23}{77} \cdot 100 = 30\% \text{ /unité monomère.}$$



Ainsi, nous observons que chaque contre-ion  $\text{ClO}_4^-$  (30%/unité monomère) vient contrebalancer la charge retirée au soufre sur la chaîne de polymère (31%/unité monomère) lors de l'électrosynthèse. Rappelons que l'erreur faite sur les mesures est d'environ un pourcent.

### V.1.C.3. Dopage des films en milieu micellaire (SDS)

Pour effectuer l'ajustement du pic du soufre des films synthétisés à partir de l'électrolyte (1), nous avons tout d'abord étudié celui du soufre du dodécylsulfate. Sa largeur à mi-hauteur est estimée à 1.1 eV et sa position est pointée à 168.7 eV. Ces caractéristiques sont reportées dans l'ajustement qui nous intéresse. La largeur importante du pic lié aux ions  $\text{DS}^-$  dans les films de PEDOT réalisé à partir de l'électrolyte (1) suggère la présence de deux espèces A et B dont le rôle respectif pour le dopage n'a pas été établi. Voici présentée sur la figure V.8 la superposition du spectre et de son ajustement.

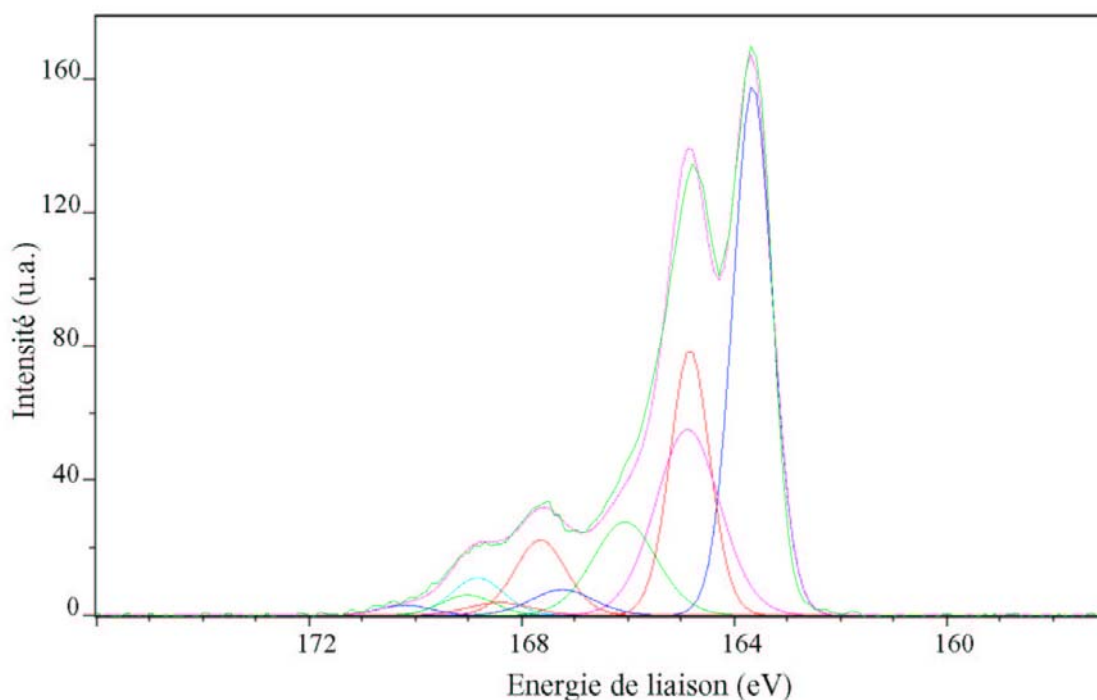


Figure V.8 : Spectre XPS du soufre 2p et son ajustement pour un film de PEDOT réalisé à partir de l'électrolyte (1).

Les résultats sont reportés ci-dessous :

Espèce	Position (eV)	Largeur à mi-hauteur (eV)	Rapport des aires (%)
S <sub>neutre</sub>	163.6	0.90	53
S <sub>dopé</sub>	165.0	1.39	30
S <sub>satellite</sub>	167.3	1.35	4
S <sub>DS<sup>-</sup> A</sub>	167.7	1.1	10
S <sub>DS<sup>-</sup> B</sub>	169.0	1.1	3

Comme précédemment, nous comparons le dopage sur la chaîne de polymère (S<sub>dopé</sub>) et le nombre de contre-ions (ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, DS<sup>-</sup>) incorporés lors de la synthèse. En excluant les pics des atomes de soufre du dopant DS<sup>-</sup>, nous obtenons la proportion d'atomes de soufre dits « dopés » dans le polymère :

$$\% \frac{S_{dopé}}{S_{total}} = \% \frac{S_{dopé}}{(S_{neutre} + S_{dopé} + S_{satellite})}$$

$$\% \frac{S_{dopé}}{S_{total}} = 34.5\% \text{ /unité monomère.}$$

Pour estimer le nombre de contre-ions, nous prendrons en compte les ions de type A et B car leur rôle sur la conduction est en réalité mal compris. La quantification par la relation (1) des éléments soufre et chlore donne les proportions suivantes : 13.5 % (Cl) et 86.5 % (S). Le nombre total de contre-ions incorporés dans le matériau par unité de monomère (EDOT) est donc :

$$D_{ions} = \%(ClO_4^-) + \%(DS^-)$$

$$D_{ions} = \% \frac{nb(Cl)}{nb(S_{EDOT})} + \% \frac{nb(S_{DS^-})}{nb(S_{EDOT})}$$

$$D_{ions} = \frac{13.5}{(86.5\%).(87)} + \frac{10+3}{87}$$

<b>D<sub>ions</sub> = 33 % /unité monomère.</b>
---

Nous remarquons là encore que le nombre de contre-ions (ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, DS<sup>-</sup>) incorporés dans le film est quasiment égal au nombre de charges mesurées sur le soufre (S<sub>dopé</sub>) de

la chaîne de polymère. Notons que ce taux de dopage est très proche de celui obtenu sur film sans SDS (30-31 %/unité monomère).

#### V.1.C.4. Dopage des nanofils (35 nm)

Nous avons réalisé la même étude pour les nanofils de PEDOT de 35 nm de diamètre. Sur la figure V.9, nous présentons le spectre des nanofils et de son ajustement.

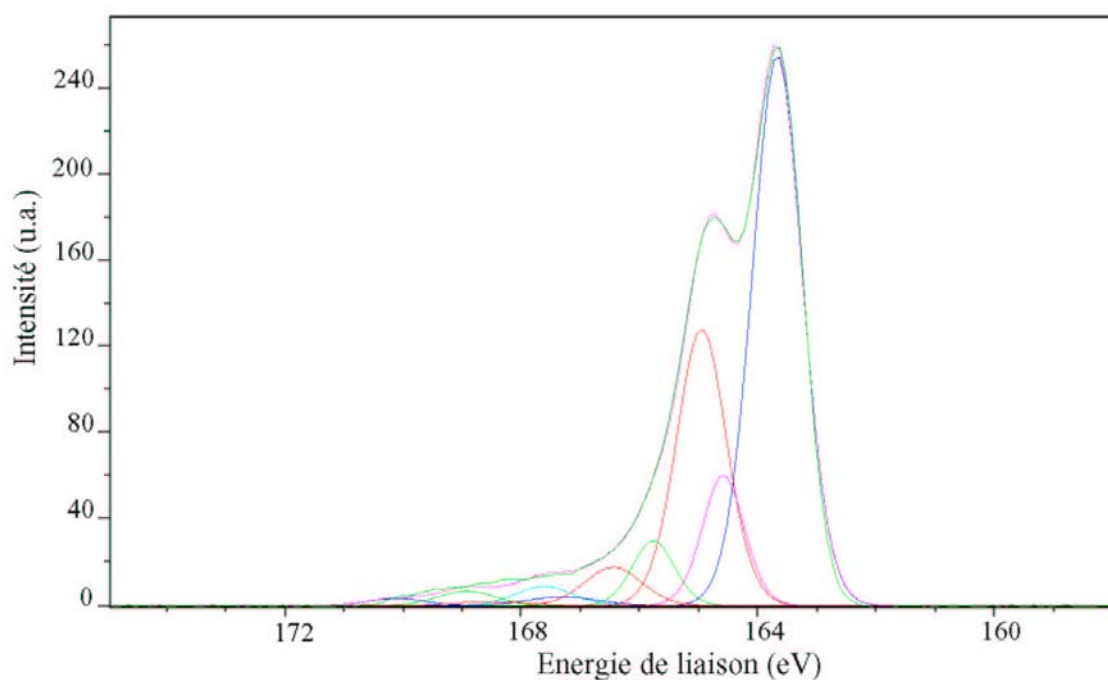


Figure V.9 : Spectre XPS du soufre 2p et son ajustement pour des nanofils de PEDOT de 35 nm de diamètre réalisés à partir de l'électrolyte (1).

Les résultats concernant l'ajustement sont rassemblés dans le tableau ci-dessous :

Espèce	Position (eV)	Largeur à mi-hauteur (eV)	Rapport des aires (%)
$S_{\text{neutre}}$	163.8	0.97	75
$S_{\text{dopé}}$	164.6	0.81	15
$S_{\text{satellite}}$	167.3	1.39	2
$S_{\text{DS}^- \text{ A}}$	166.5	1.10	6
$S_{\text{DS}^- \text{ B}}$	169.0	1.10	2

Ces résultats nous permettent d'estimer le dopage sur la chaîne de polymère. De la même manière que précédemment, un petit calcul nous permet d'obtenir la proportion d'atomes de soufre de l'unité monomère dits « dopés » par rapport à l'ensemble des atomes de soufre du PEDOT. Elle est de 16.5 %. Nous quantifions aussi, par la relation (1), les éléments soufre et chlore : 7 % (Cl) et 93 % (S) pour calculer le nombre total de contre-ions présents par unité monomère (EDOT) :

$$D_{ions} = \%(ClO_4^-) + \%(DS^-)$$

$$D_{ions} = \% \frac{nb(Cl)}{nb(S_{EDOT})} + \% \frac{nb(S_{DS^-})}{nb(S_{EDOT})}$$

$$D_{ions} = \frac{7}{(93\%).(92)} + \frac{6+2}{92}$$

<b><math>D_{ions} = 17 \%</math> /unité monomère.</b>
---

Nous remarquons là encore que le nombre de contre-ions,  $DS^-$  et  $ClO_4^-$ , incorporés dans les nanofils est égal au nombre de charges portées par le soufre sur la chaîne de polymère. Ainsi, que ce soit le film ou les nanofils, tous les contre-ions dopent la chaîne de polymère.

### V.1.D. Conclusion

L'estimation du taux de dopage, que ce soit par les charges induites sur le soufre de la chaîne de polymère ou que ce soit en comptant le nombre de contre-ions incorporés au sein du matériau montre des différences importantes entre le film et nanofils. En effet, le nombre de contre-ions chute de 33 % dans le film à 17 % pour les nanofils. Cette variation peut s'expliquer par l'augmentation de la viscosité de l'eau dans les pores nanométriques qui entraîne une diminution de la diffusion des ions dans les pores<sup>16</sup>. Finalement, ce taux de dopage qui est fort pour le film (33 %) et modéré pour les nanofils de 35 nm (17 %), est en accord avec les modèles de transport<sup>17</sup>, régime critique proche de transition M-I pour le film et conduction par saut pour les nanofils de diamètre 35 nm, appliqués au chapitre III. De plus, notre estimation de la longueur de localisation de la charge au paragraphe III-4-B-1, donne une valeur maximale de 4.1 nm pour les nanofils de 35 nm de diamètre, soit une délocalisation maximale sur 10 unités de monomère. Or,

notre mesure du dopage correspond à un ion dopant pour environ 6 unités monomères. Dans une vision simpliste de pseudo-charges réparties le long d'une chaîne de polymère, ces deux résultats sont cohérents.

## V.2. ÉTUDE PAR RÉSONANCE PARAMAGNÉTIQUE ÉLECTRONIQUE (RPE)

Dans le paragraphe précédent, nous avons mis en évidence une diminution du taux de dopage lorsque l'on passe des films aux nanofils de 35 nm de diamètre. Dans les polymères conducteurs, la modification du taux de dopage peut s'accompagner d'une variation de proportion relative des polarons ou des bipolarons porteurs de charge dans le système. Il est dès lors utile d'essayer de caractériser ces espèces par résonance paramagnétique électronique (RPE). Alors que les polarons portent un spin  $\frac{1}{2}$  et sont donc actifs en RPE, les bipolarons ont un état fondamental singulet ( $S=0$ ) et sont silencieux en RPE. Après un bref rappel sur le principe de la mesure RPE, nous discutons les variations d'intensité observées dans les films et les nanofils. Enfin, nous mettons en parallèle ce résultat avec les résultats obtenus par les autres techniques pour distinguer la nature des quasi-particules (polarons, bipolarons) en s'appuyant sur la littérature.

### V.2.A. Principe

Le principe de la résonance magnétique est le suivant.

A un moment cinétique  $\mathbf{J}$  est associé un moment magnétique  $\boldsymbol{\mu}=(g_i\mu_i/\hbar)\mathbf{J}$  où  $g_i$  et  $\mu_i$  sont les facteurs  $g$  et magnéton électroniques ou nucléaires. Quand le moment magnétique  $\boldsymbol{\mu}$  est placé dans un champ magnétique  $\mathbf{H}$ , il interagit avec le champ par interaction Zeeman  $U=-\boldsymbol{\mu}\cdot\mathbf{H}$ . Cette interaction lève la dégénérescence de spin en  $(2J+1)$  niveaux d'énergie  $U_m= g_i\mu_i mH$  où  $-J \leq m \leq J$ . On peut alors induire des transitions résonante entre niveaux adjacents (règle de sélection  $\Delta m=\pm 1$ ) en utilisant un champ magnétique alternatif (hyperfréquence en RPE, radiofréquence en RMN) de fréquence  $\nu$  tel que :  $g_i\mu_i H= h\nu$  (condition de Larmor). La RPE est la technique de résonance

magnétique adaptée aux moments magnétiques portés par les électrons : on a alors  $g_i$  proche de 2 et  $\mu_i = \mu_B$ , le magnéton de Bohr.

Dans les polymères conjugués non dopés, les électrons sont soit sur des couches pleines (moment cinétique total nul, pas de moment magnétique), soit engagés dans des liaisons covalentes dans lesquelles les électrons sont appariés dans un état singulet ( $S=0$ ,  $\mu=0$ ). Le composé est diamagnétique et ne présente pas de signal RPE (sauf impuretés). Lors d'un dopage de type p, on dépeuple les liaisons  $\pi$ , on peut alors rencontrer des électrons non appariés. Le matériau devient paramagnétique et on peut observer ces spins non appariés en RPE.

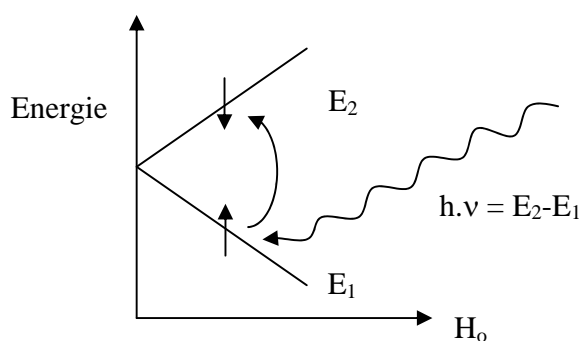


Figure V.10: Levée de dégénérescence en appliquant un champ magnétique  $\overline{H}_0$ .

D'un point de vue pratique, on se place à fréquence fixe ( $\nu \sim 9.4$  GHz) et on balaye le champ statique jusqu'à réaliser la condition de Larmor. Pour un spin libre ( $g=2.0023$ ), on l'obtiendra autour de  $H=3300$  G. Pour des raisons de sensibilité, on utilise une modulation du champ et une détection synchrone. Le signal RPE a alors l'allure d'une dérivée de courbe d'absorption (exemple figure V.11). Sa position renseigne sur le facteur  $g$  (équivalent du déplacement chimique), son intensité (obtenue par double intégration) est proportionnelle à la susceptibilité de spin statique, sa largeur renseigne sur les propriétés dynamiques et sur l'environnement magnétique.

## V.2.B. Stabilité du film de PEDOT

Nous avons déjà remarqué avec l'absorption optique que le PEDOT est un polymère conjugué très stable dans le temps. Sur la figure V.11, nous comparons le signal RPE d'un

film de PEDOT entre le jour de synthèse (1<sup>er</sup> jour) et le cinquième jour. Nous observons que le signal est quasi-identique. Par conséquent, ces mesures confirment la stabilité de notre polymère dans le temps.

Cette courbe asymétrique est typique d'un comportement Dysonien, c'est-à-dire d'une situation où l'épaisseur de peau à la fréquence de 9.4 GHz est comparable à l'épaisseur du film. Ceci est en accord avec le comportement électrique du film synthétisé à +0.80 V vs E.C.S. à partir de l'électrolyte (1) (chapitre III), et notamment la bonne conductivité électrique de ces films.

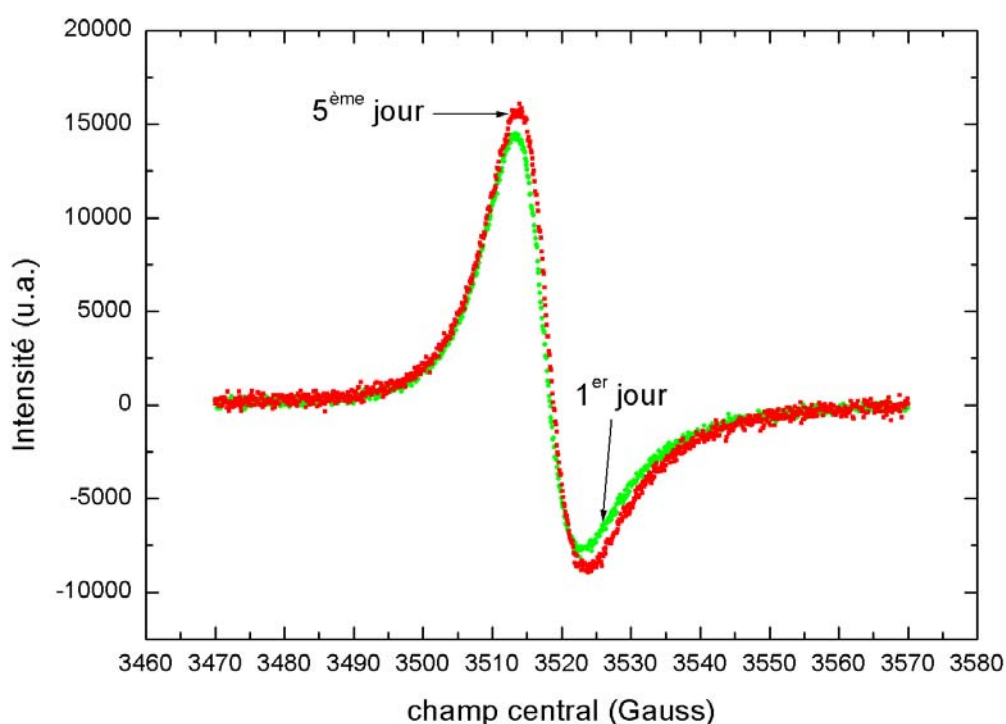


Figure V.11 : Signal RPE d'un film de PEDOT effectué le jour de synthèse (premier jour) et le cinquième jour. Ce film a été synthétisé à +0.80 V vs E.C.S. à partir de l'électrolyte (1).

### V.2.C. Les nanofils

Nous présentons sur la figure V.12 le signal RPE pour des nanofils de diamètre fabricant (« 50 nm » et « 30 nm ») réalisés dans les mêmes conditions que le film. Ces nanofils étant réalisés dans des membranes commerciales, leur diamètre se situe en réalité

autour de 80 nm pour les « 50 nm », et autour de 40 nm pour les « 30 nm ». Nous n'avons pas ajouté le signal pour les nanofils de « 80 nm » de diamètre (de diamètre réel 150 nm) car il est quasi-identique au signal pour des nanofils de « 50 nm ».

Nous remarquons que les profils sont symétriques contrairement aux profils Dysoniens pour les films. En fait, ces profils sont ajustables par la dérivée d'une lorentzienne unique ce qui montre qu'une seule espèce de spins est présente dans le matériau. L'intensité de la raie s'obtient par double intégration numérique de la raie, ou bien en multipliant le carré de la largeur entre les deux extrema par l'amplitude entre ces deux extrema du signal (double intégration). Dans la suite, c'est cette méthode que nous avons utilisée. La largeur pic à pic  $\Delta H$  de la courbe des nanofils de 80 nm de diamètre est de 9.3 G et de 7.6 G pour ceux de 40 nm de diamètre. L'amplitude  $A$  (en unités arbitraires) est de 33990 pour les 80 nm et de 5940 pour les 40 nm.

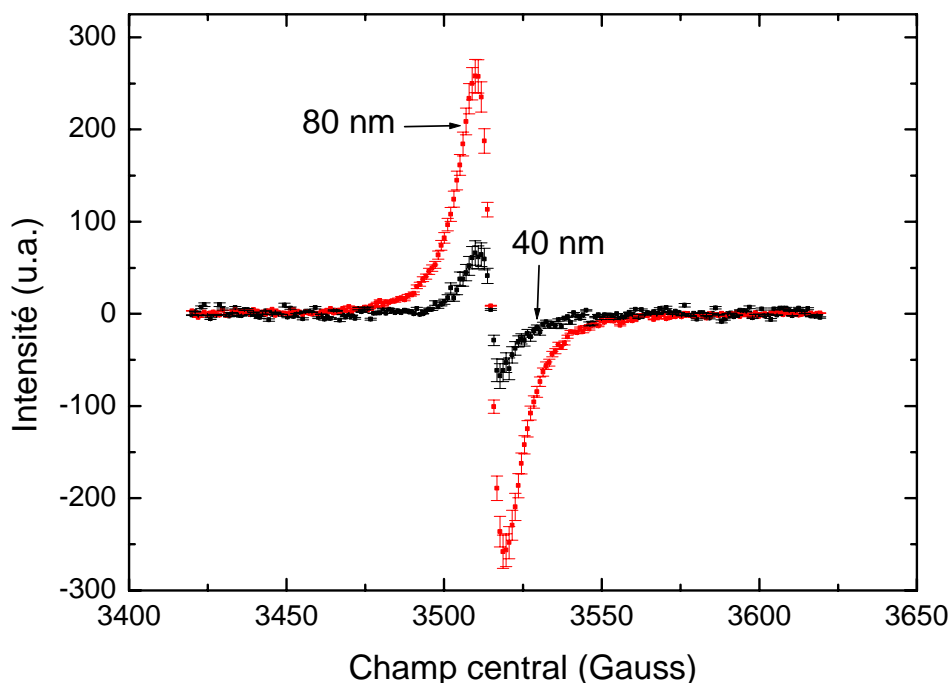


Figure V.12 : Signal RPE pour les nanofils de PEDOT de 80 nm et 40 nm (fabricant « 50 nm » et « 30 nm » de diamètre respectifs). Ces échantillons ont été synthétisés dans les mêmes conditions (+0.80 V vs E.C.S. à partir de l'électrolyte (1)).



Le rapport des intensités entre les nanofils de 80 nm et ceux de 40 nm est donc:

$$\frac{I(80nm)}{I(40nm)} = \frac{A_1 \cdot (\Delta H_1)^2}{A_2 \cdot (\Delta H_2)^2}$$
$$\frac{I(80nm)}{I(40nm)} = \frac{33990 \cdot (9.3)^2}{5940 \cdot (7.6)^2}$$
$$\frac{I(80nm)}{I(40nm)} = 8.5 \quad (2)$$

Ces intensités ont été rapportées à la même masse de PEDOT et normalisées pour des conditions expérimentales identiques (nombre de scans, gain,...).

L'intensité du signal RPE est proportionnelle à la contribution paramagnétique de la susceptibilité. Deux cas limites peuvent être considérés. Dans un premier cas, les spins (sans interaction) sont portés par des charges délocalisées réparties dans une bande, la susceptibilité est alors de type Pauli, indépendante de la température et proportionnelle à la densité d'états au niveau de Fermi. On s'attend à ce que ce comportement soit associé à une conduction de type métallique, ce qui n'est pas ce que nous observons sur les nanofils. Dans l'autre cas limite où les spins sont isolés et localisés, la susceptibilité est de type Curie et elle varie inversement proportionnellement à la température et proportionnellement à la densité de spins. N'ayant pas effectué d'étude RPE en température, nous ne pouvons pas statuer sur ces deux cas limites. Toutefois, au regard des résultats de transport qui suggèrent que l'on est assez loin du régime métallique, nous faisons l'hypothèse que le signal provient de spins  $\frac{1}{2}$  localisés de type Curie, sans interaction. L'intensité de la raie RPE à température ordinaire donne alors une mesure du nombre de spins non appariés. On identifiera ces spins aux polarons par opposition aux bipolarons de spin nul.

Le rapport 8.5 entre les intensités des nanofils de 80 et 40 nm suggère donc une densité de polarons 8.5 fois supérieure dans les nanofils de 80 nm par rapport à ceux de 40 nm de diamètre. Cependant, il faut toutefois pondérer cette variation par la différence de taux de dopage entre ces deux types de nanofils : le paramètre important n'est pas la densité de polarons, mais le rapport entre densité de spins et densité de charges (rapport spin/charge). Nous avons montré par l'étude XPS que le taux de dopage est divisé environ par un facteur deux entre le film et les nanofils de 35 nm de diamètre (réalisés dans les

mêmes conditions que les échantillons de RPE). Considérant que la diffusion des ions dans les pores est moins affectée lorsque le diamètre est supérieur, on peut supposer que le taux de dopage des nanofils de PEDOT de 80 nm de diamètre est au maximum égal à celui des films, soit deux fois plus important que celui des nanofils de 40 nm de diamètre. Ainsi, le rapport d'intensité précédent doit être corrigé par ce facteur deux.

En tenant compte de cette variation de taux de dopage, la baisse d'un facteur 8.5 de la densité de spins correspond à une diminution du rapport spin/charge, c'est à dire de la densité relative (rapportée au taux de dopage) de polarons d'environ un facteur 4. Cette diminution semble contradictoire avec l'effet attendu de la diminution du taux de dopage entre les nanofils de 80 nm et ceux de 40 nm. En effet, on observe généralement des rapports spin/charge plus élevés pour les faibles taux de dopage que pour les taux plus forts. Ceci s'explique par le fait qu'à faible taux de dopage, les dopants génèrent des polarons éloignés les uns des autres qui ont du mal à se recombiner en bipolarons. C'est pourquoi nous formulons l'hypothèse que la structure des nanofils de petit diamètre est plus ordonnée que pour ceux de grand diamètre. Ainsi, la recombinaison de polarons en bipolarons est facilitée par une plus grande mobilité des charges polaroniques pour former des bipolarons. Rappelons qu'une étude menée par J. Chen<sup>18</sup> a montré que cette configuration (bipolarons) est la plus favorable dans les polythiophènes. On en déduit que la densité relative de bipolarons (rapportée au taux de dopage) augmente lorsque le diamètre diminue.

En conclusion, cette étude a permis de mettre en évidence une baisse importante (facteur quatre) du rapport spins/charge entre les nanofils de 80 nm de diamètre et les nanofils de 40 nm. Ce facteur quatre est vraisemblablement dû à une meilleure recombinaison des polarons en bipolarons qui conduit à une augmentation de la densité relative de bipolarons dans les nanofils de petit diamètre par rapport à ceux de grand diamètre.

### V.3. BILAN ET DISCUSSION GÉNÉRALE

<i>TECHNIQUES</i>	<b>M.E.B.</b>	<b>T.E.M.</b>
<i>INFORMATIONS</i>	NANOFILS CREUX AUX EXTREMITES SUR 0.5 μM	AUCUNE CRISTALITE DETECTEE DANS LES NANOFILS
<i>TECHNIQUES</i>	<b>ABSORPTION OPTIQUE</b>	<b>TRANSPORT ELECTRIQUE</b>
<i>INFORMATIONS</i>	DISTRIBUTION DES LONGUEURS DE CONJUGAISON PLUS ETROITE POUR LES NANOFILS / FILM	$\Phi$ NANOFILS $\rightsquigarrow$ $\rho_R$ $\rightsquigarrow$
<i>TECHNIQUES</i>	<b>RAMAN</b>	<b>XPS</b>
<i>INFORMATIONS</i>	DELOCALISATION e- $\pi$ $\rightsquigarrow$ DANS LES NANOFILS / FILM.	FILM : 33 % NANOFILS : 17 %
<i>TECHNIQUES</i>	<b>RPE</b>	
<i>INFORMATIONS</i>	$\Phi$ NANOFILS $\rightsquigarrow$ $\rightarrow$ DENSITE RELATIVE BIPOLARONS $\rightsquigarrow$	

L'objectif de cette discussion est de trouver une interprétation cohérente des résultats obtenus au cours de cette thèse. En particulier, il convient d'expliquer l'effet du diamètre sur la variation de la résistance avec la température. Nous comparons également nos résultats avec les études effectuées sur les nanofils et nanotubes de polymère conducteur dans la littérature.

Pour faciliter notre discussion, nous rappelons que la conductivité s'écrit sous la forme :

$$\sigma \cong Z.e.p.\mu_p \quad (1)$$

où p représente la densité de porteurs généralement de type p dans les polymères conjugués, +Z.e est la charge des porteurs (Z = 1 polaron et Z = 2 pour les bipolarons) et  $\mu_p$  la mobilité des porteurs.

Les mesures de résistance en fonction de la température présentées au chapitre III indiquent un caractère isolant plus prononcé quand le diamètre diminue. Nous avons montré par une étude XPS que le **taux de dopage**, directement relié à la densité de porteurs p, est divisé par un facteur environ deux dans les nanofils par rapport au film. Ce facteur deux permet d'expliquer la différence de conductivité entre film (61 S/cm) et nanofils de 35 nm (30-50 S/cm). On peut supposer une diminution du dopage d'autant

plus grande que le diamètre est faible car l'origine de cet effet est la diffusion des ions rendus plus difficile lorsque le diamètre des pores diminue. Une même diminution du dopage est observée quand le diamètre des nanotubes de polypyrrole diminue (communication privée avec l'U.C.L.). Mais ce facteur deux dû au dopage ne peut expliquer l'augmentation de résistance cent fois plus grande dans les nanofils de diamètre 35 nm. Les autres résultats concernent des mécanismes agissant sur la mobilité  $\mu_p$ . Il convient de distinguer mobilité intra-chaîne et mobilité inter-chaîne. L'étude d'absorption a mis en évidence que le PEDOT a une distribution de la **longueur de conjugaison** plus étroite pour les nanofils de petits diamètres que dans le film. De plus, la délocalisation des charges sur la chaîne de polymère augmente légèrement quand le diamètre des nanofils diminue (Raman, chapitre IV). Nous avons aussi remarqué une diminution de la vitesse de croissance quand le diamètre diminue, moins de défauts dans le polymère synthétisé en milieu confiné pouvant en résulter. Ces arguments vont dans le sens d'une plus grande **mobilité intra-chaîne** des pseudo-charges quand le diamètre des nanofils diminue. Enfin, la diminution de nombre de spins/charge quand le diamètre diminue, est cohérente avec une augmentation du nombre de bipolarons et une augmentation de la longueur de conjugaison. Il devrait en résulter, pour les nanofils de petit diamètre, une meilleure conduction à 300 K et une variation en température moindre. C'est le comportement inverse qui est mesuré. On en déduit que la **mobilité inter-chaîne** joue un rôle prépondérant dans le comportement électrique. C'est généralement le facteur limitant la conduction dans les polymères conjugués. Plus précisément, la probabilité de saut inter-chaîne et la densité de sauts inter-chaînes agissent sur cette mobilité. Concernant la **probabilité de saut inter-chaîne**, il n'est pas aisé de la caractériser car beaucoup d'éléments peuvent agir dessus. On peut toutefois signaler que dans l'hypothèse de sauts inter-chaînes assurés par des bipolarons transverses, la diminution du dopage provoque également une diminution de la mobilité car il se trouve moins de contre-ions pour assurer ces sauts. Mais deux fois moins de contre-ions entre films et nanofils ne peut expliquer la différence de rapport  $\rho_r$ . Autre mécanisme, **l'arrangement ordonné des chaînes de polymère** agit, pour des raisons de géométrie, sur la **densité de sauts inter-chaînes**. Expliquer la plus forte dépendance de la résistance en température par ce mécanisme implique une densité de sauts inter-chaînes nettement plus grande dans les nanofils que

dans les films. Considérant le polymère amorphe dans le film, ceci n'est possible que si les chaînes de PEDOT dans les nanofils s'orientent de préférence perpendiculairement à l'axe des fils. C'est justement le cas pour les nanotubes de polypyrrole selon C.R. Martin<sup>21</sup> (voir aussi schéma chapitre 1). Dans nos fils de PEDOT, une orientation préférentielle des chaînes de polymère est suggérée par la conduction bidimensionnelle lorsque le diamètre vaut 35 nm et la réminiscence de morphologie tubulaire observée au MEB, morphologie moins prononcée que pour d'autres polymères conjugués.

Reprenant le schéma de C.R. Martin, on utilise une représentation simpliste de nos nanofils et l'on discute nos résultats en précisant certains points. Dans cette représentation, les nanofils comportent deux régions concentriques : - la couronne externe, couche "orientée" où les chaînes de polymère sont majoritairement perpendiculaires à l'axe du nanofil en raison du traitement hydrophile des membranes - la zone centrale principalement amorphe et identique au film. Pour les nanofils de grand diamètre, la région amorphe est en proportion très largement majoritaire et la diffusion des espèces est peu affectée (dopage peu modifié), d'où un comportement électrique peu différent des films de PEDOT. Aux petits diamètres, la proportion s'inverse et la contribution de la couronne ordonnée devient prépondérante pour un diamètre de 35 nm, contribution à l'origine de la conduction bidimensionnelle. Le caractère isolant d'autant plus prononcé à basse température que le diamètre diminue s'explique, outre par la diminution du dopage, par la densité de sauts inter-chaînes plus importante dans cette couche périphérique que dans la région centrale amorphe. Le faible écart entre conductivité à 300 K du film et des nanofils de 35 nm ne peut s'expliquer que par une probabilité de sauts inter-chaînes supérieure dans la couche ordonnée que dans l'amorphe. Ce dernier point est souvent mentionné dans l'étude de polymères conducteurs orientés. Dans notre cas, l'augmentation (facteur 4) du nombre de bipolarons et l'hypothèse de bipolarons transverses pourraient également contribuer à expliquer des sauts inter-chaînes facilités. Cette représentation permet également d'expliquer le comportement électrique des nanotubes de polypyrrole. Comme leur morphologie est tubulaire, la proportion de polymère amorphe est plus faible à diamètre de fil donné que dans les nanofils de PEDOT, d'où une conduction de type bidimensionnelle observée dès 100 nm de diamètre. Le paramètre important ici est l'épaisseur de paroi correspondante, 20-30 nm, comparable

au 35 nm de nos fils de PEDOT. Enfin, l'augmentation d'un facteur 100 de  $\sigma(300\text{ K})$  entre films et nanotubes de polypyrrole de diamètres 30-40 nm est attribué à un ordre important des chaînes (nettement plus prononcé que dans le PEDOT), ordre suggérée par la morphologie et mise en évidence notamment par une étude de spectroscopie infrarouge en lumière polarisée (PIRAS).

## Références du chapitre V

---

- <sup>1</sup> N. Sackmeche, Thèse de doctorat de l'Université de Paris VII-Denis Diderot, **1997**.
- <sup>2</sup> Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Moulder, G.E. Muilenberg, **1995**.
- <sup>3</sup> High Resolution XPS of Organic Polymers, G. Beamson, D. Briggs, **1992**.
- <sup>4</sup> G. Greczynski, Th. Kugler, W.R. Salaneck, *Thin Solid Films*, 354, **1999**, 129-135.
- <sup>5</sup> K.Z. Xing, M. Fahlman, X.W. Chen, O. Inganäs, W.R. Salaneck, *Synth. Met.*, 89, **1997**, 161-165.
- <sup>6</sup> S.K.M. Jönsson, J. Birgerson, X. Crispin, G. Greczynski, W. Osikowicz, A.W. Denier van des Gon, W.R. Salaneck, M. Fahlman, *Synth. Met.*, 139, **2003**, 1-10.
- <sup>7</sup> Handbook of organic conductive molecules and polymers, Ed. H.S. Nalwa, E.T. Kang K.G. Neoh, K.L. Tan, Vol. 3, **1997**, 150-152.
- <sup>8</sup> G. Morea, C. Malitesta, L. Sabbatini, P.G. Zambonin, *J. Chem. Soc. Farad. Trans.*, 86, **1990**, 3769.
- <sup>9</sup> G. Morea, L. Sabbatini, P.G. Zambonin, A.J. Swift, R.H. West, J.C. Vickerman, *Macromolecules*, 24, **1991**, 3630.
- <sup>10</sup> G. Tourillon, Y. Jugnet, *J. Chem. Phys.*, 89, **1988**, 1905.
- <sup>11</sup> G. Morea, R.H. West, L. Sabbatini, J.C. Vickerman, *Surf. Interf. Anal.*, 18, **1992**, 421.
- <sup>12</sup> J. Riga, P. Snauwaert, A. De Pryck, R. Lazzaroni, J.P. Boutique, J.J. Verbist, J.L. Brédas, J.M. Andre, C. Taliani, *Synth. Met.*, 21, **1987**, 223.
- <sup>13</sup> E.T. Kang, K.G. Neoh, K.L. Tan, *Phys. Rev. B*, 44, **1991**, 10461.
- <sup>14</sup> D.P. Murroy, L.D. Kispert, S. Petrovic, J.E. Frommer, *Macromolecules*, 22, **1989**, 2244.
- <sup>15</sup> D.A. Shirley, *Phys. Rev. B*, 5, **1972**, 4709.
- <sup>16</sup> V.D. Zande, Schönenberger, Fokking, Krüger, *J. Phys. Chem .B*, 101, **1997**, 5597-5605.
- <sup>17</sup> A. Moliton, "Optoélectronique moléculaire et polymère : des concepts aux composants. ", *Springer*, **2003**.
- <sup>18</sup> J. Chen, A.J. Heeger, F. Wudl, *Solid State Comm.*, 58, **1986**, 251-257.

## **CONCLUSION**





## CONCLUSION

L'étude de nanofils et nanotubes de polymères conjugués a permis, ces dix dernières années, de mettre en évidence des propriétés électriques et mécaniques supérieures à celles du polymère à l'état massif. Ces propriétés originales sont attribuées à la présence d'une couche ordonnée de polymère à la périphérie des nanotubes et à une augmentation de la longueur de conjugaison lorsque le diamètre diminue. L'étude des propriétés de transport se résumant souvent à une estimation de la conductivité à température ambiante, notre premier objectif a été de préciser la variation en température de ces propriétés électriques puis de rediscuter l'interprétation. Les systèmes étudiés sont des nanofils de poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT). Les arguments avancés (rappelés ci-dessus) ne permettant pas d'expliquer nos résultats, nous nous sommes fixés un second objectif : expliquer ces nouveaux résultats en identifiant les différents mécanismes susceptibles d'intervenir dans nos systèmes. Finalement, nous avons proposé une interprétation cohérente des différents résultats obtenus et expliqué le comportement électrique des nanofils de PEDOT. Ce travail a ainsi permis d'adresser plus précisément les modifications induites par la synthèse en milieu confiné ("template") sur les polymères conducteurs.

Plus en détail, nous avons synthétisé électrochimiquement des nanofils de poly(3,4-éthylènedioxythiophène) par la méthode Template. L'étude des propriétés électriques de nanofils jusqu'à 1.5 K montre des comportements variant fortement avec le diamètre alors que les conditions de synthèse sont identiques. Ainsi le PEDOT, dans le régime critique près de la transition métal-isolant pour le film, devient de plus en plus isolant quand le diamètre des nanofils diminue. Pour les nanofils de diamètre 35 nm, une conduction de type "Variable Range Hopping" à deux dimensions est identifiée et leur conductivité est estimée à la moitié de celle des films. Ces résultats font apparaître un paradoxe qui ne peut être expliqué par la simple présence d'une couche ordonnée de polymère à la périphérie des nanotubes et l'augmentation de la longueur de conjugaison lorsque le diamètre diminue.

Il nous a donc fallu caractériser les films et nanofils de PEDOT de manière à préciser l'évolution des mécanismes généralement impliqués dans la conduction des polymères conjugués.

Par spectroscopie de diffusion Raman, une délocalisation des électrons  $\pi$  supérieure dans les nanofils que dans les films a été mise en évidence. Il a fallu pour cela mener des simulations de spectres Raman en utilisant un modèle basé sur un champ de force de valence, toutes les bandes de la région  $[1400 - 1600] \text{ cm}^{-1}$  n'ayant pas été attribuées jusque là. Au préalable, la géométrie de notre polymère a été optimisée dans les états neutre et dopé par la méthode semi-empirique : PM3. Cette géométrie est ensuite utilisée dans nos calculs. Nous avons donc simulé le spectre Raman pour le PEDOT dans l'état neutre, puis indiqué une tendance pour l'état dopé.

L'étude des films et nanofils par absorption optique in-situ a principalement montré que la distribution de longueur de conjugaison des nanofils est plus étroite que dans les films. Le PEDOT est alors plus "homogène" dans les fils de petit diamètre.

Par Spectroscopie de photoélectrons X, nous avons montré une diminution significative du dopage (facteur deux) entre film et nanofils de diamètre 35 nm, résultat attribué à une diffusion limitée des espèces pour les plus faibles diamètres de pores. Cette diminution du dopage affecte les ions  $\text{ClO}_4^-$  et  $\text{DS}^-$  dans les mêmes proportions. Cet élément peut expliquer à lui seul la différence de conductivité entre film et nanofils à 300 K mais certainement pas la différence de variation en température.

L'étude de Résonance Paramagnétique Electronique a permis de mettre en évidence une baisse importante (facteur quatre) du rapport du nombre de spins/charge entre nanofils de grands et petits diamètres. Ce facteur quatre provient vraisemblablement d'une augmentation du nombre de bipolarons dans les nanofils de petit diamètre.

Se basant sur ces éléments, nous avons proposé un scénario pour expliquer comment la synthèse en milieu confiné affecte le comportement électrique des nanofils de PEDOT. Ce scénario s'appuie sur la représentation avancée par C.R. Martin qui propose que les nanotubes (nanofils dans le cas du PEDOT) comportent deux régions concentriques : une couronne externe "ordonnée" où les chaînes de polymère sont majoritairement perpendiculaires à l'axe du nanofil – une zone centrale principalement amorphe et identique au film. Mécanisme peu discuté jusque là, le dopage par un

surfactant ( $DS^-$  dans notre étude), semble jouer sur les propriétés des nanofils de PEDOT un rôle multiple dépassant le simple effet d'espèce dopante. Mais l'essentiel demeure la conduction en parallèle par deux régions où les caractéristiques du polymère diffèrent. Le scénario proposé permet également d'expliquer le comportement électrique des nanotubes de polypyrrole pour lesquels une conductivité à 300 K supérieure aux petits diamètres, non observée dans nos nanofils, s'explique par un arrangement plus ordonné dans le polypyrrole que dans le PEDOT.

Ces résultats font explicitement intervenir deux effets induits par la croissance: la diffusion des espèces limitée par la synthèse dans les pores nanométriques, le traitement hydrophile à la surface du polymère confinant. Les difficultés rencontrées pour mettre en évidence l' " ordre " des chaînes de polymère dans ces nanofils ne permet pas de conclure si un effet supplémentaire intervient. En particulier, l'orientation des chaînes provient-elle exclusivement de l'affinité avec la surface hydrophile ? Ou bien un autre élément tel que la longueur des chaînes comparable au diamètre intervient-il ? L'orientation préférentielle des chaînes, perpendiculaire à l'axe des pores selon l'étude de C.R. Martin et dans notre scénario, mérite également d'être confirmée. La modélisation de l'électropolymérisation en milieu confiné dans cette géométrie cylindrique pourrait apporter des réponses à ces questions.

# **ANNEXES**



## **ANNEXE 1 : SPECTROSCOPIE DE DIFFUSION RAMAN RÉSONANT POLARISÉE.**

### **I.1. INTRODUCTION**

Pour mieux attribuer les modes Raman de nos échantillons, nous avons effectué des études de diffusion Raman en lumière polarisée. La longueur d'onde utilisée est 514 nm. La résolution est de  $2 \text{ cm}^{-1}$  car les raies sont fines dans le cas du dioxane et de l'EDOT. Rappelons que cette méthode consiste à polariser d'une part le faisceau laser incident, d'autre part la lumière diffusée à la sortie du microscope suivant deux directions : une verticale dite x et une horizontale dite y. On peut définir la dépolarisation d'une raie comme étant le rapport entre l'intensité en position xy et l'intensité en position xx. Une propriété intéressante est que seuls les modes « totaux symétriques » peuvent présenter un rapport de dépolarisation inférieur ou égal à  $\frac{3}{4}$ . Ainsi, pour la symétrie  $C_{2h}$ , ce sont les modes de symétrie  $A_g$  qui sont très sensibles à la polarisation. De plus, les modes « totaux symétriques » ont en général une intensité plus importante que les autres.

### **I.2. LE DIOXANE**

Nous avons présenté (figure 13) les spectres de diffusion Raman polarisée du dioxane (région  $800\text{-}1400 \text{ cm}^{-1}$ ) suivant deux directions xx et xy. Certains modes, par exemple le mode pointé à  $835 \text{ cm}^{-1}$ , sont faciles à identifier car leur intensité décroît fortement entre les configurations de polarisation. Cependant pour lever toutes ambiguïtés concernant la dépolarisation, nous avons décomposé les pics. Nous pouvons ainsi estimer l'aire du pic en configuration xx et xy pour en faire le rapport comme indiqué ci-dessus.

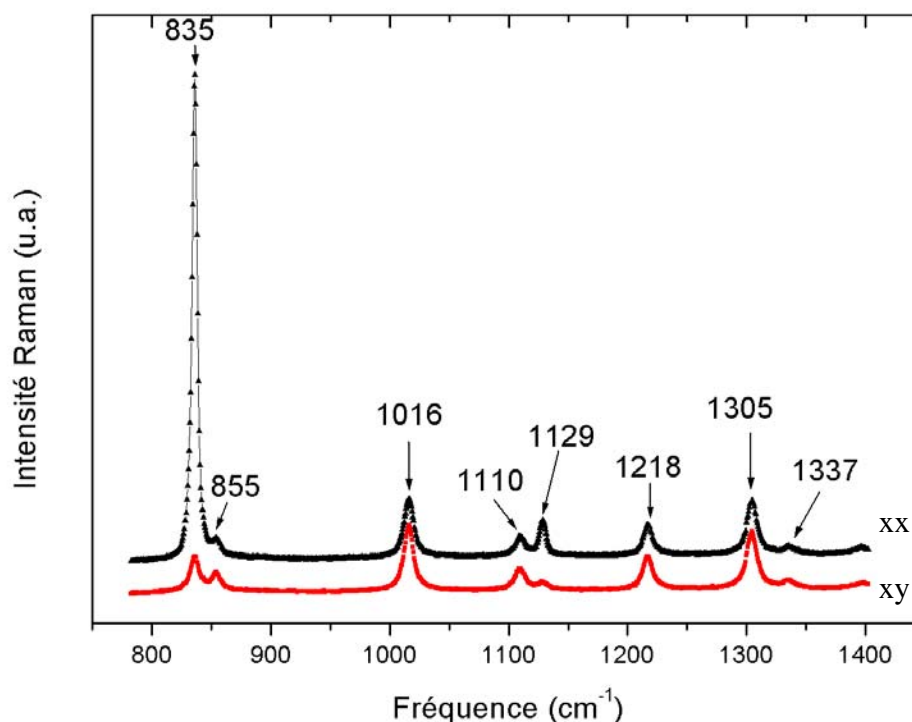


Figure 1 : spectres de diffusion Raman (514.5nm) du dioxane (a) polarisation xx ; (b) polarisation xy.

Les rapports de dépolarisation sont présentés dans le tableau 1 avec une proposition d'attribution des modes  $A_g$  et  $B_g$ . Nous avons ajouté la proposition de Zerbi<sup>1</sup> pour comparer.

Tableau 1 : Attribution des raies vibrationnelles Raman du dioxane.

MODE (cm <sup>-1</sup> )	423	435	488	835	854	1016
RAPPORT	0.065	0.334	0.625	0.095	1.036	0.733
ATTRIBUTION	$A_g$	$A_g$	$B_g$	$A_g$	$B_g$	$A_g$
Zerbi	$A_g$	$A_g$	$B_g$	$A_g$	$B_g$	$A_g$

MODE (cm <sup>-1</sup> )	1110	1129	1218	1305	1337	1396
RAPPORT	0.723	0.212	0.730	0.697	0.695	0.464
ATTRIBUTION	$B_g$	$A_g$	$B_g$	$A_g$	$B_g$	$A_g$
ZERBI	$B_g$	$A_g$	$B_g$	$A_g$	$A_g$	$B_g$



MODE (cm <sup>-1</sup> )	1444	1460	2855	2965	2976
RAPPORT	0.736	0.702	0	0.429	0
ATTRIBUTION	A <sub>g</sub>	B <sub>g</sub>	A <sub>g</sub>	B <sub>g</sub>	A <sub>g</sub>
ZERBI	A <sub>g</sub>	B <sub>g</sub>	A <sub>g</sub>	A <sub>g</sub>	-

Comme nous le constatons, notre attribution se rapproche de celle établie par Zerbi, sauf pour 3 modes (1337, 1396, 2965 cm<sup>-1</sup>).

### I.3. L'EDOT - LE PEDOT

En appliquant la démarche exposée ci-dessus pour l'EDOT, nous proposerons une attribution des modes Raman qui, rappelons-le, sont de symétrie A ou B. Cependant, il sera beaucoup plus difficile de les classer, car comme nous l'avons vu les modes Raman et infrarouge sont détectables par les deux techniques. Les modes relatifs à la diffusion Raman sont plutôt de symétrie A car ils sont symétriques par rapport à C<sub>2y</sub>. Voici présenté figure 2 le spectre Raman de l'EDOT suivant les deux directions de polarisation xx et xy. Nous observons quelques modes fortement polarisés (1485 cm<sup>-1</sup> et 1421 cm<sup>-1</sup>), mais l'analyse des autres modes requiert la décomposition des pics, comme nous l'avons indiqué précédemment, pour calculer le rapport de dépolarisation.

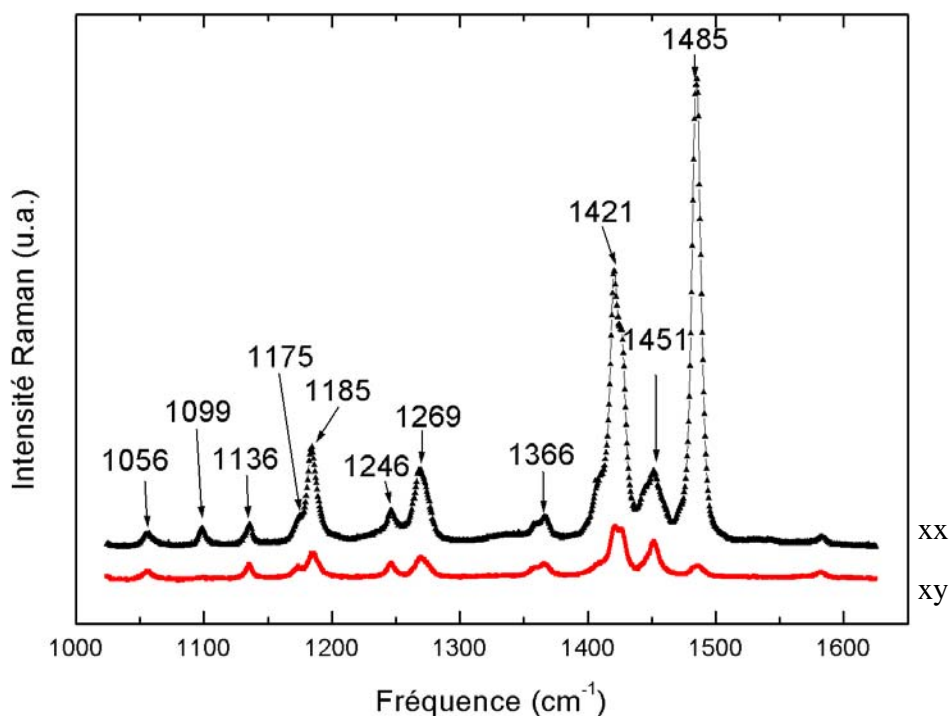


Figure 2 : spectres de diffusion Raman (514.5nm) de l'EDOT (a) polarisation xx ; (b) polarisation xy.

Pour attribuer les modes de l'EDOT, nous avons pris en compte plusieurs critères :

- Filiations entre le thiophène, le dioxane et l'EDOT : les modes connus pour les composés thiophène et dioxane indiquent une région où vraisemblablement les modes de l'EDOT vont se positionner.
- Intensité des modes : un mode de forte intensité est probablement un mode de symétrie A.
- Rapport de dépolarisation : nous appliquons la règle dite des «  $\frac{3}{4}$  » que nous avons évoqué pour le dioxane.

Le calcul du rapport de dépolarisation, ainsi que les considérations d'intensité ne donneront qu'une indication sur l'appartenance des modes à un groupe de symétrie. Une information supplémentaire est apporté en faisant un premier calcul à partir des constantes de force du dioxane et du cycle thiophène. Cette évaluation permet de situer grossièrement les modes par la théorie.

Nous présentons dans le tableau 2 notre proposition d'attribution de l'ensemble des raies vibrationnelles observées sur les spectres de l'EDOT.

**Tableau 2 : Attribution des raies vibrationnelles observées sur l'EDOT.**

MODE (cm <sup>-1</sup> )	217	317	338	437	478	521
RAPPORT	0.44	0.32	0.16	0.12	0.41	0.48
ATTRIBUTION	A	B	A	A	B	B
THESE S. Garreau	-	-	-	A	-	B

MODE (cm <sup>-1</sup> )	554	624	711	764	831	858
RAPPORT	0.05	0.47	0.41	0.04	0.02	0.43
ATTRIBUTION	A	B	A	A	A	B
THESE S. Garreau	A	-	-	A	A	B

MODE (cm <sup>-1</sup> )	890	933	1020	1058	1099	1136
RAPPORT	0.1	0.46	0.58	0.38	0.04	0.49
ATTRIBUTION	A	B	B	A	A	B
THESE S. Garreau	A	B	-	B	A	B

MODE (cm <sup>-1</sup> )	1174	1185	1246	1269	1357	1366
Rapport corrigé	0.27	0.18	0.29	0.17	0.49	0.46
ATTRIBUTION	B	A	B	A	B	A
THESE S. Garreau	-	A	-	-	-	A

MODE (cm <sup>-1</sup> )	1421	1451	1485	3111	2924
Rapport corrigé	0.13	0.35	0.02	0.15	0.07
ATTRIBUTION	A	A	A	A	A
THESE S. Garreau	A	A	A	A	A

L'attribution faite par S. Garreau est quasi identique à la notre. Seul le pic situé à 1058 cm<sup>-1</sup> n'est pas considéré de la même manière.

Quant au PEDOT, bien qu'ayant une symétrie C<sub>2h</sub>, nous n'avons pu observer d'effet de polarisation des modes en diffusion Raman. Nous pouvons cependant signaler que les modes de symétrie A<sub>g</sub> sont vraisemblablement ceux qui sont fortement exaltés, donc observables sur le spectre de diffusion Raman.

<sup>1</sup> R.G. Snyder, G. Zerbi, *Spectrochim. Acta*, 23A, **1967**, 391-437.

## ANNEXE 2 : ATTRIBUTION DES MODES DU DIOXANE ET DE L'EDOT.

### I.1. LE DIOXANE

Le tableau suivant présente les attributions des bandes expérimentales et calculées obtenue sur le dioxane. Nous y avons adjoint une description de la vibration.

Fréquence Raman ( $\lambda = 514 \text{ nm}$ ) en $\text{cm}^{-1}$			
	Observé	Calculé	Attribution
Modes de symétrie $A_g$	2976	2970	Élongation antisymétrique (C-H)
	2855	2855	Élongation symétrique(C-H)
	1460	1461	Cisaillement (C-H)
	1396	1401	Balancement (C-H) + Élongation C-C
	1305	1304	Rocking (C-H)
	1129	1129	Twisting (C-H)
	1016	1014	Élongation C-C
	835	836	Mode « respiratoire »
	435	435	Torsion (C-C et C-O)
	424	423	Déformation du cycle
	0	0	Rotation suivant l'axe y
Modes de symétrie $B_g$	2965	2966	Élongation antisymétrique (C-H)
	-	2852	-
	1444	1443	Cisaillement (C-H)
	1337	1346	Balancement (C-H)
	1218	1223	Twisting (C-H)
	1110	1107	Elongation C-O
	855	855	Rocking (C-H)
	488	485	Déformation du cycle
	0	0	Rotation suivant l'axe x
	0	0	Rotation suivant l'axe z
Modes de symétrie $A_u$	-	2972	-
	2853	2854	Élongation symétrique (C-H)
	1446	1445	Cisaillement (C-H)
	1376	1371	Balancement (C-H) + Elongation C-C, C-O
	1289	1291	Twisting (C-H)
	1121	1123	Elongation C-O
	1083	1083	Rocking (C-H)
	888	888	Déformation du cycle

	224	224	Torsion C-C
	0	0	Translation suivant l'axe y
Modes de symétrie B <sub>u</sub>	2960	2968	Élongation antisymétrique (C-H)
	-	2852	-
	1454	1456	Cisaillement (C-H)
	1366	1357	Balancement (C-H)
	1255	1251	Twisting (C-H)
	1049	1049	Rocking (C-H)
	874	874	Élongation C-O
	613	616	Déformation cycle
	276	276	Wag des atomes d'oxygène
	0	0	Translation suivant l'axe x
	0	0	Translation suivant l'axe z

## I.2. L'EDOT

Fréquence Raman ( $\lambda = 514 \text{ nm}$ ) en $\text{cm}^{-1}$			
	Observé	Calculé	Attribution
Modes de symétrie A	3111	3112	Élongation symétrique (C-H) du thiophène
	2924	2924	Élongation symétrique (C-H) du dioxane
	-	2811	-
	1485	1486	Balancement (C-H <sub>2</sub> )
	1447	1450	Cisaillement (C-H <sub>2</sub> )
	1421	1421	Élongation symétrique C=C
	1366	1365	Élongation symétrique (C-C) <sub>int</sub> et (C-O) <sub>int</sub>
	1269	1268	Twisting (C-H <sub>2</sub> )
	1185	1186	Bending (C-H) <sub>dans le plan</sub> thiophène et (C-S)
	1099	1100	Rocking (C-H <sub>2</sub> )
	1058	1056	Élongation symétrique (C-O) <sub>ext</sub>
	890	886	Élongation sym. (C-C) <sub>ext</sub> , (C-S), (C-H).
	831	832	Élongation sym. (C-C) <sub>ext</sub> , (C-S), (C-O) <sub>ext</sub> .
	764	763	Élongation sym. (C-O) <sub>int</sub> + def. thiophène
	711	712	Bending (C-H) <sub>hors plan</sub> du thiophène
	554	553	Déformation du thiophène
	437	437	Torsion C-O
	338	339	Déformation du dioxane
	-	249	Torsion (C-C) <sub>ext</sub> , (C-S), (C-O) <sub>int</sub>
	217	217	Torsion (C-O) <sub>ext</sub>
0	0	Translation suivant l'axe y	
0	0	Rotation suivant l'axe y	
Modes de symétrie B	3111	3109	Élongation antisym. (C-H) du thiophène
	2924	2923	Élongation symétrique (C-H) du dioxane
	-	2808	-
	1522	1522	Élongation antisymétrique C=C

	1451	1448	Cisaillement (C-H)
	1357	1356	Balancement (C-H)
	1246	1246	Twisting (C-H)
	1174	1173	Bending (C-H) <sub>dans le plan</sub> du thiophène + C-S
	1136	1136	Élongation antisymétrique (C-O)
	1020	1020	Élongation antisymétrique (C-O) <sub>int</sub>
	933	934	Rocking (C-H <sub>2</sub> ) + Élongation antisym.(C-O) <sub>int</sub>
	858	857	Élongation antisymétrique C-S
	760	759	Bending (C-H) <sub>hors plan</sub> du thiophène
	624	625	Déformation du thiophène
	521	521	Déformation du thiophène
	478	478	Torsion (C-O) <sub>int</sub>
	-	372	-
	317	317	Torsion (C-O) <sub>int</sub> et (C-O) <sub>ext</sub>
	-	133	-
	0	0	Translation suivant l'axe x
	0	0	Translation suivant l'axe z
	0	0	Rotation suivant l'axe x
	0	0	Rotation suivant l'axe z

## **PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DE NANOFILS DE POLYMÈRES CONDUCTEURS PRÉPARÉS PAR LA MÉTHODE TEMPLATE.**

Les nanomatériaux organiques peuvent présenter des propriétés physiques originales pour deux raisons : une longueur physique caractéristique comparable à la taille de l'objet, une modification de la structure.

Nous avons synthétisé électrochimiquement des nanofils de poly(3,4-éthylènedioxythiophène) par la méthode Template. L'étude des propriétés électriques de ces nanofils jusqu'à 1.5 K montre des comportements variant fortement avec le diamètre. Ainsi le PEDOT, dans le régime critique pour le film, devient de plus en plus isolant quand le diamètre des nanofils diminue. Une étude de diffusion Raman résonant a été réalisée sur film et sur fil isolé. Nous interprétons les changements en terme de structure électronique et moléculaire de nos systèmes. Les résultats de nos études spectroscopiques (Absorption optique, Raman, XPS, RPE) montrent clairement une compétition entre le niveau de dopage, la longueur de conjugaison, la nature des charges et la structure du polymère.

**Mots clefs :** polymères conducteurs, nanofils, spectroscopie, propriétés électriques.

## **PHYSICAL PROPERTIES OF CONJUGATED POLYMER NANOWIRES PREPARED BY THE TEMPLATE METHOD.**

Organic nanomaterials are very exciting because both characteristic physical length comparable to the size of the object and structural changes induce improved physical properties. Nanowires of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) were electrochemically synthesized by the template method and their morphology determined using electron microscopy. The electrical properties down to 1.5 K were determined for several nanowire diameters and compared with the case of PEDOT thin films. The PEDOT, in the critical regime for the films, becomes more and more insulating when the diameter is reduced. A comparative resonant Raman scattering study was made on films and individual wires. We interpret the changes in term of molecular and thus the electronic structure. Results of spectroscopic studies (Absorption, Raman, XPS, ESR) clearly demonstrate that there is a competition between the doping level, the conjugation length, the nature of charge carriers and a structural improvement.

**Keywords :** Conducting polymers, Nanowires, Spectroscopy, Electrical properties.