



**HAL**  
open science

# Elaboration de films minces électroluminescents à base de polymère conducteur électronique et de nanotubes de carbone

Ahlem Raies

► **To cite this version:**

Ahlem Raies. Elaboration de films minces électroluminescents à base de polymère conducteur électronique et de nanotubes de carbone. Matériaux. Université Paris Saclay (COMUE), 2015. Français. NNT : 2015SACLC011 . tel-01247676

**HAL Id: tel-01247676**

**<https://theses.hal.science/tel-01247676>**

Submitted on 4 Jan 2016

**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.

NNT : 2015SACL011

THESE DE DOCTORAT  
DE  
L'UNIVERSITE PARIS-SACLAY  
PREPAREE A  
"CENTRALESUPELEC"

ECOLE DOCTORALE N° 579  
SCIENCES MECANIKES ET ENERGETIQUES, MATERIAUX ET GEOSCIENCES

SPECIALITE DE DOCTORAT MATERIAUX

Par

**Mme Ahlem RAIES**

Titre de la thèse

**Elaboration de films minces électroluminescents à base de polymère conducteur électronique et de nanotubes de carbone**

**Thèse présentée et soutenue à CentraleSupélec, le 02/11/2015 :**

**Composition du Jury :**

M, CHEHIMI, Mohamed	Directeur de Recherche, ICMPE, CNRS, Thiais	Président
Mme, THERIAS, Sandrine	Directrice de Recherche, ICF Clermont-Ferrand	Rapporteur
M, MIOMANDRE, Fabien	Professeur, ENS Cachan	Rapporteur
M, GEFFROY, Bernard	Ingénieur de Recherche, CEA/ Ecole Polytechnique, Saclay	Examineur
M, BAI, Jinbo	Directeur de Recherche, CentraleSupélec	Directeur de thèse

**Titre :** Elaboration de films minces électroluminescents à base de polymère conducteur électronique et de nanotubes de carbone

**Mots clés :** polyfluorènes, nanotubes de carbone, films minces

**Résumé :** Le sujet de cette thèse se situe dans le contexte de l'électronique organique à base de polymères conjugués et de nanotubes de carbone. Nous avons choisi la famille des polyfluorènes principalement en raison de leur émission dans le bleu, leur bon rendement quantique ainsi que pour la facilité avec laquelle on peut modifier leurs propriétés en greffant différents groupements fonctionnels sur la structure de base du fluorène. L'originalité des recherches effectuées au laboratoire concerne la structure des films électroluminescents que nous réalisons. Leur principe de fonctionnement repose sur l'utilisation de nanotubes de carbone en tant que film support pour le dépôt du polymère.

Le travail réalisé au cours de cette thèse a principalement consisté à élaborer des films de polymères avec des épaisseurs et des taux de dopage contrôlés à la surface des nanotubes de carbone en optimisant les divers paramètres de synthèse électrochimique. Nous avons également utilisé des groupements fonctionnels pour améliorer les performances du polyfluorène et augmenter la compatibilité entre les couches polymère/nanotubes de carbone. Dans cette optique, nous avons mis en œuvre l'utilisation de différents outils pour la caractérisation des propriétés des films. Les propriétés intrinsèques des nanotubes de carbone ont donc pour effet de doper le polymère et d'améliorer le transport des charges au sein des couches tout en maintenant les performances de luminescence dans le bleu des polyfluorènes.

**Title :** Electroluminescent thin films based on conductive polymer and carbon nanotubes

**Keywords :** polyfluorenes, carbon nanotubes, thin films

**Abstract :** The subject of this thesis lies in the context of organic electronic based on conjugated polymers. We have chosen the class of polyfluorene mainly because of their blue emission, good quantum efficiency and possibility of modifying their properties by grafting side chain groups. The originality of our research relies upon the use of a particular devices structure. The structure of our electroluminescent films is based on the use of a thin layer of carbon nanotubes added to the structure of the emissive layer without involving any chemical modification.

The work done in this thesis has mainly consisted of depositing polymer films with thicknesses and doping level controlled on the surface of carbon nanotubes by optimizing various parameters of the electrochemical synthesis. Functional groups have also been grafted on the side of chains in order to improve the performances of the polymer and to increase the compatibility between the polymer layer and the carbon nanotube dispersion. The use of carbon nanotubes should improve the charge carriers without quenching the photophysical properties of the polymers.

## Remerciements

Tout d'abord, je tiens à remercier mon directeur de thèse, Monsieur Jinbo BAI, de m'avoir encadrée durant ces trois années de thèse, autant sur le plan scientifique qu'humain. Je tiens particulièrement à le remercier pour m'avoir donné l'opportunité de travailler librement et d'avoir pu mener au mieux mes travaux de recherche.

Ce travail de thèse a été effectué au laboratoire de Mécanique des sols, Structures et Matériaux. Je remercie donc tout naturellement Hachmi Ben Dhia, de m'y avoir accueillie.

Je remercie Sandrine THERIAS et Fabien MIOMANDRE, qui ont accepté de lire mon manuscrit avec attention, ainsi que tous les autres membres du jury : Mohamed CHEHIMI et Bernard GEFROY.

Je tiens également à remercier les personnes auprès desquelles j'ai pu trouver une aide précieuse pour le bon déroulement de mes travaux. Je pense notamment à Thomas Reiss et Thierry Auger de m'avoir formée au MEB. Je veux aussi remercier Pascale GEMEINER pour la caractérisation des nanotubes de carbone par Raman et Nicolas Guiblin pour les caractérisations en DRX.

Un GRAND MERCI à toutes les merveilleuses personnes qui ont rendu mon séjour au laboratoire si agréable. Merci à Fa, Diana, Lynda, Fernando, Ioanna et Morgan avec qui j'ai partagé de très bons moments. Je vous remercie pour toutes les pauses café partagées et pour tous les moments passés ensemble.

Plus que quiconque, je tiens à remercier mon mari Dali, pour son soutien infaillible ces trois dernières années et en particulier pendant la rédaction de cette thèse.

J'aimerais ensuite remercier mes parents Monia et Abdelhak, sans qui je n'aurais jamais accédé à ce doctorat. Je les remercie également pour l'éducation exemplaire qu'ils m'ont apportée et pour m'avoir toujours encouragée et soutenue quels que soient mes choix professionnels et personnels. Je pense aussi très fort à ma grand-mère.

Je voudrais tout particulièrement remercier ma sœur Mariem, avec qui j'entretiens une complicité à toute épreuve. Merci à ma belle-famille avec qui je m'entends à la perfection.



## Table des matières

Liste des abréviations .....	1
Liste des symboles.....	3
Remerciements .....	2
Introduction Générale .....	5
<b>Chapitre I : Etat de l'art .....</b>	<b>9</b>
I.1 Introduction.....	10
I.2 Propriétés des polymères conducteurs.....	10
I.2.1 Conduction dans les polymères conjugués .....	14
I.2.1.1 Dopage des polymères conducteurs .....	16
I.2.1.2 Les mécanismes de conductivité électrique.....	20
I.2.1.3 Transport de charges.....	24
I.2.2 Propriétés de luminescence .....	26
I.3 Méthodes de synthèse des polymères.....	29
I.3.1 Polymérisation chimique.....	29
I.3.2 Polymérisation électrochimique .....	29
I.3.2.1 Synthèse du polymère par voie cathodique.....	29
I.3.2.2 Synthèse du polymère par voie anodique.....	30
I.3.3 Quelques facteurs influant sur la polymérisation électrochimique .....	32
I.3.3.1 La nature des électrodes .....	32
I.3.3.2 Le milieu électrolytique .....	32
I.3.3.3 Potentiel de formation .....	33
I.3.3.4 Le choix du mode de synthèse .....	33
I.3.3.5 Influence du substrat et de sa réactivité.....	34
I.4 Applications des polymères conducteurs.....	34
I.4.1 Polymères comme matériaux électrochromes et électroluminescents .....	35
I.4.2 Structure et fonctionnement des diodes électroluminescentes organiques.....	35
I.5 Les polyfluorènes.....	38
I.5.1 Atouts et caractéristiques des polyfluorènes.....	38
I.5.1.1 Solubilité du polymère .....	39
I.5.1.2 Propriétés d'émission du polyfluorène .....	40
I.5.1.3 Stabilité d'émission du polyfluorène.....	41
I.5.2 Le polyfluorène C8 (PDOF) .....	49
I.5.3 Synthèse des polymères.....	50
I.5.3.1 Synthèse chimique .....	50

1.5.3.2 Synthèse électrochimique .....	51
I.6 Les nanotubes de carbone et optimisation des dispositifs électroniques .....	52
1.6.1 Introduction aux nanotubes de carbone .....	52
1.6.2 Structure et morphologie .....	52
1.6.3 Les propriétés des nanotubes de carbone .....	55
1.6.3.1 Les propriétés électroniques .....	55
1.6.3.2 Les propriétés mécaniques.....	56
1.6.3.3 les propriétés thermiques .....	56
1.6.4 Méthodes de synthèse des nanotubes de carbone .....	57
1.6.5 Application potentielles des nanotubes de carbone comme électrode dans les dispositifs en optoélectronique.....	58
I.7 Conclusion .....	60
<b>Chapitre II Partie Expérimentale .....</b>	<b>63</b>
II.1 Produits utilisés .....	64
II.1.1 Electrolyte-support.....	64
II.1.2 Solvants .....	64
II.1.3 Alumine .....	64
II.2 Techniques de synthèse des polymères.....	65
II.2.1 Techniques électrochimiques.....	65
II.2.1.1 Conditions opératoires en voltamétrie cyclique .....	65
II.2.1.2 Conditions opératoires en chronocoulométrie .....	68
II.2.2 Caractérisation physico-chimique .....	69
II.2.2.1 Microscopie électronique à balayage .....	69
II.2.2.2 Analyse structurale par spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier .....	70
II.2.2.3 Résonance magnétique nucléaire .....	70
II.2.2.4 Analyse par spectroscopie Raman .....	70
II.2.2.5 Diffraction des rayons X .....	71
II.2.2.6 La spectroscopie des photoélectrons.....	72
II.2.3 Caractérisation de la stabilité thermique des matériaux.....	72
II.2.3.1 Analyse enthalpique différentielle .....	72
II.2.3.2 Analyse thermogravimétrique .....	73
II.3 Propriétés optiques et électriques des films.....	73
II.3.1 Propriétés optiques .....	73
II.3.1.1 Spectroscopie UV-Vis .....	73
II.3.1.2 Spectrofluorimétrie .....	74
II.3.2 Caractérisation des propriétés électriques .....	74

II.3.2.1 Mesure de la conductivité électrique surfacique.....	74
II.3.2.2 Mesure de la résistance volumique des films par couplage électro-mécanique .....	75
<b>Chapitre III Electropolymérisation des fluorènes .....</b>	<b>77</b>
III.1 Introduction.....	78
III.2 Electropolymérisation du 9H-fluorène.....	78
III.2.1 Analyse par voltamétrie cyclique du monomère .....	78
III.2.2 Comportement électrochimique du polymère poly(9H-fluorène) (PFO).....	81
III.2.2.1 Etude anodique du PFO.....	81
III.2.2.2 Etude cathodique du PFO.....	82
III.2.3 Caractérisation physico-chimique du PFO.....	83
III.2.3.1 Etude morphologique par microscopie électronique à balayage .....	83
III.2.3.2 Caractérisation structurale par spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier ...	85
III.2.3.3 Analyse des spectres de résonance magnétique nucléaire du monomère 9H-fluorène et du polymère PFO .....	87
III.2.3.4 Propriétés optiques du PFO.....	88
III.2.2.5 Détermination du gap énergétique $E_g$ du PFO .....	89
III.2.3.6 Mesure de la conductivité électrique.....	91
III.3 Electropolymérisation du fluorènes disubstitué C8 .....	92
III.3.1 Electropolymérisation du 9,9-dioctylfluorène .....	92
III.3.2 Caractérisation physico-chimique du PDOF .....	94
III.3.2.1 Etude morphologique par microscopie électronique à balayage .....	94
III.3.2.2 Analyse structurale par spectroscopie IR à transformée de Fourier.....	94
III.3.2.3 Analyse des spectres de résonance magnétique nucléaire du 9,9-dioctylfluorène et du PDOF .....	96
III.3.2.4 Propriétés photophysiques du PDOF .....	97
III.3.3.5 Mesure de la conductivité électrique.....	98
III.4 Comparaison des performances des deux polymères synthétisés .....	100
III.4.1 Spectroscopie d'absorption UV-Vis et spectrofluorimétrie .....	100
III.4.1.1 Absorption des polymères .....	100
III.4.1.2 Fluorescence en solution.....	101
III.4.1.3 Fluorescence à l'état solide .....	102
III.4.2 Analyses structurales des polymères .....	102
III.4.2.1 Analyse enthalpique différentielle (DSC) .....	103
III.4.2.2 Analyses thermogravimétrique (ATG).....	104
III.4.2.3 Analyse du PDOF par diffraction des rayons X (DRX) .....	105
III.5 Conclusion .....	106



<b>Chapitre IV</b> .....	<b>107</b>
<b>Fabrication et caractérisation de films bicouches à base de polyfluorènes et de MWNTs</b> .....	<b>107</b>
IV.1 Introduction .....	108
IV.2 Dépôts de NTC en couche mince .....	108
IV.3 Films composites polyfluorène/MWNTs.....	112
IV.3.1 Electropolymérisation .....	112
IV.3.1.1 Système électrochimique.....	112
IV.3.1.2 Synthèse électrochimique.....	113
IV.3.1.3 Caractérisation électrochimique : calcul du taux de dopage et de l'épaisseur du film déposé .....	113
IV.3.2 Influence des paramètres électrochimiques.....	114
IV.3.2.1 Potentiel appliqué.....	115
IV.3.2.2 Temps de polymérisation.....	117
IV.3.2.3 Nature du solvant.....	120
IV.3.2.4 Température de l'électrolyte .....	124
IV.3.2.5 Concentration du monomère .....	127
IV.4 Caractérisation physico-chimique des films de polymère déposés sur les MWNTs.....	128
IV.4.1 Caractérisation morphologique par microscopie électronique à balayage (MEB) .....	128
IV.4.2 Caractérisation structurale et atomique.....	133
IV.4.2.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) .....	133
IV.4.2.2 Spectroscopie Raman.....	135
IV.4.2.3 Diffraction des rayons X (DRX) .....	137
IV.4.2.4 Spectroscopie des photoélectrons X (XPS) .....	138
IV.4.3 Analyse thermogravimétrique (ATG) .....	143
IV.5 Conclusion .....	146
<b>Chapitre V Mise en évidence des propriétés électriques et optiques des films.....</b>	<b>149</b>
V.1 Introduction .....	150
V.2 Propriétés électriques .....	150
V2.1 Mesures de la conductivité électrique surfacique par la méthode des quatre pointes carrées .....	152
V.2.1.1 Influence du temps de polymérisation .....	155
V.2.1.2 Influence du potentiel appliqué.....	158
V.2.1.3 Influence de la nature de l'électrolyte .....	160
V.2.1.4 Influence de la température .....	163

V.2.2 Mesure de résistances volumiques par des essais électromécaniques de compression sur des films de MWNT/Polyfluorène.....	166
V.2.2.1 Temps de polymérisation.....	168
V.2.2.2 Influence du potentiel appliqué.....	170
V.2.2.3 Influence de la nature de l'électrolyte .....	171
V.3 Propriétés optiques : Photoluminescence des films .....	173
V.3.1 Photoluminescence de films à base de MWNTs et de PFO .....	173
V.3.2 Photoluminescence de films à base de MWNTs et de PDOF.....	174
V.4 Conclusion .....	175
Conclusion générale et perspectives.....	177
Références Bibliographiques.....	183



**Liste des abréviations**

**ATG** : Analyse Thermogravimétrique

**CE** : Contre-Electrode

**CVD** : (Chemical Vapor Deposition) Dépôt chimique en phase Vapeur

**DRX** : Diffraction des Rayons X

**DSC** : (Differential Scanning Calorimetry) Analyse Différentielle Calorimétrique

**DWNT** : (Double Wall Carbon NanoTube) Nanotube de Carbone Double-Feuillets

**ECS** : Electrode au Calomel saturé

**ER** : Electrode de Référence

**ET** : Electrode de Travail

**HF** : Acide Fluorhydrique

**HOMO** : Highest Occupied Molecular Orbital

**IRTF** : Infra-Rouge à Transformée de Fourier

**ITO** : (Indium Tin Oxide) Oxyde d'indium et d'étain

**LUMO** : Lowest Unoccupied Molecular Orbital

**LVDT** : Linear Voltage Displacement Transducer

**MEB** : Microscopie Electronique à Balayage

**MWNT** : (Multi Wall Carbon NanoTube) Nanotube de Carbone Multi-Feuillets

**NTC** : Nanotube de Carbone

**OLED** : (Organic Light-Emitting Diode) Diode Organique Electroluminescente

**PA** : Polyacétylène

**PC** : Polymère Conducteur

**PCE** : Polymère Conducteur Electrique

**PCI** : Polymère Conducteur Ionique

**PCM** : Polymère à Conductivité Mixte

**PDOF** : Poly(9,9-dioctylfluorène)

**PEDOT :PSS** : Poly(3,4-ethylenedioxythioph7ne)-poly(styrènesulfonate)

**PFO** : Poly(9H-fluorène)

**PL** : Photoluminescence

**PLED** : (Polymeric Light-Emitting Diode) Diode Electroluminescente Polymérique

**RMN** : Résonance Magnétique Nucléaire

**SWNT** : (Single Wall Carbon NanoTube) Nanotube de Carbone Mono-Feuillet

**VC** : Voltamétrie Cyclique

**VdW** : Van der Waals

**XPS** : (X-ray Photoelectron Spectrometry) Spectroscopie des Photoélectrons X

**Liste des symboles**

- $\delta$  : Taux de dopage d'un polymère
- $\lambda_{\text{abs}}$  : Longueur d'onde d'absorption (nm)
- $\lambda_{\text{em}}$  : Longueur d'onde d'émission (nm)
- $\rho$  : Densité ( $\text{g/cm}^3$ ) (chimie)
- $\rho$  : Résistivité électrique ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )
- $\sigma$  : Conductivité électrique (S/m)
- $\theta$  : Angle de chiralité ( $^\circ$ )
- $\nu$  : Nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ )
- $C_h$  : Vecteur chiral
- $E_g$  : Energie de la bande interdite (eV)
- $F$  : Constante de Faraday (96500 C/mol)
- $I$  : Courant électrique (A)
- $M_{\text{monomère}}$  : Masse molaire du monomère (g/mol)
- $M_x$  : Masse molaire du contre-ion (g/mol)
- $Q_r$  : Charge Rédox (C)
- $Q_s$  : Charge de synthèse (C)
- $R$  : Résistance électrique ( $\Omega$ )
- $T_c$  : Température de cristallisation ( $^\circ\text{C}$ )
- $T_{\text{dég}}$  : Température de dégradation ( $^\circ\text{C}$ )
- $T_f$  : Température de fusion ( $^\circ\text{C}$ )
- $T_g$  : Température de transition vitreuse ( $^\circ\text{C}$ )
- $U$  : Potentiel appliqué (V)
- $v$  : Vitesse de balayage (V/s)



# **Introduction Générale**



L'histoire de l'électronique organique a commencé dans les années 1950 et depuis plus d'une dizaine d'années, elle associe les bonnes propriétés de luminescence de certains polymères au faible coût des matériaux et à leur facilité d'utilisation. Cette association fait de l'électronique organique un candidat très sérieux pour remplacer l'électronique inorganique dans certains domaines. Aujourd'hui, les performances des dispositifs organiques sont proches des niveaux commerciaux. Ils ont d'ailleurs été intégrés à quelques produits (écran d'appareil photographique numérique, rasoir électrique, autoradio...). Seule l'électronique organique dans le bleu n'est pas arrivée à un niveau de maturité suffisant (notamment au niveau de la durée de vie).

Le travail réalisé pendant cette thèse était donc orienté vers l'électroluminescence dans le bleu et l'utilisation des polyfluorènes. Ne disposant pas des équipements adaptés pour l'élaboration de diodes en travaillant entièrement sous atmosphère contrôlée, notre travail visait plutôt à élaborer des films multicouches électroluminescents à base de matériaux originaux ainsi qu'à la compréhension des effets de ces matériaux sur les propriétés électriques et optiques finales des films.

La première partie de cette thèse sera consacrée aux polymères conjugués (PC). Nous traiterons en particulier de leurs propriétés électroniques (structure électronique, injection et transport de charges) en évoquant le concept de polaron. Nous expliquerons également les techniques de synthèse des polymères conducteurs ensuite nous nous intéresserons à leurs applications dans le domaine de l'électronique optique. En effet, les avantages inhérents à leur utilisation dans ce domaine sont doubles. D'une part, la facilité et la rapidité du processus de fabrication rendant le procédé simple et peu coûteux et permettant l'élaboration d'écrans d'affichage de grande surface. D'autre part, les propriétés optiques et électroniques des polymères conducteurs peuvent être aisément modulées, ouvrant la voie à l'élaboration de dispositifs couvrant toute la gamme de longueur d'ondes du spectre visible. Par la suite, nous nous intéresserons plus particulièrement aux produits utilisés pendant cette thèse en nous attardant sur la famille de polymères choisie : les polyfluorènes ainsi que sur les matériaux qui ont fait l'originalité de ce travail à savoir les nanotubes de carbone (NTC). Nous verrons pour quelles raisons notre choix s'est porté sur ces polymères et ces nanomatériaux en exposant leurs propriétés, leurs points forts et leurs faiblesses. Enfin, nous clôturerons ce chapitre en présentant brièvement les applications des NTC dans les dispositifs dans les domaines optique et électrique.

Le deuxième chapitre sera consacré à la description du procédé électrochimique de synthèse de nos polymères ainsi que les dispositifs expérimentaux dont nous disposons pour les caractériser.

Ensuite, dans le troisième chapitre, nous focaliserons nos efforts sur la synthèse des polymères ainsi que sur l'optimisation des conditions de synthèse par voie électrochimique.

Dans la quatrième partie, nous présenterons les propriétés des dispersions de NTC. Nous détaillerons les dépôts électrochimiques des polymères émettant dans le bleu sur les films de NTC. Nous parlerons des stratégies d'optimisation des conditions de synthèse afin d'évaluer l'influence de ces paramètres (potentiel appliqué, nature de l'électrolyte ou température de synthèse...) sur les propriétés électriques et optiques finales des films élaborés. Différentes caractérisations physico-chimiques seront utilisées pour mettre en évidence la qualité des dépôts sur les NTC.

Enfin, nous consacrerons la cinquième et dernière partie de ce travail à la présentation des performances des dispositifs réalisés avec les différents matériaux utilisés durant cette thèse. Nous comparerons les performances des films à base des deux types de polyfluorène et de NTC et ce, pour différentes conditions de synthèse.



# **Chapitre I : Etat de l'art**

## **I.1 Introduction**

La première partie de ce chapitre sera consacrée à la présentation des polymères conjugués. Nous nous intéresserons tout d'abord à la structure électronique de ces polymères, ce qui nous amènera à évoquer le phénomène de conjugaison à l'origine des propriétés bien particulières des polymères conjugués. L'objectif de cette thèse étant la réalisation de composants électroniques organiques, nous étudierons ensuite les phénomènes d'injection et de transport de charges dans les polymères conjugués en évoquant le concept de polaron. Nous expliquerons également les techniques de synthèse des polymères conducteurs. Ensuite, nous nous intéresserons aux domaines d'application de ces derniers et plus précisément le domaine de l'électronique organique.

La deuxième partie de ce chapitre traitera des différents polymères synthétisés. Ceux-ci font partie de la famille des polyfluorènes. Nous exposerons les raisons qui nous ont orientés vers ce choix avant de nous intéresser en détail à certaines faiblesses des polyfluorènes, en particulier des problèmes de stabilité d'émission qui ont fait l'objet de nombreuses recherches et dont l'origine est aujourd'hui encore sujette à polémique. Nous présenterons alors les polymères synthétisés dérivés du polyfluorène qui viseraient à améliorer les performances des dispositifs.

Enfin, la dernière partie sera consacrée à la présentation des nanotubes de carbone et de leurs excellentes propriétés intrinsèques, qui en font d'eux d'excellents candidats dans les dispositifs opto-électriques.

## **I.2 Propriétés des polymères conducteurs**

Au cours des dernières années, la découverte d'excellentes propriétés de conductivité chez les polymères a donné une nouvelle voie au domaine des polymères; connus depuis longtemps pour être de bons isolants électriques. En effet, cette découverte a permis le développement d'une nouvelle classe de matériaux: les polymères conducteurs ou encore les métaux synthétiques. Ces polymères organiques, électriquement conducteurs, constituent une nouvelle classe de matériaux pour laquelle on constate ces dernières décennies, le développement d'une intense recherche aussi bien théorique qu'expérimentale, ayant pour principal intérêt l'étude de leurs propriétés physiques et chimiques. Ces polymères présentent une structure constituée par une succession de liaisons simples et doubles.

Toutefois, à l'état neutre, ces polymères sont généralement considérés comme des isolants. Dans ce cas-ci, la largeur de la bande interdite ( $E_g$ ) est trop élevée empêchant ainsi les électrons d'être facilement promus de la bande de valence à la bande de conduction. Afin d'obtenir des polymères conducteurs, on doit créer des défauts électroniques au sein du système  $\pi$  conjugué du polymère. Un dopage redox (oxydant ou réducteur) nous permet de créer ces défauts et d'améliorer les propriétés de conduction des polymères. En variant le niveau de dopage, on peut faire passer le matériau de l'état isolant à celui de conducteur et faire augmenter leur conductivité de plusieurs ordres de grandeurs.

L'évolution des polymères conducteurs organiques a été amorcée par la découverte en 1977 du polyacétylène (PA) par le professeur Shirakawa et al. <sup>1</sup> Il s'agit d'un polymère organique conjugué synthétisé par la technique de Ziegler-Natta. Le polyacétylène peut être rendu conducteur après exposition à des vapeurs de brome ou d'iode. <sup>1</sup> Ainsi, des films de polyacétylène argentés devenaient dorés après le passage de vapeurs d'iode et dont la conductivité était plus d'un milliard de fois supérieure à celle du produit de départ. Les études spectroscopiques qui ont suivi cette découverte ont montré sans ambiguïté qu'il s'agissait d'une réaction d'oxydo-réduction. Elle consistait à la transformation des chaînes polymères neutres en polycarbocations avec une insertion simultanée d'un nombre précis d'anions  $\text{Br}_3^-$  ou  $\text{I}_3^-$  entre les chaînes du polymère pour neutraliser la charge positive imposée au polymère. <sup>2</sup> Le polyacétylène montrait alors une conductivité de  $10^5$  S/m, presque équivalente à celle des métaux. <sup>3</sup> Par comparaison, le téflon a une conductivité de  $10^{-16}$  S/m et l'argent  $6.10^7$  S/m. Cette découverte suscitait l'intérêt de la communauté scientifique et ouvrait la voie à des matériaux associant à la fois des propriétés typiques des polymères comme leur facilité de mise en œuvre, leur stabilité environnementale, leur résistance à la corrosion, leur faible coût de synthèse et les propriétés de conduction des métaux. Cet engouement permettra un progrès rapide dans le domaine des polymères conducteurs pour aboutir à l'attribution de la plus haute distinction du prix Nobel de chimie en 2000 aux professeurs A. J. Heeger, A. G. MacDiarmid et H. Shirakawa.



**Figure 1. 1** Dopage du polyacétylène par  $\text{I}_2$

Le polyacétylène étant peu stable, la recherche s'est orientée vers des molécules polycycliques aromatiques dont les plus étudiées sont le thiophène <sup>4,5</sup>, le pyrrole <sup>6</sup>, le paraphénylène vinylène <sup>7,8</sup>, l'aniline <sup>9,10</sup> et le fluorène <sup>11</sup>. Leur conductivité se rapproche de celle des métaux <sup>12</sup> (Figure 1.3). On trouve une littérature abondante depuis les années 80 autour de la polymérisation et de la copolymérisation de ces composés aromatiques et de leurs dérivés.

Parmi les polymères conducteurs, il existe deux grandes familles:

- Les polymères conducteurs extrinsèques;
- Les polymères conducteurs intrinsèques.

Pour la famille des polymères conducteurs extrinsèques, la conduction électrique se fait via l'addition de particules conductrices dans un polymère isolant. Parmi ces particules, on trouve le noir de carbone, le platine, l'argent ou l'aluminium sous différentes formes. Les polymères isolants peuvent être des thermoplastiques comme le polyéthylène et le polypropylène ou des thermodurcissables comme la résine époxy ou le polyuréthane.

D'autre part, il y a la famille des polymères intrinsèques, qui sont des polymères conducteurs. Parmi lesquels, on distingue:

- Les polymères conducteurs électroniques (PCE);
- Les polymères conducteurs ioniques (PCI, ils ne sont pas nécessairement conjugués);
- Les polymères à conductivité mixte (PCM).

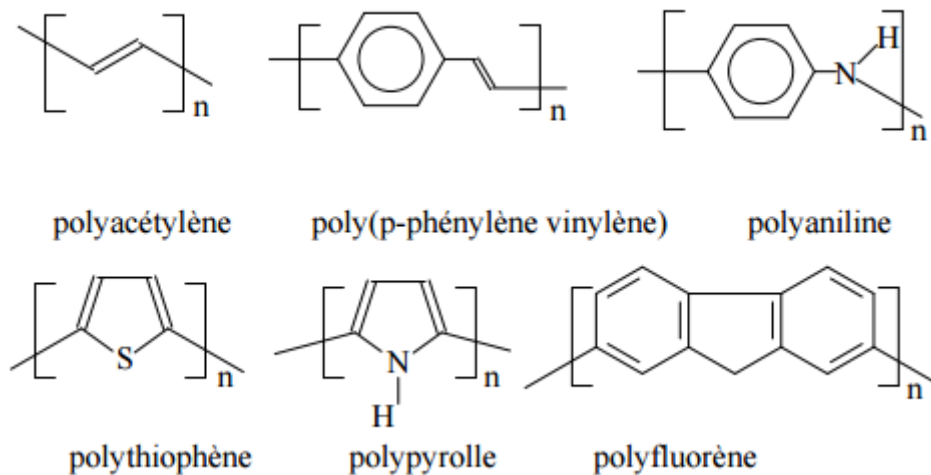
Les PCI sont étudiés dans un milieu diélectrique qui solvate et dissocie les paires d'ions dans ces polymères organiques. Le plus souvent ce milieu est un solvant polaire comme l'eau. Ces polymères sont également appelés polymères électrolytiques du fait de leur utilisation dans les batteries.

En ce qui concerne les PCE, leur conduction électrique se fait grâce à une structure électronique délocalisée le long du squelette carboné conjugué. Leur structure conjuguée, grâce à l'alternance de simples et de doubles liaisons ou de simples liaisons et des doublets non-liants permet l'établissement d'un système  $\pi$  délocalisé. Pour autant, la conductivité reste inférieure à 1 S/cm du fait d'une conductivité de type polaronique pour laquelle la mobilité des porteurs majoritaires, électrons ou trous, est généralement faible.

Ces PCE peuvent être répertoriés en plusieurs familles:

- Systèmes polyèniques, comme le polyacétylène;
- Systèmes aromatiques, comme le poly(p-phénylène);
- Systèmes mixtes aromatiques-vinyléniques, comme le poly(p-phénylène-vinylène) ;
- Systèmes hétérocycliques aromatiques, comme le polythiophène, le polypyrrole, le polyfurane ;
- Systèmes avec hétéroatomes dans la chaîne principale, comme la polyaniline.

Dans ce travail, nous avons utilisés le polyfluorène. Nous allons en conséquence nous limiter à décrire les principales caractéristiques des polymères conducteurs électroniques, notamment celles concernant le polyfluorène. Une partie assez importante sera également consacrée à la polymérisation électrochimique. La **Figure 1.2** regroupe quelques familles de polymères conjugués et leurs structures chimiques.

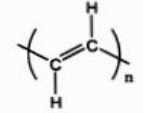

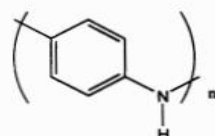
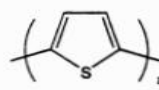
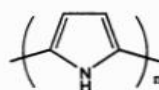
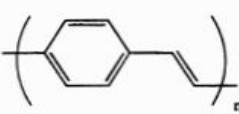


**Figure 1. 2** Quelques exemples de polymères conjugués

Il est à noter que la présence de liaisons doubles et simples alternées ainsi que de nombreuses interactions inter-chaînes, induit une grande rigidité au sein de ces matériaux, rendant leur caractérisation difficile. Et la plupart des polymères conducteurs sont insolubles et infusibles. Cette difficulté, nuisible à la mise en œuvre des polymères conducteurs, est résolue en partie par l'incorporation des substituants flexibles sur la chaîne principale des



polymères, généralement des groupements alkyles, qui vont favoriser les interactions entre le polymère et le solvant et diminuer les interactions inter-chaînes.

		Conductivité (S/cm)
<i>PA</i>		$10^2-10^4$
<i>PPP</i>		$10^2-10^3$
<i>PANI</i>		$1-10^2$
<i>PT</i>		$10^1-10^3$
<i>PPy</i>		$10^1-10^3$
<i>PPV</i>		$10^2-10^4$

**Figure 1. 3** Structure et conductivité électrique de différents polymères conducteurs <sup>12</sup>

Si beaucoup de laboratoires ont ciblé leur recherche dans le domaine des polymères organiques, c'est parce que ces derniers possèdent des propriétés physico-chimiques très intéressantes. Les propriétés des polymères conducteurs sont fortement liées à la structure de leur monomère précurseur et à leurs conditions de polymérisation. Leur grand domaine d'application est varié puisqu'il est possible de changer leurs propriétés électrochimiques, optiques, chimiques et mécaniques en changeant le monomère et/ou en incorporant des dopants dans la matrice du polymère.

### I.2.1 Conduction dans les polymères conjugués

Un polymère organique est composé d'atomes de carbone reliés entre eux par des liaisons covalentes. Un atome de carbone possède quatre électrons périphériques situés sur deux types d'orbitales atomiques différentes : orbitales 2s et 2p. Il y a une orbitale 2s et trois orbitales 2p:

$2p_x$ ,  $2p_y$  et  $2p_z$ . L'orbitale  $2s$  peut s'hybrider avec les trois orbitales  $2p$  pour donner quatre orbitales hybrides  $sp^3$ . Lors de cette hybridation un des deux lobes d'une orbitale  $sp^3$  est beaucoup plus volumineux que l'autre (orbitale dissymétrique) augmentant ainsi le recouvrement avec une autre orbitale au moment de la formation d'une liaison entre deux atomes de carbone. Il en résulte des liaisons plus fortes en comparaison avec des orbitales  $s$  et  $p$  non hybridées. Cependant cette hybridation n'est pas la seule possible. Il peut y avoir une hybridation entre l'orbitale  $2s$  du carbone et seulement deux des trois orbitales  $2p$ . Il en résulte trois orbitales hybrides  $sp^2$  et une orbitale non hybridée  $2p$ . Les trois orbitales  $sp^2$  se trouvent dans un plan et forment entre elles des angles de  $120^\circ$ , l'orbitale  $p$  restante est perpendiculaire à ce plan. Lorsque deux atomes de carbone hybridés  $sp^2$  se rapprochent, ils peuvent former une liaison  $\sigma$  forte par recouvrement orbitalaire  $sp^2 - sp^2$ . Les électrons mis en jeu dans cette liaison sont des électrons  $s$  peu mobiles. Les liaisons  $\sigma$  constituent le squelette de la molécule. Parallèlement, les orbitales  $p$  non hybridées peuvent se recouvrir latéralement conduisant à ce que l'on appelle une liaison  $\pi$ . L'addition d'une liaison  $\sigma$  et d'une liaison  $\pi$  forme une double liaison  $C = C$ . Dans une molécule conjuguée, il y a plusieurs atomes adjacents hybridés  $sp^2$ , chacun possédant une orbitale  $p$  non hybridée. Chaque orbitale  $p$  se recouvre symétriquement avec ses deux voisines et les électrons contenus dans ces orbitales ne peuvent être assignés à un atome particulier: les électrons sont délocalisés, c'est le phénomène de conjugaison. Cette délocalisation entraîne une stabilisation du point de vue énergétique, c'est à dire un abaissement de l'énergie interne de la molécule : énergie de résonance.

Dans un polymère, le problème est différent. Idéalement, on pourrait voir un polymère conjugué comme la répétition régulière de monomères contenant des électrons  $\pi$ , de manière à obtenir une chaîne ne présentant pas d'interruption de la conjugaison : le système d'électrons  $\pi$  serait étendu sur toute la chaîne. Dans ce cas, les liaisons auraient toutes la même longueur et on obtiendrait un métal à une dimension, comparable aux molécules conjuguées où les électrons  $\pi$  ne peuvent pas être assignés à un atome de carbone particulier. Cependant, Peierls a montré qu'une telle structure était instable. La structure stable est une dimérisation des atomes de carbone (ils sont appariés). On obtient une alternance de simples et de doubles liaisons où la double liaison est plus courte que la simple. Cet effet appelé distorsion de Peierls a pour conséquence un dédoublement de la bande d'énergie de la chaîne carbonée. Ainsi au lieu d'avoir une bande d'énergie totalement remplie dans le cas où il n'y a pas de dimérisation, on a deux bandes, l'une pleine et l'autre vide, séparées par un gap énergétique.

La bande pleine est une orbitale moléculaire liante (orbitale  $\pi$ ) appelée HOMO pour Highest Occupied Molecular Orbital tandis que la bande vide est une orbitale moléculaire anti-liante (orbitale  $\pi^*$ ) appelée LUMO pour Lowest Unoccupied Molecular Orbital. Cette structure de bande est à l'origine des propriétés particulières des polymères conjugués. Leur comportement peut être comparé dans une certaine mesure à celui des semi-conducteurs inorganiques. Le gap énergétique dont nous venons de parler est compris typiquement entre 1 et 4 eV. <sup>13</sup> Il est donc possible comme dans les semi-conducteurs de fournir une énergie suffisante à un électron de la HOMO pour le faire passer dans la LUMO. La HOMO peut donc être comparée à la bande de valence des semi-conducteurs inorganiques et la LUMO à la bande de conduction. Elles en diffèrent, cependant, par une étendue en énergie des bandes permises beaucoup plus restreinte que dans un semi-conducteur inorganique. Cependant, comme nous allons le voir par la suite, les électrons excités vers la LUMO ne sont pas des électrons libres comme les électrons de la bande de conduction des semi-conducteurs inorganiques. L'évolution d'un polymère conjugué à l'injection de charges est différente de celle des semi-conducteurs inorganiques.

Avant d'introduire la théorie admise pour expliquer le mécanisme de conductivité électrique, nous allons nous intéresser d'abord à la notion de dopage.

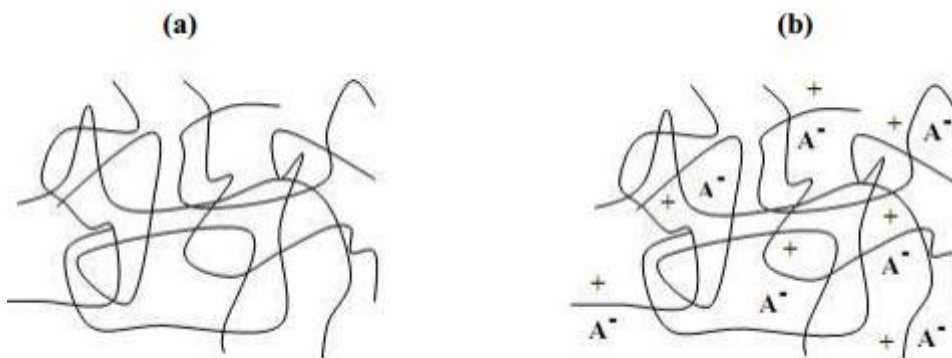
### **I.2.1.1 Dopage des polymères conducteurs**

Dans leur état neutre, les polymères conjugués sont non conducteurs et leur conductivité est de l'ordre de  $10^{-12}$  S/m à  $10^{-7}$  S/m. Par contre, leur conductivité augmente de plusieurs ordres de grandeur lorsque l'on oxyde ou que l'on réduit la matrice; ces matériaux deviennent donc de bons conducteurs électriques lorsqu'ils subissent un changement de leur état d'oxydation. Cette opération est souvent appelée par abus de langage et par analogie aux semi-conducteurs inorganiques, "dopage". Le dopage p correspond au polymère oxydé, le transfert d'électrons se faisant à partir de la matrice polymère et le dopage n, au polymère réduit. Leur conductivité devient alors proche de celle des métaux ( $10^5$  S/m pour les meilleurs polymères conducteurs). <sup>14,15</sup> Ces polymères sont dits "intrinsèques" par opposition aux polymères conducteurs "extrinsèques" qui sont des matériaux composites contenant des particules conductrices (carbone ou métaux).

Le dopage peut s'effectuer de différentes façons, en particulier chimique ou électrochimique:

- Dopage par voie chimique

Il consiste à insérer dans la matrice du polymère des molécules ou des atomes donneurs ou accepteurs d'électrons. Les oxydants utilisés sont le plus souvent des vapeurs d'halogène ou le pentafluorure d'arsenic. D'une manière générale, il s'agit de réactions d'oxydation ou de réduction via l'interaction des chaînes de polymères avec des molécules ou des atomes donneurs (ou accepteurs). Ces interactions créent des états nouveaux dans les chaînes des polymères. De même, le dopant maintient la neutralité des charges en jouant le rôle de contre-ion. (Figure 1.4).



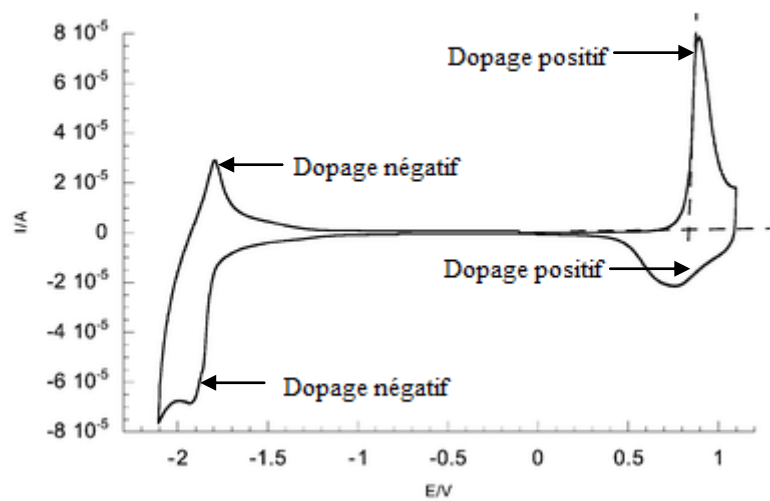
**Figure 1. 4** Processus de dopage d'un polymère conducteur (a) polymère conjugué non dopé; (b) polymère conjugué dopé: sel conducteur (polymère chargé et le dopant)

Le dopage chimique peut se faire aussi bien pour les systèmes moléculaires que polymériques, il est efficace mais difficile à contrôler. En effet, le taux de dopage introduit dans le matériau ne correspond pas toujours au taux de dopage souhaité. Toutes les étapes du processus de fabrication doivent être contrôlées avec précision pour obtenir un matériau très conducteur. Le dopage chimique a été le mécanisme utilisé dans la découverte des polymères conducteurs. Son utilisation dans le cas du trans-poly(acétylène) a permis de le rendre aussi conducteur que le cuivre.<sup>16</sup> Le dopage chimique peut aussi être effectué par des réactions acide-base comme dans le cas de la polyaniline. Le taux de dopage est généralement de l'ordre de 10 % à 30 %.

- Dopage par voie électrochimique

Pour le dopage électrochimique, l'électrode apporte les charges redox au polymère conducteur, alors que les ions diffusent à l'intérieur du polymère à partir de l'électrolyte pour compenser les charges électroniques. Le niveau de dopage est déterminé par la différence de potentiel entre le polymère conducteur et la contre électrode. Le taux de dopage est contrôlé par cette différence de potentiel ainsi que le temps de la réaction à l'équilibre électrochimique.

Le dopage électrochimique est visible en Voltamétrie Cyclique (VC) sous la forme d'un système réversible observable en oxydation ou en réduction et est représenté sur la **Figure 1.5**. Il provient de l'accumulation de charges appelées polarons ou bipolarons dans le polymère, qui crée la conductivité du matériau. Sur la **Figure 1.5**, on distingue trois régions: une zone au centre où le polymère est électro-inactif, c'est-à-dire où aucun processus électrochimique n'a lieu, une zone dans laquelle a lieu le dopage p du polymère et une zone où s'effectue le dopage n.



**Figure 1. 5** Dopages p et n électrochimique d'un polymère

Dans le cas de la synthèse par voie électrochimique, le taux de dopage  $\delta$  peut être déterminé à partir des charges coulombiques intervenant au cours de l'électrosynthèse. Ces charges coulombiques  $Q_s$  et  $Q_r$  correspondent respectivement à la charge de synthèse et à la charge rédox. <sup>17</sup>

Ces valeurs sont obtenues par intégration des voltamogrammes. Le taux de dopage est donc défini par l'équation suivante:

$$\delta \approx \frac{2Q_r}{Q_s - Q_r}$$

Par exemple, dans le cas du polypyrrole, un taux de dopage de 0,33 a été retrouvé par l'équipe de Pletcher, c'est-à-dire une charge pour trois motifs de pyrrole quel que soit le milieu <sup>18</sup>, alors que dans le cas des polyfluorènes, le taux de dopage trouvé par microcoulométrie varie de 0,25 à 1 électron par motif fluorénique. <sup>18,19</sup> Il est également possible de déterminer l'épaisseur  $l$  du film polymère électrodéposé à partir de la charge coulombique de synthèse  $Q_s$  d'après l'équation suivante:

$$l \approx \frac{Q_s(M_n + \delta M_j)}{(2 + \delta)F\rho}$$

Où  $M_n$  représente la masse molaire du monomère et  $M_j$  la masse molaire du contre ion.  $F$  correspond à la constante de Faraday et est égale à 96500 C/mol et  $\rho$  correspond à la densité du polymère.

Le dopage n n'est pas une caractéristique intrinsèque de tous les polymères organiques électroactifs. C'est la nature des porteurs de charges qui détermine le type de dopage du polymère. Le dopage p correspond à une conduction par mobilité des trous tandis que le dopage n correspond à une mobilité des électrons dans le polymère. Contrairement aux semi-conducteurs inorganiques, le dopage des polymères organiques conducteurs est réversible et la réduction du polymère dopé p conduit au polymère neutre et comme rappelé plus haut, au cours du dopage, les contre-ions s'insèrent dans la matrice polymère pour assurer l'électroneutralité du matériau.

Les deux types de dopages cités précédemment produisent des changements stables dans les polymères. Les conductivités électriques induites sont aussi permanentes tant que les porteurs de charges ne sont pas neutralisés chimiquement ou enlevés par "dédopage".

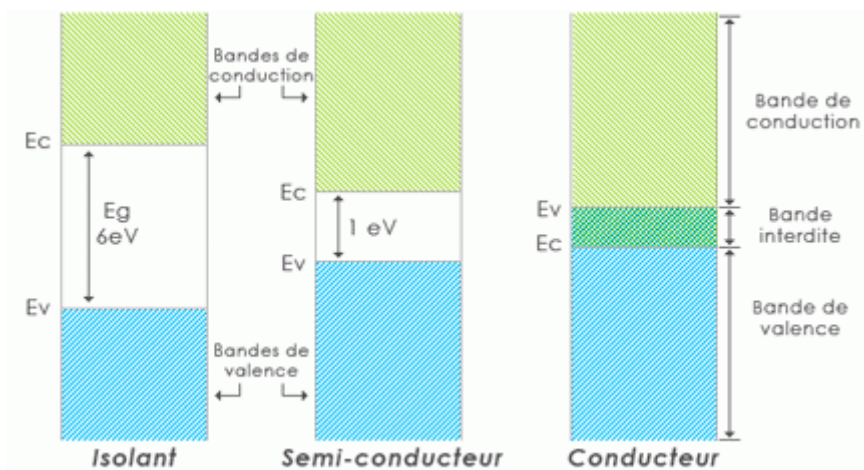
Par ailleurs, il existe un autre type de dopage permettant l'augmentation de la conductivité des polymères, toutefois ce processus n'est pas fait par l'échange de charges. On l'appelle dopage secondaire. Il consiste à introduire des substances inertes qui permettent d'élever la conductivité d'un système déjà dopé. L'introduction de solvants organiques va produire des

changements divers dans les systèmes polymériques : changement dans la conformation de la chaîne, changement de la force des interactions entre le polymère et le contre-ion ou changements dans la morphologie. L'ajout d'un dopant secondaire permet d'améliorer l'empilement des chaînes qui favorise le transfert des charges entre les chaînes des polymères (conductivité inter-chaînes).

Dans les différents "dopages" cités auparavant, la nature du dopant et le taux de dopage pour les polymères conjugués engendrent des transitions isolant-conducteur voire même isolant-métal.

### I.2.1.2 Les mécanismes de conductivité électrique

Les propriétés électriques des matériaux sont déterminées par leur structure électronique. La théorie des bandes permet d'expliquer la structure électronique d'un matériau (voir [Figure 1.6](#)). Rappelons que lorsque deux orbitales atomiques s'associent, elles donnent naissance à une orbitale moléculaire qui peut avoir deux niveaux d'énergie. Rappelons que dans le cas de la liaison  $\pi$ , l'orbitale moléculaire de plus haute énergie occupée par les électrons est dite liante et forme la bande de valence HOMO alors que l'orbitale moléculaire de plus basse énergie inoccupée est dite anti-liante et forme la bande de conduction LUMO. La zone comprise entre la bande de valence et la bande de conduction est appelée bande interdite  $E_g$ .



**Figure 1. 6** Représentation des bandes de valence et de conduction pour un isolant, un semi-conducteur et un métal ainsi que la bande interdite ( $E_g$ ) pour chacun d'eux

La théorie des bandes stipule que la conductivité électrique d'un solide dépend de la façon dont les bandes de valence et de conduction sont remplies par les électrons. Le facteur qui détermine le remplissage des bandes de valence et de conduction est la largeur de la bande interdite.

Dans le cas d'un isolant, la bande interdite est très large ( $E_g > 3,0$  eV), rendant impossible le passage des électrons de la bande de valence à la bande de conduction. Ainsi, la bande de valence reste complètement pleine et les électrons ne peuvent se mouvoir sous l'application d'un champ électrique.

Dans un semi-conducteur, les électrons peuvent se déplacer lorsqu'on applique un champ électrique puisque la bande interdite est étroite ( $0,5$  eV  $< E_g < 3,0$  eV) et un certain nombre d'électrons sont promus dans la bande de conduction.

Dans un métal, la conductivité électrique très élevée s'explique par l'absence de la bande interdite ( $E_g = 0$ ). Ainsi, les bandes de valence et de conduction ne forment qu'une seule bande où les électrons peuvent circuler librement lors de l'application d'un champ électrique.

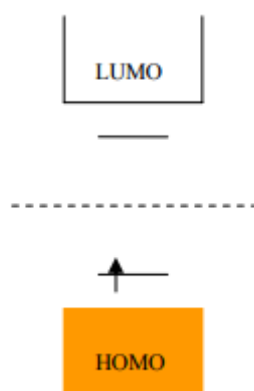
Bien que la théorie des bandes explique en partie le principe de la conductivité électrique des polymères conducteurs, elle n'en explique pas tous les aspects. Initialement, le modèle de l'injection des charges dans les polymères conjugués a été considéré comme identique à celui établi pour les semi-conducteurs inorganiques. Injection des électrons dans la LUMO du polymère et injection des trous dans la HOMO, créant des bandes d'énergie non remplies dans lesquelles peuvent se déplacer des porteurs libres. Cependant, cette hypothèse a rapidement été mise en défaut. En effet plusieurs études ont montré que des polymères conjugués présentaient une conductivité associée à des porteurs de charges sans spin <sup>20-22</sup>, donc pas à des électrons ou des trous qui eux ont un spin demi-entier. Le phénomène de conductivité dans les polymères conjugués est donc différent de celui des semi-conducteurs inorganiques. Pour bien comprendre ces phénomènes électroniques, il faut faire intervenir la notion de polarons et de bipolarons. <sup>23</sup>

A l'état neutre, les polymères qui possèdent un système de liaisons doubles conjuguées sont des isolants. Pour que ces matériaux deviennent de bons conducteurs électriques, ils doivent d'abord subir un dopage.

Dans un semi-conducteur inorganique, l'excitation se traduit par la création d'un trou dans la bande de valence du matériau. Ce processus n'engendre pas de relaxation ni de distorsion

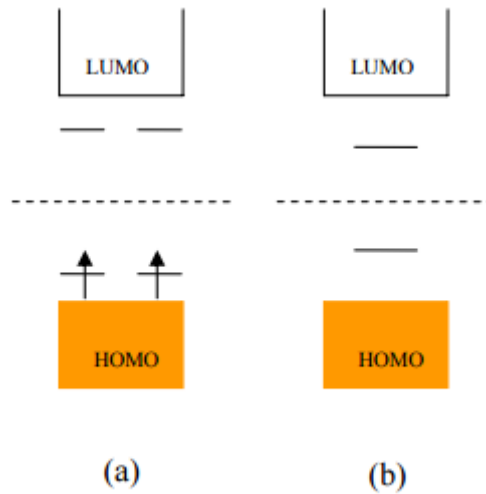


du matériau. Le trou est délocalisé dans toute la structure et le semi-conducteur acquiert un caractère métallique. Les molécules organiques n'ont pas le même comportement. En effet dans une molécule organique, il peut être énergétiquement favorable de localiser la charge créée sur la chaîne et d'avoir autour de la charge une modification locale de la géométrie de la chaîne. Ceci aboutit comme vu précédemment à la création d'états d'énergie dans le gap due au décalage  $\Delta E$  de la HOMO et de la LUMO vers le milieu du gap. Si cette énergie  $\Delta E$  est supérieure à l'énergie nécessaire pour modifier la géométrie du polymère autour de la charge, le processus de localisation est favorable énergétiquement. Cette charge associée à une modification de la structure de la chaîne est appelée "polaron". Un polaron est un ion radicalaire de spin  $\frac{1}{2}$  associé à une modification de la géométrie de la structure et à la présence d'états électroniques localisés dans le gap : états polaroniques. D'après les calculs de Brédas et al. <sup>23</sup>, la formation de polarons est énergétiquement favorable dans tous les polymères conjugués qu'ils ont étudiés. Il est à noter que dans le cas de la formation de polarons, la bande de valence reste pleine et la bande de conduction reste vide. Il n'y a pas d'apparition d'un caractère métallique dans le polymère puisque l'état à moitié occupé est situé dans le gap.



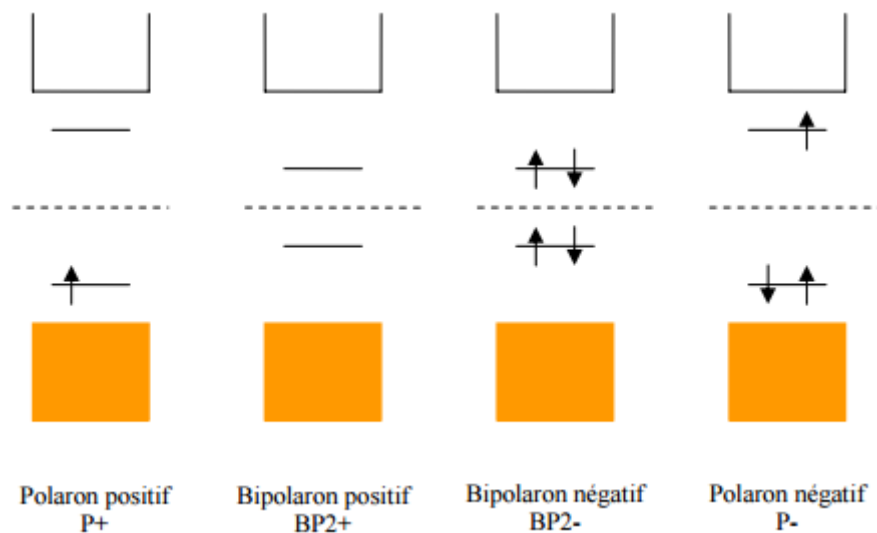
**Figure 1. 7** Création d'un état polaronique dans le gap après injection d'un trou (éjection d'un électron)

On peut maintenant considérer le cas où l'on enlève un deuxième électron du polymère. Deux cas sont possibles : soit l'électron est pris à un autre endroit de la chaîne, ce qui aboutit à la création d'un deuxième polaron, soit il est pris sur l'état polaronique déjà existant, menant à la création d'un bipolaron. La formation d'un bipolaron implique que l'énergie gagnée par la modification de la structure est supérieure à la répulsion coulombienne entre les deux charges de même signe confinées au même point.



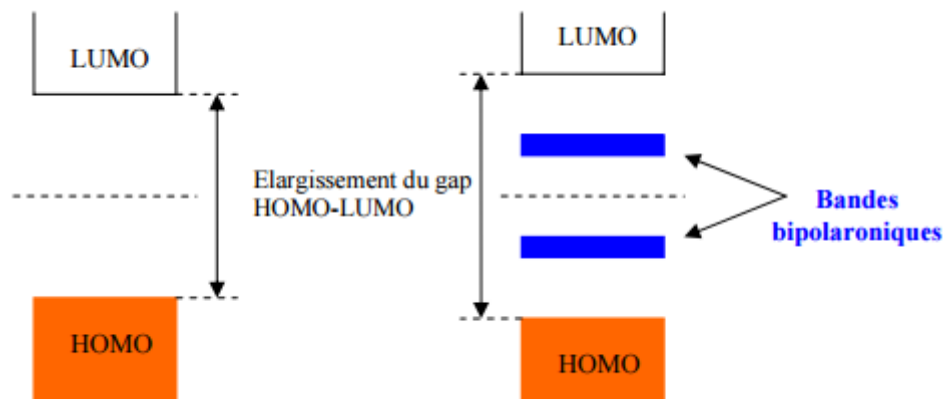
**Figure 1. 8** On enlève un deuxième électron du polymère. Deux cas possibles (a) l'électron est pris à un autre endroit de la chaîne entraînant la création de deux polarons de spin  $\frac{1}{2}$  ; (b) l'électron est pris sur le même état, on a ainsi création d'un bipolaron, une particule sans spin

La relaxation de la structure autour de deux charges est plus forte qu'autour d'une seule charge, c'est pourquoi les états bipolaroniques sont plus proches du centre du gap que les états polaroniques. D'après les calculs de Brédas et al. <sup>23</sup>, le bipolaron est plus stable thermodynamiquement que deux polarons en dépit de la répulsion coulombienne.



**Figure 1. 9** Niveaux énergétiques des états polaroniques et bipolaroniques

Lorsqu'un grand nombre de charges est ajouté dans la structure, le recouvrement des niveaux bipolaroniques aboutit à la formation de bandes bipolaroniques dans le gap. Ainsi, les bipolarons peuvent devenir mobiles sous l'application d'un champ électrique, expliquant le caractère conducteur des polymères conjugués ainsi que le fait que les porteurs de charge soient sans spin, les bipolarons étant sans spin. D'autre part ces niveaux bipolaroniques étant des niveaux d'énergie pris dans la HOMO et la LUMO, il y a un élargissement du gap HOMO-LUMO du polymère lors de la formation de bandes bipolaroniques.<sup>23</sup>



**Figure 1. 10** Niveaux énergétiques des états polaroniques et bipolaroniques avec la formation de bandes bipolaroniques

Le mécanisme de la conduction électronique au sein des polymères conducteurs peut finalement se résumer par la formation de polarons et de bipolarons lors du dopage. Ces espèces chargées ont la capacité de se mouvoir le long de la chaîne polymère par un réarrangement des liaisons doubles et simples au sein du système conjugué.

### I.2.1.3 Transport de charges

Comme nous venons de le voir, les charges injectées dans le polymère ne sont pas des porteurs libres comme dans les semi-conducteurs inorganiques. La charge est associée à une déformation locale de la chaîne polymère. Cependant, de la même manière que les électrons et les trous libres dans les semi-conducteurs inorganiques, les polarons (ou bipolarons) peuvent se déplacer sous l'effet d'un champ électrique le long de la chaîne conjuguée.

La mobilité des porteurs dans les polymères est beaucoup plus faible que dans les semi-conducteurs inorganiques. Les mobilités sont typiquement de l'ordre de  $10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  dans les polymères conjugués contre des valeurs de  $10^4 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  dans les bons semi-conducteurs inorganiques. Cette différence est due tout d'abord au désordre des polymères comparés aux cristaux des semi-conducteurs inorganiques. La présence de pièges pour les porteurs réduit également la mobilité des porteurs au sein des couches organiques.

La structure des films de polymères est donc à l'origine des plus faibles mobilités. Les polymères ne se présentent pas sous la forme d'un cristal comme les semi-conducteurs inorganiques, mais plutôt sous la forme d'un enchevêtrement plus ou moins organisé de chaînes polymères. Les porteurs doivent donc se déplacer sur ces chaînes séparées spatialement. La mobilité dans les polymères est donc limitée par les sauts entre unités conjuguées. En effet, les mobilités intra-chaînes des trous et des électrons ont été mesurées sur des chaînes d'un polymère de la famille des poly(p-phenylène vinylène) en solution diluée. Les résultats ont donné des mobilités de 0,2 et 0,5  $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  <sup>24</sup>, ce qui signifie que le transport de charges sur une chaîne est relativement rapide mais dans une couche de polymère composée d'un grand nombre de chaînes, le transport est limité par le saut inter-chaîne. On obtient donc des valeurs de mobilité en couche mince inférieures de quatre ou cinq ordres de grandeur. <sup>25</sup> L'organisation des couches est donc un paramètre primordial pour les propriétés de transport des polymères. L'importance d'un bon arrangement des chaînes polymères pour obtenir un transport de charges efficace a d'ailleurs été mise en évidence par Kambili et al. <sup>26</sup> Le poly(thiophène) régio-régulier est un des polymères présentant les meilleures mobilités de porteurs de charge (0,01 – 0,1  $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) du fait d'un empilement ordonné des chaînes polymères. <sup>27</sup> Cela en fait un des produits les plus utilisés pour la réalisation de transistors organiques.

L'influence de l'organisation des couches a également été démontrée par Redecker et al. <sup>28,29</sup> qui ont réalisé des mesures de mobilité des trous sur deux polymères identiques de la famille des polyfluorènes. Le premier ayant été déposé sans traitement particulier tandis que le second était déposé sur une couche de polyimide permettant un alignement des chaînes de polymère. Les mesures de mobilité ont montré une augmentation de la mobilité des trous d'un facteur 10 dans le cas du polymère aligné lorsque l'orientation des chaînes est la même que celle du champ électrique. Ce résultat indique donc l'importance de l'ordre dans une couche de polymère pour le transport des charges.

De même le solvant utilisé, dont dépend l'organisation de la couche suivant son pouvoir solvatant, peut avoir une influence sur les mobilités.<sup>30</sup> Le même polymère dissout dans le toluène ou le chlorobenzène présente une mobilité des trous de  $5 \times 10^{-6}$  et  $3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . L'amélioration de la mobilité dans le cas du chlorobenzène a été attribuée à l'agrégation des chaînes de polymère qui induit un couplage intermoléculaire plus important et donc un meilleur transport des trous.

D'autres études<sup>31</sup> ont mis en avant l'influence du dopage des couches de polymères sur le transport inter-chaîne. Les dopants réduiraient localement la barrière d'énergie inter-chaîne, augmentant ainsi considérablement la probabilité de saut des porteurs d'une chaîne à l'autre. Cet effet se traduit par une augmentation de conductivité de la couche avec l'augmentation du taux de dopage.

Les interactions inter-chaînes ont donc une forte influence sur la mobilité des porteurs dans les couches de polymères. Plus ce degré d'interaction est important, meilleure sera la mobilité. Cependant cela se fait aux dépens des propriétés de luminescence de la couche. En effet, lorsque les interactions inter-chaînes sont fortes, des espèces non-émissives se forment réduisant le rendement quantique du matériau.<sup>32</sup>

## I.2.2 Propriétés de luminescence

Le phénomène de luminescence dans les polymères conjugués peut être vu comme la simple recombinaison d'un électron et d'un trou comme dans les semi-conducteurs inorganiques. Un électron et un trou situés sur une chaîne polymère peuvent se "capturer" lorsqu'ils entrent dans leur potentiel d'interaction mutuel, le rayon de capture étant d'environ 10 nm. Il se forme alors un état excité appelé exciton qui correspond à une paire électron-trou. La désexcitation de cet exciton produit le phénomène de luminescence.

Deux types d'excitons peuvent être produits, l'exciton singulet et l'exciton triplet. La formation d'un exciton est un problème à deux particules (un électron et un trou) de spin demi-entier (spin  $\frac{1}{2}$ ). Dans ce cas, le nombre quantique de spin total  $S$  peut prendre deux valeurs : 0 ou 1. Pour  $S = 0$ , le nombre quantique magnétique de spin  $M_s$  vaut 0, la multiplicité de spin est de un, l'état est donc dit singulet. Pour  $S = 1$ ,  $M_s$  peut prendre les valeurs -1, 0 et 1, la multiplicité de spin est donc de trois, c'est un état dégénéré dit triplet. Le rapport entre excitons singulets et triplets est donc de 1:3 (trois excitons triplets pour un

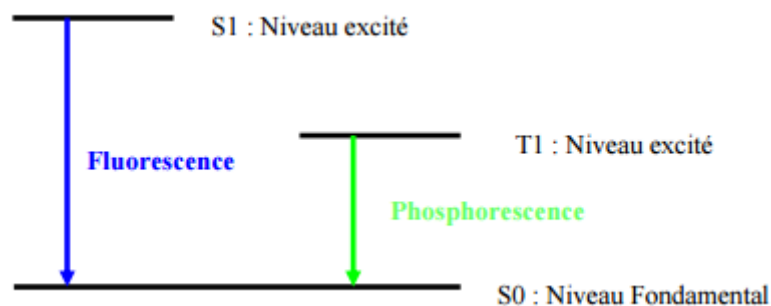
singulet). Dans les polymères conjugués, seul le singulet peut se désexciter radiativement vers l'état fondamental. Il n'y a pas de couplage radiatif entre le fondamental et les états triplets, ils ne peuvent donc pas se désexciter radiativement.

Théoriquement le rendement d'électroluminescence maximum est donc de 25 %. Cependant plusieurs études<sup>33</sup> ont montré que cette statistique de spin n'était pas toujours respectée et qu'il était possible d'obtenir des proportions d'excitons singulets bien supérieures à 25 %. Il a été démontré que la probabilité de capture entre un électron et un trou dépendait de leur spin respectif.<sup>33</sup> Dans ce cas, l'exciton singulet est favorisé par rapport à l'exciton triplet, permettant d'obtenir des proportions d'excitons singulets supérieures à 25 %. Dans un autre article<sup>34</sup>, les auteurs mettent en avant le fait que la rigidité de la chaîne polymère peut également favoriser la formation d'excitons singulets au détriment des triplets. Enfin, Wohlgennant et al.<sup>35</sup> ont montré que la formation d'un exciton singulet était favorisée par rapport à la formation d'un état triplet, aboutissant à un pourcentage d'états singulets supérieur à 25 %.

Le corollaire de l'absence de couplage radiatif entre état fondamental et état triplet est qu'en photoluminescence, seuls les états singulets peuvent être peuplés. Ainsi, des rendements de photoluminescence proches de 100 % sont possibles avec les polymères conjugués.

D'autres types de recombinaisons peuvent se produire donnant également lieu à l'émission de photons, comme par exemple l'annihilation triplet - triplet. Le couplage entre deux états triplets de deux excitons différents peut aboutir à la création d'un état singulet. Ceci permet de récupérer un peu d'électroluminescence théoriquement perdue si l'on s'arrête à la statistique de spin donnant un exciton singulet pour trois excitons triplets. Enfin, il est tout de même possible d'utiliser la luminescence des excitons triplets en introduisant des métaux lourds (Platine, Rubidium, Iridium)<sup>36</sup> avec un fort couplage spin-orbite: c'est le phénomène de phosphorescence.<sup>37</sup> Cette technique permet d'améliorer le rendement de luminescence en s'affranchissant de la limite théorique des 25 % d'excitons singulets.

Cependant, étant donné que l'émission du triplet est généralement décalée vers le rouge par rapport à celle du singulet, la longueur d'onde d'émission est alors différente.



**Figure 1. 11** Recombinaison radiative des états singulets et triplets

Nous allons maintenant nous intéresser à la manière d'intégrer les polarons et les bipolarons introduits plus haut au phénomène de luminescence. Selon Burroughes et al.<sup>38</sup>, les bipolarons ne sont probablement pas les porteurs de charge mis en jeu dans la formation des excitons d'une part du fait que leur création nécessite la coalescence de deux porteurs de charges et d'autre part à cause de leur faible mobilité et de leur forte localisation qui implique une différence d'énergie entre les deux états bipolaroniques trop faible pour être à l'origine de la recombinaison radiative. Pour ces raisons, ils considèrent que les porteurs de charges sont probablement des polarons. La recombinaison d'un polaron positif et d'un polaron négatif donnerait naissance à un exciton dont la désexcitation produirait le phénomène de luminescence. L'énergie de la lumière émise n'est donc pas égale au gap  $\pi-\pi^*$  du polymère mais plutôt au gap entre les états polaroniques du polymère.

Plusieurs phénomènes peuvent entraîner une modification de la longueur d'onde d'émission: tout d'abord, la formation d'excimères ou d'agrégats. Ces deux structures provoquent un décalage de l'émission vers les grandes longueurs d'onde, ainsi que généralement une diminution du rendement de luminescence.

La photo-oxydation est une autre source d'altération des propriétés de luminescence des polymères conjugués. Yan et al.<sup>39</sup> ont étudié ce phénomène sur le poly(p-phénylène vinylène) en exposant le polymère à une irradiation lumineuse sous air et sous azote. Ils ont montré une extinction de la luminescence de ce polymère proportionnelle au nombre de groupements carbonyles ( $C = O$ ) incorporés dans le polymère. Le même traitement effectué sous azote n'affecte pas les propriétés de photoluminescence du polymère. Il est donc nécessaire d'éviter au maximum la présence d'oxygène lors de la fabrication de dispositifs à base de polymères conjugués. En effet, la photo-oxydation crée des défauts dans la chaîne polymère qui jouent le rôle de site de désexcitation non radiative des excitons.

## I.3 Méthodes de synthèse des polymères

### I.3.1 Polymérisation chimique

On peut distinguer deux grands types de synthèse :

- Synthèse par voie chimique avec un couplage oxydant, par le chlorure de fer  $\text{FeCl}_3$  par exemple; cependant, les polymères obtenus par cette méthode produisent des défauts régiochimiques dans la matrice ;
- Synthèse par couplage organométallique au palladium Pd type Suzuki ou Stille par exemple.

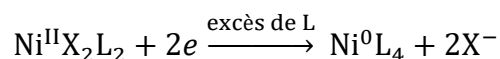
### I.3.2 Polymérisation électrochimique

L'électropolymérisation peut se faire soit par voie anodique soit par voie cathodique, bien que la majorité de polymères préfèrent la première voie. L'électrochimie permet l'obtention d'un film de polymère directement dopé et adhérent à la surface de l'électrode ainsi que le contrôle de son épaisseur par coulométrie et de son taux de dopage.

#### I.3.2.1 Synthèse du polymère par voie cathodique

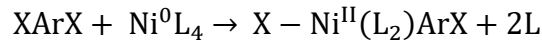
Cette méthode consiste dans la plupart des cas en une réduction catalysée par le  $\text{Ni}(0)$  de substrats aromatiques dihalogénés.

Le nickel zérovalent se présente sous la forme de complexe  $[\text{Ni}^0(\text{PPh}_3)_4]$ , complexe électrogénéré par réduction biélectronique du  $\text{Ni(II)}$ -bis(triphénylphosphine) chlorure,  $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  en présence de la triphénylphosphine (L) en excès, nécessaire à la stabilisation du complexe formé.

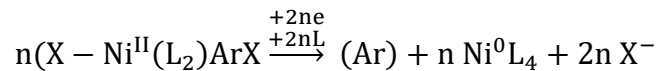




L'addition oxydante du substrat aromatique dihalogéné sur ce complexe forme un dérivé halogénoaryl-Ni(II) selon :



La réduction sur l'électrode de ce dérivé entraîne la formation du polymère et régénère le complexe de Ni (0).



Nous citons quelques exemples de ce type de synthèse : G. Schiavon et al. ont rapporté l'électrosynthèse cathodique du polyparaphénylène <sup>40</sup> et celle du poly(2,5-thiénylène) <sup>41</sup> et F. Garnier et al., celle du polythiophène <sup>42</sup> à partir du 2,5-dibromothiophène. Des polyfluorènes et polyfluorénones <sup>43</sup> ont aussi été synthétisés par voie cathodique.

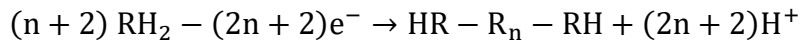
Cette méthode est moins facile à mettre en œuvre que la méthode par oxydation anodique. Elle consiste en deux réactions électrochimiques successives séparées et suivies par une réaction chimique. Le matériau déposé sur l'électrode est obtenu à l'état neutre, donc non conducteur, ce qui va inhiber la réaction et obliger l'expérimentateur à régénérer la surface active en dopant le polymère.

### I.3.2.2 Synthèse du polymère par voie anodique

C'est une méthode plus simple, ne nécessitant pas le passage par un substrat halogéné et ni l'ajout de catalyseur dans le milieu électrolytique. Elle est réalisée généralement sur des électrodes de Pt, Au, graphite mais peut aussi se faire sur des électrodes d'acier. L'électropolymérisation se fait par oxydation à l'anode du monomère solubilisé dans un milieu organique contenant un électrolyte-support.

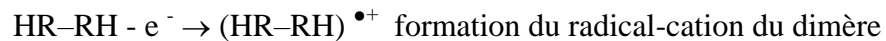
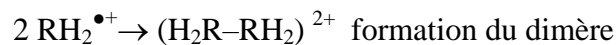
Le mécanisme généralement admis décrivant une telle synthèse consiste à oxyder le substrat utilisant deux moles d'électrons par mole de monomère selon:

-pour un polymère neutre



-pour un polymère dopé p, le processus de la polymérisation est initié par la formation du radical-cation du monomère considéré et conduit à la polymérisation si les positions de couplage sont libres. Le mécanisme habituellement retenu pour l'électropolymérisation se passe en trois étapes:

- le monomère s'oxyde en un radical-cation très réactif par application d'un potentiel près du potentiel d'oxydation du monomère;
- les radicaux-cations se dimérisent par réaction de couplage et perdent deux protons pour donner un dimère neutre;
- comme le dimère est plus oxydable que le monomère, il s'oxyde en son radical-cation;
- le mécanisme se poursuit par le couplage entre les radicaux cations du dimère et celui du monomère pour donner le trimère correspondant puis le tétramère et ainsi de suite jusqu'à ce que le polymère formé de n unités monomériques devienne insoluble et précipite à l'électrode.



Ces étapes de synthèse correspondent au mécanisme admis lors de l'électropolymérisation anodique de la plupart des molécules organiques.

### **I.3.3 Quelques facteurs influant sur la polymérisation électrochimique**

#### **I.3.3.1 La nature des électrodes**

- **L'électrode de travail**

C'est l'électrode opérative sur laquelle se fait le transfert d'électrons. Son potentiel est mesuré par rapport à une électrode de référence, placée très près pour minimiser la chute ohmique. La différence de potentiel que l'on fait varier est établie entre l'électrode de travail et une électrode auxiliaire ou contre-électrode. Le courant  $I$  circule ainsi entre ces deux électrodes. En pratique, on a recours aux électrodes de platine malgré leur coût élevé parce que le platine est le métal qui satisfait le mieux aux exigences formulées aussi bien en oxydation qu'en réduction.

- **La contre électrode**

Généralement en platine ou en carbone vitreux, elle sert à fermer le circuit d'électrolyse.

- **L'électrode de référence**

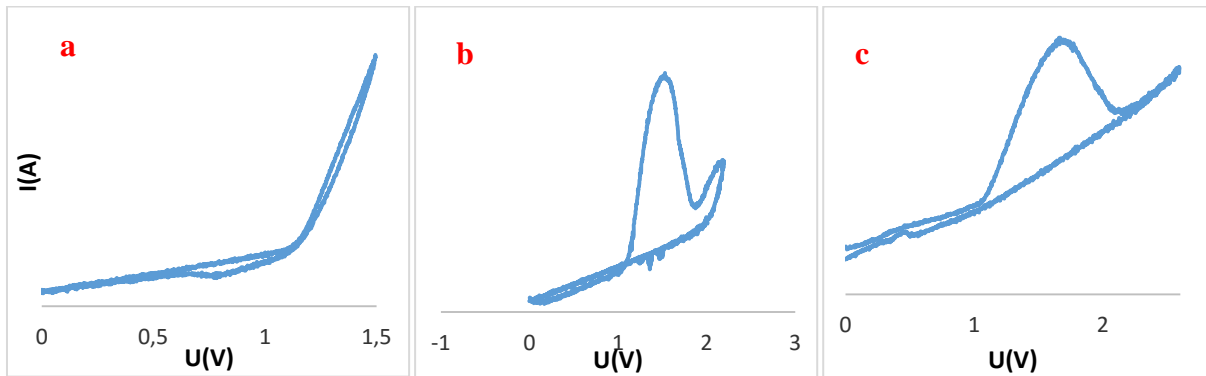
Elle est isolée de la solution étudiée par une jonction électrolytique de même composition. Une électrode de référence idéale doit avoir les propriétés suivantes : être réversible et obéir à l'équation de Nernst et son potentiel doit rester stable au cours du temps.

#### **I.3.3.2 Le milieu électrolytique**

Le milieu électrolytique, solvant additionné d'un sel de fond, constitue le facteur expérimental à choisir avec une grande attention. Le substrat de départ doit être soluble dans le solvant et le radical-cation électroformé du monomère doit être le plus réactif possible afin d'éviter sa diffusion en solution et de favoriser la formation d'oligomères. L'effet du milieu électrolytique sur la polymérisation électrochimique de quelques composés aromatiques a été discuté en terme de nucléophilie du solvant ainsi que de forces d'interaction entre le radical-cation et le solvant. Si le pyrrole ou l'aniline peuvent être polymérisés en milieu aqueux ou non aqueux, certains polymères nécessitent des conditions très anhydres comme les polyfluorènes. L'effet de l'électrolyte-support est également important puisqu'il intervient comme anions ou cations dopants dans la matrice du polymère. <sup>44</sup>

### I.3.3.3 Potentiel de formation

La voltamétrie cyclique est la méthode efficace pour déterminer le potentiel optimal de formation du polymère. Cette formation dépend de la limite du potentiel lors des balayages répétés. Ainsi, sur la [Figure 1.12](#), il est clair que la limite à 1,5V ne doit pas être dépassée pour ne pas dégrader le polymère qui se forme au fur et à mesure des cycles de balayage.



**Figure 1. 12** Voltamogrammes d'oxydation d'une solution de fluorène  $10^{-2}$  M dans  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$  ( $10^{-1}$  M)/ $\text{CH}_3\text{CN}$ : (a) entre 0 et 1,5 V; (b) entre 0 et 2,2V et (c) entre 0 et 2,7 V

### I.3.3.4 Le choix du mode de synthèse

Les propriétés physico-chimiques des polymères dépendent aussi de la méthode utilisée pour l'électrosynthèse. La méthode la plus utilisée est la méthode dite potentiostatique, c'est - à- dire à potentiel imposé, préalablement déterminé. Cette méthode présente l'avantage d'être rapide et facile à mettre en œuvre. L'électrosynthèse peut être réalisée par méthode dite galvanostatique; dans ce cas, le choix du courant à imposer est important : le courant traversant la cellule doit être choisi de telle façon que le potentiel correspondant n'excède pas celui déterminé par voltamétrie cyclique pour la formation du film. Cette méthode est moins facile à mettre en œuvre que la précédente. Enfin, la voltamétrie cyclique par balayage linéaire peut être utilisée comme méthode de synthèse de films fins.

### **I.3.3.5 Influence du substrat et de sa réactivité**

Nous avons vu que les monomères électroactifs sont généralement des substrats conjugués tels que le thiophène, pyrrole, fluorène, furane, etc. Dans la molécule de thiophène ou de pyrrole, les sites de polymérisation sont les positions 2 et 5 et dans celle du fluorène, les positions 2 et 7; il est évident qu'aucune substitution ne doit exister à ces positions pour permettre les réactions de couplage entre radicaux ou radicaux et molécules. Les radicaux-cations formés au potentiel d'oxydation du monomère peuvent soit posséder une bonne réactivité et favoriser la polymérisation, soit être moins réactifs et diffuser dans la solution, conduisant ainsi à la formation d'espèces solubles (formation d'oligomères) ; dans ce dernier cas, la polymérisation ne peut avoir lieu ou d'autres conditions sont à déterminer.

## **I.4 Applications des polymères conducteurs**

En vertu de leurs excellentes propriétés électriques et électrochimiques, nous retrouvons les polymères conjugués dans la composition de piles.<sup>45</sup> Ils ont également permis le développement d'électrodes modifiées<sup>46</sup> et de transistors.<sup>47</sup> Ils possèdent aussi des propriétés optiques très intéressantes. Ils sont utilisés dans le domaine de l'optique non-linéaire pour la fabrication de guides d'onde.<sup>48</sup> Ils sont également sur le point de révolutionner le développement de biocapteurs.<sup>49-51</sup> Ceux-ci permettent la détection d'agents pathogènes ou de métabolites vitaux dans le domaine de la santé, de l'environnement et de l'industrie. De plus, les polymères conjugués sont luminescents, c'est pourquoi, ils sont utilisés dans la confection de diodes organiques électroluminescentes (OLEDs).

Dans la partie qui suit, nous nous contenterons de présenter les applications dans lesquelles on retrouve les polymères organiques conducteurs et électroluminescents, puisque cette étude constitue l'objet de travail de cette thèse. Ces films peuvent servir comme couches actives pour l'élaboration de systèmes optiques qui sont les diodes organiques luminescentes OLEDs. Nous allons dans ce qui suit répondre à des questions simples sur le principe de fonctionnement de ces dispositifs: Comment fonctionnent-elles? Et quels sont les phénomènes et les processus physiques mis en jeu? Nous définirons la structure des OLEDs, puis nous analyserons de façon plus approfondie les différents processus mis en jeu.

### **I.4.1 Polymères comme matériaux électrochromes et électroluminescents**

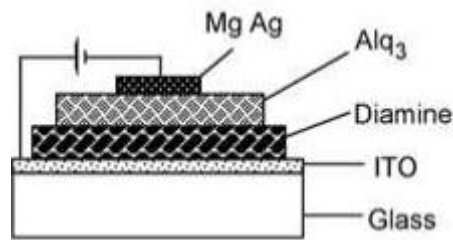
Un matériau est dit électroluminescent lorsqu'il émet de la lumière sous excitation électrique. L'intérêt porté à la luminescence des matériaux organique a débuté au cours des années 1960-1970 <sup>52,53</sup> avec la découverte de monocristaux d'anthracène, de pyrène et de tétracène.

Les propriétés optiques et électroniques des polymères organiques peuvent être aisément modulées, ouvrant ainsi la voie à l'élaboration de dispositifs couvrant toute la gamme de longueurs d'ondes du spectre visible vu que les gaps des polymères conjugués vont de 1 à 4 eV. Par exemple, les polymères conducteurs émettent de la lumière sous l'effet d'un stimulus électrique et ont trouvé leur place dans le domaine de l'électro-optique pour la réalisation de dispositifs électroluminescents. Possédant des dopages p et n réversibles, ce sont des matériaux électrochromes. Leur changement de couleur est rapide (moins de quelques dizaines de millisecondes) et un nombre important de charge-décharge peut être effectué sans changement sensible du contraste des couleurs. Ils interviennent de plus en plus dans les dispositifs électroluminescents pour l'affichage électronique d'autant plus que l'on peut faire varier la couleur d'émission sur une large plage en jouant sur la structure du chromophore. Par exemple, certains lecteurs MP3 sont déjà équipés de cette technologie ainsi que des écrans de télévision ou des affichages publicitaires. Les polymères organiques conducteurs constituent une alternative sérieuse aux cristaux liquides pour la réalisation d'afficheurs. Leur utilisation dans les dispositifs d'affichage représente un intérêt technologique fondamental et constitue un enjeu économique considérable.

### **I.4.2 Structure et fonctionnement des diodes électroluminescentes organiques**

En 1987, il y a eu un grand tournant dans l'optoélectronique organique dans les laboratoires de Kodak grâce à l'élaboration de la première diode électroluminescente organique par Tang et Van Slyke <sup>54,55</sup>. Cette dernière fonctionnait efficacement sous une faible tension inférieure à 10 V. Le dispositif a été réalisé à base de deux électrodes inorganiques (ITO et un alliage de Mg/Ag), ainsi que deux couches organiques déposées successivement par évaporation sous vide. La première couche est composée d'une diamine aromatique, transporteuse de trous (HTL), alors que la deuxième couche est constituée du tris

(8- hydroxyquinoline) aluminium ( $\text{Alq}_3$ ), à la fois transporteur d'électrons (ETL) et couche émissive (Figure 1.13).



**Figure 1. 13** Architecture de l'OLED conçue par Tang et Vanslyke <sup>54</sup>

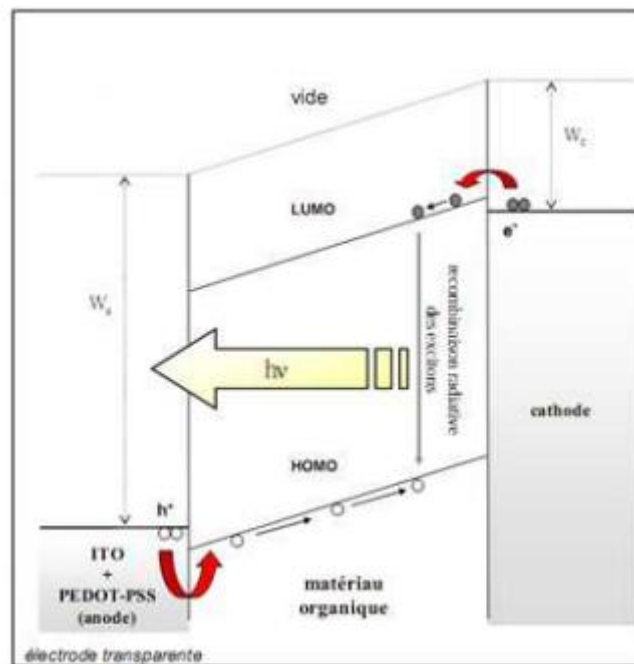
La structure simple de l'OLED précédemment citée a évolué vers des dispositifs multicouches plus complexes. <sup>56,57</sup> Dès lors, beaucoup d'investigations approfondies ont été menées pour l'amélioration des performances et des conditions opérationnelles des OLEDs. <sup>58</sup>

La possibilité d'utilisation des polymères comme matériaux électroluminescents dans les diodes a été rapportée par l'équipe du professeur R.H. Friend de l'Université de Cambridge. <sup>38</sup> Le poly(p-phenylène vinylène), PPV qui possède un gap de 2,5 eV et une luminescence jaune-verte a été utilisée comme couche semi-conductrice insérée en sandwich entre deux électrodes. Après cette découverte, de nouveaux polymères ont été synthétisés et utilisés comme couches émettrices. Par exemple, les polyfluorènes (PFO) et les polythiophènes. A la différence des petites molécules, les polymères sont généralement déposés par voie humide avec une tournette (spin-coating) ou par impression par jet d'encre. La configuration commune des diodes électroluminescentes polymériques PLEDs est similaire à celle des OLEDs. En effet, dans les dispositifs électroluminescents <sup>59,60</sup>, la couche active de polymère (<100 nm), déposée par spin-coating sur l'anode, est prise en sandwich entre deux électrodes: une anode transparente, permettant d'observer l'émission lumineuse, constituée d'une plaque de verre recouverte d'une couche d'oxyde d'indium et une cathode métallique, classiquement une couche d'aluminium évaporée sous vide (100 nm).

Pour les diodes électroluminescentes organiques (OLEDs), le polymère est dans son état semi-conducteur intrinsèque (non dopé) et lorsque l'on applique une tension entre les deux électrodes, des électrons et des trous sont injectés par effet tunnel respectivement à la cathode et à l'anode. La recombinaison de ces deux porteurs au sein du polymère est à l'origine du phénomène de luminescence, par émission de photons.

On peut ainsi décrire le phénomène de l'électroluminescence dans les OLEDs en 4 étapes successives représentées par la **Figure 1.14**:

- 1- L'injection des trous dans la bande HOMO et des électrons dans la bande LUMO de la couche organique;
- 2- Le transport des charges jusqu'à leur zone de recombinaison sous l'effet du champ électrique induit par la structure;
- 3- La formations des excitons (paire électron-trou);
- 4- La recombinaison et émission de la lumière de l'état excité par électroluminescence.



**Figure 1. 14** Phénomènes mis en jeu dans le processus de l'électroluminescence à base de matériau fluorescent

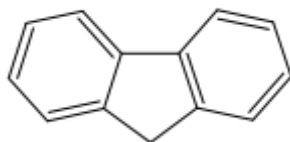
Cependant, des problèmes restent à résoudre sur la durée de vie pour certaines couleurs et sur le vieillissement du matériau. Le défi à relever avec ces dispositifs est donc d'accroître leur durée de vie et de développer une série de matériaux émettant les trois couleurs primaires soit le rouge, le vert et le bleu.

Dans notre cas, les polymères dérivés du fluorène ont été choisis comme candidats pour la confection de diodes électroluminescentes, car ce sont des polymères émettant dans la région du bleu et très peu de polymères conjugués émettent dans cette région. Ils ne possèdent pas d'atomes lourds comme le soufre qui a pour effet d'inhiber la fluorescence. Ceux-ci possèdent donc des rendements quantiques de fluorescence très élevés de l'ordre de 90%.



## I.5 Les polyfluorènes

La molécule de fluorène est un composé aromatique polycyclique formé par une unité biphényle dans laquelle les carbones en ortho de chaque cycle benzénique sont pontés par un groupement méthylène. Le caractère aromatique de cette molécule ainsi que la présence en position 9 du groupement méthylène lui donne une grande réactivité.



**Figure 1. 15** 9H-fluorène

Le fluorène et ses dérivés font partie des monomères ou co-monomères largement étudiés dans le domaine de la polymérisation par voies chimique et électrochimique. Les calculs semi-empiriques sur le radical-cation du fluorène montrent que la polymérisation se produit à partir des positions 2 et 7 de la molécule.

La possibilité d'insérer en position 9 des groupements alkyles ou alcènes ou autres font du fluorène une molécule intéressante pour la mise en œuvre d'une multitude de polymères. En effet, la position 9 du fluorène (hybridé  $sp^3$ ) permet d'insérer des groupements alkyles afin de faciliter la mise en forme des polymères. Entre autres, les polyfluorènes disubstitués en position 9 ont la possibilité de posséder un dopage n réversible que l'on ne retrouve pas dans la plupart des polymères conjugués. En même temps, les dopages p et n qui s'accompagnent d'un changement de couleurs rapide permettent ainsi l'utilisation de polyfluorènes en tant que matériaux pour l'affichage électrochrome.

### I.5.1 Atouts et caractéristiques des polyfluorènes

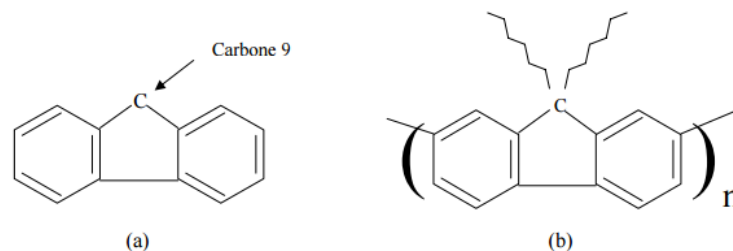
L'utilisation des polyfluorènes pour la fabrication de dispositifs luminescents est intéressante tout d'abord parce qu'ils émettent dans le bleu (autour de 420 nm ce qui correspond à un gap de 2.95 eV). L'émission dans le bleu est l'objet de nombreuses recherches actuellement puisqu'elle est moins bien maîtrisée que l'émission dans le rouge et le vert. Elle est pourtant indispensable pour permettre de balayer tout le spectre visible avec

les diodes organiques. Les matériaux émettant dans le bleu peuvent également servir de donneurs, utilisés conjointement à d'autres fluorophores pour obtenir toute une gamme de longueur d'onde d'émission avec un même dispositif.<sup>61,62</sup>

Les polyfluorènes disposent d'un excellent rendement de photoluminescence en solution (proche de 1) et en couche mince (0.6 – 0.8), ce qui en fait un des polymères les plus efficaces du point de vue de la luminescence. En comparaison, le rendement de photoluminescence du poly(p-phénylène vinylène) en film est de 27 %.<sup>63</sup>

Comme mentionné précédemment, il est possible de modifier les propriétés du polyfluorène en greffant des groupements fonctionnels sur le carbone 9 du monomère (voir Figure 1.16). On peut ainsi contrôler des propriétés telles que la solubilité, la longueur d'onde d'émission ou la longueur de conjugaison.

Il est aussi possible de synthétiser des copolymères à base de polyfluorène donnant des propriétés et des couleurs d'émission différentes, comme par exemple en les associant avec le thiophène.<sup>64</sup> Les polyfluorènes sont la seule classe de polymères qui permet de couvrir toute la gamme de longueur d'onde avec un bon rendement.<sup>65</sup>



### I.5.1.1 Solubilité du polymère

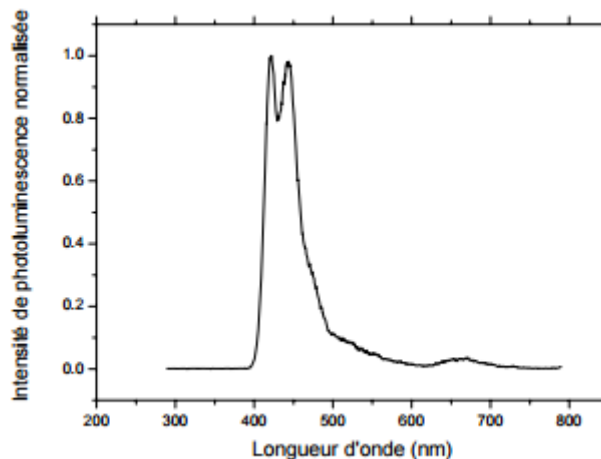
Le monomère fluorène non fonctionnalisé est soluble dans les solvants organiques ; en revanche le dimère l'est beaucoup moins et les oligomères plus longs deviennent rapidement totalement insolubles. Le greffage de chaînes alkyle en position 9 est nécessaire pour obtenir un polymère soluble, facilement utilisable pour la fabrication de dispositifs. Typiquement il est nécessaire de greffer des chaînes d'au moins six atomes de carbone (chaînes hexyle) pour rendre le polymère soluble.<sup>66</sup>

La solubilité du polymère a également une influence sur la longueur des chaînes polymères. En effet, au fur et à mesure que des monomères s'accrochent à une chaîne, celle-ci s'allonge et peut devenir rapidement insoluble, stoppant la croissance des chaînes.

### I.5.1.2 Propriétés d'émission du polyfluorène

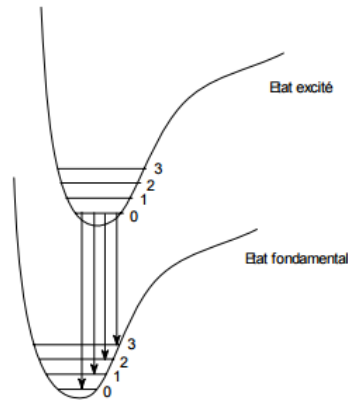
Le monomère fluorène émet autour de 450 nm. Quand ce monomère est fonctionnalisé par des atomes de brome afin de permettre sa polymérisation par voie chimique, du fait des propriétés d'attraction électronique de ces derniers, la longueur d'onde d'émission du monomère dibromé est repoussée dans l'UV. En augmentant la longueur des chaînes et donc la longueur de conjugaison, on réduit le gap du polymère du fait de l'interaction entre un nombre croissant d'états électroniques, ce qui diminue donc la longueur d'onde d'émission du fluorène. Cette longueur d'onde converge vers une valeur de 420 nm atteinte pour des polymères contenant environ 10 monomères.<sup>67</sup> Cette longueur d'onde correspond à un gap de 2.95 eV.

Le spectre de photoluminescence du polyfluorène est présenté sur la **Figure 1.17**.



**Figure 1. 17** Spectre de photoluminescence du polyfluorène en film

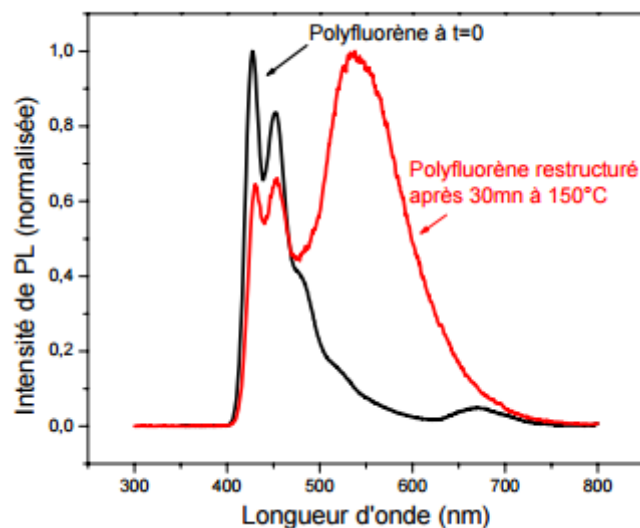
On peut observer une structure vibronique avec un premier pic à 420 nm suivi d'un second pic à 445 nm. Cette structure vibronique est liée à la désexcitation radiative entre l'état excité de plus basse énergie et les différents modes vibrationnels du niveau fondamental comme décrit sur la Figure suivante.



**Figure 1. 18** Désexcitation d'un électron faisant intervenir les modes vibrationnels du niveau fondamental du polymère

### I.5.1.3 Stabilité d'émission du polyfluorène

Un des principaux points faibles du polyfluorène est la modification de son spectre d'émission au cours du temps. Initialement dans le bleu, on observe sous certaines conditions (passage de courant, chauffage, irradiation, etc <sup>68</sup>) l'apparition d'une large bande d'émission à plus grande longueur d'onde autour de 550 nm qui modifie la couleur d'émission et la fait tendre vers le vert et le jaune. Ce comportement est bien entendu néfaste aux performances du polyfluorène puisqu'en plus de perdre l'émission recherchée dans le bleu, ce phénomène s'accompagne d'une baisse de l'intensité lumineuse d'environ 10 % de la valeur initiale. <sup>66</sup>



**Figure 1. 19** Spectres de photoluminescence du polyfluorène en film avant et après recuit

Il est important de noter que l'apparition de cette bande se produit principalement à l'état solide. En solution lorsque le polymère est dissous dans un « bon » solvant, l'émission ne subit pas de modification. En revanche, on peut également observer l'apparition de cette bande lors de l'utilisation d'un « mauvais » solvant (dichloroéthane).<sup>69</sup> C'est à partir de ce constat que les premières hypothèses formulées ont mis en cause des interactions inter-chaînes comme responsables de la modification du spectre d'émission. En effet, il peut y avoir des interactions inter-chaînes seulement si les chaînes de polymère sont suffisamment proches les unes des autres. Elles sont donc plus à même de se produire à l'état solide ou lorsque la solution est proche de la limite de solubilité du produit. Dans un « bon » solvant, les chaînes de polymère sont libres et indépendantes de leurs voisines, les interactions inter-chaînes sont peu probables. Plus récemment, une nouvelle hypothèse a été avancée, la formation de groupements fluorénones par oxydation du fluorène qui serait à l'origine du décalage de luminescence vers le jaune et de la baisse de l'intensité lumineuse.

De nombreuses études ont été réalisées visant à identifier l'origine de cette bande afin de remédier à ce comportement pour conserver l'émission dans le bleu qui rend les polyfluorènes intéressants pour le développement de l'électronique organique. Nous détaillerons par la suite les deux hypothèses qui ont été développées pour expliquer l'apparition de cette bande d'émission aux grandes longueurs d'onde.

### **I.5.1.3.1 Interactions interchaînes : formation d'agrégats ou d'excimères de fluorène**

La première explication qui a été avancée est donc la formation d'agrégats lorsque le polymère est déposé en couche mince ou dissous dans un solvant faible. Dans ces conditions, les chaînes de fluorène s'empileraient pour former des agrégats, un groupe de plusieurs chaînes partageant leurs électrons  $\pi$ .<sup>70</sup> Les chaînes seraient suffisamment proches pour que les fonctions d'ondes des électrons  $\pi$  soient délocalisées sur plusieurs chaînes. Ces agrégats se comporteraient comme des pièges de plus faible énergie pour les excitons où ceux-ci se désexciteraient en émettant un rayonnement de plus grande longueur d'onde que sur les chaînes de fluorènes libres.

Cornil et al.<sup>71</sup> ont modélisé les interactions entre plusieurs chaînes polymères et ont montré que dans les agrégats, l'état excité de plus basse énergie est plus faiblement couplé avec le niveau fondamental, expliquant la baisse de l'intensité de luminescence dans les agrégats.

L'autre possibilité avancée est la formation d'excimères. Un excimère est un dimère à l'état excité formé par la rencontre entre un monomère à l'état fondamental et un monomère à l'état excité. L'excitation est alors délocalisée sur les deux monomères. La recombinaison excimère émet à une longueur d'onde plus grande que celle du monomère car l'excimère est énergétiquement plus stable que le monomère excité. Quand un excimère se désexcite, les deux monomères se dissocient. La durée de vie d'un excimère est typiquement de l'ordre de quelques nanosecondes. Les excimères n'existent que dans les milieux denses car une condition importante à la formation d'excimères est une distance entre les deux monomères de 3 ou 4 Å. L'émission excimère réduit le rendement quantique de luminescence d'un polymère car la désexcitation radiative de l'excimère est plus lente et parce qu'elle crée de nombreuses voies de désexcitation non radiatives.

Ces deux explications ont été développées car elles sont cohérentes avec un phénomène ne se produisant qu'en milieu solide ou concentré et pas en solution diluée. De nombreux articles ont été consacrés à l'étude de ces phénomènes. Nous détaillons par la suite les résultats d'études réalisées sur les agrégats et les excimères qui visaient à confirmer la responsabilité de ces espèces sur la modification du spectre d'émission du fluorène :

- Grell et al.<sup>69</sup> ont mis en évidence l'influence du solvant utilisé sur le phénomène d'agrégation du polyfluorène lors du dépôt en couche mince, et l'impact de cette agrégation sur le spectre d'absorption d'un film de polyfluorène : un pic dont l'intensité croît avec le temps apparaît lorsque le polymère est dissous dans un mauvais solvant (cyclohexane) trahissant la présence d'agrégats dans le film déposé. L'influence du solvant est visible également sur les spectres de photoluminescence puisque lorsque le spectre d'absorption indique la présence d'agrégats, on voit apparaître deux bandes d'émission autour de 500 et 536 nm sur le spectre de photoluminescence sans traitement particulier du film. Dans un bon solvant (dichlorométhane), on ne voit aucune modification, ni du spectre d'absorption ni du spectre de photoluminescence.
- Lee et al.<sup>72</sup> ont cherché à différencier les effets de la formation d'agrégats et d'excimères dans les polyfluorènes. Pour cela ils ont appliqué un traitement thermique sous azote à deux copolymères. Le premier copolymère est un poly(di-hexylfluorène) terminé par des unités anthracène. Ils n'observent pas de modification du spectre d'émission. En revanche, ils observent une variation du spectre d'absorption.

Le traitement thermique ayant une influence uniquement sur l'absorption du polymère, ils ont attribué ces changements à la formation d'agrégats. Pour eux, les agrégats ne modifieraient donc pas l'émission du polymère contrairement à ce qu'ont observé Grell et al.<sup>69</sup>. Le deuxième copolymère est composé d'unités di-hexylfluorènes et diphenylfluorènes, il est terminé par des unités fluorènes non-alkylées. Après recuit, ce copolymère ne présente pas de modification du spectre d'absorption, en revanche la bande d'émission parasite apparaît. Les espèces responsables de cette bande n'apparaissant pas sur le spectre d'absorption, ils ont conclu qu'il s'agissait d'excimères. En effet, les excimères n'existent qu'à l'état excité, ils ne peuvent pas être excités directement, ils ne modifient donc pas le spectre d'absorption du polymère. Leur influence ne peut être observée que sur le spectre d'émission. Selon Lee et al., les agrégats modifieraient donc le spectre d'absorption d'un polymère mais ne seraient pas la cause de l'apparition de la bande d'émission parasite. Cette bande serait entièrement due à la formation d'excimères.

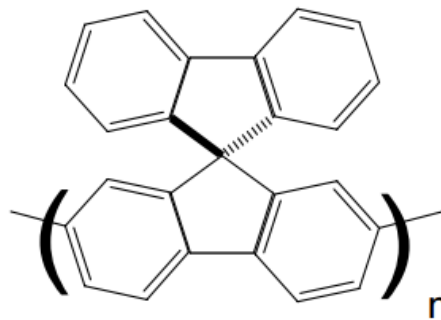
Plusieurs stratégies ont donc été élaborées pour remédier à la formation de ces excimères ou agrégats. Par exemple en jouant sur les groupements greffés en position 9 du monomère fluorène :

- Lee et al. ont étudié l'influence de la longueur des chaînes alkyles greffées sur le carbone 9 sur l'apparition de la bande d'émission parasite.<sup>73</sup> Pour cela ils ont comparé les spectres de photoluminescence d'un polymère fonctionnalisé par des chaînes hexyle avec un polymère contenant des chaînes octyle. Sans être totalement supprimée, l'intensité de la bande d'émission à 550 nm est considérablement réduite avec les chaînes les plus longues. Ce résultat tendrait à prouver qu'un phénomène d'agrégation des chaînes polymériques est bien mis en jeu dans la modification du spectre de luminescence du polyfluorène, et que cette agrégation peut être atténuée par l'utilisation de substituants volumineux en position C9.
- Setayesh et al.<sup>74</sup> ont greffé des dendrimères, des groupements beaucoup plus volumineux sur le carbone 9 du monomère fluorène. En utilisant des dendrimères de polyphénylène, ils ont montré qu'ils pouvaient supprimer l'apparition de la bande parasite même après un recuit de 24 heures à 100°C. Ce type de traitement thermique engendre habituellement une modification rapide du spectre de luminescence du polyfluorène.

Ces dendrimères étant orientés perpendiculairement à la chaîne polymérique, ils empêcheraient toute forme d'empilement. Ils ont d'ailleurs montré par diffraction X que les couches de ce polymère étaient amorphes (au contraire, les zones d'agrégations présentent une structure ordonnée).

L'utilisation des dendrimères a, cependant, montré ses limites puisque Pogantsch et al.<sup>75</sup> ont montré qu'après 30 minutes de fonctionnement continu, une diode électroluminescente à base de polyfluorène fonctionnalisé par des dendrimères présente la bande d'émission à 2.3 eV.

- D'autres équipes<sup>76,77</sup> ont utilisé la fonctionnalisation spiro pour réduire la formation de la bande d'émission attribuée à la formation d'agrégats ou d'excimères. Cette fonctionnalisation consiste à attacher deux monomères fluorènes par le carbone 9 qu'ils ont en commun. Du fait de l'interaction entre les nuages d'électrons  $\pi$  des deux monomères, la structure va adopter une conformation qui rend peu probable la formation d'agrégats. Les unités fluorène se placent dans deux plans perpendiculaires.



**Figure 1. 20** Fonctionnalisation spiro du polyfluorène

Le polymère est ainsi plus stable aux traitements thermiques. Le spectre de photoluminescence est tout de même modifié et le spectre d'absorption reste identique après recuit indiquant qu'il n'y a pas eu d'agrégation mais formation d'excimères. La fonctionnalisation spiro semble donc efficace contre la formation d'agrégats mais pas contre les recombinaisons excimères. Zeng et al. ont attribué l'amélioration de la stabilité thermique du polymère à une augmentation de température de transition vitreuse du polymère. L'agrégation des chaînes nécessite leur diffusion dans la couche, ce qui ne peut avoir lieu qu'au-dessus de la température de transition vitreuse. Ainsi en augmentant cette température caractéristique du polymère, on repousse l'agrégation aux plus hautes températures.



Une autre approche visant à s'affranchir de la formation d'agrégats ou d'excimères a consisté à copolymériser le fluorène avec différents monomères jouant le rôle de pièges pour les excitons en raison d'un plus faible gap. La copolymérisation a également pu servir à introduire un certain désordre dans les chaînes, rendant ainsi l'empilement des chaînes plus difficile:

- Klärner et al. <sup>67</sup> ont par exemple rapporté la synthèse d'un copolymère fluorène – anthracène pour lequel ils n'observent pas l'apparition de la bande à 550 nm même après trois jours de traitement thermique à 200°C sous azote. Selon eux une explication possible de la stabilité du spectre de photoluminescence de ce copolymère est la présence d'unités anthracène dans la chaîne polymère, limitant les interactions interchaînes et donc l'apparition de la bande parasite. Cependant, du fait de la faible concentration d'unités anthracènes dans le copolymère (une unité pour sept unités fluorènes), cette hypothèse leur semble peu probable. Ils avancent une autre explication : un transfert d'excitons des segments fluorène vers les segments anthracène. Ainsi les recombinaisons auraient lieu sur les unités anthracènes et ne seraient pas perturbées par la formation d'agrégats ou d'excimères sur les unités fluorène. Cependant, du fait du transfert d'excitons vers ces unités à plus faible gap, la couleur d'émission de ces copolymères est décalée vers le rouge.

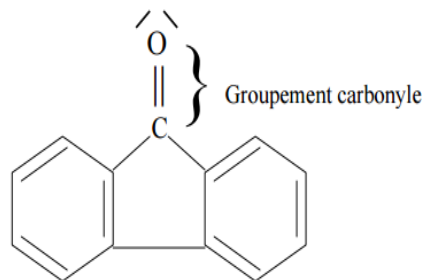
Enfin, certains groupes ont cherché à modifier la mobilité des chaînes dans la couche pour réduire les possibilités d'agrégation dans les films

- Weinfurter et al. <sup>78</sup> ont réussi à remédier à l'évolution rapide du spectre de luminescence d'un polyfluorène en ne conservant que les chaînes les plus longues (supérieures à 25 monomères). Selon eux, les chaînes courtes du fait de leur taille réduite ont la capacité de se déplacer dans la couche pour s'agréger et seraient donc responsables de la modification du spectre d'émission du polyfluorène. Les chaînes les plus longues formeraient des entrelacements et ne seraient donc pas à même de se déplacer dans la couche, empêchant ainsi la formation d'agrégats.
- Klärner et al. <sup>63</sup> ont formé des polymères réticulés pour limiter la mobilité des chaînes dans les couches. Ils ont ainsi réussi à supprimer l'apparition de la bande d'émission parasite dans les films soumis à un recuit ou au passage de courant.

On a donc pu observer que différentes stratégies ont été élaborées pour remédier à la formation d'agrégats ou d'excimères. L'efficacité de ces méthodes sur la modification des spectres de luminescence semble prouver qu'il y a bien un lien entre ces phénomènes et l'apparition de la bande d'émission parasite. Cependant toutes ces méthodes ne permettent pas de résoudre totalement le problème de stabilité d'émission du polyfluorène. La modification des spectres d'émission est ralentie mais n'est pas totalement supprimée.

### I.5.1.3.2 Oxydation du fluorène en fluorénone

Plusieurs études ont été réalisées visant à démontrer que l'évolution du spectre de luminescence du polyfluorène était due à l'oxydation du fluorène en fluorénone (voir [Figure 1.21](#)). Cette oxydation se produirait pendant la réaction de polymérisation ou lors des étapes de fabrication des dispositifs. Ces unités fluorénones créées dans les chaînes polymères agiraient comme pièges pour les excitons qui se recombineraient préférentiellement sur ces défauts.



**Figure 1. 21** Monomère du fluorénone

Cette explication s'appuie sur différentes observations :

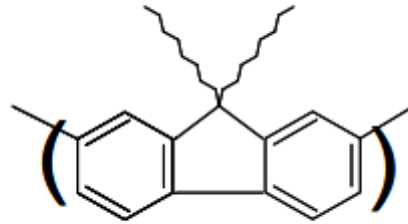
- Tout d'abord, si le monomère de fluorénone émet autour de 350 nm, le pic de luminescence des excimères de fluorénone se situe entre 500 et 550 nm <sup>79</sup> et le pic d'émission du polymère 2,7-poly(9-fluorénone) est autour de 580 nm <sup>80</sup>, c'est à dire proche de la longueur d'onde d'émission parasite.
- D'autre part, l'émission du polyfluorène dégradé est très proche voire identique à celle d'un copolymère fluorène – fluorénone contenant 10 % en masse de fluorénone. <sup>81</sup> De même, un dispositif électroluminescent à base de polyfluorène dont le spectre de photoluminescence présente la bande d'émission parasite possède un spectre d'électroluminescence similaire à celui d'un dispositif réalisé à base de poly(9-fluorénone) avec une seule bande d'émission centrée autour de 580 nm. <sup>66,80</sup>

- L'apparition de la bande d'émission parasite a pu être corrélée à l'émergence d'une bande sur les spectres de transmission infrarouge à  $1720\text{ cm}^{-1}$  attribuée au groupement carbonyle (C=O) de la fluorénone. <sup>66,82,83</sup>
- Un traitement thermique effectué sur un film de polyfluorène sous air provoque l'apparition rapide de la bande parasite tandis que le même traitement effectué sous azote <sup>82,83</sup> modifie beaucoup plus lentement le spectre de luminescence du polyfluorène.
- Le spectre d'absorption du fluorène est également modifié au cours du temps avec l'apparition d'une contribution à plus faible énergie entre 2,6 et 3,1 eV <sup>66</sup> qui a pu être identifiée comme l'absorption de la fluorénone. <sup>84</sup> Qui plus est cette bande est également visible dans les copolymères fluorène – fluorénone où son intensité augmente avec la proportion de fluorénone dans le copolymère. <sup>85</sup>
- Selon Scherf et al. <sup>66</sup>, le processus d'oxydation du polyfluorène serait lié à la présence de monomère ne comportant qu'une voire aucune chaîne alkyle en position 9. Ces unités seraient des sites d'oxydation préférentiels du polymère. Ils ont en effet montré que le polyfluorène 9-monoalkylé contient déjà immédiatement après la synthèse des segments fluorénone. Sans traitement de type irradiation ou recuit préalable, les spectres d'absorption et de photoluminescence du polyfluorène 9-monoalkylé présentent respectivement un pic autour de 2,8 eV en couche mince assigné à la présence de fluorénone dans le polymère et une bande d'émission centrée sur 2,3 eV en solution et à l'état solide qui correspond à la bande d'émission parasite. En comparaison, le polymère dialkylé ne présente aucune modification des spectres d'absorption et d'émission en film ou en solution. De plus, ils ont pu identifier sur les spectres de transmission infrarouge du polyfluorène monoalkylé le pic à  $1720\text{ cm}^{-1}$  caractéristique de la présence de groupements fluorénones tandis que le pic n'était pas détectable pour le polymère dialkylé.

Nous allons maintenant évoquer plus précisément le polymère utilisé au cours de cette thèse, autre que le poly(9H-fluorène) (PFO). Il s'agit du poly(9,9-dioctylfluorène) (PDOF).

### I.5.2 Le polyfluorène C8 (PDOF)

Comme évoqué plus haut, le polyfluorène non fonctionnalisé est intrinsèquement insoluble dans les solvants organiques comme le dichlorométhane. Il est donc nécessaire de greffer des chaînes alkyles sur le carbone 9 pour le rendre soluble et facilement utilisable.



**Figure 1. 22** Poly(9,9-dioctylfluorène) PDOF

Le poly(9,9-dioctylfluorène) (PDOF) constitue un candidat prometteur pour l'élaboration de diodes organiques émettant dans le bleu. Il s'agit d'un polyfluorène possédant un bon rendement de photoluminescence, une bonne stabilité thermique et chimique même aux températures élevées et il est soluble dans les solvants organiques contrairement au PFO grâce au greffage des chaînes octyle sur le C9.

Le polymorphisme des films de PDOF affecte la morphologie de ce dernier et par conséquent ses propriétés photophysiques telles que les propriétés spectrales d'absorption et de photoluminescence peuvent être modifiées. En effet, le changement du squelette polymérique induit des changements dans le système de conjugaison.<sup>86,87</sup> Ce polymère peut exister sous différentes phases, identifiables chacune par ses caractéristiques spectrales en absorption et en photoluminescence.

On distingue une phase amorphe "phase  $\alpha$ " et une phase cristalline "phase  $\beta$ ", ces deux phases peuvent être présentes aussi bien dans les films qu'en solution. La phase amorphe est connue pour être présente uniquement dans les solutions polymériques diluées ou en présence d'un bon solvant.<sup>88,89</sup> Lorsque le polymère est sous sa forme cristalline, il adopte une conformation ordonnée en "zig-zag", ce qui lui confère une conjugaison plus élevée qui s'accompagne en spectroscopie d'absorption d'un pic décalé vers les grandes longueurs d'onde à 437 nm.<sup>90,91</sup> Plusieurs études ont été réalisées afin d'étudier la formation de la phase

cristalline du PDOF en films minces. La formation de la phase  $\beta$  a également été associée à la formation d'agrégats dans les solutions concentrées. Cette phase peut également se former dans les mauvais solvants où les chaînes de polymère tendent à s'agréger pour éviter le contact avec le solvant. Elles forment ainsi de petits cristaux dominés par la phase  $\beta$ .<sup>92,93</sup> Dans les solutions concentrées et les films condensés, les forces intermoléculaires constituent la force motrice pour la formation de la phase  $\beta$ . Cette conformation favorise la mobilité des porteurs de charge.<sup>94</sup> Ainsi, l'intégration de cette structure dans les dispositifs optiques et électriques peut être intéressante si elle n'a pas d'effets néfastes sur les propriétés d'émission de la lumière.

Il est donc important de connaître la conformation des chaînes de PDOF car cette propriété peut jouer sur les performances finales du polymère.

Des études ont montré que la taille des chaînes de PDOF pouvait influencer le rendement quantique et l'intensité des pics de photoluminescence.<sup>95</sup> Pour de faibles masses moléculaires, le nombre d'unités monomère est réduit et chaque unité agit comme un parasite pour sa voisine. Ainsi les monomères en fin de chaîne occupent un pourcentage important quand il s'agit d'une faible masse moléculaire. Ces groupements terminaux sont à l'origine de la baisse de l'efficacité de PL. La qualité du solvant peut également affecter la conformation du polymère mais aussi ses propriétés dans les films et dans les dispositifs opto-électriques. Il est donc important de comprendre le comportement du PDOF quand il est en milieu dilué ou concentré pour un meilleur contrôle des propriétés finales des films.

### **I.5.3 Synthèse des polymères**

La synthèse des polyfluorènes peut avoir lieu par voie chimique ou électrochimique.

#### **I.5.3.1 Synthèse chimique**

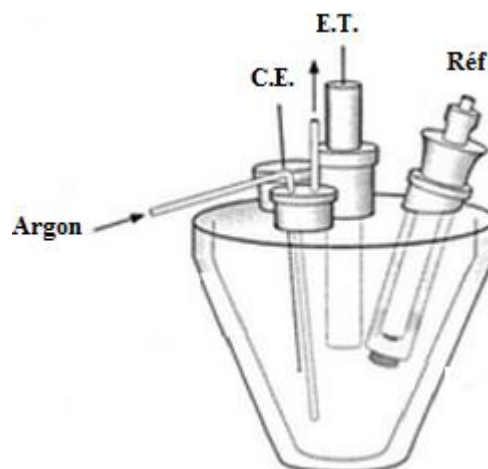
La polymérisation, pouvant être chimique, se base sur la technique de polycondensation par couplage réducteur déhalogénatif (couplage par les bromes par exemple).<sup>96</sup> Cette méthode qui est performante pour les dérivés du fluorène utilise un catalyseur au Ni(0) et permet aussi de coupler des dérivés aromatiques mono ou dihalogénés aussi divers que les carbazoles, thiophènes, biphényles, pyridines ou bipyridines, etc. Elle présente l'intérêt incontestable d'une localisation précise des couplages réalisés au niveau du ou des halogènes

présents sur le monomère. Par ailleurs, si le bilan global réactionnel paraît simple, les processus de propagation et de terminaison de la polymérisation sont plus complexes et mettent en jeu plusieurs étapes : addition oxydante, dismutation, élimination réductrice, hydrolyse ou décomposition pour les réactions de terminaison.

### I.5.3.2 Synthèse électrochimique

La voie électrochimique a l'avantage d'être une technique rapide, simple et propre. L'électrochimie permet également de contrôler le taux de croissance et par conséquent l'épaisseur du film de polymère et son taux de dopage. La formation du film se fait à la surface de l'électrode de travail. La solution d'électrolyte contient simplement le monomère et le sel servant d'électrolyte support. La qualité des films de polymère déposé électrochimiquement dépend de plusieurs paramètres. En effet la nature du solvant, l'électrolyte support, la température du milieu, la nature des électrodes et la densité de courant ou encore le potentiel imposé pour l'électropolymérisation <sup>97</sup> sont des paramètres qui jouent des rôles importants pour l'obtention d'un film avec les propriétés désirées.

Les films de polyfluorène sont préparés dans une cellule électrochimique classique à trois électrodes: une électrode de travail, une électrode de référence et une contre-électrode (Figure 1.23). L'électrode de travail est l'électrode où s'effectue la réaction. L'électrode de référence sert à mesurer la différence de potentiel appliquée à l'électrode de travail. L'électrode auxiliaire ou la contre-électrode permet au courant de circuler à travers l'électrolyte.



**Figure 1. 23** Schéma du système électrochimique à trois électrodes utilisé lors de la synthèse du polyfluorène

## I.6 Les nanotubes de carbone et optimisation des dispositifs électroniques

### I.6.1 Introduction aux nanotubes de carbone

Parmi l'éventail des nano-objets qui ont attiré l'imagination de la communauté scientifique, les nanotubes de carbone (NTC). Ils ont produit une excitation particulière provenant de plusieurs applications révolutionnaires.<sup>98</sup> Un nanotube de carbone mono-paroi (SWNT) est une feuille de graphène enroulée sur elle-même, d'où la formation d'un tube ayant un diamètre de l'ordre du nanomètre. Les SWNTs peuvent être semi-conducteurs ou métalliques. Un nanotube multi-feuillets (MWNT) est composé de plusieurs feuillets graphéniques concentriques, en d'autres termes il s'agit de nanotubes mono-parois imbriqués les uns dans les autres à la manière de 'poupées russes'. Toutefois, malgré le caractère très conducteur des NTC, ils ont été largement ignorés par la communauté électronique organique. Alors que toute l'attention des chercheurs était dédiée aux polymères conjugués ainsi qu'aux petites molécules conjuguées.

Les NTC présentent plusieurs avantages parmi lesquels on cite : une conductivité électrique très élevée, les nanotubes de carbone métalliques ont des propriétés balistiques permettant une conduction de densité de courant élevée (100 fois plus que le cuivre)<sup>99</sup>, les nanotubes semi-conducteurs ont une mobilité de l'ordre de  $10000 \text{ cm}^2 / \text{V.s}^{100}$  ce qui dépasse largement la mobilité du silicium monocristallin.

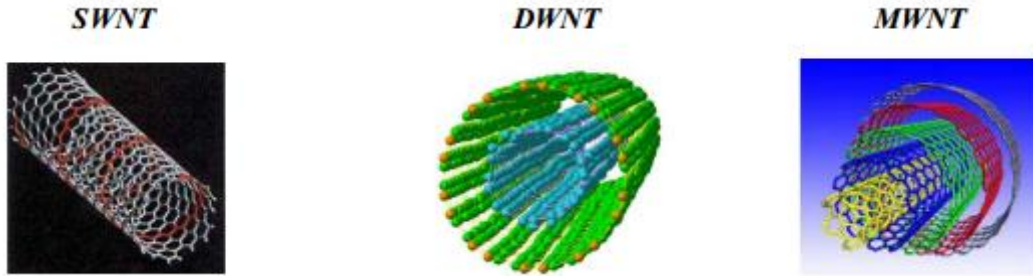
### I.6.2 Structure et morphologie

Les NTCs ont une structure proche de celle du graphite. Ce dernier est composé d'un empilement de plans de graphène. Seules des forces attractives de types Van der Waals (VdW), relativement faibles, agissent entre ces plans.

Il existe deux sortes de NTC : les SWNTs et les MWNTs. Historiquement, les MWNTs ont été les premiers à être découverts. Les MWNTs ont des diamètres qui varient de quelques nanomètres à quelques centaines de nanomètres et des longueurs qui vont de quelques microns à quelques centaines de micromètres, en fonction de la technique de synthèse utilisée.

Les SWNTs ont été découverts deux ans après les MWNTs. C'est une seule feuille de graphène enroulée sur elle-même. Ses caractéristiques dépendent de son diamètre et de la

symétrie d'enroulement. Un SWNT a donc un diamètre de l'ordre de 1 nm et une longueur de quelques micromètres à quelques centimètres. Les NTC bi-parois DWNTs sont constitués comme leur nom l'indique de deux cylindres creux (Figure 1.24).



**Figure 1. 24** Exemples de SWNT, DWNT et MWNT

En raison de leur structure 1D, les NTC ont un rapport d'aspect ( $l/\phi$ ) très élevé <sup>101</sup> et par conséquent une grande surface spécifique.

Un nanotube est créé par l'enroulement d'un feuillet de graphène sur lui-même. Il est fermé aux deux extrémités par une molécule de demi-fullerène. <sup>102</sup> La direction et l'angle d'enroulement sont définis par le vecteur chiral  $C_h$  du réseau du graphène. <sup>103</sup> Soient  $a_1$  et  $a_2$  les vecteurs unitaires du réseau du graphène, l'expression de  $C_h$  est définie de la manière suivante :

$$\vec{C}_h = n \vec{a}_1 + m \vec{a}_2$$

$n$  et  $m$  sont des indices entiers qui déterminent la nature des NTC (Figure 1.25), à savoir le diamètre et l'hélicité correspondant à l'orientation des motifs hexagonaux par rapport à l'axe du NTC. Selon les valeurs des scalaires  $n$  et  $m$ , il peut y avoir trois types d'enroulement de la feuille de graphène <sup>104</sup> qui sont:

- $m=0$ : la structure du nanotube de carbone est dite zig-zag et  $\theta=0^\circ$ ;
- $n=m$ : la structure est dite "arm-chair" et  $\theta=30^\circ$ ;
- pour tous les autres cas, le nanotube de carbone est chiral et  $0 < \theta < 30^\circ$ .

Le diamètre des SWNTs peut être déterminé en utilisant l'équation suivante :

$$d = \frac{Lc}{\pi} = \frac{\sqrt{n^2 + m^2 + nm}}{\pi} a$$

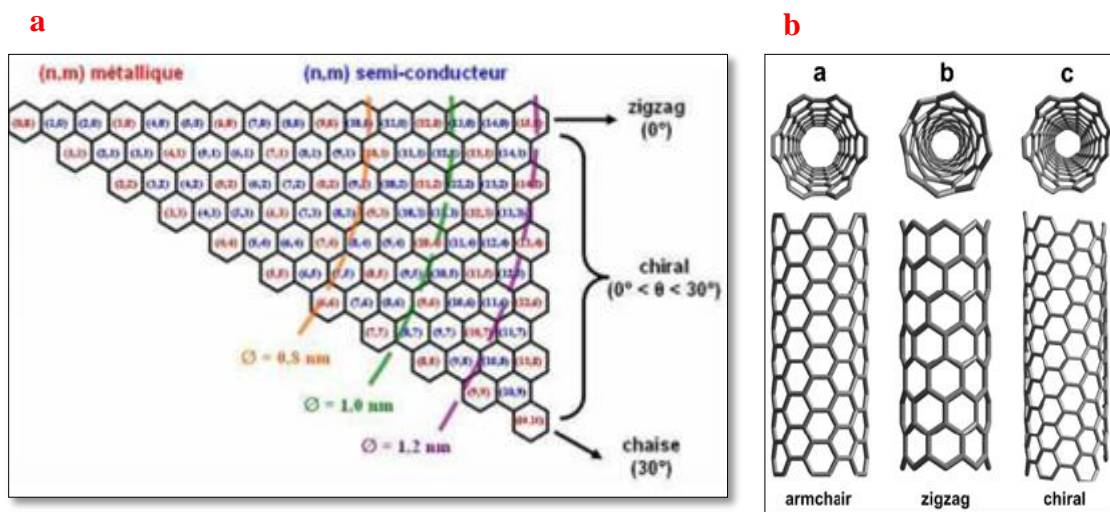
Où  $a$  est la longueur du vecteur unitaire, 2,46 Å.



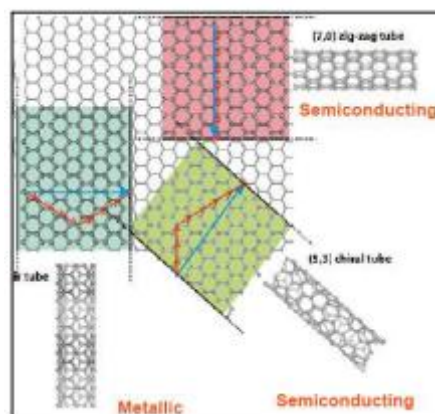
Selon l'hélicité des NTC, ceux-ci auront des propriétés de conduction électronique différentes.

Les NTC sont considérés comme métalliques lorsque:  $\frac{n-m}{3} = \text{nombre entier}$

Cette relation est vraie pour les NTCs de type «armchair». Dans les autres cas, les NTCs sont considérés comme des semi-conducteurs. Lorsqu'un NTC est formé à partir d'une combinaison aléatoire de scalaire n et m, on obtiendra 2/3 de NTCs semi-conducteurs et 1/3 de NTCs métalliques. .



**Figure 1. 25** (a) Schéma du réseau hexagonal représentant les NTCs. (b) Schéma représentant des nanotubes achiraux (zigzag et chaise) et un nanotube chiral



**Figure 1. 26** Différentes structures des NTCs

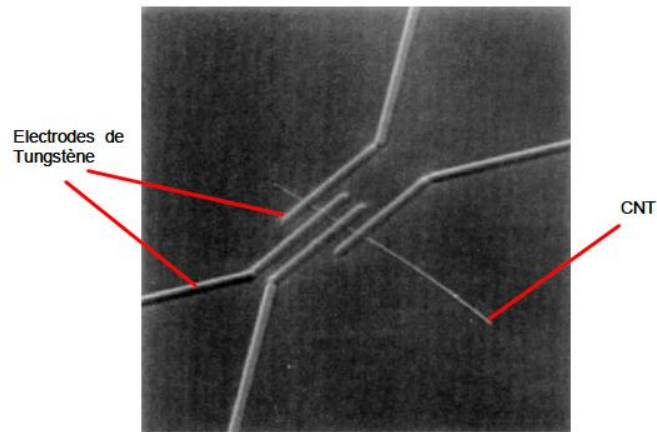
### I.6.3 Les propriétés des nanotubes de carbone

Il est bien connu que les propriétés des matériaux dépendent directement de leur structure. La structure tubulaire unique des NTC leur confèrent des propriétés électronique, mécanique et thermique remarquables.

#### I.6.3.1 Les propriétés électroniques

Les propriétés électroniques des NTC sont principalement déterminées par les interactions intra-feuillets, plutôt que par des interactions inter-feuillets au sein d'un NTC.<sup>105</sup> Selon la chiralité et le diamètre, les NTC peuvent se comporter comme des métaux ou des semi-conducteurs. De plus, la conductivité des NTC est très étroitement liée à la graphitisation qui augmente avec la température de synthèse. Le niveau de graphitisation peut être déterminé par spectroscopie Raman. Du fait des propriétés électroniques anisotropes du graphène, la mobilité des électrons est élevée dans le sens du plan. Par contre, la conductivité électrique est faible orthogonalement au plan. Ainsi, la résistance électrique d'un NTC a été estimée à  $\sim 6,5$  k $\Omega$ . Lorsque les NTC sont en contact, la résistance augmente et peut atteindre  $\sim 6,5$  M $\Omega$ .

Ebbesen et al. ont mesuré expérimentalement la résistance électrique d'un seul NTC à partir d'un dispositif quatre pointes avec des électrodes en tungstène.<sup>106</sup> Ils ont mesuré la résistance électrique suivant l'axe du tube qui est égale à 6 k $\Omega$ . Il est difficile de donner proprement des valeurs de résistivité et de conductivité car les dimensions du tube ne peuvent pas être précisément déterminées. En tenant compte des zones de contact entre les pointes de tungstène et la surface du NTC, Ebbesen a estimé que la résistivité du NTC vaut  $\sim 2 \cdot 10^{-4}$   $\Omega$ .cm, ce qui correspond à une conductivité égale à  $\sigma \approx 5 \cdot 10^3$  S/cm. La conductivité des NTC est donc plus élevée que celle du graphite.



**Figure 1. 27** Dispositif utilisé par Ebbesen pour mesurer la conductivité électrique d'un seul NTC

### I.6.3.2 Les propriétés mécaniques

Les NTC possèdent d'excellentes propriétés mécaniques dues à leur structure à base de graphène. Les liaisons fortes  $\sigma$ , de longueur 1,42 Å, sont à l'origine de la rigidité du matériau suivant l'axe du tube. Cette rigidité est traduite par un module de Young élevé (0,7-1,3 TPa).<sup>107-109</sup> Ce dernier dépend peu du diamètre et de l'hélicité.<sup>110</sup> Par contre, le recouvrement latéral, assuré par les liaisons  $\pi$ , confère aux NTCs des liaisons plus faibles (Van der Waals). Mais contrairement à un plan de graphène, la forme cylindrique d'un NTC lui confère plus de stabilité structurelle, même sous contrainte.

En outre, les NTC sont très flexibles. Ils peuvent résister à des taux de déformation en traction très élevés<sup>111</sup> (de l'ordre de 5%) ou des torsions très élevées sans rupture.<sup>112</sup> De la sorte, des films en NTC peuvent être déposés sur des substrats flexibles comme du plastique.

### I.6.3.3 les propriétés thermiques

La conductivité thermique des NTC suivant l'axe du tube semble être la plus élevée de tous les matériaux connus à ce jour, et notamment le diamant. Cette propriété intrinsèque remarquable des NTC s'explique du fait de leur rigidité créée par les liaisons  $sp^2$ , et par la structure unidimensionnelle du tube qui limite les phénomènes de diffusion. En raison de leur analogie avec le graphène, les NTC sont stables jusqu'à de très hautes températures (4000 K, point de fusion du graphite). Comme dans le cas des polymères et d'autres structures à faibles

dimensions, l'entropie des NTC augmente considérablement avec de faibles apports d'énergie, ce qui entraîne des changements physiques au niveau du matériau jusqu'à des températures de plusieurs centaines de degrés Celsius.

La conductivité thermique d'un SWNT métallique a été calculée par simulation de dynamique moléculaire et est égale à  $\kappa_{\text{SWNT}} = 3500 \text{ W/mK}$ <sup>113</sup>, ce qui est largement supérieure à la conductivité du diamant. Des mesures de la conductivité thermique à température ambiante d'un MWNT est égale à  $\kappa_{\text{MWNT}} = 3000 \text{ W/mK}$ .<sup>114</sup>

Ces valeurs sont ~ 8 fois plus élevées que la conductivité thermique du cuivre dont la valeur est 385 W/mK et qui est un excellent conducteur thermique.

#### I.6.4 Méthodes de synthèse des nanotubes de carbone

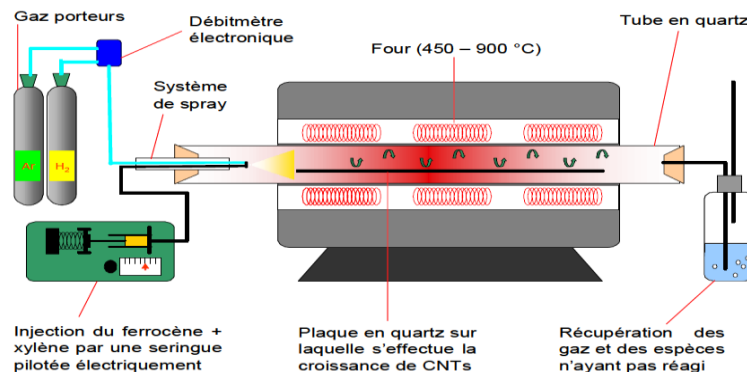
Les NTC peuvent être synthétisés de deux façons: par sublimation du graphite à haute température (arc électrique et ablation laser)<sup>115,116</sup>, soit par les méthodes de dépôt catalytiques en phase vapeur.<sup>117</sup> Les liens communs entre ses méthodes sont :

- Une source de carbone [solide (comme le graphite) ou liquide (benzène par exemple) ou gaz (hydrocarbure)];
- Une source de chaleur (Température entre 700 à 3000°C);
- Une atmosphère inerte (Ar ou He);
- Un ou des catalyseurs (un métal de transition Fe, Ni...).

Toutefois, la différence entre les méthodes de synthèse des NTC se réfléchit sur la nature et la quantité des impuretés, la distribution des longueurs et des diamètres des NTC et sur la cristallinité des parois.

Aujourd'hui, toutes ces techniques permettent l'obtention en grandes quantités de ces NTC. Parmi ces techniques, l'ablation par laser permet la fabrication des SWNTs. Cependant, la technique la plus utilisée reste la technique par dépôt chimique en phase vapeur (CVD). C'est une technique qui permet la synthèse de MWNTs en majorité, mais il s'agit d'une méthode qui permet une fabrication facile, à moindre coût et en grande quantité.

En effet, la technique CVD est la méthode la plus couramment utilisée à des fins de productions industrielles. Par ailleurs, les produits qui en résultent sont à haut rendement et presque complètement graphitisés, et par conséquent, il est seulement nécessaire d'enlever les catalyseurs résiduels dans le processus de purification. Le procédé CVD est basé sur la décomposition d'hydrocarbures à la surface d'une particule de catalyseur. Le procédé utilise donc la pyrolyse d'un gaz <sup>117</sup> ou d'un liquide <sup>118</sup> dans un four sous atmosphère inerte, contenant un tube en quartz et à une température comprise entre 600 et 1200 °C avec l'ajout d'un catalyseur. Pour amener le carbone jusqu'au catalyseur, on utilise un gaz porteur en général en faible quantité comme l'hydrogène. Des sources de carbone tels que l'acétylène, le cyclohexane le benzène, le xylène ou encore le toluène sont utilisées pour produire des NTC <sup>119,120</sup> et ce, par décomposition thermique à la surface d'un catalyseur métallique comme le fer, le nickel ou le cobalt.



**Figure 1. 28** Dispositif CVD utilisé au laboratoire MSSMAT pour la synthèse de CNT <sup>121</sup>

### **I.6.5 Application potentielles des nanotubes de carbone comme électrode dans les dispositifs en optoélectronique**

Dans les dernières décennies, les polyfluorènes ont été utilisés comme couches actives dans les diodes organiques électroluminescentes. Leurs propriétés photophysiques ont pu être modulées et même améliorées via la modification de la structure chimique de l'unité fluorène. Des changements tels que la co-polymérisation, le greffage de chaînes latérales ou l'addition de groupements terminaux ont permis d'améliorer les performances des dispositifs. <sup>66,122-125</sup> Cependant, les polyfluorènes ont très peu été associés à d'autres matériaux innovants pouvant améliorer les propriétés finales des dispositifs.

L'idée d'associer les NTC aux polyfluorènes pour tirer bénéfice de leurs excellentes propriétés intrinsèques a très peu été explorée. Les nanotubes de carbone possèdent des propriétés physico-chimiques prometteuses qui en font un matériau de choix pour l'élaboration de dispositifs optiques performants. Cependant, à l'échelle du film (réseau de nanotubes), les propriétés de conduction électrique intrinsèque des NTC sont loin d'être totalement restituées. Il est donc primordial d'élaborer des dispersions homogènes de NTC tout en obtenant les meilleures propriétés macroscopiques possibles. L'élaboration de dispersions homogènes est fortement conditionnée par les traitements chimiques et la technique de dépôt qui permettent de contrebalancer les forces de Van der Waals (VdW) et de prévenir l'agrégation des tubes au sein des films. Le principal défi réside dans l'obtention d'un film homogène, possédant une résistance de surface la plus faible associée à une transparence dans le visible maximale.

Les nanotubes de carbone mono et multi-feuillets ont été introduits dans les diodes organiques électroluminescentes. L'ajout de MWNTs dans la couche active d'une diode facilite l'injection et la génération de charges. Le réseau graphitique joue le rôle d'un dopant et modifie même les niveaux d'énergie dans le diagramme de la diode.<sup>126</sup>

Une autre étude montre que les MWNTs mélangés au PEDOT:PSS facilitent l'injection des trous, ce qui a amélioré l'intensité lumineuse et a réduit le potentiel de travail de la diode. Ainsi, les propriétés conductrices ou semi-conductrices des NTC ont aidé à améliorer les performances des diodes.<sup>127</sup> Les nanotubes de carbone mono-paroi ont également été utilisés dans les diodes organiques électroluminescentes. Les SWNTs peuvent jouer différents rôles en fonction de leur localisation dans les couches de la diode. Le mélange SWNTs/PEDOT:PSS augmente le transport des trous et conduit à une conductivité élevée des charges. Une forte concentration de nanotubes de carbone mono-paroi peut avoir des effets néfastes car les nanotubes sont capables de capturer les excitons qui migrent de la couche d'émission à l'interface de la couche polymérique contenant les NTC ; ceci se traduit donc par une diminution des propriétés de la diode. Ces mêmes nano-objets améliorent le transport des électrons lorsqu'ils sont introduits dans la couche d'émission. On parle alors de dopage n induit par les SWNTs sur le polymère.<sup>128</sup>

Des diodes organiques électroluminescentes à base de PDOF et de NTC ont été fabriquées. Des SWNTs ont été mélangés au PDOF sans aucun traitement préalable. Les diodes issues de ces synthèses sont 10 à 30% plus performantes, puissantes et surtout robustes vis-à-vis de

l'oxydation par rapport aux diodes contenant le polymère seul.<sup>129</sup> Une autre équipe a montré que le PDOF possède une affinité préférentielle pour certaines chiralités des NTC. Il a une affinité plus importante avec les nanotubes semi-conducteurs, ce qui est avantageux en photoluminescence vu que seuls les nanotubes semi-conducteurs absorbent les photons, tandis que les NTC métalliques induisent une recombinaison non-radiative.<sup>130</sup> Le PDOF a aussi été mélangé aux MWNTs. L'équipe de Bansal<sup>131</sup> a montré que les MWNTs sont capables de modifier la structure du polymère à l'échelle nanométrique en changeant la conformation des chaînes. Il en résulte une diminution de la proportion de la phase cristalline au profit de l'apparition de la phase amorphe, mais aussi un déplacement bathochrome en PL dû à une modification de la longueur des chaînes. Cependant la densité de courant lors des mesures électriques est plus grande.

## **I.7 Conclusion**

L'objectif de ce premier chapitre était de présenter la pierre angulaire de ce travail de thèse, les polymères conjugués. Nous nous sommes tout d'abord intéressés à leurs propriétés. Nous avons décrit la structure électronique de ces polymères avec en particulier le phénomène de conjugaison décrit par Peierls qui est à l'origine de la création d'une structure de bandes dans les polymères conjugués comparable à celle des semi-conducteurs inorganiques et qui confère aux polymères conjugués leurs propriétés de conduction électronique. Nous avons ensuite évoqué la nature des charges injectées dans les polymères conjugués en introduisant le concept de polaron. Nous avons alors détaillé les processus de transport des charges dans les polymères conjugués. Nous avons mis en évidence l'influence de l'organisation des films de polymères sur les mobilités des porteurs en raison du phénomène de saut inter-chaîne qui intervient de manière fondamentale dans le transport de charges dans les polymères conjugués. Nous nous sommes ensuite intéressés aux propriétés de luminescence des polymères conjugués et principalement aux concepts d'exciton singulet et triplet. Nous avons également vu comment intégrer les polarons dans le phénomène de recombinaisons des porteurs.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous avons détaillés les voies de synthèse des polymères conjugués. La voie chimique permet un meilleur contrôle de la longueur des chaînes. Tandis que la synthèse par voie électrochimique permet un contrôle des paramètres de synthèse tels le taux de dopage ou encore l'épaisseur du film de polymère avec des temps de synthèse plus rapides. Nous avons aussi évoqué un aspect plus pratique des polymères

conjugués en détaillant les atouts dont dispose l'électronique à base de polymères conjugués pour s'imposer face aux technologies concurrentes. Nous avons ensuite présenté quelques applications commerciales ou encore à l'état de prototypes qui ont déjà intégré des polymères conjugués.

Dans la troisième partie, nous avons commencé par présenter les polymères qui font tous partie de la famille des polyfluorènes. Nous avons détaillé les points forts de cette famille de polymère dont l'émission dans le bleu, un bon rendement de photoluminescence compris entre 0,6 et 0,8 en couche mince. Nous nous sommes également intéressés à ce qui constitue la faiblesse principale des polyfluorènes : la stabilité (ou instabilité) de son spectre de luminescence. Initialement dans le bleu, la couleur d'émission évolue assez rapidement vers le jaune lorsque le polymère est soumis au passage de courant ou exposé un certain temps à l'atmosphère ambiante. L'origine de cette dégradation fait l'objet de nombreuses recherches et deux principales hypothèses ont été émises pour expliquer cette évolution du spectre de luminescence : la formation d'excimères et/ou d'agrégats et l'oxydation du fluorène en fluorénone. Nous avons présenté de nombreuses études appuyant chacune des deux possibilités. Par la suite nous avons décrit chacun des polymères synthétisés lors de cette thèse : le polyfluorène C8 choisi pour sa relative stabilité vis-à-vis de l'oxydation et son rendement de polymérisation qui fait office de référence par rapport aux autres polymères. Nous avons décrit les procédés possibles de synthèse de ces polymères.

Enfin, nous avons conclu ce chapitre en décrivant succinctement les nanomatériaux susceptibles d'améliorer les propriétés opto-électriques de nos polymères grâce à leurs excellentes propriétés intrinsèques. Nous avons également décrit les différentes méthodes permettant de les synthétiser ainsi que leurs applications dans le domaine de l'optoélectronique en tant qu'électrodes. Jusqu'à présent, aucune étude n'a montré l'utilisation de dispersions de NTC comme film sur lequel serait déposée une couche de polyfluorène. Nous avons pensé qu'il serait intéressant d'élaborer des diodes où les NTC y seraient incorporés sous forme de couche facilitant l'injection et le transport des charges et où l'ajout d'une couche de polyfluorène préviendrait l'apparition de court-circuits en évitant les contacts directs entre les tubes de carbone et l'électrode métallique. Ainsi, la couche de polymère jouerait une barrière empêchant tout changement dans le réseau électrique créé et diminuerait la probabilité de migration des tubes au sein de la structure. De surcroît, les polyfluorènes pourront tirer bénéfice des propriétés de conduction des NTC tout en maintenant leurs propriétés photophysiques.





## **Chapitre II Partie Expérimentale**

## **II.1 Produits utilisés**

### **II.1.1 Electrolyte-support**

Il s'agit d'un sel d'ammonium, le tétrafluoroborate de tétrabutylammonium ( $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$ ). Ce sel a été recristallisé deux fois dans un mélange éthanol : eau (1:1) puis séché pendant 24h dans une étuve à une température de l'ordre de 80°C. Il est recommandé parce qu'il ne présente pas de risque d'explosion durant l'évaporation du solvant, ce qui n'est pas le cas des perchlorates.

### **II.1.2 Solvants**

Les solvants utilisés sont l'acétonitrile et le dichlorométhane. L'acétonitrile est l'un des solvants polaires aprotiques les plus utilisés aussi bien lors d'une oxydation que d'une réduction. Ce dernier est un excellent solvant pour plusieurs substrats organiques et pour des sels organiques et inorganiques. Il est miscible avec l'eau et permet une grande conductivité due à une grande constante diélectrique. Son seul inconvénient est sa toxicité.

Quant au dichlorométhane, il est connu pour être un solvant apolaire aprotique, ce qui signifie qu'il a un pouvoir dissociant plus faible que l'acétonitrile. Ces deux types de solvants ont fait leur preuve en tant qu'électrolyte dans la synthèse électrochimique des polyfluorènes. En fonction des conditions opératoires choisies, il faudra sélectionner le solvant qui permet de synthétiser des films avec des meilleures propriétés.

De même, aucun traitement préalable n'est réalisé vu que les solvants sont anhydres et conditionnés dans des bouteilles à l'abri de l'oxygène de l'air.

### **II.1.3 Alumine**

L'alumine est ajoutée pour supprimer l'eau résiduelle dans le milieu électrolytique. Elle est activée par chauffage à 350°C sous vide dans un tube en pyrex pendant 1h avant chaque utilisation et le tube est ouvert sous atmosphère d'argon pour éviter l'entrée de l'humidité de l'air ambiant.

## II.2 Techniques de synthèse des polymères

### II.2.1 Techniques électrochimiques

Nous décrirons les montages et les conditions opératoires que nous avons imposés lors de nos études électrochimiques.

#### II.2.1.1 Conditions opératoires en voltamétrie cyclique

- Principe

La voltamétrie cyclique à variation linéaire de potentiel est une méthode électrochimique classique qui permet d'étudier les phénomènes intervenant à l'interface électrode-électrolyte, donc de caractériser les réactions à transfert de charges.

Elle consiste à appliquer à l'électrode de travail une tension triangulaire variant linéairement en fonction du temps entre deux valeurs extrêmes ( $E_c$  et  $E_a$ ).

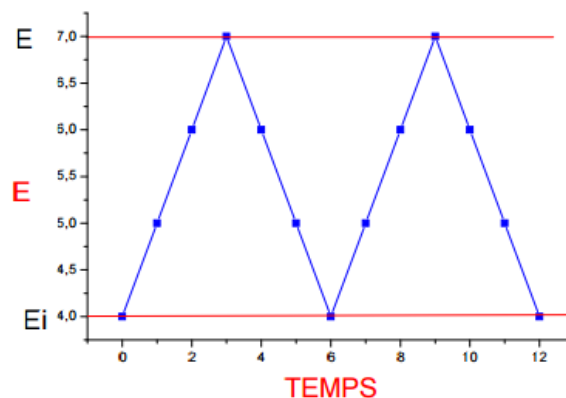
Soit: 
$$E(t) = E_i \pm vt$$

Avec:

$E$  : potentiel de l'électrode au temps  $t$ ;

$E_i$  : potentiel initial de l'électrode, choisi dans un domaine où aucune substance n'est électroactive;

$v$  : vitesse de balayage du potentiel.



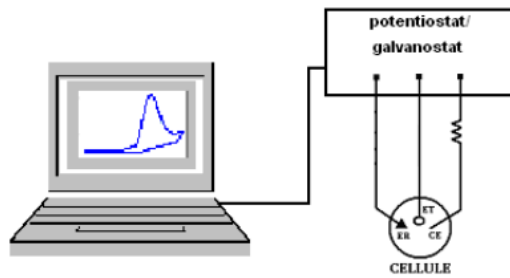
**Figure 2. 1** Courbe du potentiel en fonction du temps

Le potentiel varie entre ces deux valeurs à vitesse constante de balayage et le courant est mesuré comme une fonction du potentiel. Cette vitesse peut varier de 1mV/s jusqu'à plusieurs centaines de V/s.

Les courbes intensité de courant-potentiel obtenues, appelées voltammogrammes, sont caractéristiques du système étudié. A partir de ces courbes, nous obtenons des informations sur le mécanisme réactionnel et nous pouvons accéder aux paramètres cinétiques de la réaction en faisant varier la vitesse de variation du potentiel, la température, la concentration des espèces électroactives en solution, etc. En effet, une réaction électrochimique se produisant à la surface d'une électrode est en général une réaction complexe qui résulte de plusieurs réactions simples (transport de matière, adsorption, transfert de charge,...). La cinétique globale du processus électrochimique sera donc gouvernée par l'étape la plus lente, comme en toute cinétique. Lorsqu'une réaction de transfert de charge se trouve limitée par un phénomène de transport de matière comme la diffusion ou par une réaction d'adsorption, le voltammogramme présente un pic, positif dans le cas d'une oxydation et négatif pour une réduction. Les caractéristiques du pic, c'est-à-dire sa position ( $E_{\max}$ ) et son intensité ( $I_{\max}$ ), permettent de distinguer les cas simples de transferts de charge réversibles ou irréversibles modifiés par la diffusion ou l'adsorption. Depuis la découverte des polymères conjugués conducteurs, la voltamétrie cyclique est également utilisée pour l'électropolymérisation de monomères et pour la caractérisation électrochimique des polymères résultants. Cette technique permet l'obtention de films fins de polymère.

- Montage électronique

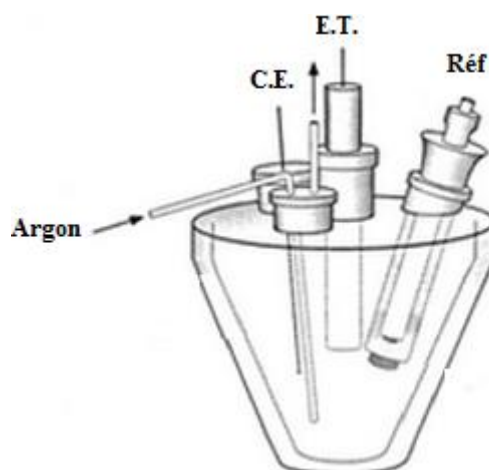
Le montage électronique permettant de tracer les courbes de voltamétrie à variation de potentiel est schématisé dans la **Figure 2.2**. Il comprend un potentiostat/galvanostat type Princeton Applied Research (PAR) assisté par un ordinateur.



**Figure 2. 2** Cellule et montage électrochimique

Le montage électrochimique est constitué de trois électrodes; il permet de faire circuler le courant (mesuré en Y sur l'enregistreur) entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire et d'imposer une différence de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence (mesuré en X sur l'enregistreur).

La cellule de mesure pour les études voltampérométriques et chronocoulométriques représentée sur la **Figure 2.3** est une cellule de petite capacité conçue pour être étanche et comporte cinq orifices dont deux servent à l'entrée et à la sortie du gaz de désaération. En effet, lors des mesures voltamétriques, un système adéquat permet soit de faire barboter le gaz dans la solution soit de le garder à la surface de la solution. Les trois autres ouvertures servent à la mise en place des trois électrodes.



**Figure 2. 3** Schéma de la cellule de mesure

Le volume du compartiment de travail est d'environ 70 ml. L'électrode auxiliaire et l'électrode de référence sont placées dans deux compartiments séparés de celui de l'électrode de travail.

-L'électrode de travail est constituée d'une plaque de carbone vitreux ou de graphite ou de verre traité avec de l'ITO;

-L'électrode auxiliaire ou contre-électrode est constituée d'un fil de platine;

-L'électrode de référence est un fil d'argent placé dans une allonge double dont la partie supérieure en contact avec le fil d'argent contient une solution de  $\text{AgNO}_3$  0.1M dans  $\text{CH}_3\text{CN}$  et la partie inférieure, une solution du  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$  0.2M/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ou  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$  0.1M/ $\text{CH}_3\text{CN}$ . Le couple électrochimique est dès lors  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$ . Le potentiel de cette électrode, stable dans les milieux organiques, se situe à +0,29 V/ECS.

Les mesures électrochimiques sont effectuées sous atmosphère inerte d'argon, avec donc comme électrolyte support, du tétrabutylammonium tétrafluoroborate et comme solvants, l'acétonitrile ou le dichlorométhane. Afin de diminuer au maximum la présence de traces d'eau, de l'alumine active est ajoutée à la solution.

Le monomère est généralement ajouté en concentration égale à  $10^{-2}$  M. Après dépôt du polymère et avant sa caractérisation électrochimique, l'électrode recouverte est soigneusement rincée dans le solvant et est introduite dans une autre cellule ne contenant que le milieu électrolytique constitué uniquement du solvant et de l'électrolyte support.

### **II.2.1.2 Conditions opératoires en chronocoulométrie**

Afin de récupérer une quantité de polymère nécessaire à la caractérisation physico-chimique, nous avons effectué les dépôts sur des plaques de grande surface à potentiel fixe. Le film obtenu est rincé et séché à la surface de l'électrode afin qu'il soit caractérisé par la suite.

Nous imposons dès lors un potentiel proche du potentiel d'oxydation du monomère et nous mesurons la variation de l'intensité de courant en fonction du temps.

## II.2.2 Caractérisation physico-chimique

Dans un premier temps, nous avons cherché à caractériser les polymères synthétisés par voie électrochimique et à comparer leurs structures à celles des monomères. Nous avons donc fait appel à la microscopie électronique à balayage pour observer leur morphologie. Des analyses spectroscopiques nous ont aussi permis de déterminer les structures chimiques des films de polymère et de les comparer à celles des monomères. Parmi les analyses spectroscopiques, on a utilisé la spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier et la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire.

Pour étudier la cristallographie du poly(9,9-dioctylfluorène) (PDOF), nous avons utilisé la diffraction des rayons X, qui nous a permis de déterminer la forme allotropique de ce polymère.

Après l'élaboration des films bicouches, nous nous sommes intéressés à les caractériser de la même manière que les polymères. Des mesures supplémentaires telles que la spectroscopie Raman ou l'analyse XPS ont été réalisées pour mettre en évidence la présence du polymère sur les MWNTs. Des mesures optiques d'absorption et de photoluminescence ont également été réalisées sur les films de polymères seuls et sur les films de MWNTs enrobés de polyfluorènes.

### II.2.2.1 Microscopie électronique à balayage

Le principe de la microscopie électronique à balayage (MEB) consiste à explorer la surface de l'échantillon par des lignes successives grâce à un fin faisceau d'électrons. L'échantillon, balayé avec la sonde électronique, est le siège de plusieurs phénomènes: diffusion et diffraction des électrons incidents, émission d'électrons secondaires, d'électrons rétrodiffusés et d'électrons Auger, de photons X et de photons lumineux, absorption d'électrons et formation de champs électriques ou de champs magnétiques. Nos clichés MEB ont été pris à l'aide d'un microscope «LEO Zeiss Gemini 1530 » opérant à une tension d'accélération comprise entre 3 et 5 kV. On n'a pas eu besoin de déposer une fine couche d'or sur les films car les polymères tout comme les NTC sont conducteurs.



### **II.2.2.2 Analyse structurale par spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier**

La technique IRTF permet d'identifier les groupements d'atomes d'une molécule. Les spectres IR sont enregistrés entre  $4000-400\text{ cm}^{-1}$  avec une résolution de  $4\text{ cm}^{-1}$  à l'aide d'un spectrophotomètre « Spectrum Two Perkin Elmer » (laboratoire LGPM/ECP).

### **II.2.2.3 Résonance magnétique nucléaire**

Le principe consiste à placer dans un champ magnétique une molécule ayant un noyau dont le moment magnétique est non nul (comme  $\text{H}^1$  ou  $\text{C}^{13}$ ); l'orientation des noyaux correspond à des niveaux d'énergie. Les molécules sont soumises à un rayonnement d'une énergie nécessaire à la transition entre deux niveaux d'orientation. Le spectre obtenu donne des pics plus ou moins éloignés d'un pic de référence interne (celui du tétraméthylsilane) donnant ainsi la mesure de l'importance de l'absorption des différents groupes d'atomes constituant la molécule à identifier. Les spectres RMN sont enregistrés à l'aide d'un appareil RMN 400MHz «ECS JEOL» (laboratoire PPSM/ENS Cachan). Les déplacements chimiques  $\delta$  sont exprimés en partie par million (ppm) par rapport au TMS (0 ppm). Les spectres sont enregistrés dans le dichlorométhane deutéré  $\text{CDCl}_3$ . Les constantes de couplage (J) sont exprimées en Hertz (Hz). Les notations suivantes sont utilisées : s: singulet, d: doublet, t: triplet, q: quadruplet, m : multiplet, dd: doublet dédoublé.

### **II.2.2.4 Analyse par spectroscopie Raman**

La diffusion Raman est une diffusion inélastique de la lumière par la matière. La spectroscopie Raman est souvent utilisée dans la caractérisation des NTC puisqu'elle comporte plusieurs avantages. La préparation de l'échantillon est aisée (un échantillon de tubes bruts va être bien visible en Raman). Contrairement à la photoluminescence, qui est seulement applicable sur les nanotubes semi-conducteurs dans certaines conditions (nous y reviendrons plus tard), la spectroscopie Raman peut se faire sur tous les types de NTC. Cette méthode permet donc d'évaluer la quantité de défauts (essentiellement de manière qualitative) dans la structure des NTC.

Il existe plusieurs types d'information selon la nature de phonon dans un spectre Raman de NTC. <sup>132</sup>. Par exemple, les modes tangentiels, actifs en Raman, servent efficacement à caractériser les NTC. Ces modes se retrouvent dans une bande à environ  $1500\text{ cm}^{-1}$ - $1600\text{ cm}^{-1}$  que l'on nomme bande G. D'autres modes actifs comme les modes D permettent de caractériser la quantité de défauts dans le NTC. Cette bande survient à  $1350\text{ cm}^{-1}$  lorsqu'il y a rupture de la symétrie dans les liaisons  $sp^2$  du réseau hexagonal du carbone. <sup>133</sup> Cette bande apparaît aussi en présence de carbone amorphe. Afin d'évaluer les défauts entre les échantillons, nous mesurons simplement le ratio de l'intensité de la bande D sur l'intensité de la bande G ( $I_D/I_G$ ).

Les mesures ont donc été réalisées, à température ambiante, sur des films de MWNTs bruts et de MWNTs enrobés de couches de PFO et de PDOF pour différents temps de polymérisation. Une source d'excitation laser à  $632,8\text{ nm}$  est utilisée. Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre « Raman Labram » Horiba (laboratoire SPMS/ECP).

#### II.2.2.5 Diffraction des rayons X

Des mesures de diffraction des rayons X (DRX) ont été réalisées en utilisant le diffractomètre « Bruker-AWS D2 » (laboratoire SPMS/ECP). A partir des clichés de diffraction du polymère, nous avons déterminé les angles de diffraction qui ont permis d'identifier la structure du polymère et d'étudier les différentes phases qui la caractérisent. Pour ce faire, nous avons eu recours à la loi de Bragg.

$$n\lambda = 2 d \sin \theta$$

Où :  $n$  = ordre de diffraction ;

$\lambda$  = longueur d'onde des rayons X,

$d$  = distance ;

$\theta$  = angle de diffraction.

Cette même technique d'analyse a été employée sur des films de MWNTs enrobés de polymère pour étudier l'effet des nanotubes de carbone sur la structure du polymère.

### **II.2.2.6 La spectroscopie des photoélectrons**

Le principe est basé sur la mesure de l'énergie cinétique des électrons émis par un solide sous l'impact d'un faisceau de photons X. Tous les éléments peuvent être détectés à l'exception de l'hydrogène et de l'hélium. La technique s'applique aussi bien aux solides conducteurs qu'aux isolants, avec différentes morphologies: échantillons massiques, poudres, films minces, etc. La profondeur d'analyse, de 2 à 10 nm, est limitée par le libre parcours moyen inélastique des électrons de la matière qui dépend de l'énergie cinétique

Nous pouvons également faire de l'analyse quantitative par XPS car l'intensité d'une raie de photoélectrons est liée à la concentration atomique de l'élément considéré. De même, nous ne déterminons pas une concentration absolue mais une concentration relative entre éléments (rapports atomiques).

L'appareil utilisé est un « Escalab 250 » (laboratoire ITODYS/Paris Diderot) et la source des photons X utilisés est une émission  $K\alpha$  de Al ( $h\nu = 1486,6$  eV).

### **II.2.3 Caractérisation de la stabilité thermique des matériaux**

Des mesures des propriétés thermiques ont été réalisées par analyse thermogravimétrique et par analyse différentielle calorimétrique pour déterminer la stabilité thermique des macromolécules.

#### **II.2.3.1 Analyse enthalpique différentielle**

Les propriétés thermiques des différents polymères ont été étudiés à l'aide d'un appareil « DSC 7 » de Perkin Elmer (laboratoire SPMS/ECP). Un temps de chauffe de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  a été utilisé pour les différents balayages. Des capsules d'aluminium ont été préparées à partir de 10-15 mg d'échantillon pour réaliser les analyses.

### **II.2.3.2 Analyse thermogravimétrique**

Les analyses thermogravimétriques ont été effectuées avec un « STA 449 F3 Jupiter » de Netzsch sous atmosphère d'azote pour les échantillons polymériques et sous atmosphère de  $N_2/O_2$  pour les hybrides polymère/MWNTs. La température de dégradation a été déterminée pour une perte de masse de 5% et de 50% du matériau. Chacun des balayages a été effectué à un taux de chauffe de  $10^\circ C/min$  en utilisant des creusets d'alumine contenant environ 10 mg de polymère.

L'analyse thermogravimétrique nous a également permis de quantifier les pourcentages massiques des films polymériques dans chaque bicouche et d'évaluer la variation de ces pourcentages massiques en fonction du temps de synthèse et de l'épaisseur du film polymère.

## **II.3 Propriétés optiques et électriques des films**

### **II.3.1 Propriétés optiques**

Des mesures photophysiques ont aussi été réalisées sur les films de polymère enrobant ou non les MWNTs.

#### **II.3.1.1 Spectroscopie UV-Vis**

L'adsorption d'énergie lumineuse par les composés organiques correspond à des transitions électroniques qui affectent les électrons de liaison  $\pi$  ou  $\sigma$  ainsi que les électrons non liants des hétéroatomes (électrons libres notés n). Les spectres UV-Vis sont enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible, à double-faisceau «Perkin-Elmer Lambda 850» (laboratoire LGPM/ECP). Les cellules de mesures utilisées pour l'enregistrement des spectres d'absorbance en solution sont des cuvettes en quartz ( $SiO_2$ ). Dans le cas de l'enregistrement des spectres d'absorbance à l'état solide, des films de PFO et de PDOF ont été électropolymérisés à la surface de plaque de verre recouverte d'une couche fine d'ITO pour un temps de polymérisation de 100 s.

### II.3.1.2 Spectrofluorimétrie

Les mesures de photoluminescence ont été effectuées sur un spectrofluorimètre « Fluoro log-3 » de Jobin Yvon (laboratoire PPSM/ENS Cachan) afin de mesurer les spectres d'émission des polymères. Les cellules de mesure utilisées pour l'enregistrement des spectres de fluorescence en solution sont des cuvettes en quartz ( $\text{SiO}_2$ ), ayant les 4 faces polies contrairement à celles utilisées en spectroscopie UV-Visible qui en avaient seulement deux de polies. Ici, le détecteur est placé à  $90^\circ$  du faisceau incident. Les mesures de fluorimétrie en solution ont été effectuées dans le dichlorométhane.

Pour les mesures de fluorescence à l'état solide, des dépôts électrochimiques de PFO et de PDOF ont été réalisés sur des plaques de verre/ITO et des plaques de verre/ITO couverts d'une couche de MWNTs.

## II.3.2 Caractérisation des propriétés électriques

### II.3.2.1 Mesure de la conductivité électrique surfacique

Les mesures de la conductivité électrique ont été réalisées par la technique de Van der Pauw <sup>134</sup> qui est plus adaptée pour les couches minces et dont les quatre pointes forment un carré où les pointes sont équidistantes.

La méthode de Van Der Pauw s'applique donc à tout échantillon plat, homogène et compact de forme quelconque dont l'épaisseur  $d$  est petite par rapport aux dimensions latérales. Quatre contacts métalliques sont déposés de façon symétrique au bord de l'échantillon (voir [Figure 2.4](#)).

En appliquant un courant entre deux points consécutifs ( $I_1^+$ ,  $I_2$ ) et en mesurant une tension entre les deux autres points ( $U_3^+$ ,  $U_4$ ), nous calculons une résistivité  $R_1 = V_{34}/I_{12}$ . Afin d'obtenir une valeur précise de la résistivité de l'échantillon nous mesurons aussi, par une simple rotation cyclique, les résistivités  $R_2 = U_{41}/I_{23}$ ,  $R_3 = U_{12}/I_{34}$  et  $R_4 = U_{23}/I_{41}$ . La résistivité est donnée par:

$$\rho = \frac{\pi}{\ln 2} * \bar{R} * F * \left( \frac{R_1}{R_2} \right)$$

Avec  $\bar{R} = \frac{1}{4} \sum_1^4 R_i$  et  $F(R_1/R_2)$  un facteur de correction compris entre 0 et 1 qui tient compte de l'aspect asymétrique de l'échantillon. En général pour un échantillon de forme symétrique (circulaire, carré, ou en forme de croix)  $R_i \approx R_j$  donc  $R_1/R_2 \approx 1$  et le facteur  $F=1$ . Une correction importante est nécessaire si le rapport  $R_1/R_2 > 10$ . La méthode van der Pauw s'applique couramment à la mesure de la résistivité de couches minces.

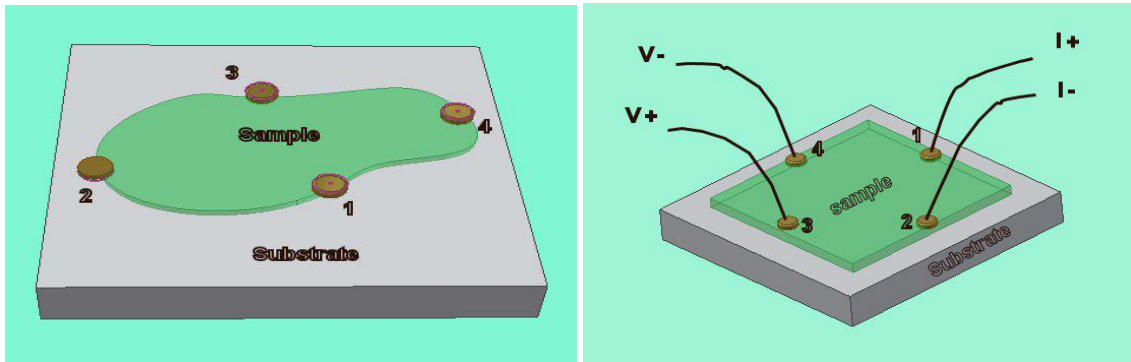


Figure 2. 4 Schéma de mesure de la méthode de Van Der Pauw<sup>134</sup>

### II.3.2.2 Mesure de la résistance volumique des films par couplage électro-mécanique

Cette méthode a été choisie afin d'évaluer la variation de la résistance ohmique volumique au sein des films à base de MWNTs et de polyfluorène. La mesure consiste donc à réaliser simultanément des essais de compression cyclique uniaxiale et de mesurer la variation de la résistance ohmique. Nous confinons quelques milligrammes de nos échantillons dans une cellule tubulaire fermée à ses deux extrémités par des couvercles conducteurs. Les films contenant nos matériaux conducteurs ou semi-conducteurs sont comprimés à l'aide d'un piston s'insérant parfaitement dans le tube. Un schéma du montage est présenté sur la [Figure 2.4](#).

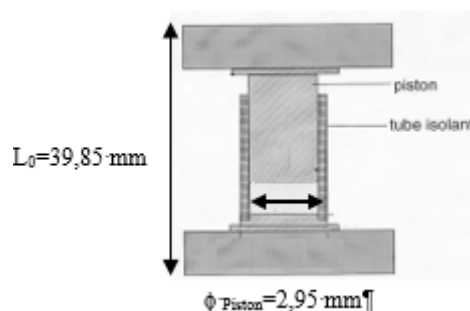
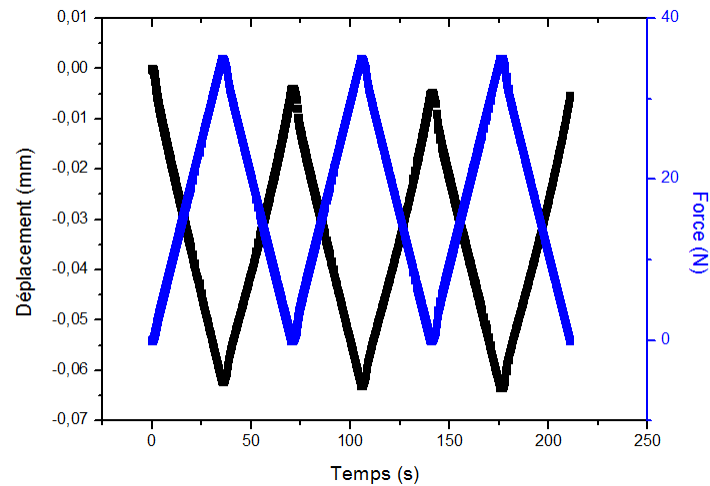


Figure 2. 5 Montage pour les essais de compression<sup>135</sup>

Ce montage permet de réaliser des essais de compression sur les films et de mesurer simultanément la résistance ohmique à l'aide d'un multimètre Keithley 2400 (connexion des fils sur le couvercle et le piston). Une faible quantité du film est pesée à l'aide d'une balance de précision et est confinée dans le tube. L'ensemble est par la suite placé dans la machine de compression de type Instron. Nous appliquons une charge maximale de 35 N grâce à l'emploi d'une cellule de force 100 N et on mesure le déplacement à l'aide d'une LVDT (linear voltage-displacement transducer).



**Figure 2. 6** Variation du déplacement (courbe noire) et de la force appliquée (courbe bleue) en fonction du temps pour un film de MWNTs bruts

# **Chapitre III Electropolymérisation des fluorènes**



### III.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous allons présenter la synthèse du poly(9H-fluorène) (PFO) et du poly(9,9-dioctylfluorène) (PDOF) par voltamétrie cyclique en déterminant le potentiel d'oxydation optimal des monomères. Nous allons également étudier le comportement chimique des polymères résultants vis à vis de l'oxydation et de la réduction.

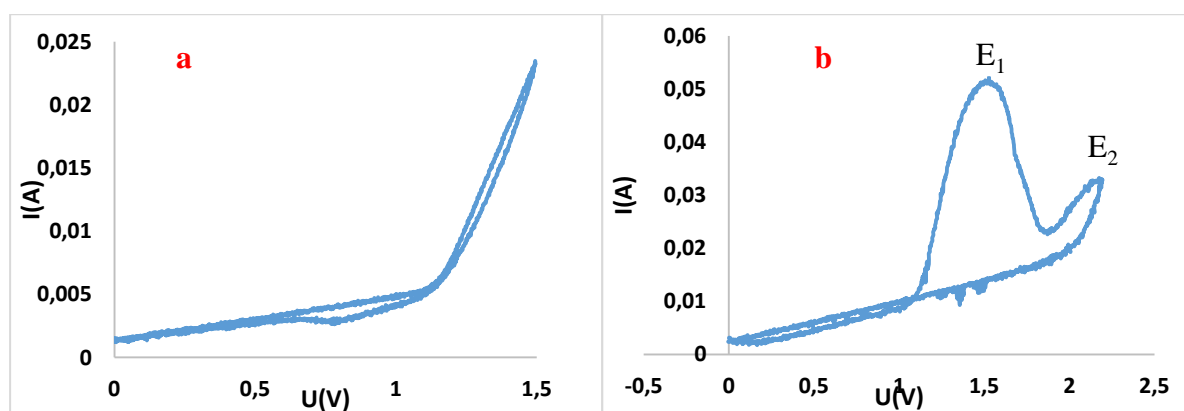
Dans un deuxième temps, nous effectuerons la caractérisation physico-chimique des polymères synthétisés. Nous déterminerons leurs structures chimiques en la comparant à celle de leurs monomères respectifs et évaluerons leurs propriétés électriques et optiques.

### III.2 Electropolymérisation du 9H-fluorène

#### III.2.1 Analyse par voltamétrie cyclique du monomère

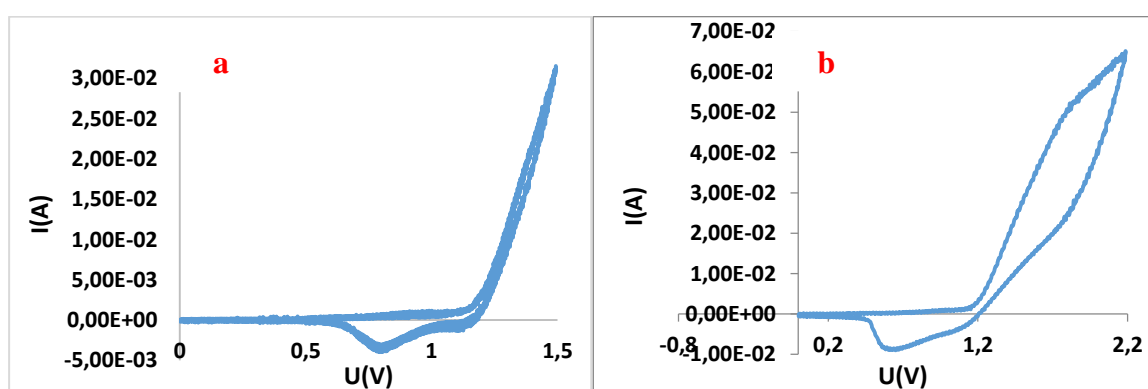
L'étude voltampérométrique du 9H-fluorène a été réalisée dans une solution contenant le tétrabutylammonium tétrafluoroborate  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$  dissous à une concentration de 0.1 M dans l'acétonitrile et de 0.2 M dans le dichlorométhane. Bien que ce composé soit soluble et oxydable dans les deux types de solvant, il serait judicieux de réaliser l'étude dans les deux solvants et utiliser celui qui fournit la meilleure réponse.

Les voltamogrammes sont donc tracés en fonction des différents milieux utilisés après un dégazage à l'argon pendant 10-15 minutes et en présence d'alumine activée qui sert à l'élimination des molécules d'eau résiduelle.



**Figure 3. 1** Voltamogrammes d'oxydation d'une solution de fluorène à  $10^{-2}$  M dans  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$  0.1M/ $\text{CH}_3\text{CN}$ ; anode de Pt; 100mV/s ; (a) balayage entre 0 et 1,5V et (b) balayage entre 0 et 2,2V

La **Figure 3.1** représente les voltamogrammes enregistrés avec du fluorène à  $10^{-2}$ M dans de l'acétonitrile entre deux bornes de potentiel différentes. En balayant entre 0 et 2,2V (**Figure 3.1.b**), nous enregistrons deux pics d'oxydation non-réversibles, E1 et E2, avec des valeurs respectives de 1,55V et 2,2V. Cependant, en faisant varier le potentiel seulement entre 0 et 1,5V, (**Figure 3.1.a**), une nouvelle vague de réduction apparaît dès le balayage retour du premier cycle. Nous verrons que cette nouvelle vague est liée à la réponse du polymère formé à la surface de l'électrode. La synthèse du polymère n'est possible que lorsque la limite supérieure du potentiel de l'électrode reste proche du potentiel du premier pic d'oxydation du monomère. Ajoutons que le premier pic à 1,5V correspond à la formation du radical-cation du fluorène.

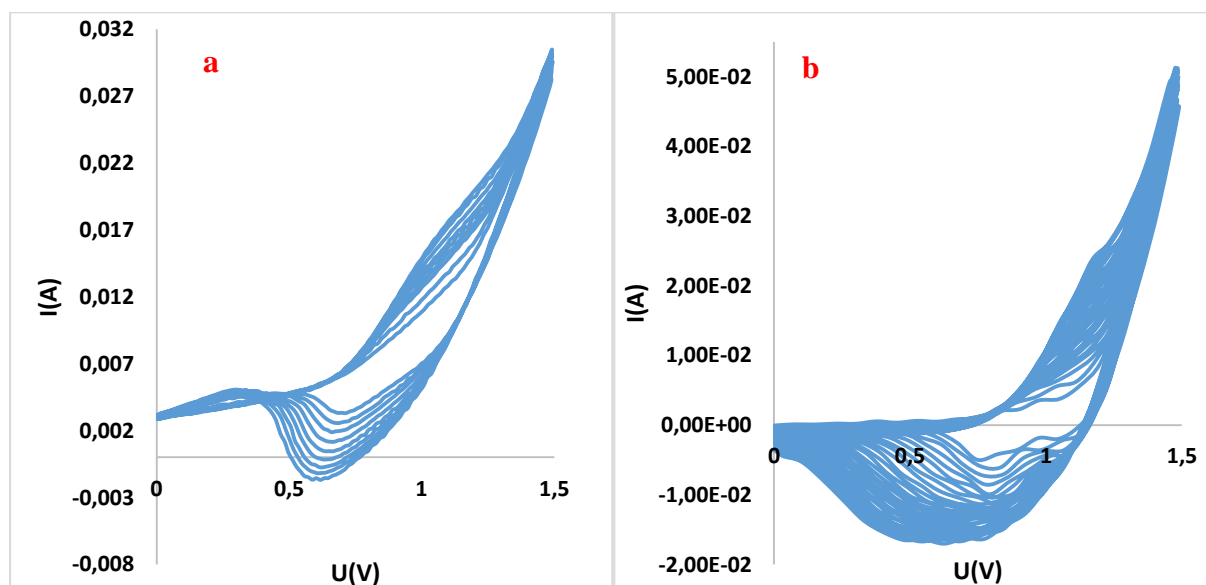


**Figure 3. 2** Voltamogrammes d'oxydation d'une solution de fluorène à  $10^{-2}$  M dans  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$  et  $0.2\text{M}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ; anode de Pt;  $100\text{mV/s}$  ; (a) balayage entre 0 et 1,5V et (b) balayage entre 0 et 2,2 V

Les voltamogrammes présentés sur la **Figure 3.2**, ont été enregistrés dans les mêmes conditions électrochimiques que les précédents mais en faisant changer cette fois-ci la nature de l'électrolyte. En utilisant le dichlorométhane comme solvant, nous enregistrons une vague de réduction mieux défini lorsque le balayage est réalisé entre 0 et 1,5V et avec une densité de courant plus importante. De même, en balayant de 0 à 2,2V, le polymère ne se dégrade pas totalement et les pics d'oxydation et de réduction demeurent visibles d'où la réversibilité du processus de polymérisation.

Pour le choix du système électrochimique nous permettant de réaliser les meilleurs dépôts de nos polymères, l'électropolymérisation dans le dichlorométhane fournit des résultats meilleurs et plus stables que dans l'acétonitrile. Nous choisissons donc le dichlorométhane comme solvant de base pour toutes les réactions de polymérisation.

La synthèse du polyfluorène est effectuée par des balayages récurrents de potentiel entre un potentiel  $E_i$  où aucune réaction n'a lieu (en général, ce potentiel est compris entre -0.5V et +0.5V) et un potentiel  $E_f$ , proche de quelques décivolts de l'oxydation du monomère, comme le montre la **Figure 3.3**.



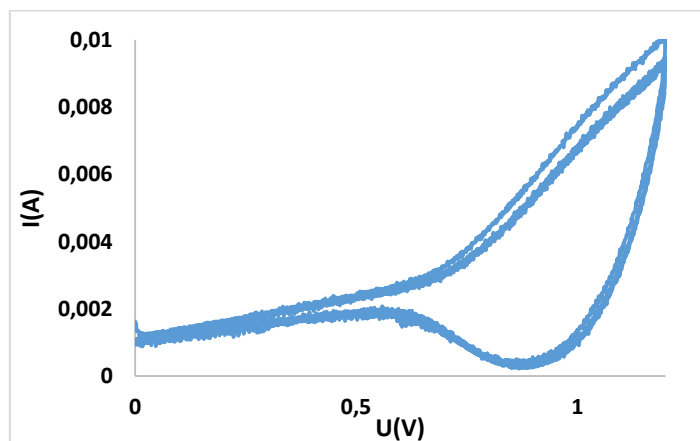
**Figure 3. 3** Voltammogrammes d'oxydation d'une solution de fluorène à  $10^{-2}$  M dans  $Bu_4NBF_4$  et 0.2M/ $CH_2Cl_2$ ; balayage entre 0 et 1,5V ; anode de Pt ; 100 mV/s; (a) 9 cycles et (b) 50 cycles

Dès le second balayage, une vague d'oxydation apparaît et forme avec la vague précédente de réduction, un nouveau système réversible lié à la réponse du polymère formé sur la surface de l'électrode. L'intensité du pic et par conséquent l'épaisseur du dépôt croissent avec le nombre de cycles de balayage effectués. En même temps, au cours de ces balayages, nous remarquons que la surface de l'électrode se colore en rouge sombre attestant du dépôt. Rappelons que le radical-cation du fluorène,  $fluorène - 1e^- \rightarrow [fluorène]^+$  est de couleur rouge-fuchsia.

### III.2.2 Comportement électrochimique du polymère poly(9H-fluorène) (PFO)

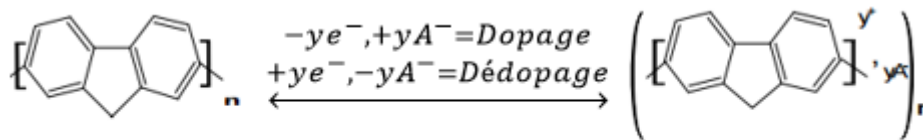
#### III.2.2.1 Etude anodique du PFO

Après plusieurs balayages récurrents, l'électrode de graphit, recouverte d'une couche de polymère, est retirée de la cellule de travail et l'ensemble électrode- polymère est rincé avec du dichlorométhane. L'étude du dépôt est alors réalisée dans une nouvelle cellule qui ne contient que le milieu électrolytique, sans le monomère. La réponse polymérique à l'application d'une plage de potentiel comprise entre 0 et 1,2V est représentée dans le voltamogramme de la **Figure 3.4**. Balayer plus loin en potentiel revient à dégrader le polymère par une suroxydation.



**Figure 3.4** Etude anodique du PFO déposé sur une plaque de graphite dans une solution  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$  0.2M/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , balayage entre 0 et 1,2V, anode de Pt, 100 mV/s

Nous constatons sur la **Figure 3.4** que la matrice polymérique est électroactive ; en effet, nous enregistrons dans la nouvelle cellule, un couple redox  $I_{an}/I_{cat}$  correspondant au couple apparu lors des balayages multiples entre 0 et 1,5V. Ce système réversible correspond au dopage p du polymère (oxydé) représenté par la vague d'oxydation et au dédopage du polymère (neutre) illustré par la vague de réduction. En effet, lors de l'oxydation du polymère, des  $e^-$  sont arrachés de la matrice produisant des charges positives; ces dernières sont compensées dans la matrice par des anions  $\text{BF}_4^-$  de l'électrolyte-support qui vont maintenir l'électroneutralité. Au balayage retour, les électrons arrachés sont restitués par l'électrode et le polymère retrouve un état neutre comme le montre le schéma ci-dessous:



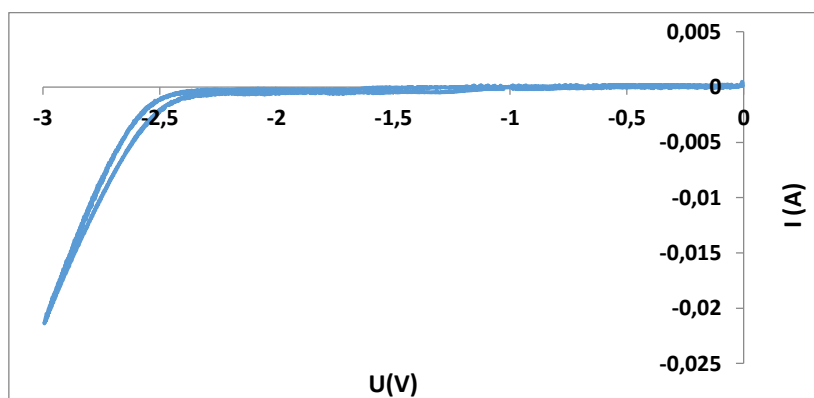
Avec n=degré de polymérisation ; y=taux de dopage du polymère

**Figure 3.5** Dopage p du PFO

L'étude anodique du polymère peut être également réalisée après dépôt à potentiel fixe dont la valeur est celle ou proche du potentiel du pic d'oxydation du monomère, ici 1,5V. Selon la quantité d'électricité transférée, le dépôt peut être plus ou moins épais. Ajoutons que cette méthode est plus rapide que la méthode précédente par balayage linéaire de potentiel et permet de réaliser le dépôt sur une grande surface et de récupérer après rinçage et séchage, une quantité importante de polymère pour sa caractérisation.

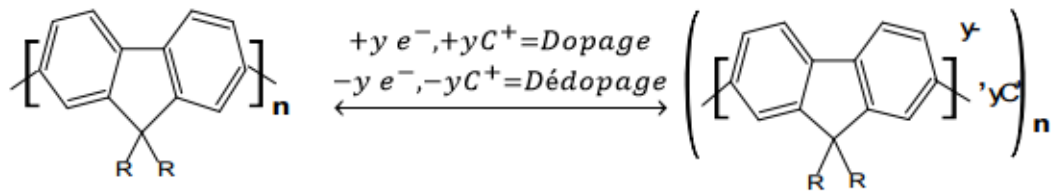
### III.2.2.2 Etude cathodique du PFO

La **Figure 3.6** représente la courbe I-E enregistrée lors de la réduction du PFO dans une solution de  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$  0.2M/  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Le voltamogramme enregistré entre 0 et -3V présente un pic de réduction mal défini vers -2,9V. Ce dernier pic n'est pas accompagné au balayage retour d'une vague d'oxydation. Cette étude cathodique a été réalisée dans l'optique de voir si le polymère peut présenter un dopage négatif. Le polyfluorène formé dans nos conditions expérimentales ne présente pas de dopage n.



**Figure 3.6** Etude cathodique du PFO déposé sur une électrode de graphite dans une solution  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$  0,2M/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , balayage entre 0 et -3 V; cathode de Pt; 100 mV/s

Notons cependant qu'un dopage  $n$  correspond à une injection d'électrons de l'électrode vers la matrice polymérique. La charge négative acquise par le polymère est électroneutralisée par les cations  $Bu_4N^+$  provenant de l'électrolyte-support; ces électrons sont restitués dès le balayage retour, dédopant le polymère, comme le montre le réaction ci-dessous.



Avec  $n$  = degré de polymérisation,  $y$  = taux de dopage

**Figure 3.7** Dopage  $n$  d'un polyfluorène 9,9-disubstitué

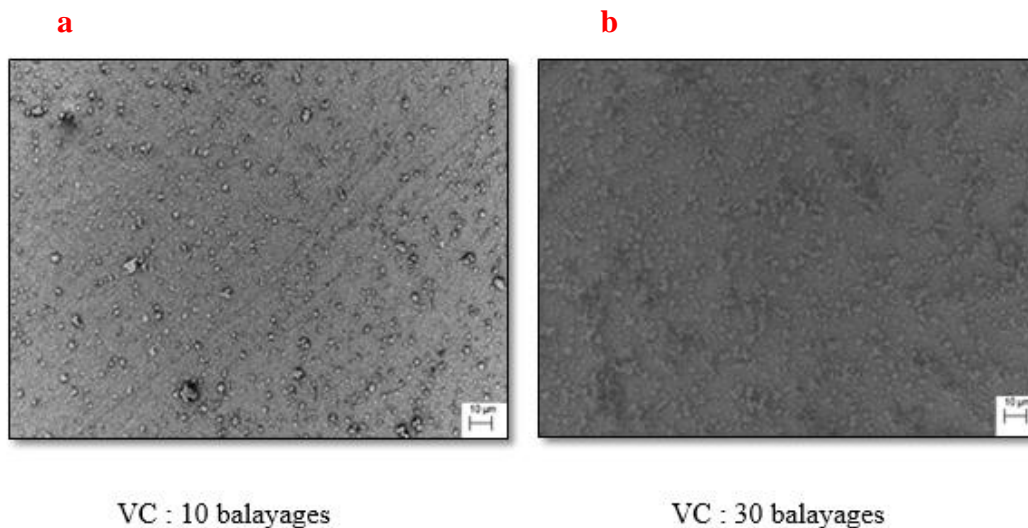
### III.2.3 Caractérisation physico-chimique du PFO

Le PFO déposé sur l'électrode de travail à potentiel fixe de 1,5V, est rincé soigneusement avec le dichlorométhane, séché dans l'étuve sous vide à 60°C toute la nuit puis. Il est raclé de la surface de l'électrode où son aspect paraît noir et friable.

#### III.2.3.1 Etude morphologique par microscopie électronique à balayage

Les clichés présentés sur la [Figure 3.8](#) décrivent des films de PFO déposés à potentiel contrôlé sur une plaque de graphite par voltamétrie cyclique à différents balayages. L'augmentation du nombre de cycles conduit à une augmentation de l'épaisseur du film déposé.

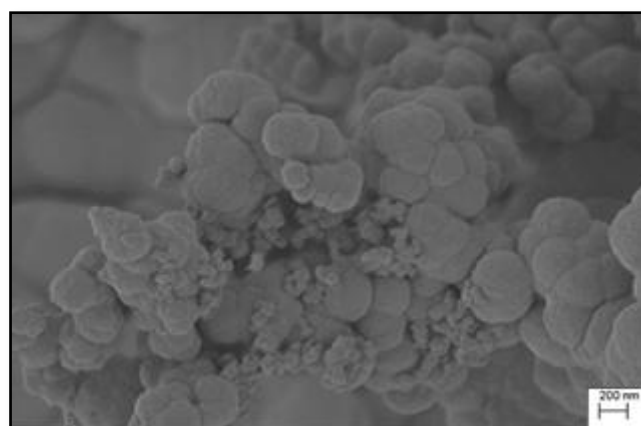
La [Figure 3.8.a](#) montre que la surface de l'électrode de travail en contact avec le polymère est une empreinte de celui-ci, c'est-à-dire qu'elle reporte exactement les défauts comme les rayures de la surface de l'électrode.



**Figure 3. 8** Interface polymère-électrode par MEB de films de PFO synthétisés par oxydation dans une solution de  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$  0,2 M/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  par voltamétrie cyclique à différents cycles de balayage

La **figure 3.8** montre également est que la densité de surface du polymère est proportionnelle aux nombres de cycles de balayage effectués d'où à l'épaisseur du film déposé.

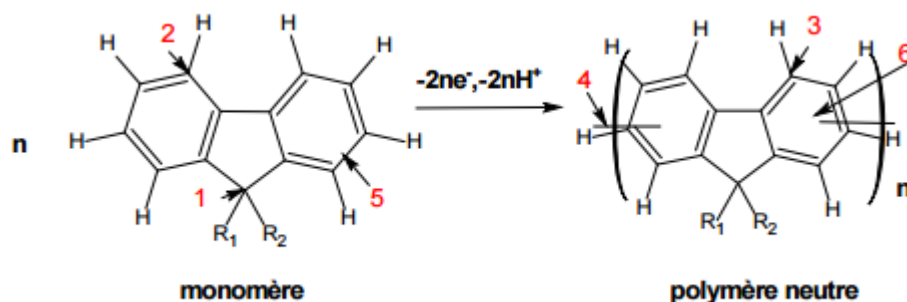
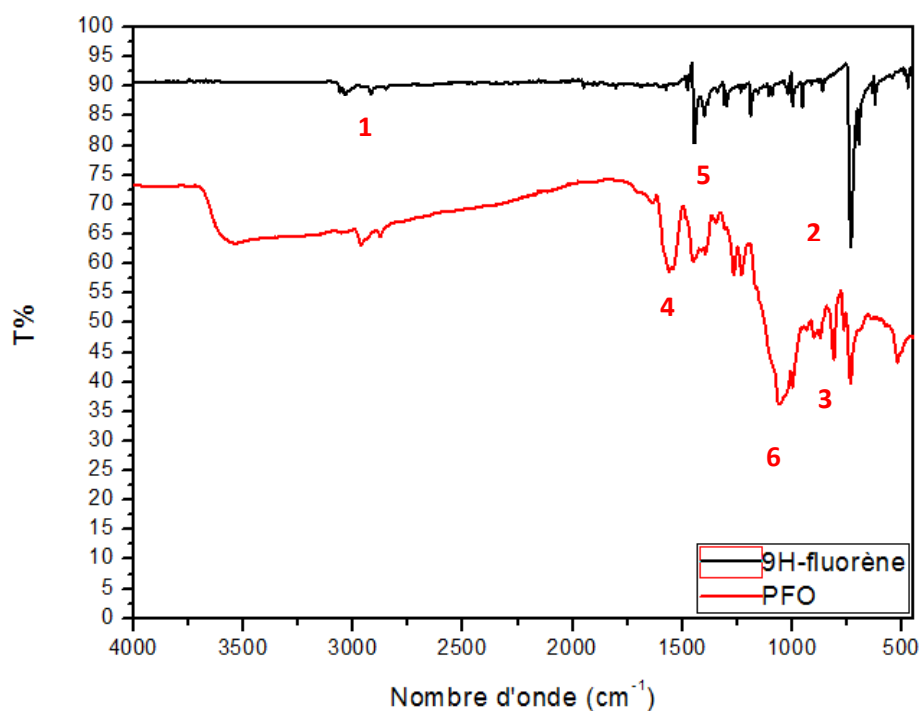
Aux forts grossissements (**Figure 3.9**), la surface présente une morphologie plutôt classique dite “en chou-fleur” pour ce film dopé, avec des anions  $\text{BF}_4^-$  insérés dans la matrice. La dimension des sphéroïdes dépend de l'épaisseur du film donc du nombre de balayage effectué dans le cas de synthèses effectuées par VC. On sait également que la morphologie des sphéroïdes dépend du solvant, de l'électrolyte-support utilisé ainsi que l'état d'oxydation du film (oxydé, neutre ou réduit).



**Figure 3. 9** Cliché MEB d'un dépôt de PFO formé par voie anodique par VC à 30 cycles de balayage

### III.2.3.2 Caractérisation structurale par spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier

La **Figure 3.10** illustre les spectres IRTF enregistrés par réflexion diffuse sur des poudres de 9H-fluorène et de PFO. Sur chacun de ces deux spectres, les bandes spécifiques sont numérotées et correspondent aux vibrations des liaisons caractéristiques du monomère et du polymère.



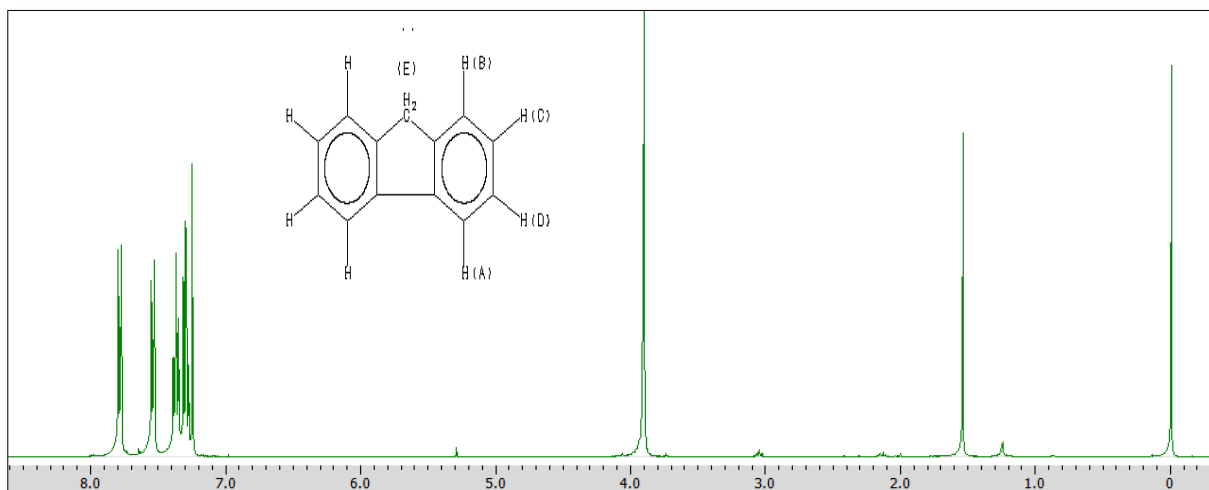
**Figure 3. 10** Spectres IR obtenus par réflexion diffuse sur des poudres de (a) 9H-fluorène ; (b) PFO



- Les liaisons «1» entre le carbone 9 et ses substituants sont représentées par des bandes de vibration vers  $3062-2860\text{cm}^{-1}$  et des bandes de déformation vers  $1450-1400\text{cm}^{-1}$ . Ces liaisons ne sont pas modifiées par la polymérisation et se retrouvent sur les spectres des polymères.
- Les liaisons «2» des quatre hydrogènes adjacents sur le cycle benzénique disubstitué 1,2 apparaissent sous forme de bandes de vibration vers  $3060\text{cm}^{-1}$ , des bandes de déformation dans le plan vers  $1190-1000\text{cm}^{-1}$  et des bandes de déformation hors du plan vers  $740-695\text{cm}^{-1}$ . Ces bandes sont modifiées par la polymérisation qui entraîne une trisubstitution des cycles benzéniques ; elles peuvent cependant subsister sur le spectre du polymère et correspondraient alors aux unités fluorène en fin de chaîne.
- Les liaisons «3» des atomes d'hydrogènes sur le cycle benzénique trisubstitué sont représentées par des bandes de vibration vers  $3000-2950\text{cm}^{-1}$ , des liaisons des bandes de déformation dans le plan vers  $1200-1000\text{cm}^{-1}$  et des bandes de déformation hors du plan vers  $820\text{cm}^{-1}$ .
- Les liaisons «4» entre deux motifs fluorényles donnent des bandes de vibration vers  $1600\text{cm}^{-1}$ .
- Les doubles liaisons carbone-carbone aromatiques « 5 » apparaissent sur les spectres des monomères et des polymères vers  $1500-1400\text{cm}^{-1}$ .
- La liaison « 6 » de la bande de l'anion  $\text{BF}_4^-$  inséré dans le polymère est vers  $1100-1000\text{cm}^{-1}$ .
- On note la présence d'une bande vers  $1725\text{cm}^{-1}$  correspondant à la formation d'unité carbonyle et qui pourrait correspondre à une oxydation partielle vu la faible intensité des pics et la formation d'unités fluorénone. En effet, l'absence de groupements volumineux sur les carbones 9 du fluorène font d'eux des sites d'oxydation préférentielles.
- Une bande large présente à  $3640\text{cm}^{-1}$  dans le spectre du polymère peut être à l'origine de l'introduction de groupements  $-\text{OH}$  sur le C9 du fluorène. Nous pensons que de l'éthanol résiduel qui sert à nettoyer la pointe a contaminé la poudre de polymère.

### III.2.3.3 Analyse des spectres de résonance magnétique nucléaire du monomère 9H-fluorène et du polymère PFO

L'analyse RMN du proton a été réalisée uniquement sur l'échantillon monomérique. Nous n'avons pas réussi à dissoudre le PFO dans le dichlorométhane deutéré. Le spectre RMN  $^1\text{H}$  du PFO n'a pas pu être déterminé. Par ailleurs, nous avons réussi à déterminer les spectres RMN  $^{10}\text{B}$  et  $^{19}\text{F}$  du polymère.



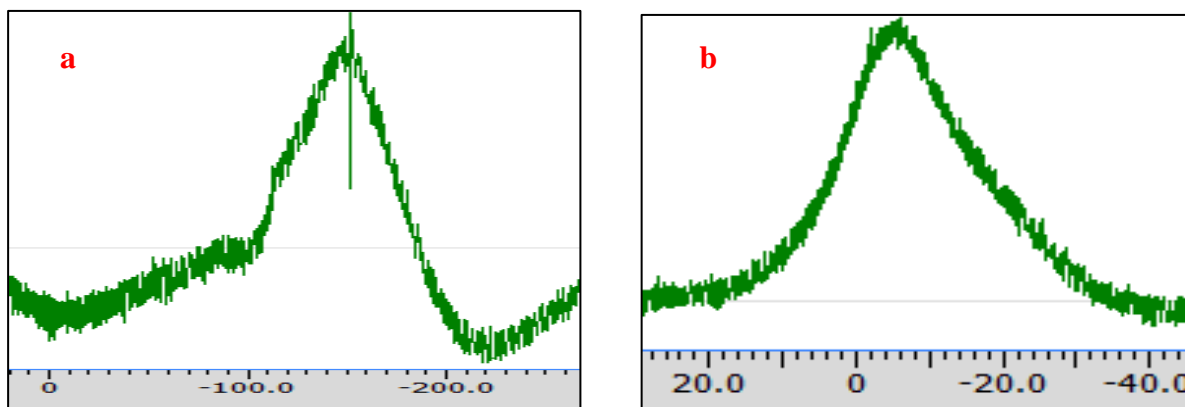
**Figure 3. 11** Spectre RMN du proton du monomère 9H-fluorène

Les trois multiplets localisés entre 7,297 et 7,783 ppm intègrent les 8H aromatiques de l'unité fluorène. Le singulet à 3,889 intègre les 2H sur le carbone 9 de l'unité fluorène. Par ailleurs, il existe un pic à 7.256 ppm qui est relié au dichlorométhane ( $\text{CDCl}_3$ ) et un autre à 1,58 ppm qui est dû à la présence de traces d'eau (ces traces d'eau peut provenir des tubes RMN).

Nous avons également enregistré les spectres RMN du fluor ( $^{19}\text{F}$ ) et du bore ( $^{10}\text{B}$ ) du PFO (Figure 3.12). Sachant que la synthèse de la macromolécule s'est faite par voie électrochimique et plus précisément par voie oxydante, des anions de l'électrolyte support  $\text{BF}_4^-$  ont été introduits dans le polymère afin d'assurer son électroneutralité. Le spectre RMN du fluor ( $^{19}\text{F}$ ) (Figure 3.12.a) révèle la présence d'un pic à -150 ppm avec un faible épaulement à -80 ppm. Le pic à -150 ppm intègre les interactions entre le fluor et le bore donnant du  $\text{BF}_3$ , tandis que le pic à -80 ppm peut être à l'origine d'interaction entre le carbone de la chaîne polymérique et le fluor de l'électrolyte support.

Le spectre du bore ( $^{10}\text{B}$ ) (Figure 3.12.b) révèle aussi un pic large avec un maximum à -7 ppm provenant de complexations avec des unités halogènes. Dans ce cas précis, cela ne peut être que le fluore.

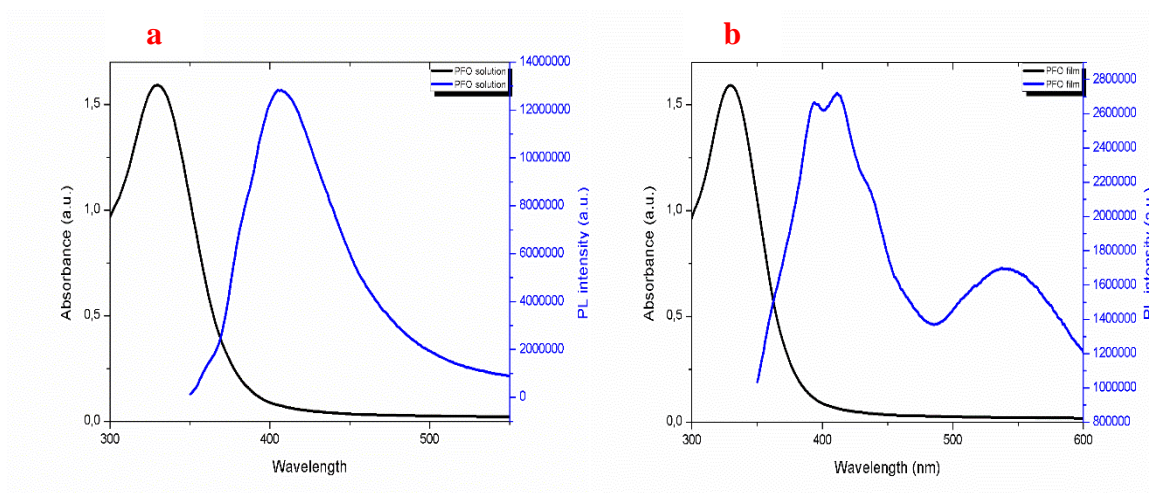
Ces analyses démontrent que le polymère synthétisé par voie électrochimique est bel et bien dopé avec le contre-ion  $\text{BF}_4^-$ .



**Figure 3. 12** Spectres RMN du poly(9H-fluorène) (a) du fluor ( $^{19}\text{F}$ ) et (b) du bore ( $^{10}\text{B}$ )

### III.2.3.4 Propriétés optiques du PFO

Nous allons déterminer les propriétés d'absorption et de photoluminescence du PFO en solution et à l'état condensé (dépôt de film sur une plaque de verre couverte d'une couche d'ITO). Ces caractérisations nous permettront d'étudier l'effet de la structure des chaînes de polymère sur les propriétés spectrales optiques.



**Figure 3. 13** Spectres UV-Vis et de PL du PFO en solution dans le dichlorométhane (a) et en film (b)

Le spectre UV-visible du polymère a été enregistré dans une solution de dichlorométhane. Ce spectre présente une bande large avec un maximum d'absorption à 328 nm (Figure 3.13.a). Cette bande correspondant à la transition  $\pi-\pi^*$  du polymère. Le seuil d'absorption à 425 nm correspond à un gap de 2,9 eV.

Toutes les chaînes sont excitées en absorption et participent à la formation du spectre. Ainsi, l'énergie de la transition  $\pi-\pi^*$  dépend de la longueur de conjugaison. La grande distribution des longueurs de conjugaison entraîne un élargissement du spectre d'absorption. Dès lors, il nous est impossible d'observer une structure vibronique du spectre d'absorbance, ce qui n'est pas le cas du spectre de photoluminescence.<sup>136</sup> En photoluminescence, les excitons migrent vers les segments de plus basse énergie qui sont les seuls à émettre. Ainsi on observe seulement le spectre de photoluminescence des chaînes les plus longues donc de plus basse énergie.

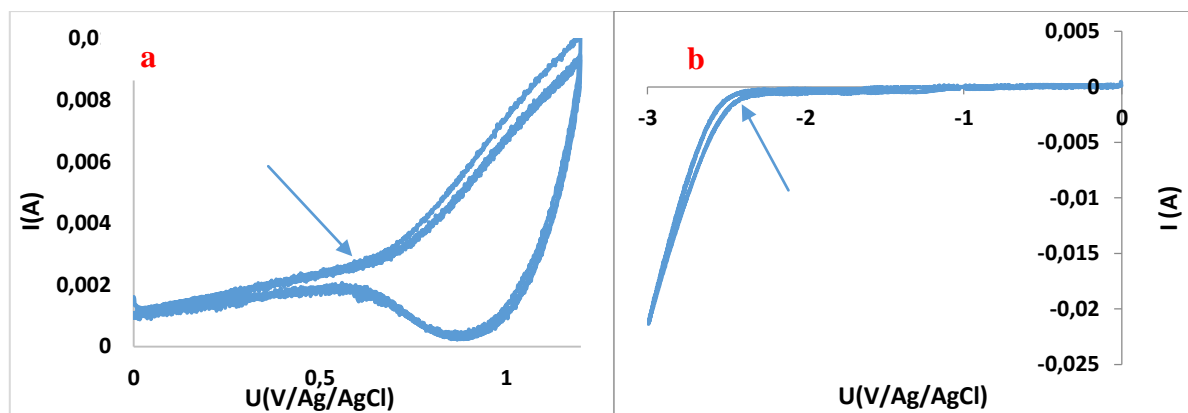
Le spectre de photoluminescence en solution du PFO présente un pic à 406 nm (Figure 3.13.a). En film, le spectre de PL présente une structure vibronique avec deux pics à 396 et 416 nm et une bande parasite centrée autour de 545 nm (Figure 3.13.b). En se référant aux explications fournies au paragraphe I.5.1.3.1, nous savons que ce phénomène ne se produit qu'en milieu dense et non pas en solution diluée, nous pensons que la formation de ce pic est due à la présence d'excimères. Or, les analyses structurales par spectroscopie IRTF ont montré la présence de groupements carbonyle dans les unités fluorène. Nous pensons alors que l'apparition de cette bande parasite est due aussi à l'oxydation du polymère et à la formation d'unités fluorénone.

Les excimères tout comme les unités fluorénone sont néfastes pour les propriétés finales des films car outre le fait que ça change la couleur d'émission de la lumière, ça risque d'altérer les propriétés finales des films.

### III.2.2.5 Détermination du gap énergétique $E_g$ du PFO

De par la nature des porteurs de charges dans les matériaux organiques, il est possible de déterminer les positions des niveaux LUMO et HOMO à partir des potentiels électrochimiques obtenus respectivement par injection d'électrons (réduction du polymère) et par injection de trous (oxydation du polymère). Ces potentiels sont accessibles par une technique de mesure électrochimique: la voltamétrie cyclique à balayage linéaire.

Nous avons donc utilisé cette technique pour déterminer les niveaux HOMO et LUMO du PFO, afin de mieux comprendre les causes d'amélioration de l'injection des charges et l'augmentation des performances opto-électriques du dispositif final.



**Figure 3. 14** Voltamétrie cyclique d'un film de PFO (a) oxydation et (b) réduction. Vitesse de balayage: 100 mV/s, ET: Graphite, ER: Ag/AgCl, CE: Pt, Electrolyte: Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

Les niveaux HOMO et LUMO peuvent être évalués à partir des potentiels de seuil des pics d'oxydation et de réduction respectivement ( $E_{\text{onset}}$ , au niveau des flèches) en considérant que le niveau d'énergie de l'électrode au calomel saturé (ECS) par rapport au vide est de 4,4 eV<sup>137</sup>.

$$\text{HOMO (eV)} = - (E_{\text{ox onset (vs ECS)}} + 4,4)$$

$$\text{LUMO (eV)} = - (E_{\text{red onset (vs ECS)}} + 4,4)$$

Or nous avons utilisé une électrode de référence en Ag/AgCl dont le potentiel est de -0,045 V/ECS. Il convient donc de soustraire 0,045 V aux potentiels mesurés pour obtenir les potentiels par rapport à l'électrode au calomel saturé.

La lecture des potentiels se fait graphiquement, l'évaluation des niveaux se fait donc avec une incertitude. De même, toutes les réactions électrochimiques mises en évidence sont des réactions irréversibles. Par la réalisation de cycles successifs, une dégradation apparaît clairement car les espèces ayant réagi ne peuvent plus se manifester. Par conséquent, sur les films de polymères, il est important d'analyser le premier cycle effectué.

Lors de la caractérisation électrochimique du PFO, nous n'avons pas pu distinguer une réaction de réduction du polymère. Dans ce cas, l'évaluation de la position du niveau LUMO

se fait par déduction grâce à la valeur de la largeur de la bande interdite (déterminée par spectroscopie UV-Vis et égale à 2,9 eV) et à l'évaluation électrochimique du niveau HOMO.

D'après la **Figure 3.14**, le potentiel du pic d'oxydation et le niveau HOMO associé sont :

$$E_{\text{ox onset}} = 0,7 \text{ V / Ag/AgCl} = 0,655 \text{ V / ECS soit HOMO} = - 5,055 \text{ eV}$$

Connaissant l'énergie de gap égale à 2,9 eV, on remonte au niveau LUMO = -2,155 eV.

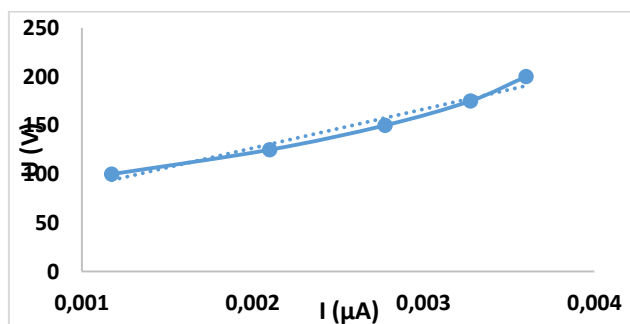
### III.2.3.6 Mesure de la conductivité électrique

Le polyfluorène est connu pour ses propriétés conductrices. Afin de s'assurer de l'efficacité de notre matériau, des mesures de la conductivité à quatre pointes carrées ont été réalisées sur des films compactés et fins de PFO. Le Tableau ci-dessous montre les valeurs de l'intensité de courant en fonction du potentiel appliqué sur un film de PFO.

**Tableau 3. 1** Valeurs de U et de I mesurés sur un film de PFO

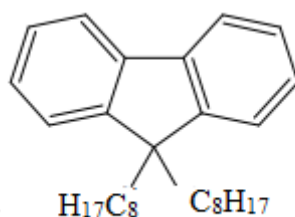
I ( $\mu\text{A}$ )	U(V)
0,0012	100
0,0021	125
0,0028	150
0,0033	175
0,0036	200

La courbe  $U = f(I)$  dans la **Figure 3.15** est linéaire. Sa pente  $\Delta U/\Delta I$  représente la valeur de la résistance ohmique du matériau et elle est égale à  $6,2 \cdot 10^{10} \Omega$ . Nous avons également déterminé la valeur de la conductivité électrique en se basant sur la théorie de Van der Pauw<sup>134</sup> et cette dernière est égale à  $3,5 \cdot 10^{-9} \text{ S/m}$ . La valeur de la conductivité du PFO est proche de celles de dérivés polyfluoréniques retrouvées dans la littérature.<sup>138</sup>



**Figure 3. 15** Courbe  $U = f(I)$  pour un film de PFO

### III.3 Electropolymérisation du fluorène disubstitué C8



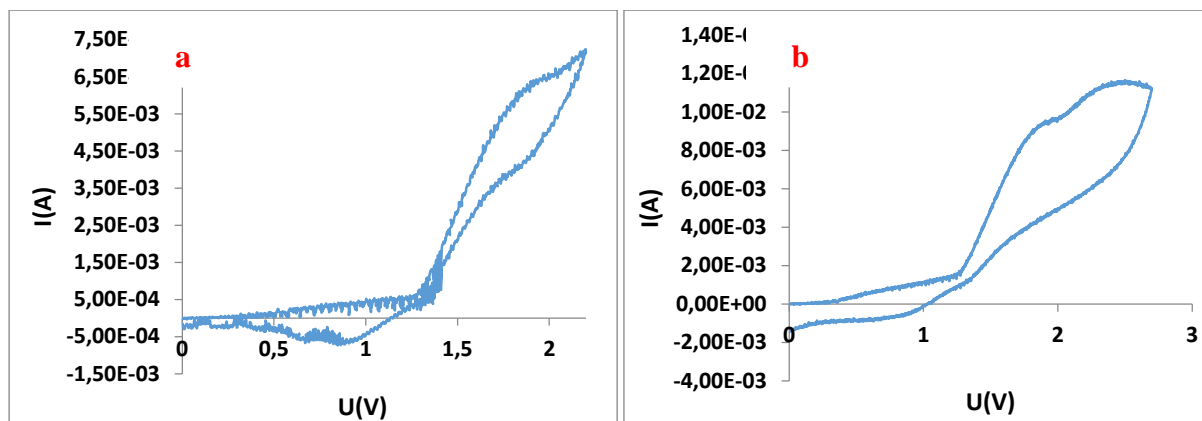
**Figure 3. 15** Molécule du monomère 9,9-dioctyl fluorène

La **Figure 3.16** illustre la molécule du monomère 9,9-dioctylfluorène. Deux groupements octyle sont greffés sur le carbone 9 de l'unité fluorène. L'ajout de groupements flexibles a pour intérêt d'améliorer la solubilité du fluorène, de prévenir sa fragilité vis-à-vis de l'oxydation et d'améliorer ses performances optiques et électriques.

#### III.3.1 Electropolymérisation du 9,9-dioctylfluorène

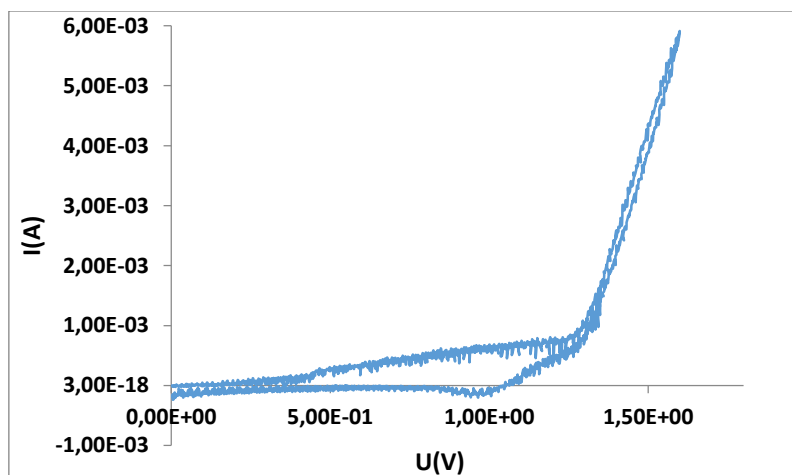
Contrairement au 9H-fluorène qui a été étudié dans le dichlorométhane et dans l'acétonitrile, le 9,9-dioctylfluorène donne de meilleurs résultats lorsque le dichlorométhane est utilisé comme solvant. En effet, le monomère est plus soluble dans le dichlorométhane et les synthèses électrochimiques sont plus reproductibles.

L'oxydation anodique est réalisée à l'aide d'une solution électrolytique contenant le monomère à une concentration de  $10^{-2}$  M. Les voltammogrammes présentés sur la **Figure 3.17** montrent la synthèse du poly(9,9-dioctylfluorène) (PDOF) à différents potentiels appliqués. Au cours du balayage effectué entre 0 et 2,7 V (**Figure 3.1.b**), deux pics d'oxydation irréversibles sont obtenus. Lorsque le balayage anodique est effectué entre 0 et 2,2 V (**Figure 3.17.a**), nous observons deux pics, un premier pic  $E_1$  à 1,82V suivi d'un pic plus large  $E_2$  ayant un potentiel supérieur à 2V. Ce potentiel correspond à la suroxydation et à la destruction du polymère. Cependant, ces pics d'oxydation sont suivis d'un pic de réduction. Le système est donc réversible mais le polymère est dégradé.



**Figure 3. 16** Voltamogrammes d'oxydation d'une solution de 9,9-fluorène  $10^{-2}$  M dans  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$  0.2M/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ; anode de Pt; 100mV/s ; (a) balayage entre 0 et 2,2V et (b) balayage entre 0 et 2,7 V

Pour obtenir un dépôt de polymère sur l'électrode sans le détruire, la limite supérieure du potentiel d'oxydation est de 1,6V, comme le montre la **Figure 3.18**.



**Figure 3. 17** Voltamogramme d'oxydation d'une solution de 9,9-fluorène  $10^{-2}$  M dans  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$  0.2M/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ; anode de Pt; 100mV/s et balayage entre 0 et 1,6 V

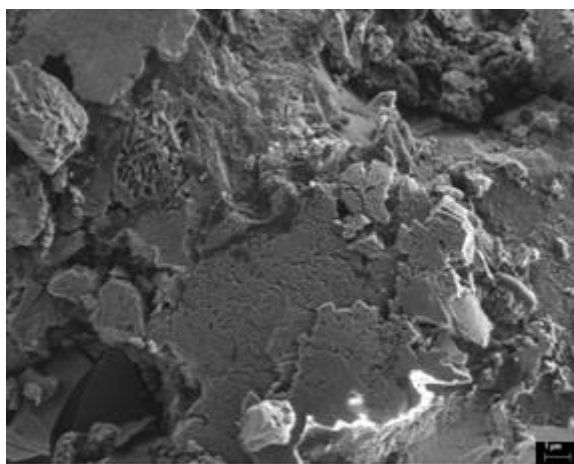
En effet, lorsque le balayage est effectué entre 0 et 1,6 V, un nouveau système rédox réversible, correspondant à la formation du PDOF.



### III.3.2 Caractérisation physico-chimique du PDOF

#### III.3.2.1 Etude morphologique par microscopie électronique à balayage

Le film de PDOF a été synthétisé sur une électrode en graphite par voltamétrie cyclique en effectuant 20 balayages successifs. Le cliché obtenu est présenté dans la [Figure 3.19](#).



**Figure 3. 18** Cliché MEB d'un film de PDOF formé par voie anodique par VC à 20 cycles de balayage

Le film PDOF présente une structure beaucoup plus compacte que celle du PFO. La morphologie dite en « chou-fleur » du PFO laisse place à un réseau dense où une cohésion et une interaction entre les chaînes est plus forte.

Les deux synthèses électrochimiques du PFO et du PDOF ont été réalisées dans le même milieu électrolytique à l'exception de la nature chimique du monomère qui a varié. Le greffage de chaînes octyle est sans doute alors à l'origine de ce changement morphologique, qui peut engendrer des modifications dans les propriétés du film fluorénique.

#### III.3.2.2 Analyse structurale par spectroscopie IR à transformée de Fourier

Les spectres IR du monomère 9,9-dioctylfluorène et du PDOF sont présentés dans la [Figure 3.20](#). Les nouvelles vibrations qui peuvent servir à différencier le spectre infra-rouge du polymère de celui de son monomère sont celles des nouvelles liaisons C–C entre deux motifs monomériques. L'échantillon de polymère est dopé, nous devons donc voir apparaître des vibrations correspondant à l'insertion des anions  $\text{BF}_4^-$ .

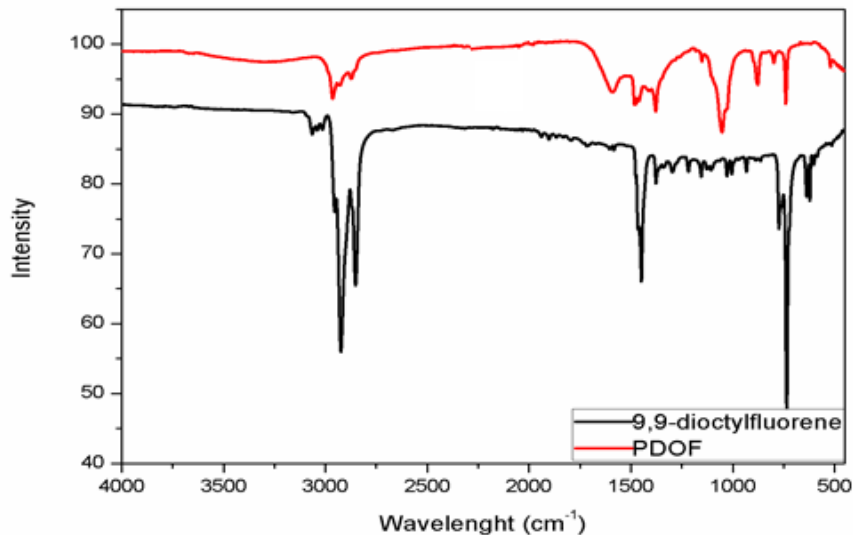
Les bandes caractéristiques pour le monomère sont les suivantes :

- Vers  $3000\text{ cm}^{-1}$ : bande de vibration d'élongation des CH ( $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$  et cycle aromatique);
- Entre  $1480\text{-}1360\text{ cm}^{-1}$ : bande de déformation dans le plan des CH des groupements octyle;
- Entre  $1250\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ : bandes de déformation dans le plan des CH (cycle aromatique) ;

Les deux nouvelles bandes observées dans le spectre du polymère sont:

- Vers  $1690\text{-}1620\text{ cm}^{-1}$ : bande de vibration d'élongation de la liaison entre deux motifs monomériques;
- Entre  $1080\text{ -}1000\text{ cm}^{-1}$ : bande de l'anion de  $\text{BF}_4^-$ .

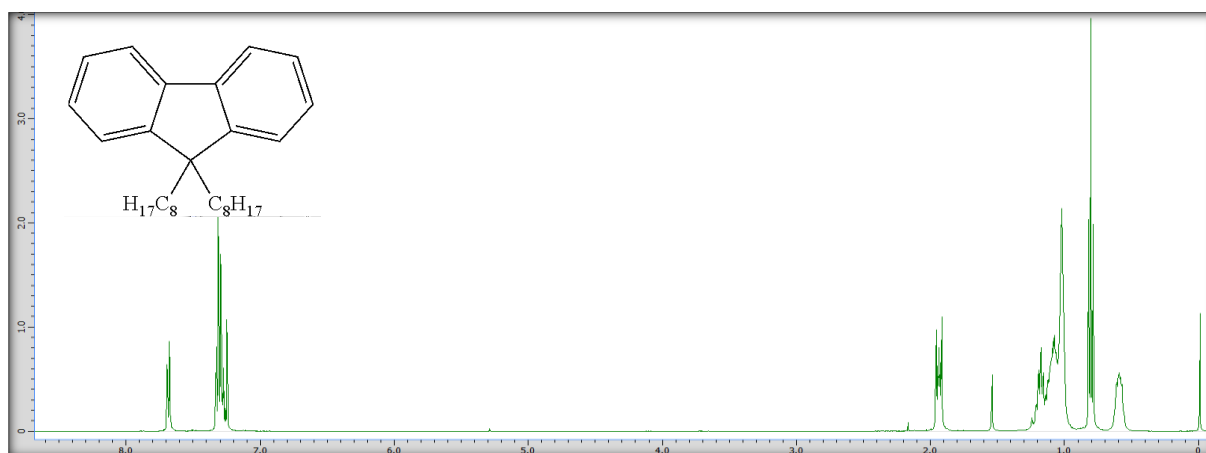
La caractérisation structurale par IRTF nous a donc permis d'identifier la structure du polymère en la comparant à celle du monomère, le 9,9-dioctylfluorène. Nous avons également pu mettre en évidence la présence de l'agent dopant dans la structure du polymère.



**Figure 3. 19** Spectres IRTF obtenus par réflexion diffuse sur des poudres de monomère 9,9-dioctylfluorène et de polymère PDOF

### III.3.2.3 Analyse des spectres de résonance magnétique nucléaire du 9,9-dioctylfluorène et du PDOF

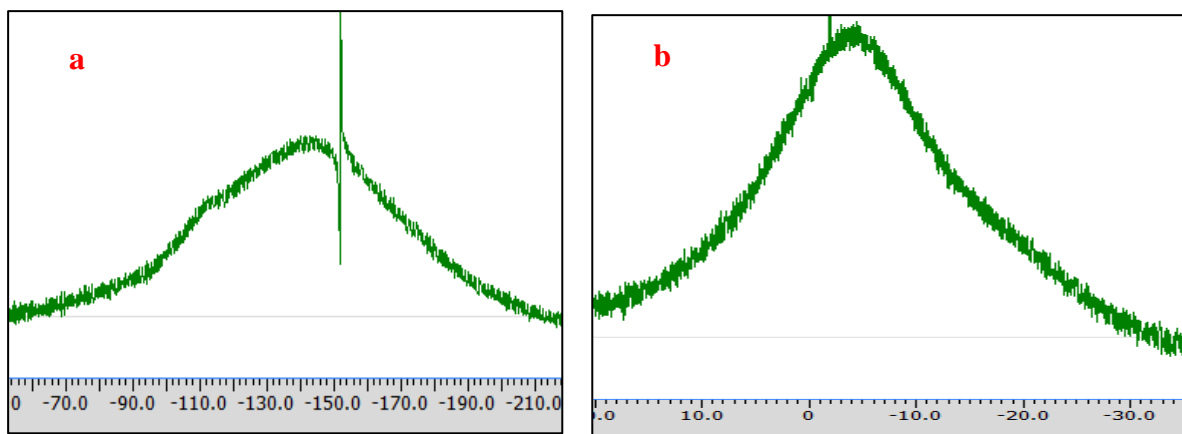
La **Figure 3.20** présente le spectres RMN du proton du monomère, le 9,9-dioctylfluorène. Les trois multiplets localisés entre 7,284 et 7,707 ppm intègrent pour les 8H aromatiques de l'unité fluorène. Le quadruplet entre 1,9 et 2 ppm intègre pour 4H soit le premier -CH<sub>2</sub> des chaînes octyle greffées sur le C9 du fluorène. Le multiplet de plus forte intensité se situant entre 1,1- 1,3 ppm intègre pour les 24H. Il représente les différents groupements -CH<sub>2</sub> des chaînes octyle. Le triplet à 0,82 ppm intégrant pour 6H, représente les -CH<sub>3</sub> terminaux des chaînes octyle. Le pic à 7,26 ppm correspond au dichlorométhane (CDCl<sub>3</sub>) et celui à 1,58 ppm à l'eau.



**Figure 3. 20** Spectre RMN <sup>1</sup>H du 9,9-dioctylfluorène

Nous n'avons malheureusement pas réussi à détecter les pics du polymère par la spectroscopie RMN <sup>1</sup>H. La dissolution du PDOF dans le dichlorométhane deutéré a été difficile à réaliser. La résolution des pics est médiocre. Nous avons également été confrontés à la présence d'insolubles lors des analyses chromatographiques à exclusion stérique pour déterminer les masses moléculaires et les indices de polydispersité des polymères. Ainsi, la présence de greffons octyle sur le C9 n'améliore pas forcément les problèmes d'insolubilité des polyfluorènes.

Nous nous sommes contentés de déterminer les spectres RMN du fluor (<sup>19</sup>F) et du bore (<sup>10</sup>B) du PDOF pour voir si le polymère a subi un dopage (**Figure 3.21**).



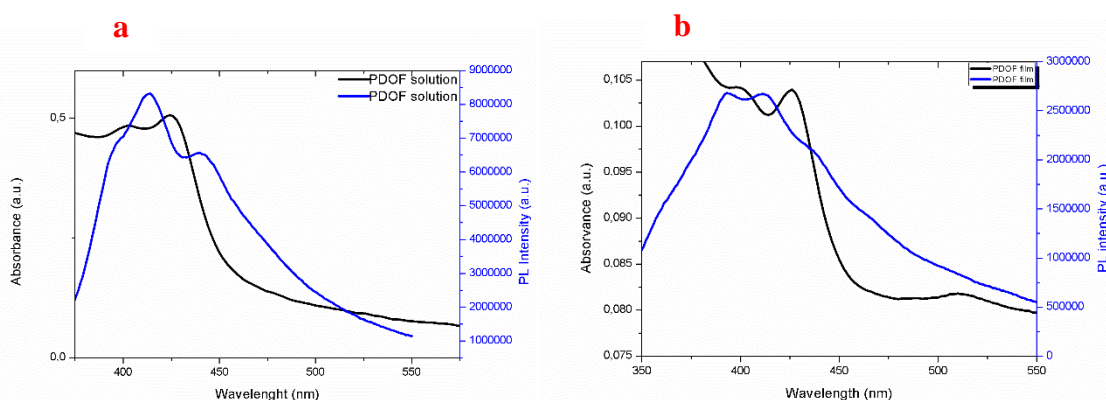
**Figure 3. 21** Spectres RMN du poly(9,9-dioctylfluorène) (a) du fluor ( $^{19}\text{F}$ ) et (b) du bore ( $^{10}\text{B}$ )

Comme pour son homologue non substitué, le PDOF synthétisé par voie électrochimique présente un dopage à l'anion  $\text{BF}_4^-$ . En effet, le spectre du fluor ( $^{19}\text{F}$ ) révèle la présence d'un pic à -150 ppm. Ce pic intègre les interactions entre le fluor et le bore. Le spectre du bore ( $^{10}\text{B}$ ) révèle aussi un pic large avec un maximum à -7 ppm qui provient de complexations avec trois ou quatre unités halogènes. Dans ce cas précis, il s'agit du fluore.

Ainsi, la spectroscopie RMN nous a permis de mettre en évidence la présence de l'agent dopant  $\text{BF}_4^-$  au sein de la structure des deux polyfluorènes.

### III.3.2.4 Propriétés photophysiques du PDOF

Pour la détermination des propriétés optiques du PDOF, nous avons tracé les spectres d'absorption et de photoluminescence du polymère dissous en solution et sous forme de film.



**Figure 3. 22** (a) Spectres d'absorption UV-Vis et de PL d'une solution de PDOF (b) Spectres d'absorption UV-Vis et de PL d'un film de PDOF

La **Figure 3.22.a** montre les spectres d'absorbance UV-Vis et de PL d'une solution de PDOF dans le dichlorométhane. Le spectre d'absorbance révèle la présence de deux pics à 392 nm et à 435 nm. Le pic à 392 nm est caractéristique de la phase standard amorphe: phase  $\alpha$ , tandis que le pic décalé dans le rouge à 435 nm est attribué à la phase  $\beta$ .<sup>139-143</sup> Nous remarquons également que l'intensité du pic à 435 nm est plus importante que celle à 392 nm, ce qui signifie que le procédé de synthèse électrochimique du PDOF conduit à la formation d'un polymère majoritairement cristallin. Le spectre de PL de la solution de PDOF (**Figure 3.22.a**) présente une structure vibronique avec des pics à 400, 416 et 442 nm due à la transition des excitons singulet  $S_0 \rightarrow S_1$  0-0 avec les transitions 0-1, 0-2 et 0-3.<sup>139</sup>

Les spectres d'absorbance et de fluorescence de films de PDOF sont illustrés dans la **Figure 3.22.b**. Dans la littérature, le PDOF amorphe possède un large pic d'absorption avec un maximum à 385 nm et un pic de PL à 425 nm.<sup>144</sup>

Le spectre d'absorption du film PDOF contient trois pics à 379, 435 et 512 nm. Le pic dominant à 435 nm est attribué à la transition vibronique du niveau  $S_0$  au premier état d'excitation électronique  $S_1$  de la phase  $\beta$ .<sup>140,142</sup> La présence du pic décalé vers le rouge à 512 nm n'apparaît que sur le spectre d'absorption du film. L'apparition de ce pic serait probablement due à la présence de fortes interactions entre les chaînes à l'état solide et pourrait être attribué aux interactions inter-chaînes. Le spectre de PL du film PDOF n'a pas été décalé vers le rouge, comparé au spectre de PL du PFO. Ce même spectre a, par ailleurs, une structure vibronique avec des pics à 392, 416 et un épaulement à 445 nm.

### III.3.3.5 Mesure de la conductivité électrique

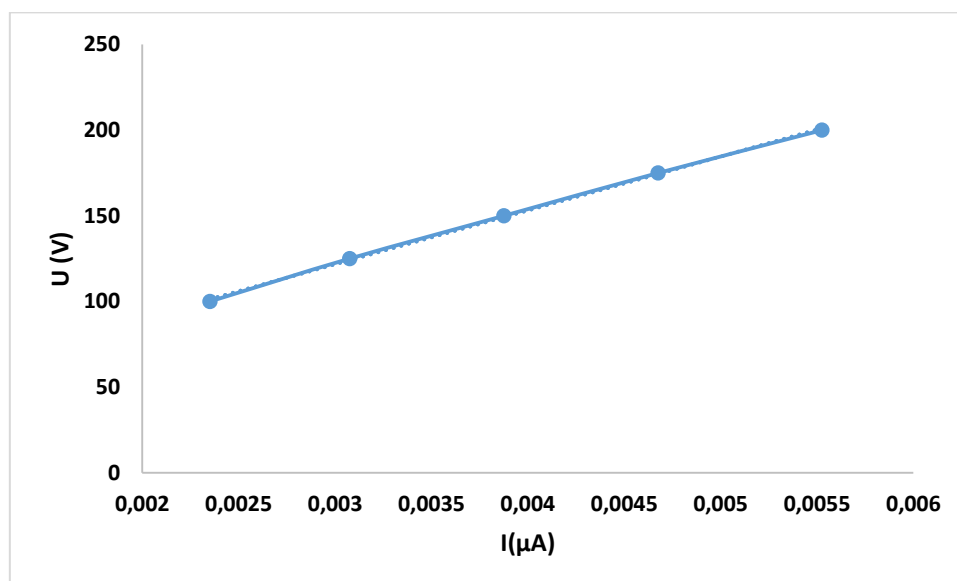
Le polyfluorène est connu pour ses propriétés conductrices. Les mesures optiques ont démontré que le film de poly(9,9-dioctylfluorène) possède une phase ordonnée lui conférant de meilleures propriétés de conduction électrique.<sup>145</sup> Afin de s'assurer de la capacité de transport électrique de notre matériau, des mesures de la conductivité ont été réalisées sur des films compactés et fins de PDOF en se basant sur la théorie de Van Der Pauw.<sup>134</sup> Le Tableau ci-dessous regroupe les valeurs de l'intensité de courant en fonction du potentiel appliqué sur un film de PDOF.

**Tableau 3. 2** Valeurs de U et de I mesurés sur un film de PDOF

I ( $\mu\text{A}$ )	U(V)
0,0023	100
0,0031	125
0,0039	150
0,0047	175
0,0055	200

La conductivité électrique du polymère a été déterminée à partir de la courbe I(U) présentée sur la **Figure 3.23**. Elle est égale à  $5,38 \cdot 10^{-9}$  S/m et elle est comparable aux valeurs de la conductivité électrique des dérivés polyfluoréniques. <sup>138</sup>

Nous constatons aussi que le PDOF ( $\sigma = 5,38 \cdot 10^{-9}$  S/m) est plus conducteur que le PFO ( $3,5 \cdot 10^{-9}$  S/m). En effet, l'analyse optique a pu démontrer que le PDOF présentait une structure majoritairement cristalline et ordonnée, ce qui confère à la macromolécule, une conduction plus aisée des électrons. L'amélioration de l'empilement des chaînes conduit à l'augmentation de la conductivité latérale inter-chaîne.

**Figure 3. 23** Courbe  $U = f(I)$  pour un film de PDOF

### III.4 Comparaison des performances des deux polymères synthétisés

Il serait judiciable de comparer les propriétés opto-électroniques des deux types de polymères à savoir le PFO et le PDOF afin de déterminer le meilleur candidat pouvant servir dans l'élaboration de dispositifs telles que les diodes organiques électroluminescents.

#### III.4.1 Spectroscopie d'absorption UV-Vis et spectrofluorimétrie

La spectroscopie d'absorption UV-Visible a été utilisée afin de déterminer le spectre d'absorption des différents polymères. C'est d'ailleurs à la longueur d'onde représentant le maximum d'absorption que le polymère est excité pour l'obtention de son spectre d'émission. Ainsi, nous obtenons la longueur d'onde d'émission du polymère.

**Tableau 3. 3** Propriétés optiques des polymères étudiés

Polymère	$\lambda_{\text{abs}}$ solution (nm)	$\lambda_{\text{em}}$ solution (nm)	$\lambda_{\text{abs}}$ film (nm)	$\lambda_{\text{em}}$ film (nm)
PFO	328	406	328	396, 416, 545
PDOF	392,435	400, 416, 442	379, 435, 512	392, 416, 445

$\lambda_{\text{abs}}$  : longueur d'onde d'absorption,  $\lambda_{\text{em}}$  : longueur d'onde d'émission

Les résultats dans le **Tableau 3.3** ont été tirés des **Figures 3.13** et **3.22**: ces figures représentent la superposition des spectres d'absorption et les spectres d'émission en solution et à l'état solide des polymères étudiés.

##### III.4.1.1 Absorption des polymères

Selon le **Tableau 3.3**, les propriétés optiques des polymères conjugués varient de manière significative selon la substitution sur le C9 de l'unité fluorène le long de la chaîne principale. Il est donc important de connaître la nature chimique et la taille des greffons substitués sur le C9 du fluorène. Pour des groupements volumineux, l'encombrement stérique peut provoquer de la torsion le long de la chaîne principale du polymère. Ainsi, la délocalisation des électrons le long de la macromolécule sera défavorisée. La transition électronique est plus énergétique et le maximum d'absorption se situe aux faibles longueurs d'onde.

Dans le cas de nos polymères, nous constatons que le PFO absorbe à une longueur d'onde plus faible que celle du PDOF aussi bien en solution qu'à l'état condensé. La transition électronique observée suite à l'excitation d'un électron lors de l'enregistrement du spectre d'absorption du PFO est plus énergétique que celle du PDOF. La présence de groupements octyle cause le déplacement du maximum d'absorption vers les grandes longueurs d'onde. En effet, comme mentionné dans le paragraphe III.3.2.4, le PDOF se trouve en majorité sous sa conformation cristalline, les gênes entre les unités fluoréniques sont donc minimisés suite à la conformation ordonnée en « zig-zag » adoptée par les chaînes. Cet état d'ordre est à l'origine d'un meilleur transport des électrons dans la structure polymérique et par conséquent, la transition électronique est moins énergétique, d'où un maximum d'absorption se situant à des longueurs d'onde plus grandes dans le cas du PDOF.

### III.4.1.2 Fluorescence en solution

Le dichlorométhane a été utilisé comme solvant pour l'enregistrement des spectres d'émission. Le maximum d'émission du PFO (406 nm) et du PDOF (416 nm) en solution se situent à des longueurs d'onde inférieures à 450 nm. Lors de l'émission, la lumière observée est alors de couleur bleue. Les Figures 3.13 et 3.22 nous permettent d'effectuer la comparaison des spectres d'absorption et d'émission des polymères étudiés. Dans chacun des cas, nous notons toujours un écart entre le maximum d'absorption et celui d'émission. En effet, le maximum d'émission se situe toujours à des longueurs d'ondes plus grandes, moins énergétiques, que celles observées lors de l'absorption. Le déplacement du spectre d'émission s'explique par la perte d'énergie entre le processus d'excitation et d'émission. Ce phénomène se nomme déplacement de Stokes.<sup>146</sup>

Outre le déplacement du spectre d'émission vers des longueurs d'onde plus grandes, le principe de l'image miroir entre le spectre d'absorption et d'émission n'est pas respecté. En effet, le spectre d'émission des deux polymères montre de nouvelles structures vibroniques. L'apparition de ces nouvelles structures vibroniques peut être expliquée par le changement de conformation de la molécule à l'état excité. Il semble que la molécule excitée adopte alors une conformation plus coplanaire et rigide. La molécule étant plus structurée, son spectre d'émission démontre de nouvelles structures vibroniques absentes sur le spectre d'absorption.



### III.4.1.3 Fluorescence à l'état solide

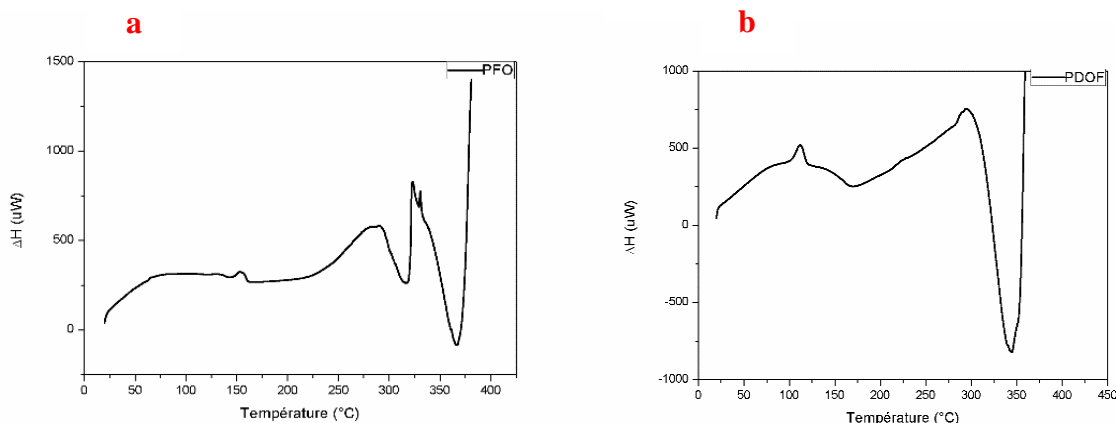
En se référant encore une fois aux différentes figures représentant le spectre d'absorption et d'émission des différents polymères étudiés (Figures 3.13 et 3.22), nous notons la présence d'un déplacement de Stokes. Ce déplacement de Stokes à l'état solide s'explique par un état excité survenant d'une délocalisation à la fois intra-chaîne et inter-chaîne tandis qu'en solution seulement la délocalisation intra-chaîne est observée. Encore ici, l'apparition de nouvelles structures vibroniques est observée à l'état solide, celles-ci sont dues à la conformation plus structurée adoptée par la molécule à l'état excité. Les principaux pics des spectres d'émission du POF (416nm) et du PDOF (435 nm) nous indiquent que la lumière émise serait de couleur bleue

Notons également que le PDOF, à l'état solide est beaucoup moins luminescent qu'en solution (diminution de l'intensité de photoluminescence d'un facteur de 3). La conformation ordonnée du PDOF peut constituer des pièges à excitons et la recombinaison au sein de ces sites est non radiative, ce qui permet d'expliquer la baisse de l'intensité de PL. Aucune variation de l'intensité de la PL n'est observée dans le cas du PFO. Par ailleurs, le spectre de PL du PFO à l'état condensé a montré la présence d'un pic intense à 545 nm correspondant à la formation d'unités fluorénone. Certes, l'intensité de PL du PFO reste inchangée dans les différents milieux mais le film de polymère émettra aux grandes longueurs d'onde avec un décalage de la couleur vers le vert.

### III.4.2 Analyses structurales des polymères

Pour contrôler le processus photophysique de façon efficace, nous devons tenir compte de la stabilité thermique des matériaux. Pour ce faire, l'analyse enthalpique différentielle (DSC) a été effectuée afin de déterminer les propriétés thermiques des polymères. L'analyse thermogravimétrique (ATG) a également été réalisée pour déterminer la température à laquelle le polymère se dégrade et vérifier par le fait même la stabilité thermique des matériaux. La diffraction des rayons-X du PDOF a été réalisée afin de déterminer sa structure et les différentes phases qui le caractérisent.

## III.4.2.1 Analyse enthalpique différentielle (DSC)



**Figure 3. 24** Courbes DSC des polymères sous forme de poudre (a) PFO et (b) PDOF

**Tableau 3. 4** Tableau récapitulatif des propriétés thermiques des polymères PFO et PDOF

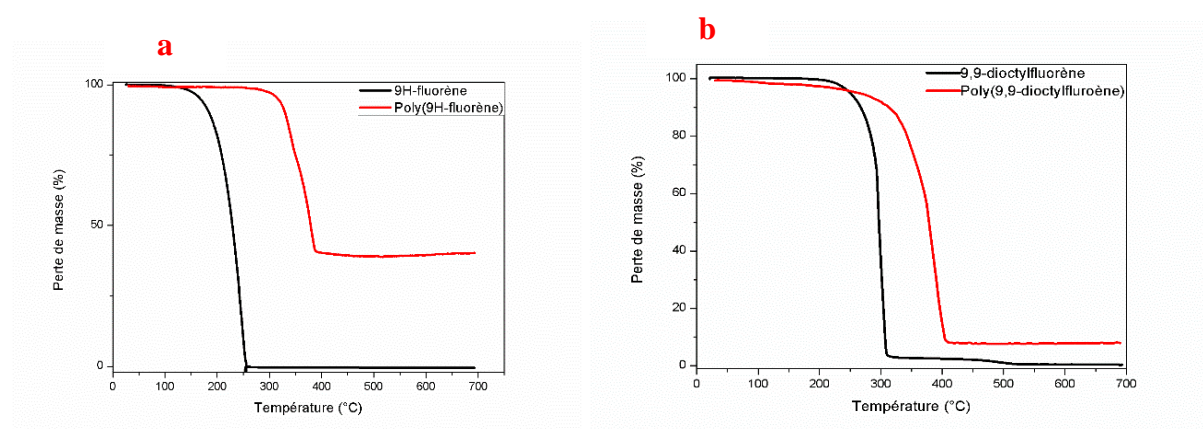
Polymère	Température de transition vitreuse T <sub>g</sub> (°C)	Température de cristallisation T <sub>c</sub> (°C)	Température de fusion T <sub>f</sub> (°C)	Température de dégradation T <sub>dég</sub> (°C)
PFO	41	144 158	295	368
PDOF	50	108 163	291	345

Les courbes DSC (Figure 3.24) montrent que les deux polymères possèdent une température de transition vitreuse. Nous remarquons également que dans nos conditions de synthèse, la T<sub>g</sub> du PFO est inférieure à celle du PDOF. Cela peut provenir du fait que le PDOF adopte une structure plus ordonnée et donc plus rigide. Au-dessus de la T<sub>g</sub>, les polymères ont une forte capacité de déformation et une moins bonne résistance mécanique, ils forment des pelotes enchevêtrées dans la phase amorphe. Pour les polymères semi-cristallins, nous voyons apparaître la température de cristallisation à laquelle la phase cristalline se forme et se maintient tandis que la phase amorphe continue à subir un grand mouvement des molécules. Les deux types de polymères présentent donc une phase cristalline selon les courbes DSC avec une plus forte proportion dans le cas du PDOF. On note aussi que le PDOF cristallise plus facilement que le PFO. Par la suite, la phase cristalline subit une fusion à 290 °C et le polymère devient complètement malléable jusqu'à sa dégradation. Les températures

de dégradation des polymères montrent que le PFO est plus résistant vis-à-vis de la dégradation et est donc plus stable thermiquement.

Ces résultats sont concordants aux recherches réalisées par Grell et coll <sup>123</sup>, qui ont trouvé des valeurs de  $T_g$  et de  $T_c$  presque identiques à la seule différence de la fusion. En changeant effectivement les propriétés du polymère telle que la longueur de conjugaison ou même le débit de chauffe, on peut changer ses propriétés thermiques.

### III.4.2.2 Analyses thermogravimétrique (ATG)



**Figure 3. 25** Analyse thermogravimétrique des polymères (a)PFO et (PDOF) en comparaison avec leurs monomères respectifs

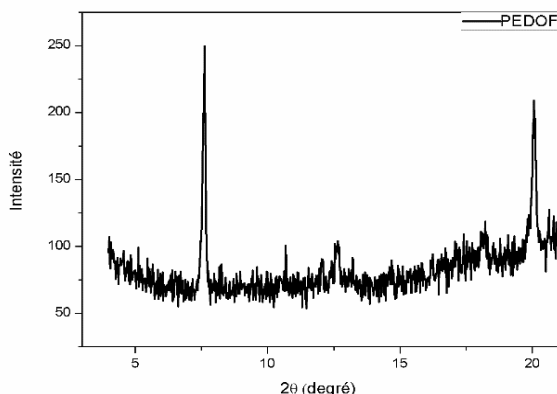
A partir des graphes de la **Figure 3.25**, nous avons déterminé les températures de dégradation des monomères et leurs polymères à 5 et à 50% de la perte de masse.

**Tableau 3. 5** Températures de dégradation des monomères et polymères

$T_{dég}$ (°C)	9H-fluorène	PFO	9,9-dioctylfluorène	PDOF
5%	163	332	241	258
50%	236	382	292	375

Les graphes de la **Figure 3.25** et le **Tableau 3.5** montrent que le PFO est assez rigide et présente une meilleure stabilité par rapport au PDOF car il se dégrade à plus haute température et ne se décompose pas en totalité même à 700°C.

### III.4.2.3 Analyse du PDOF par diffraction des rayons X (DRX)



**Figure 3. 26** Diffractogramme d'une poudre de PDOF analysée par DRX

L'enregistrement du cliché de diffraction PDOF permet l'obtention d'informations sur l'organisation du PDOF (Figure. 3.26). Nous notons la présence d'un pic se situant à  $20,0^\circ$  ( $4,4 \text{ \AA}$ ). Ce pic représente les régions amorphes du polymère. La distance de  $4,4 \text{ \AA}$  est associée à l'empilement de deux chaînes de polymères se situant l'une sur l'autre. Le PDOF adopte une conformation coplanaire. L'alternance des chaînes octyle d'un côté et de l'autre de la chaîne principale, qui lui sont orthogonales, permet la superposition des unités fluorènes.

Les pics se situant aux petits angles caractérisent l'organisation du polymère aux grandes distances. Dans cette région, il y a un pic relativement plus étroit et plus intense se situant à  $7,1^\circ$  ( $12,5 \text{ \AA}$ ). Ce pic est associé à la phase cristalline du polymère.<sup>139,142</sup> Les distances de  $12,5 \text{ \AA}$  représentent la distance de l'empilement observé entre deux chaînes de polymères se situant côte à côte.

Toutes ces caractérisations permettent de conclure que le PDOF possède une émission dans le bleu assez stable. Le greffage de deux chaînes octyle affecte sa morphologie et le polymère adopte une conformation cristalline ordonnée qui lui confère d'excellentes propriétés de conduction électriques. Notons, par ailleurs, que cette même morphologie affecte l'intensité de la luminescence car les sites ordonnés au sein du polymère jouent le rôle de sites de piégeage des excitons. Un compromis devrait donc être réalisé afin d'orienter les propriétés des films polymères soit au profit de la conduction électrique ou de l'efficacité de l'émission dans le bleu en fonction des applications souhaités.

Ceci est aussi valable pour le PFO dont le spectre d'émission est instable à cause de sa sensibilité vis-à-vis de l'oxydation mais qui possède une meilleure stabilité thermique.

### III.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'électropolymérisation du fluorène et de son dérivé 9,9-dioctylfluorène. Les polymères synthétisés, déposés sur l'électrode de travail, visibles à l'œil nu et caractérisés par voltamétrie cyclique, se présentent comme des systèmes rédox réversibles. Ils ont été oxydés à un potentiel inférieur proche du potentiel d'oxydation des monomères pour éviter leur dégradation. L'oxydation des polymères a conduit au dopage positif du film déposé et le balayage retour a causé son dédopage, d'où l'on parle de systèmes rédox réversibles.

Nous avons également caractérisé ces films synthétisés par différentes techniques physico-chimiques. Toutes ces caractérisations ont permis de conclure que le PDOF possède une émission dans le bleu assez stable. Le greffage de deux chaînes octyle affecte sa morphologie. Le polymère se présente sous une forme telle que deux phases cristallographiques coexistent. Outre la phase amorphe, le PDOF a une structure cristalline lui conférant de bien meilleures propriétés de conduction de charges. Notons, par ailleurs, que cette même morphologie affecte l'intensité de la luminescence car les sites ordonnés au sein de la phase  $\beta$  jouent le rôle de sites de piégeage des excitons. Un compromis devrait donc être réalisé afin d'orienter les propriétés des films polymères soit au profit de la conduction électrique ou de l'efficacité de l'émission dans le bleu en fonction des applications souhaitées.

Ceci est aussi valable pour le PFO dont le spectre d'émission est instable à cause de sa sensibilité vis-à-vis de l'oxydation mais qui possède une meilleure stabilité thermique.

Dans le chapitre suivant, nous allons introduire des films de MWNTs dans la structure polymérique. Nous décrirons la technique permettant de réaliser le dépôt "*in-situ*" de films de polyfluorènes sur des couches de MWNTs par la polymérisation électrochimique.

Nous allons également étudier l'influence de certains facteurs électrochimique sur les propriétés finales des films bicouches MWNTs/PFO et MWNTs/PDOF, tout en procédant à leur caractérisation physico-chimique.

## **Chapitre IV**

# **Fabrication et caractérisation de films bicouches à base de polyfluorènes et de MWNTs**

## **IV.1 Introduction**

L'objectif de ce chapitre est de décrire l'élaboration des films bicouches à base de polyfluorènes et de MWNTs. Le dépôt du polymère sur les MWNTs se fera par la synthèse électrochimique. Différentes techniques physico-chimiques serviront par la suite à leur caractérisation.

Dans un premier temps, nous présenterons les tapis de MWNTs synthétisés par CVD et les traitements nécessaires à leur dispersion pour l'obtention de films minces et homogènes.

Ensuite, nous décrirons le système électrochimique permettant l'électropolymérisation et le dépôt simultané des polymères conducteurs électroluminescents à la surface des films de MWNTs. Nous verrons que cette technique de synthèse électrochimique est très intéressante car elle permet, outre la synthèse du polymère, de le caractériser et de déterminer son taux de dopage ainsi que l'épaisseur du film déposé. En faisant varier certains paramètres de synthèse électrochimique, nous étudierons l'influence de ces facteurs sur l'épaisseur et le taux de dopage du film polymérique.

Enfin, la dernière partie présentera les différentes techniques de caractérisation nous permettant de mettre en évidence la présence du dépôt polymérique à la surface des MWNTs.

## **IV.2 Dépôts de NTC en couche mince**

Nous rappelons que le but de cette thèse est l'élaboration de films bicouches à base de MWNTs et de polyfluorène, pouvant servir comme bicouches dans les diodes organiques électroluminescentes. La couche des NTC faciliterait l'injection et le transport des charges et la couche de polymère servirait comme couche active émettant la lumière dans le bleu.

Nous avons fait appel aux MWNTs pour l'élaboration de films minces homogènes. De par leurs propriétés de conduction métallique, ces nano-objets ne nécessitent aucun traitement relatif à la séparation des tubes semi-conducteurs de ceux métalliques.

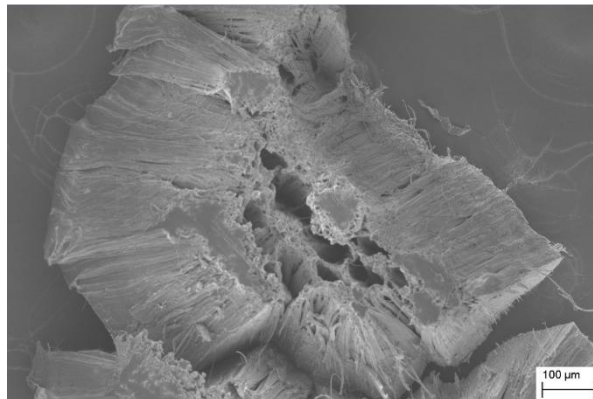
Les couches carbonées recouvertes de polymère doivent être les plus lisses possibles pour réduire la rugosité au sein du matériau, éviter le piégeage des charges et surtout inhiber la formation de court-circuit causé par la migration des tubes vers l'électrode métallique.

A partir de tous ces constats, nous comprenons que la réalisation de films bicouches électroluminescents à partir de NTC et de PC passe par la recherche du meilleur compromis entre différentes propriétés, la chimie de contact des NTC qui est étroitement liée à leurs caractéristiques de dispersion, la morphologie du polymère ou encore la technique de son dépôt sur les NTC, etc.

Il serait primordial de comprendre les phénomènes mis en jeu et d'élaborer des stratégies lors de l'électrodéposition du polymère conducteur électroluminescent à la surface des NTC. Ceci permettrait de conserver les propriétés optiques du polymère et de bénéficier des propriétés électriques des nanotubes pour améliorer la mobilité des transports de charges.

Pour la réalisation de dépôts homogènes de NTC à la surface de l'électrode de travail, nous avons utilisés deux types de MWNTs :

- Catégorie 1: il s'agit de MWNTs industriels purifiés ;
- Catégorie 2: il s'agit de tapis de MWNTs synthétisés au sein du laboratoire MSSMat/ECP par la technique CVD<sup>147,148</sup> et traités par de l'acide fluorhydrique à 1%. Le traitement au HF permet de décoller le tapis de la surface de quartz et de fonctionnaliser les nanotubes pour une meilleure dispersion. Les tapis ainsi obtenus ont une longueur assez homogène (Figure IV.1).



**Figure 4. 1** Cliché MEB de tapis de MWNTs synthétisés au laboratoire MSSMat



Le tableau ci-dessous regroupe les caractéristiques primaires des deux types de MWNTs.

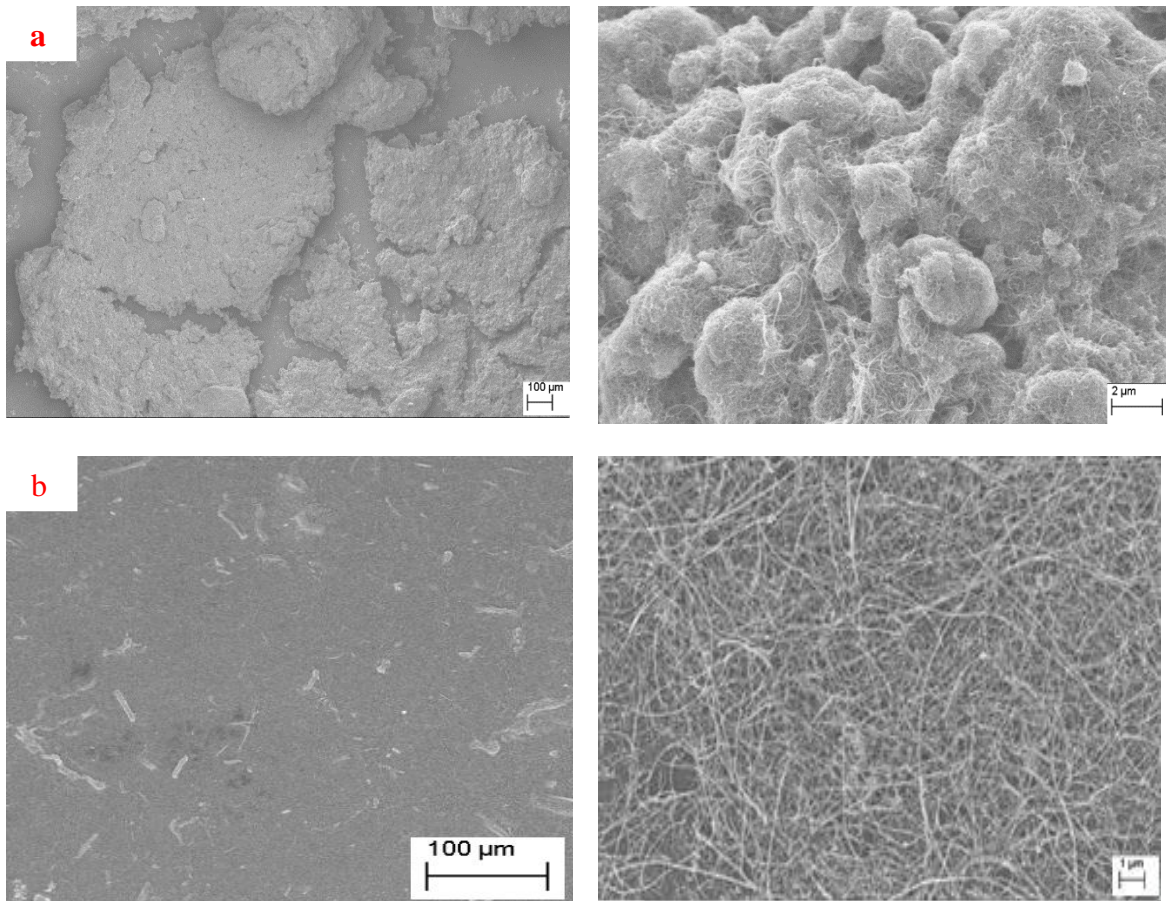
**Tableau 4. 1** Caractéristiques des MWNTs utilisés

Type de MWNTs	$\phi_{\text{ext}}$ (nm)	L ( $\mu\text{m}$ )	Pureté
<b>Catégorie 1</b>	20-30	10-30	>95%
<b>Catégorie 2</b>	10-70	~65	-----

Nous avons choisi d'utiliser des électrodes en graphite ayant une surface de  $6,4 \text{ cm}^2$ . Ce matériau est beaucoup moins onéreux que le platine ou le carbone vitreux. Le choix de la surface de l'électrode est primordial car il permet d'avoir des quantités non négligeables de nos matériaux pour réaliser leur caractérisation.

Avant le dépôt des NTC, les électrodes de graphite sont successivement plongées dans des bains d'éthanol et d'acétone et passées aux ultra-sons pendant 10 minutes pour éliminer toute trace d'impuretés.

De la même manière, les deux types de MWNTs sont dissous dans l'éthanol (1mg/ml) et dispersés aux ultrasons pendant une heure. Par la suite quelques gouttes de la solution mère sont déposées sur l'électrode de travail. Après évaporation du solvant, on réalise des observations au MEB.



**Figure 4. 2** Clichés MEB de films de NTC (a) MWNTs de la catégorie 1 (b) MWNTs de la catégorie 2

Les clichés MEB révèlent l'importance du traitement à l'acide fluorhydrique sur les propriétés de dispersion des MWNTs. En effet, la dispersion des tapis de MWNTs traités au HF montre une homogénéisation assez satisfaisante bien qu'il existe encore des agrégats. De même, nous remarquons que le film est plus continu et plus fin.

En se basant sur ces observations, nous concluons que le traitement acide de tapis de MWNTs pourrait être une solution quant à l'agrégation des NTC et devrait conduire à des films d'épaisseur assez contrôlée et continue.

Dans la suite, nous utiliserons des dispersions de tapis de MWNTs traités au HF comme dépôts afin de réaliser des films bicouches polymère/NTC.

## IV.3 Films composites polyfluorène/MWNTs

### IV.3.1 Electropolymérisation

Après le dépôt de la couche de MWNTs à la surface de l'électrode de travail pour l'obtention d'un film homogène, nous réalisons le dépôt du film polymérique par voie électrochimique. Nous disposons de deux types de monomères fluoréniques à savoir :

- 9H-fluorène ;
- 9,9-dioctylfluorène.

La synthèse par voie électrochimique a été choisie car il s'agit d'une technique propre, simple et qui permet le contrôle de l'épaisseur du dépôt du film polymère. Cette technique permet également le contrôle du taux de dopage de la macromolécule par VC.

#### IV.3.1.1 Système électrochimique

Comme décrit précédemment pour la synthèse et la caractérisation des polymères (Chapitre III), nous avons conservé le même système électrochimique : un système classique à trois électrodes constitué d'une électrode de travail (ET), une électrode de référence (ER) et une contre-électrode (CE).

- L'électrode de travail correspond à la plaque de graphite dont la surface de  $6,4 \text{ cm}^2$  est recouverte du dépôt de MWNTs. Il s'agit du lieu de la réaction. L'utilisation d'une grande électrode nous permet de disposer d'une quantité suffisante en produit final pour les caractérisations physico-chimiques ;
- L'électrode de référence est un fil d'argent placé dans une allonge double dont la partie supérieure en contact avec le fil d'argent contient une solution de  $\text{AgNO}_3$  0,1M dans  $\text{CH}_3\text{CN}$  et la partie inférieure, une solution du  $\text{BU}_4\text{NBF}_4$  0,2M/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ou  $\text{BU}_4\text{NBF}_4$  0,1M/ $\text{CH}_3\text{CN}$ . Le couple électrochimique est dès lors  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$ . Cette électrode permet la mesure de la différence de potentiel appliquée à l'électrode de travail ;
- La contre-électrode est un fil de platine et elle permet de faire circuler le courant.

Ces électrodes sont connectées à un potentiostat/galvanostat (Vesastat 3, Ametek).

Dans un premier temps, nous réalisons le dépôt électrochimique du film de polymère sur les MWNTs en faisant varier différents paramètres de synthèse. Le dépôt électrochimique s'effectue dans un milieu électrolytique à base de monomère et d'électrolyte support.

Après l'électropolymérisation, l'échantillon est retiré de la cellule et il est rincé avec le solvant de synthèse. Après séchage, il est introduit dans une solution électrolytique ne contenant que l'électrolyte support afin d'être caractérisé.

### IV.3.1.2 Synthèse électrochimique

La technique électrochimique utilisée pour la synthèse des polymères est la chronoampérométrie. Cette technique consiste à imposer une différence de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence et à enregistrer le courant en fonction du temps. Outre le fait qu'elle soit rapide, cette technique est d'un grand intérêt pour la synthèse de films avec une épaisseur contrôlée et une bonne stabilité.

### IV.3.1.3 Caractérisation électrochimique : calcul du taux de dopage et de l'épaisseur du film déposé

Après le dépôt du polymère sur le film de MWNTs, la caractérisation est menée par voie électrochimique par le biais de la VC. Pour ce faire, nous plongeons l'électrode de travail dans un système électrolytique ne contenant que l'électrolyte support. Cette méthode permet de calculer le taux de dopage ainsi que l'épaisseur du film électrodéposé.

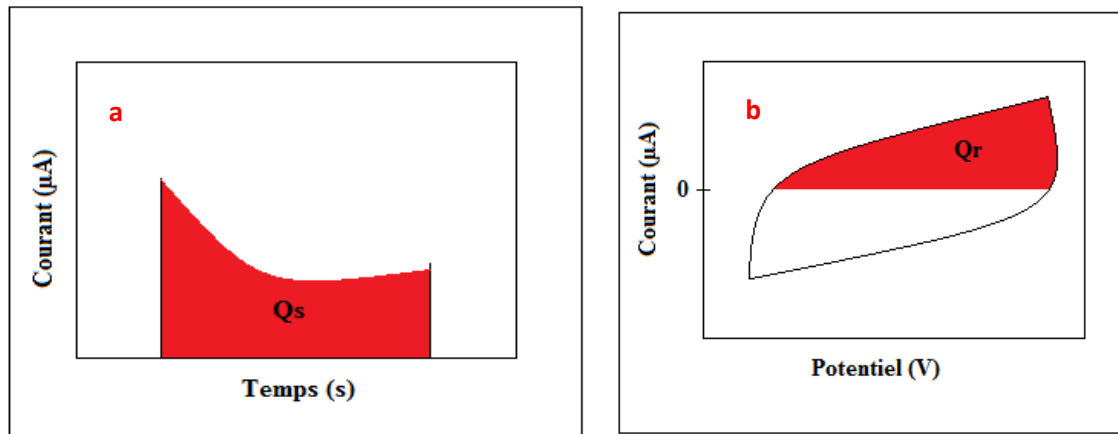
- **Calcul du taux de dopage**

Le taux de dopage correspond au taux d'oxydation de la chaîne de polyfluorène, dont la réaction s'accompagne de l'insertion de charges négatives compensatrices issues de l'électrolyte support pour assurer l'électroneutralité.

Cette charge partielle  $\delta$  peut être estimée à partir des charges coulombiennes (par unité de surface) intervenant au cours de la synthèse  $Q_s$  (charge de synthèse) et au cours de la caractérisation  $Q_r$  (charge rédox).<sup>17</sup>

Ces valeurs sont obtenues par l'intégration du chronoampérogramme pour  $Q_s$  et par l'intégration du pic d'oxydation pour  $Q_r$  s'il s'agit d'une électrooxydation (Figure 4.3). La valeur du taux de dopage pour les polyfluorènes se situe entre 0,2 et 1. Lorsque le rendement de polymérisation est de 100%, le taux de dopage est défini par la relation suivante :

$$\delta \approx \frac{2Q_r}{Q_s - Q_r}$$



**Figure 4. 3** Chronoampérogramme (a) et voltamogramme (b) de l'électrodéposition d'un film polymérique

- **Calcul de l'épaisseur du film déposé**

A partir de la valeur de la charge de synthèse  $Q_s$ , il est possible de déterminer l'épaisseur  $l$  ( $\mu\text{m}$ ) du film de polymère synthétisé, selon l'équation suivante :

$$l \approx \frac{Q_s(M_{\text{monomère}} + \delta M_x)}{(2 + \delta) F \rho}$$

Où  $M_{\text{monomère}}$  représente la masse molaire du monomère,  $M_x$  la masse molaire du contre-ion et  $\rho$  la densité du polymère.  $F$  désigne la constante de Faraday et est égale à 96500 C/mol.

### IV.3.2 Influence des paramètres électrochimiques

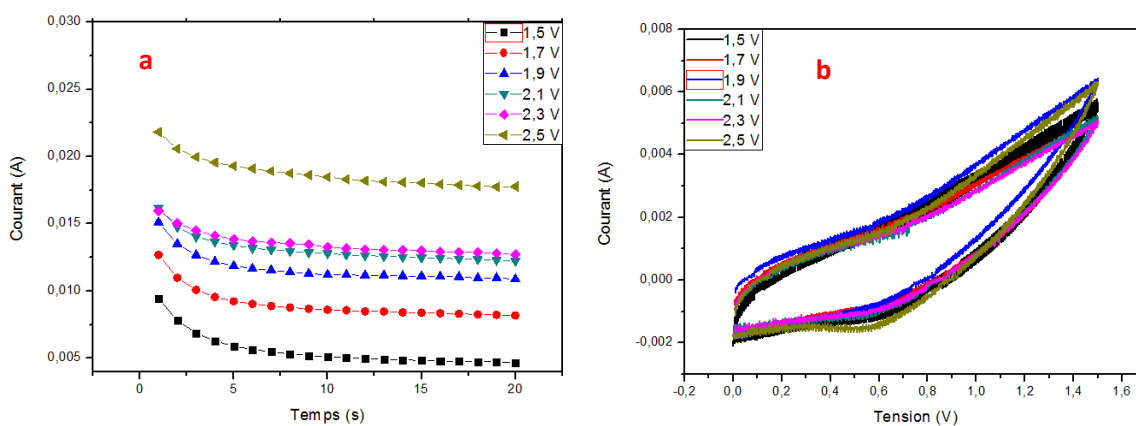
Une étude a été menée sur le dépôt des deux types de polymères à savoir le PFO et le PDOF sur la couche de MWNTs afin d'évaluer l'influence de certains paramètres de synthèse sur le taux de dopage et sur l'épaisseur du film de polymère, ces grandeurs sont importantes puisqu'elles sont liées à la conductivité intrinsèque du matériau et à ses propriétés optiques.

### IV.3.2.1 Potentiel appliqué

En chronoampérométrie, le potentiel appliqué à l'électrode de travail est un paramètre très important. Il doit être proche du potentiel d'oxydation du monomère utilisé. L'oxydation des monomères génèrera des espèces chargées. Celles-ci vont se dimériser à la surface de l'électrode et leur croissance aboutira à des chaînes de polymère formant un film continu à la surface de l'électrode de travail.

Nous avons réalisé une étude électrochimique dans le chapitre III du PFO et du PDOF. Cette étude a révélé que le 9H-fluorène s'oxydait à un potentiel de 1,5 V vs Ag/AgCl dans les solvants organiques et que le 9,9-dioctylfluorène avait un potentiel d'oxydation supérieur et égal à 1,6 V vs Ag/AgCl dans les mêmes conditions de synthèse. Travailler à des potentiels plus élevés risque de dégrader le polymère par une sur-oxydation.

Dans un premier temps, une étude a été menée sur la polymérisation du 9H-fluorène avec du tétrafluoroborate de tétrabutylammonium dissous dans le dichlorométhane comme électrolyte support. Tous les paramètres ont été fixés excepté le potentiel qui varie de 1,5 V à 2,5 V.



**Figure 4. 4** Chronoampérométrie (a) et voltamogramme (b) de l'électrodéposition d'un film PFO en fonction du potentiel appliqué

Les chronoampérométries révèlent la présence d'un pic de courant lors de la première seconde de synthèse. Ce pic de courant correspond à la nucléation du monomère. Le courant tend à une valeur constante durant la phase de croissance du film.

Il est observé que plus le potentiel de polymérisation augmente, plus fort est le courant mesuré car la vitesse de réaction augmente.

Nous avons également déterminé les charges rédox et de synthèse à partir des courbes de voltamétrie cyclique et de chronoampérométrie (Figure 4.4). Grâce à ces valeurs, nous avons calculé les taux de dopage ainsi que les épaisseurs des films électrodéposés en fonction des potentiels appliqués.

Une étude similaire a été menée sur la polymérisation du 9,9-dioctylfluorène avec le même type d'électrolyte support. Nous avons fixé tous les paramètres et fait uniquement varié le potentiel de 1,6 V à 2,6 V. La valeur minimale du potentiel appliqué correspond au potentiel optimal d'oxydation du monomère.

**Tableau 4. 2** Influence du potentiel appliqué sur  $\delta$  et l des films de PFO (a) et de PDOF (b) en fonction du potentiel appliqué

**a**

Potentiel appliqué (V)	Taux de dopage $\delta$	Epaisseur du film calculée (nm)
1,5	0,95	85
1,7	0,74	101
1,9	0,54	138
2,1	0,44	139
2,3	0,37	169
2,5	0,33	199

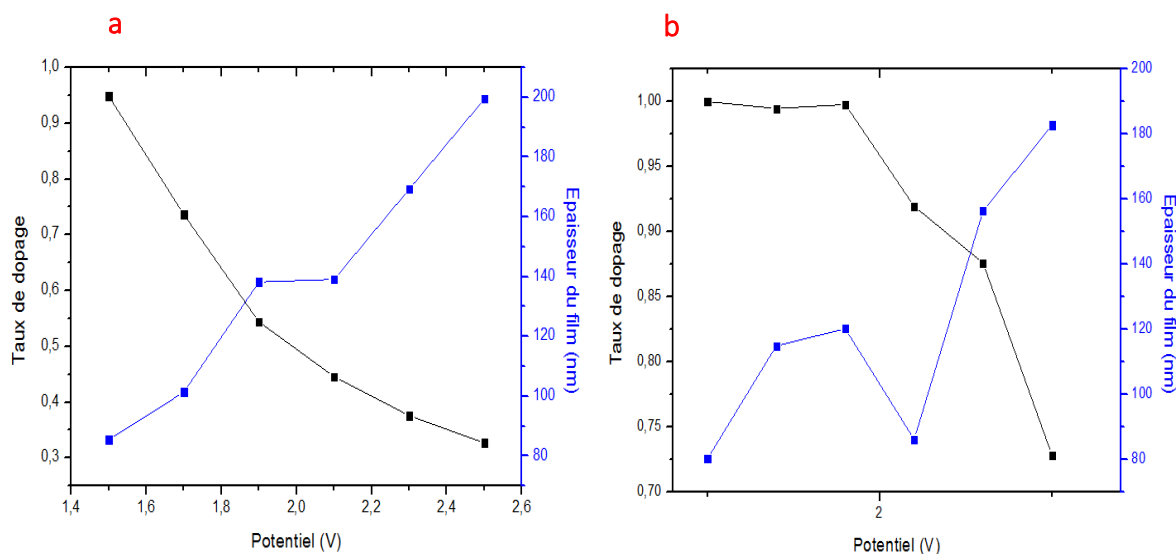
**b**

Potentiel appliqué (V)	Taux de dopage $\delta$	Epaisseur du film calculée (nm)
1,6	1	80
1,8	0,99	115
2,0	0,99	120
2,2	0,91	86
2,4	0,87	156
2,6	0,72	183

Pour un même temps de polymérisation ( $t = 20$  s), nous constatons que plus le potentiel appliqué est important, plus l'épaisseur du film déposé est importante. Cependant, plus le potentiel est fort, plus le taux de dopage est faible, ce qui entraîne une conductivité électrique moins bonne.

Nous remarquons, par ailleurs, que le PDOF présente des taux de dopage plus élevés que son équivalent non-substitué. Les octyles ont conduit à une structuration cristalline du polymère. De même, des interactions hydrophobes peuvent conduire à des interactions plus

importantes avec les MWNTs, ce qui expliquerait ces meilleures performances du PDOF déposé sur les NTC.



**Figure 4. 5** Courbes correspondant à la variation du taux de dopage et de l'épaisseur des films de PFO (a) et de PDOF (b) déposés en fonction du potentiel appliqué (à partir des données du **Tableau 4.2**)

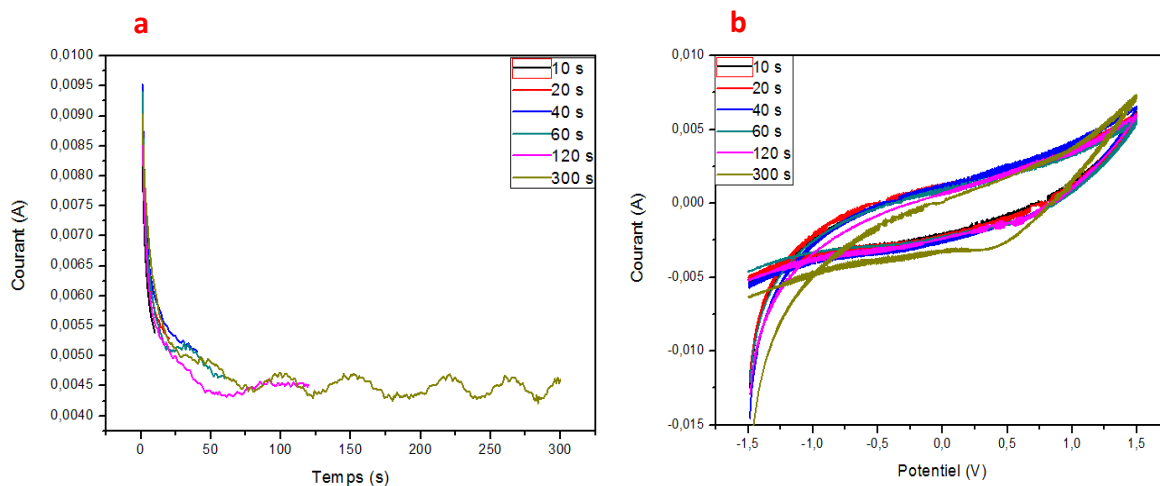
### IV.3.2.2 Temps de polymérisation

Le temps constitue un paramètre important lorsqu'on travaille en mode potentiostatique. Ce temps de synthèse est directement lié à l'épaisseur du film de polymère déposé.

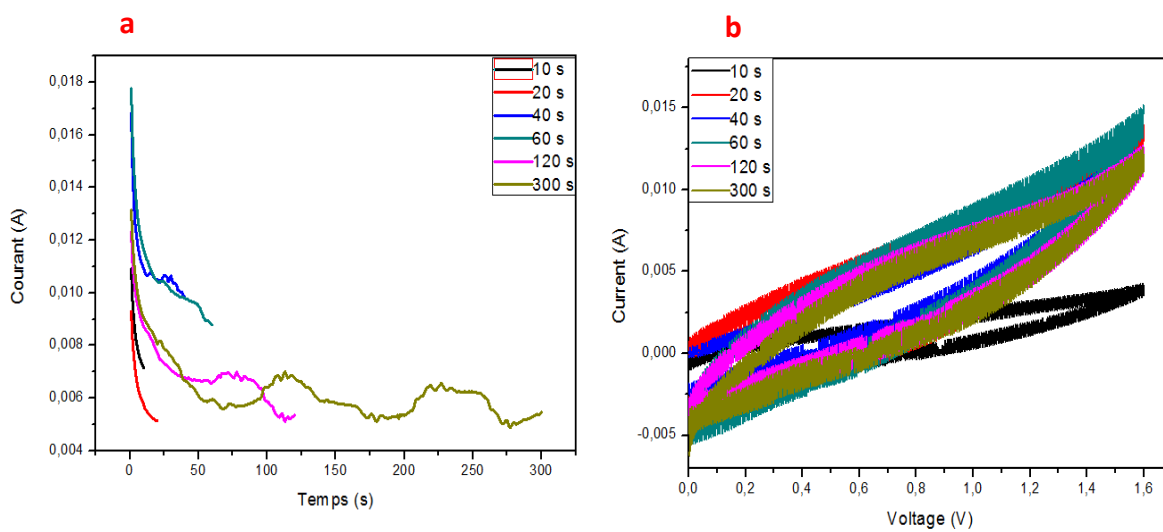
Pour la polymérisation du 9H-fluorène, nous avons fixé le potentiel d'oxydation à 1,5V vs Ag/AgCl tandis que pour l'électropolymérisation du 9,9-dioctylfluorène, le potentiel de synthèse est égal au potentiel d'oxydation du monomère à savoir 1,6V vs Ag/AgCl.

Le fait d'imposer un potentiel plus élevé que le potentiel d'oxydation des monomères va induire une détérioration de la chaîne polymérique. Ces potentiels ont été choisis en se référant aux études réalisées dans le chapitre précédent.





**Figure 4. 6** Chronoampérogramme (a) et voltammogramme (b) de l'électrodéposition du film PFO dans le dichlorométhane en fonction du temps de polymérisation

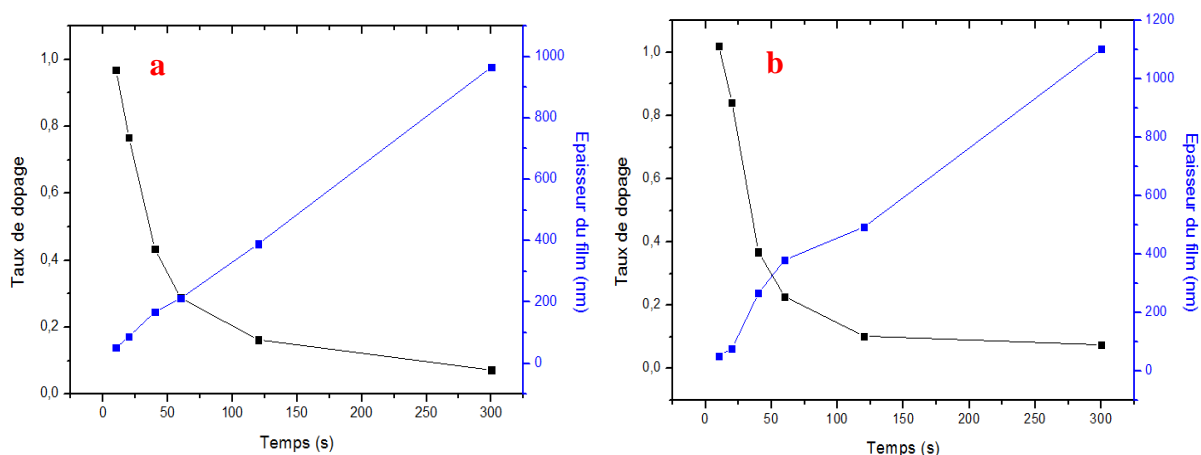


**Figure 4. 7** Chronoampérogramme (a) et voltammogramme (b) de l'électrodéposition du film de PDOF dans le dichlorométhane en fonction du temps de polymérisation

**Tableau 4. 3** Influence du temps de polymérisation sur  $\delta$  et l des films de PFO (a) et de PDOF (b)

<b>a</b>			<b>b</b>		
Temps de synthèse (V)	Taux de dopage $\delta$	Epaisseur du film calculée (nm)	Temps de synthèse (V)	Taux de dopage $\delta$	Epaisseur du film calculée (nm)
10	0,97	51	10	1	53
20	0,76	87	20	0,84	76
40	0,43	168	40	0,37	266
60	0,28	212	60	0,23	381
120	0,16	389	120	0,10	493
300	0,07	966	300	0,07	1103

Nous constatons que l'épaisseur du film polymérique augmente de manière sensiblement linéaire en fonction du temps de synthèse (voir Figure 4.8) et ce grâce à l'augmentation de la charge de synthèse en fonction du temps (voir Figures 4.6.a et 4.7.a). En ce qui concerne le taux de dopage, nous constatons qu'il diminue avec le temps de synthèse. Ce résultat peut provenir de la limitation de la diffusion des contre-ions dans le cas de films épais.



**Figure 4. 8** Courbes correspondant à la variation taux de dopage et de l'épaisseur du film déposé en fonction du temps de polymérisation pour les films de PFO (a) et de PDOF (b) (à partir des données du Tableau 4.3)

### IV.3.2.3 Nature du solvant

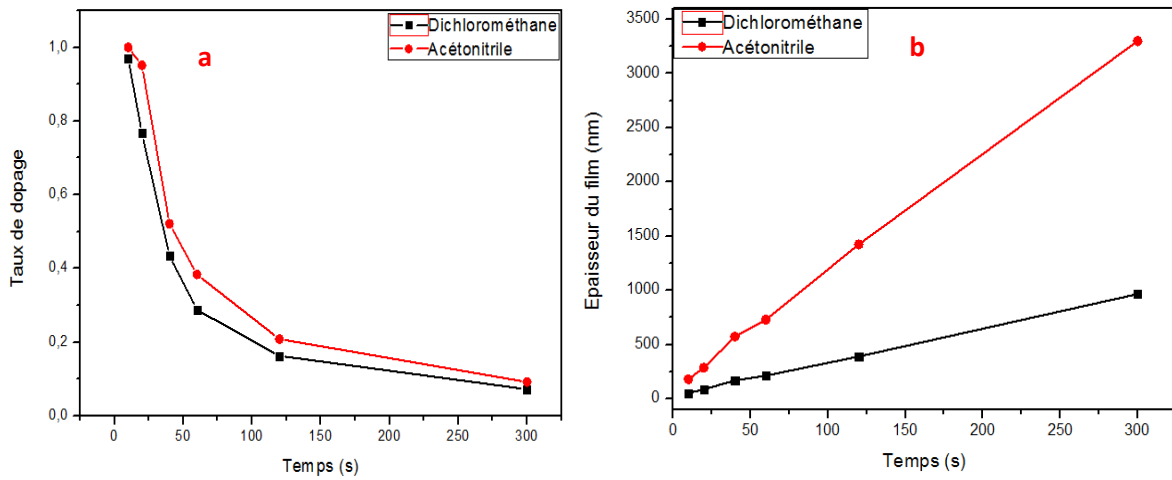
Les polyfluorènes sont uniquement solubles dans les solvants organiques. La nature du solvant peut influencer la cinétique de la synthèse électrochimique. Ainsi, nous avons réalisé les dépôts du PFO et du PDOF sur les dispersions de NTCs dans deux solvants organiques distincts : le dichlorométhane et l'acétonitrile. L'objectif de cette étude est de déterminer le solvant qui influence le mieux les propriétés finales du film à savoir son épaisseur et son taux de dopage

Nous avons fait varier le temps de polymérisation de 10 à 300 s et nous avons fixé le potentiel de polymérisation à 1,5V pour la synthèse du PFO et à 1,6V pour la formation du PDOF.

Les charges de synthèse ( $Q_s$ ) et de réduction ( $Q_r$ ) ont été calculées pour déterminer le taux de dopage. La charge de synthèse a permis de calculer l'épaisseur de la couche de polymère déposée sur les films de MWNTs.

**Tableau 4. 4** Influence de la nature de l'électrolyte sur  $\delta$  et l d'un film de PFO déposé sur une couche de MWNTs

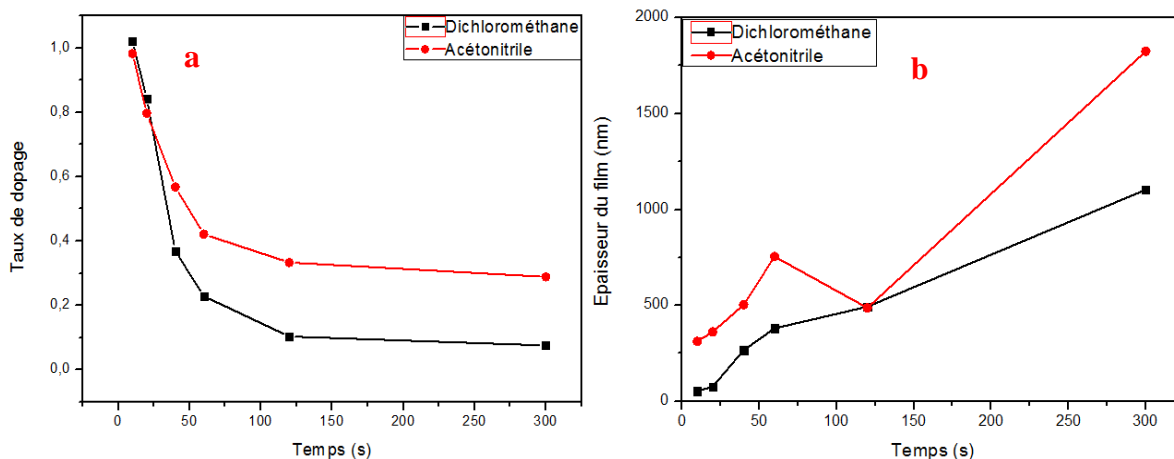
Temps de polymérisation (s)	Electrolyte	Taux de dopage $\delta$	Epaisseur du film calculée (nm)
10	Dichlorométhane	0,97	51
20		0,76	87
40		0,43	167
60		0,28	212
120		0,16	389
300		0,07	966
10	Acétonitrile	1	178
20		0,95	285
40		0,52	572
60		0,38	728
120		0,21	1423
300		0,09	3298



**Figure 4.9** Courbes correspondant aux variations du taux de dopage (a) et à l'épaisseur du film de PFO déposé (b) en fonction de la nature de l'électrolyte (à partir des données du **Tableau 4.4**)

**Tableau 4.5** Influence de la nature de l'électrolyte sur  $\delta$  et l d'un film de PDOF déposé sur une couche de MWNTs

Temps de polymérisation (s)	Electrolyte	Taux de dopage $\delta$	Epaisseur du film calculée (nm)
10	Dichlorométhane	1	52
20		0,84	76
40		0,37	266
60		0,23	380
120		0,10	493
300		0,07	1103
10	Acétonitrile	0,98	312
20		0,79	362
40		0,57	503
60		0,42	754
120		0,33	486
300		0,28	1825



**Figure 4. 10** Courbes correspondant aux variations du taux de dopage (a) et à l'épaisseur du film de PDOF déposé (b) en fonction de la nature de l'électrolyte (à partir des données du **Tableau 4.5**)

Nous pouvons noter que l'épaisseur du film de polymère déposé sur la couche de MWNTs dépend de la nature de l'électrolyte présent dans le milieu électrochimique aussi bien pour le PFO que pour le PDOF. En effet, nous constatons que la couche polymérique synthétisée dans un électrolyte d'acétonitrile est plus épaisse que celle obtenue dans du dichlorométhane et ce pour un même temps de polymérisation. Nous obtenons la même tendance pour les différents temps de synthèse. Ce résultat peut être expliqué par la différence de la nature chimique des deux solvants. En effet, l'acétonitrile est un solvant aprotique polaire présentant une polarité 4 fois supérieure à celle du dichlorométhane qui constitue à son tour un solvant apolaire. L'acétonitrile est un agent plus ionisant et plus solvatant que le dichlorométhane. Il facilite l'ionisation des agrégats de l'électrolyte support et facilite la diffusion des contre-ions vers la double couche électrique.

En ce qui concerne le taux de dopage, nous observons pour les deux types de polyfluorène que plus le temps de polymérisation est important, plus le taux de dopage est faible. Ce taux de dopage est plus important dans le cas où l'on utilise l'acétonitrile comme électrolyte. En effet, ce solvant a la capacité d'ioniser les sels tandis que le dichlorométhane est peu ionisant, il permet l'obtention d'agrégats ou de paires d'ions en nombre limité.

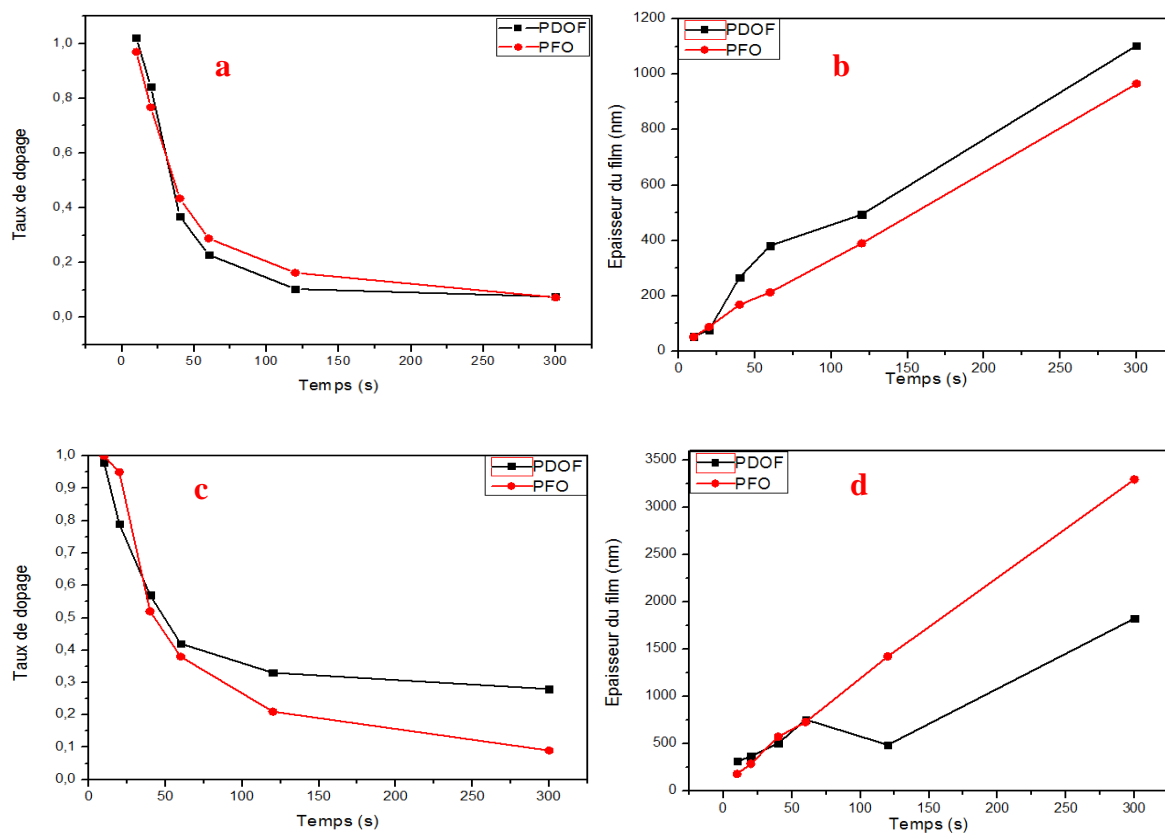
Nous avons voulu, par la suite, comparer pour les deux types de polymère synthétisé l'influence de la nature de l'électrolyte. Nous avons donc déterminé les taux de dopage et les

épaisseurs des films pour des mêmes temps de polymérisation en imposant pour chaque polymère son potentiel d'oxydation optimal.

Dans le cas de l'utilisation du dichlorométhane, nous constatons qu'il y a peu de variation sur le taux de dopage (Figure 4.11.a). Cet électrolyte conduit à l'obtention de films de PDOF légèrement plus épais que les films de PFO avec une variation peu marquante.

Dans le cas où l'on utilise l'acétonitrile à des temps de polymérisation supérieurs à 100s, nous remarquons que le PFO est trois fois plus épais que son homologue dioctylé. Cette énorme différence d'épaisseur induit, aux temps de synthèse élevés, un écart du taux de dopage. En effet, le PDOF est trois fois plus chargé que le PFO.

Nous pourrions penser que l'acétonitrile avec son important pouvoir solvatant, va dissoudre plus facilement le 9H-fluorène. La molécule du 9,9-dioctylfluorène est volumineuse à cause de la présence de deux groupements octyle sur le C9. Le solvant assure un meilleur transport et une diffusion plus facile de la molécule la moins volumineuse, ce qui conduit à l'obtention de films PFO plus épais mais moins dopés que les films PDOF.



**Figure 4. 11** Courbes correspondant aux taux de dopage (a) et à l'épaisseur du film déposé (b) dans le dichlorométhane et au taux de dopage (c) et à l'épaisseur du film (d) dans l'acétonitrile pour les deux types de polymères synthétisés: PFO et PDOF

Pour conclure, le dichlorométhane permet l'obtention de films de PFO et de PDOF avec des taux de dopage et d'épaisseur pratiquement identiques, tandis que l'acétonitrile conduit à des films d'épaisseur micrométrique pour des temps de synthèse inférieurs à 300 s.

Par la suite, nous cherchons à évaluer les propriétés de films de PFO et de PDOF déposés sur des dispersions homogènes de MWNTs de caractéristiques physiques quasi-semblables afin d'évaluer et comparer les performances de ces couches.

L'emploi du dichlorométhane comme électrolyte paraît être la meilleure alternative pour synthétiser des films de grandeurs physiques comparables et surtout avec des épaisseurs de taille nanométrique. Ces films serviront comme couches actives dans l'élaboration de diodes organiques électroluminescentes dont l'épaisseur ne doit pas dépasser la centaine de nanomètre.

#### **IV.3.2.4 Température de l'électrolyte**

La synthèse électrochimique peut être influencée par différents facteurs. Nous avons vu précédemment que la nature de l'électrolyte pouvait avoir une influence notable sur l'épaisseur du film polymérique ainsi que sur son taux de dopage.

La température de l'électropolymérisation constitue un facteur pouvant influencer la synthèse électrochimique. Nous avons donc choisi de travailler à deux températures différentes pour évaluer l'influence de ce paramètre sur l'épaisseur du film.

Dans cette étude, les deux polymères PFO et PDOF ont été polymérisés en mode potentiostatique. Les paramètres utilisés sont un temps de polymérisation qui varie de 10 à 300 s et un potentiel fixe à 1,5V pour le dépôt PFO et à 1,6V pour la polymérisation du PDOF.

Les charges de synthèse ( $Q_s$ ) ont permis de calculer l'épaisseur du film déposé, tandis que les charges rédox ( $Q_r$ ) et de synthèse ( $Q_s$ ) ont été calculées pour déterminer les taux de dopage.

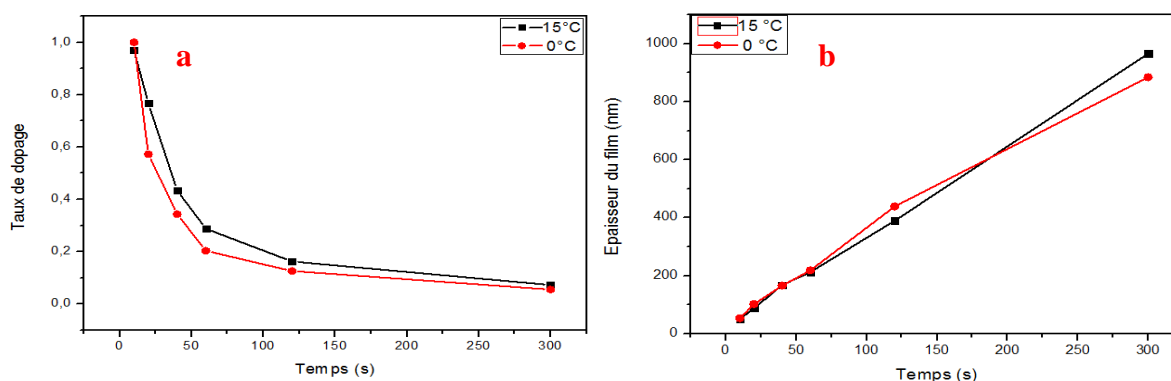
Cette étude a été opérée à deux températures différentes de synthèse électrochimique (0°C et 15°C).

**Tableau 4. 6** Influence de la température de polymérisation sur  $\delta$  et l d'un film de PFO

Temps de polymérisation (s)	Température (°C)	Taux de dopage $\delta$	Epaisseur du film l (nm)
10	0	1	53
20		0,57	102
40		0,34	165
60		0,20	218
120		0,12	438
300		0,05	884
10		15	0,97
20	0,76		87
40	0,43		167
60	0,28		212
120	0,16		389
300	0,07		965

Tout d'abord, nous pouvons observer une même tendance en faisant varier la température de l'électrolyte. Plus le temps de polymérisation augmente, plus l'épaisseur du film électrodéposé est grande et plus le taux de dopage est faible.

Nous remarquons, par ailleurs, qu'il n'y a quasiment pas de changement en opérant avec un écart de 15 °C. Cette variation de température de l'électrolyte n'a donc pas d'influence dans le cas de l'électropolymérisation du 9H-fluorène.

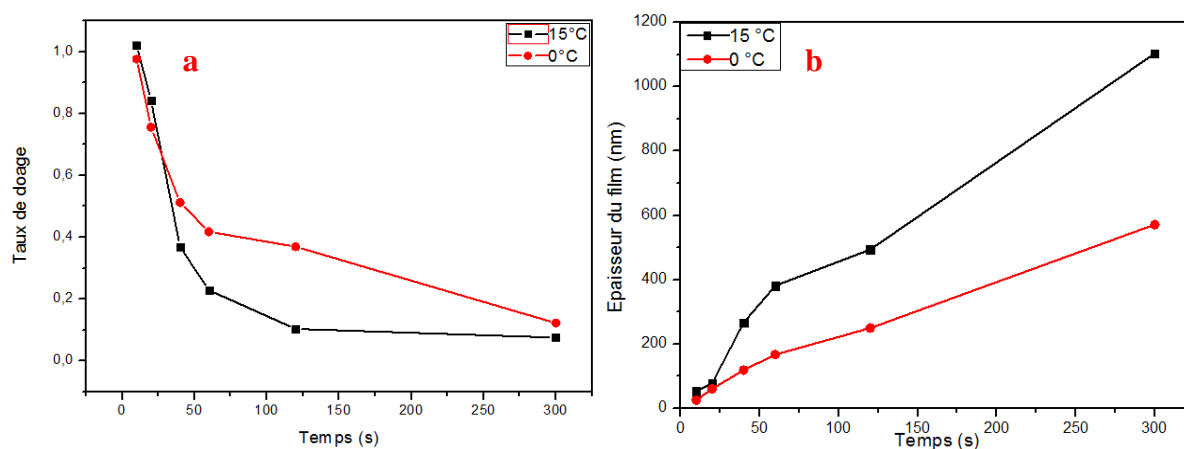


**Figure 4. 12** Courbes correspondant aux taux de dopage (a) et à l'épaisseur du film déposé (b) en fonction de la température de l'électrolyte d'un film de PFO (à partir des données du **Tableau 4.6**)



**Tableau 4. 7** Influence de la température de polymérisation sur  $\delta$  et l d'un film de PDOF

Temps de polymérisation (s)	Température (°C)	Taux de dopage $\delta$	Epaisseur du film l (nm)
10	0	0,97	24
20		0,75	59
40		0,51	118
60		0,41	166
120		0,36	249
300		0,12	571
10		15	1
20	0,84		76
40	0,36		266
60	0,22		380
120	0,10		493
300	0,07		1103



**Figure 4. 13** Courbes correspondant au taux de dopage (a) et à l'épaisseur du film PDOF déposé (b) en fonction de la température de l'électrolyte (à partir des données du [Tableau 4.7](#))

L'épaisseur du PDOF électropolymérisé à 15°C est plus importante que celle à 0°C, ceci montre que la polymérisation électrochimique forme des films de PDOF plus épais quand la température de synthèse augmente.

### IV.3.2.5 Concentration du monomère

Dans cette étude, nous avons voulu évaluer l'effet de la concentration en monomère 9H-fluorène sur la polymérisation du PFO et sur l'épaisseur du film déposé.

Deux concentrations du monomère fluorène dans le dichlorométhane ont été utilisées :

- [9H-fluorène]= 0,01 M ;
- [9H-fluorène]= 0,02 M.

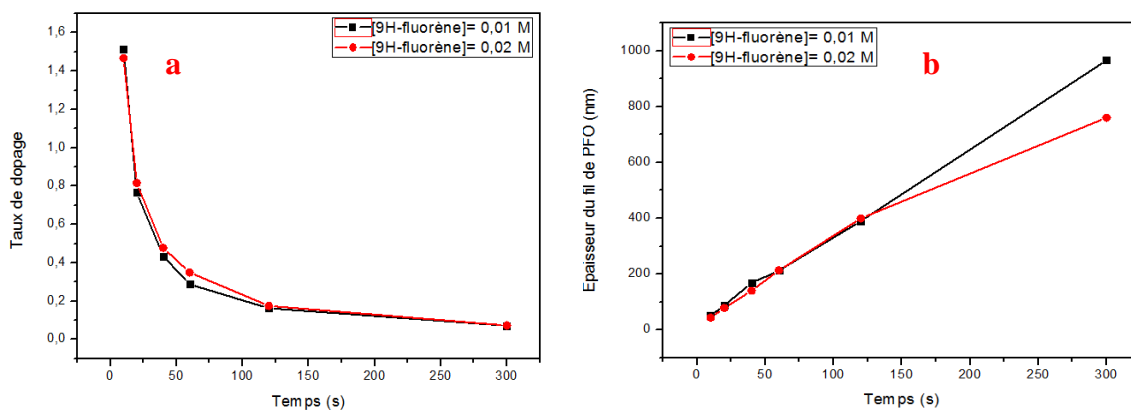
Pour observer l'influence de la concentration, nous avons gardé les mêmes paramètres et conditions de synthèse. L'électropolymérisation du 9H-fluorène a été réalisée en mode potentiostatique avec un potentiel fixe de 1,5V.

**Tableau 4. 8** Influence de la concentration en monomère sur  $\delta$  et l d'un film de PFO

Temps de polymérisation (s)	[9H-fluorène] (mol/L)	Taux de dopage $\delta$	Epaisseur du film (nm)
10	0,01	0,96	51
20		0,76	87
40		0,43	167
60		0,28	212
120		0,16	389
300		0,07	965
10	0,02	1	42
20		0,81	78
40		0,47	140
60		0,34	213
120		0,17	399
300		0,07	759

Nous constatons que le taux de dopage varie peu en fonction de la concentration monomérique imposée. Par ailleurs, pour des temps de polymérisation élevés, on constate que l'épaisseur du film augmente quand la concentration en monomère est plus faible. Ceci s'explique par le fait que la cinétique de la réaction de polymérisation est souvent limitée par

la diffusion des molécules de réactifs. Plus la concentration augmente, plus la diffusion au sein du milieu réactionnel sera difficile, d'où une épaisseur de film plus faible.



**Figure 4. 14** Courbes correspondant au taux de dopage (a) et à l'épaisseur du film PFO déposé (b) en fonction de la concentration du monomère

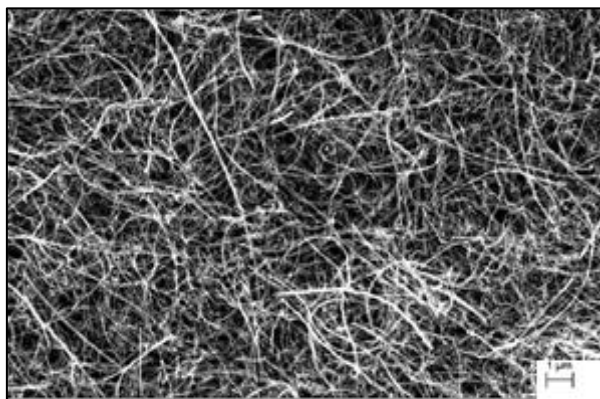
#### IV.4 Caractérisation physico-chimique des films de polymère déposés sur les MWNTs

Une première caractérisation électrochimique nous a permis, outre la synthèse des polymères, de déterminer l'épaisseur de la couche formée. Afin d'affirmer la présence des macromolécules à la surface des nanotubes de carbone, nous allons faire appel à différentes techniques de caractérisation physico-chimique. Nous utiliserons la microscopie électronique à balayage pour caractériser la morphologie de surface du polymère sur le film de MWNTs. D'autres études complémentaires comme l'Infrarouge, la spectroscopie Raman, la spectroscopie des photoélectrons X (XPS) ou la diffraction des rayons X (DRX) vont être utilisées pour une caractérisation structurale de la surface des films préparés. On fera également appel à l'analyse thermogravimétrique pour déterminer les propriétés thermiques des films.

##### IV.4.1 Caractérisation morphologique par microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage permet d'évaluer l'état de surface des films de MWNTs traités avec les polyfluorènes et d'estimer également l'épaisseur de ces derniers, ainsi que l'homogénéité des dépôts électrochimiques. Afin d'évaluer l'épaisseur du film polymérique déposé sur la couche de NTC, une différence de diamètre a été calculée avant et après l'électropolymérisation.

Dans un premier temps, une étude de l'influence du temps de polymérisation sur l'épaisseur du film PFO a été menée. Excepté le temps de polymérisation, tous les autres paramètres ont été fixés. Le potentiel appliqué à l'électrode de travail a été fixé à 1,5V et le temps de polymérisation a varié de 10 à 300 s.



**Figure 4. 15** Cliché MEB d'un film de MWNTs sur la plaque de graphite avant le dépôt du polymère

Le cliché MEB du film de MWNTs déposé sur la plaque de graphite avant la polymérisation montre la présence de MWNTs de diamètre variant entre 10 et 70 nm avec une moyenne de 50 nm. Le réseau de nanotubes de carbone présente une surface assez importante et présente plusieurs connexions d'un bout du film à un autre, ce qui assure une grande flexibilité dans le transport des porteurs de charges.

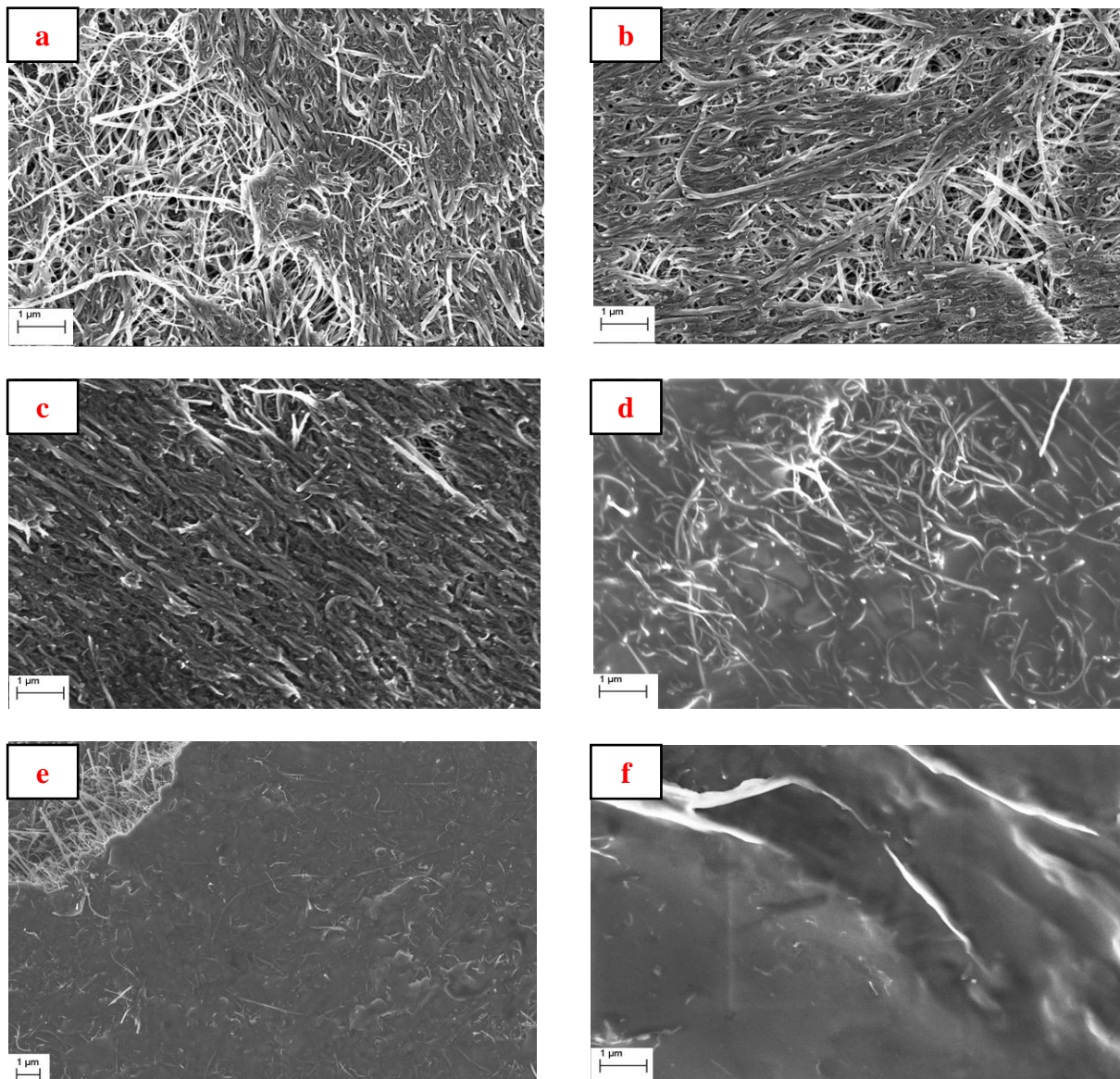
Nous constatons que malgré le traitement à l'acide de la surface des nanotubes, la dispersion présente une rugosité assez importante. Certaines porosités sont également observées à la surface.

En comparant les **Figures 4.15** et **4.16**, nous constatons une nette différence dans la morphologie de la surface des nanotubes de carbone avant et après polymérisation du PFO. En se rappelant de la morphologie en « chou-fleur » du PFO, nous pensons que la morphologie du polymère adopte une forme plus lisse qui comble les trous dans le réseau graphitique. Ce changement morphologique résulte d'un changement dans la structure de la macromolécule.

Nous remarquons également que l'enrobage des NTC par le polymère est dépendant du temps de polymérisation. En effet, les clichés MEB de la **Figure 4.16** révèlent que pour des temps de polymérisation inférieurs à 60 s, le recouvrement de la surface des NTC par le

polymère est partiel. Il faut effectivement une quantité de matière assez importante en polymère pour faire face à la surface spécifique assez élevée des NTC. De plus, le film de MWNTs présente des porosités dont le polymère doit assurer le comblement avant de couvrir la surface totale du film carboné.

Pour des temps de polymérisation importants, le film de polymère devient si épais qu'il nous est impossible de distinguer les nanotubes de carbone. Ceux-ci sont totalement enrobés dans le polymère. Il nous est donc impossible de distinguer des nanotubes individuels pour déterminer l'épaisseur du dépôt polymérique.



**Figure 4. 16** Clichés MEB de la surface de MWNTs fonctionnalisés avec le PFO à différents temps de polymérisation: 10 s (a), 20 s (b), 40 s (c), 60 s (d), 120 s (e) et 300 s (f)

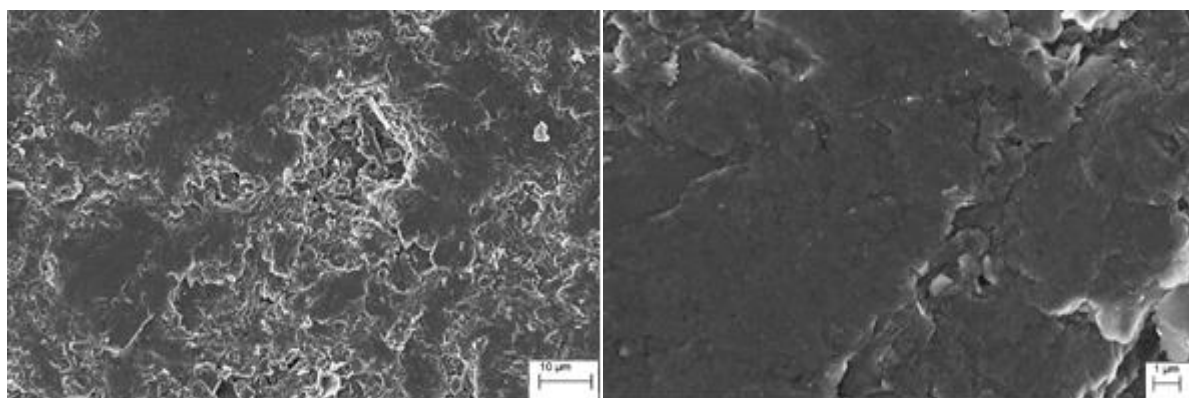
Nous avons mené une étude afin de comparer l'épaisseur du film PFO calculée par électrochimie à celle mesurée par MEB sur les couches de MWNTs. Les résultats obtenus sont du même ordre de grandeur.

**Tableau 4. 9** Comparaison entre l'épaisseur du film PFO calculé par électrochimie et mesuré par MEB en fonction du temps de polymérisation

Temps de polymérisation (s)	Taux de dopage	Epaisseur du film calculée par électrochimie (nm)	Epaisseur du film mesure par MEB (nm)
10	0,97	51	~ 55
20	0,76	87	~ 95
40	0,43	168	~ 180

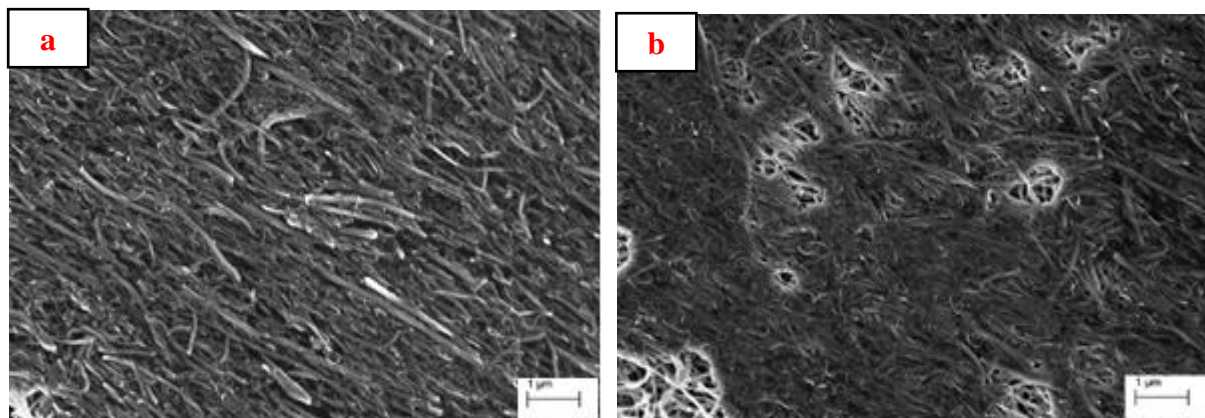
De la même manière, une étude comparative a été réalisée sur les films PDOF enrobant les MWNTs.

Nous nous sommes intéressés, d'abord, à la morphologie du dépôt d'un film PDOF sur le graphite. Il est important de savoir que la morphologie de surface d'un polymère conducteur tel que le PDOF est étroitement liée à ses propriétés intrinsèques telles que la conductivité électrique, son activité rédox ou encore sa stabilité.



**Figure 4. 17** Clichés MEB de film PDOF déposé sur une électrode de graphite à différents grossissements

Nous observons une morphologie de polymère compacte et assez homogène. Cette configuration du polymère est extrêmement intéressante car elle permet d'améliorer sa conductivité électrique et sa capacité de transfert de charges.



**Figure 4. 18** Clichés MEB de l'électrodéposition de PDOF à la surface de films de MWNTs à différents temps de polymérisation: 20 s (a) et 300 s (b)

Les clichés MEB de la [Figure 4.18](#) montrent le dépôt du polymère PDOF à la surface des couches minces de MWNTs. Le polymère assure le recouvrement quasi-total de la surface des NTC. Il sert dans un premier temps à remplir les pores du réseau avant de couvrir toute sa surface. Ainsi, l'homogénéité du dépôt pourrait être liée à la porosité au sein du réseau de MWNTs et par conséquent elle dépend du temps de polymérisation.

Nous observons également un changement de la morphologie de surface pour les échantillons traités et non traités. Pour des temps de polymérisation plus importants, les films de polymère sont plus épais.

**Tableau 4. 10** Clichés MEB de l'électrodéposition de PDOF à la surface de films de MWNTs à différents temps de polymérisation: 20 s (a) et 300 s (b)

Temps de polymérisation (s)	Taux de dopage	Epaisseur du film calculée par électrochimie (nm)	Epaisseur du film mesure par MEB (nm)
10	1	53	~ 55
20	0,84	76	~ 70

En comparant les deux techniques électrochimique et microscopique, nous constatons qu'il existe une concordance entre les valeurs de l'épaisseur du film calculée par la caractérisation électrochimique et celle mesurée par MEB.

## IV.4.2 Caractérisation structurale et atomique

### IV.4.2.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

Nous avons voulu mettre en évidence la présence des deux types de polyfluorène à la surface des MWNTs par l'analyse spectroscopique IRTF. Pour ce faire, nous avons cherché à comparer la composition structurale du polymère pur à celle des nanotubes de carbone enrobés par le film polymérique à différents temps de synthèse.

Les spectres IR des films révèlent que pour des temps de polymérisation inférieurs à 120 s, nous obtenons très peu de signal.

En se focalisant uniquement sur les spectres de polymères déposés à des temps de polymérisation de 120 et de 300 s, on peut dire que ces derniers présentent les pics caractéristiques de leur polymère associé.

La **Figure 4.19.a** montre les pics caractéristiques du PFO, qu'on retrouve sur les spectres des nanotubes de carbone enrobés de PFO. Des bandes de vibration vers  $3062-2860\text{ cm}^{-1}$  et des bandes de déformation vers  $1450-1400\text{ cm}^{-1}$  correspondent à la liaison entre le carbone 9 et son substituant hydrogéné. Les atomes d'hydrogène sur le cycle benzénique tri-substitué sont représentés par des bandes de vibration vers  $3000-2950\text{ cm}^{-1}$ , des bandes de déformation dans le plan vers  $1200-1000\text{ cm}^{-1}$  et des bandes de déformation hors du plan vers  $820\text{ cm}^{-1}$ . Des bandes de vibration vers  $1600\text{ cm}^{-1}$  sont représentatifs des liaisons entre deux motifs fluorényle. Les doubles liaisons carbone-carbone aromatiques apparaissent sur les spectres vers  $1500-1400\text{ cm}^{-1}$ . La bande de l'anion  $\text{BF}_4^-$  inséré dans le polymère apparaît vers  $1100-1000\text{ cm}^{-1}$ .

Les pics à  $3640$  et  $1725\text{ cm}^{-1}$  correspondant à l'oxydation du PFO n'apparaissent pas sur les spectres IR de MWNTs enrobés du polymère. Lors du dépôt électrochimique, le polymère change de morphologie mais également de structure chimique. Il possède une structure plus compacte et il est moins fragile vis-à-vis de l'oxydation. Les mesures optiques compléteront ces résultats.



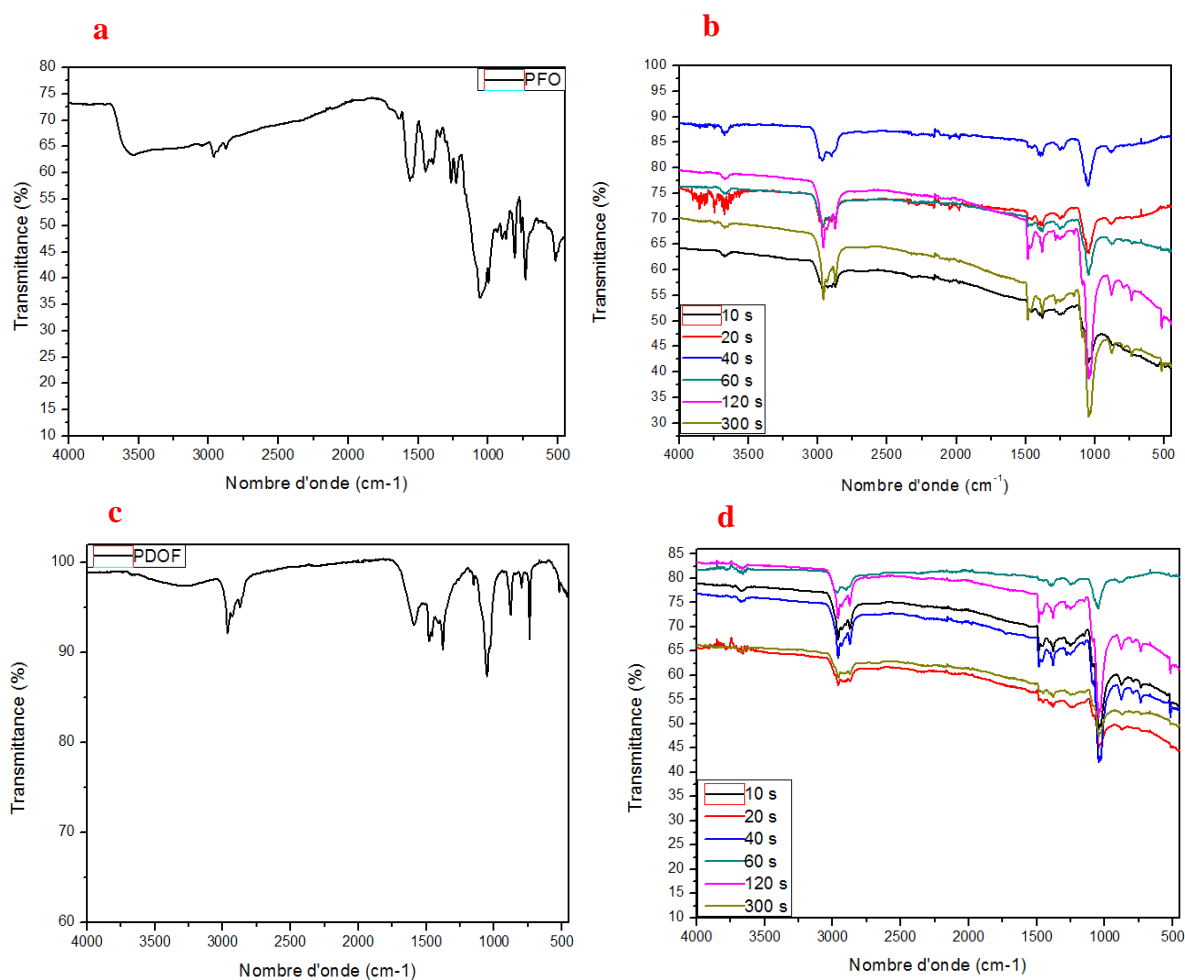


Figure 4. 19 Spectres IRTF de PFO pur (a), PFO déposé sur MWNTs (b), PDOF pur (c) et PDOF déposé sur MWNTs (d)

La Figure 4.19.c montre le spectre du PDOF pur. Le pic à  $3063-3033\text{ cm}^{-1}$  correspond à la bande d'élongation du C-H aromatique et celui à  $2930-2850\text{ cm}^{-1}$  correspond aux bandes d'élongation C-H des chaînes octyle. Les pics d'absorption à  $1498$ ,  $1450$  et  $1404\text{ cm}^{-1}$  peuvent être attribués à la vibration du noyau aromatique. Le pic de forte intensité à  $1083\text{ cm}^{-1}$  est attribué à la présence de l'agent dopant  $\text{BF}_4^-$ .

Les spectres sur la Figure 4.19.d ont une allure comparable à celle du polymère pur. Nous constatons aussi que le pic à  $1080\text{ cm}^{-1}$  est présent sur les spectres des films, ce qui prouve l'état dopé du polymère.

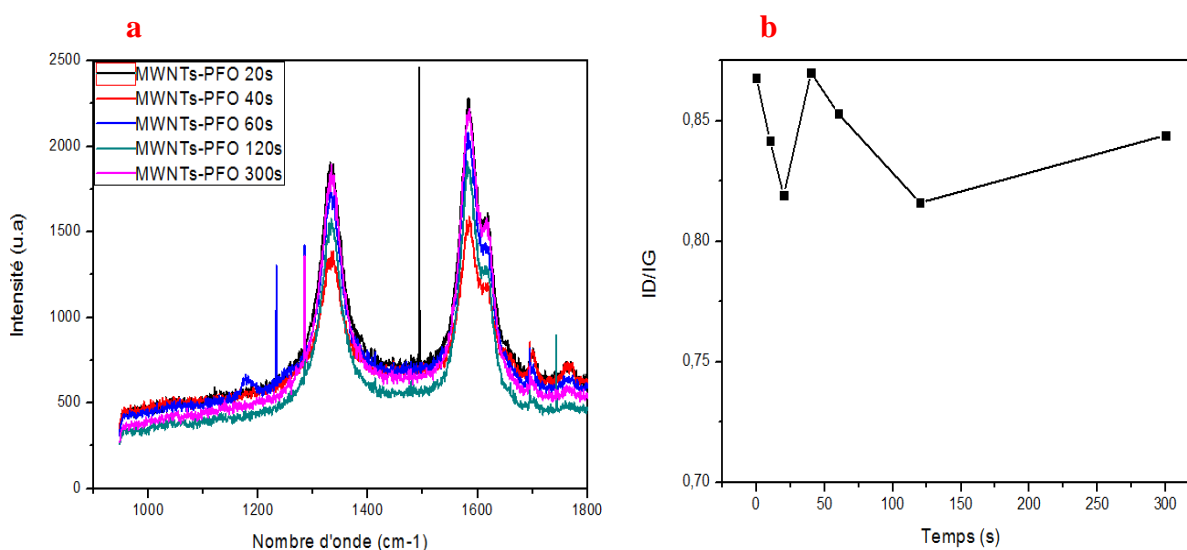
Ainsi, les résultats obtenus par la spectroscopie IRTF viennent compléter les observations réalisées par MEB et confirment la présence du dépôt de polymères à la surface des MWNTs.

Nous ne pouvons malheureusement pas conclure quant à la proportion du dopant en fonction du temps de polymérisation en faisant appel à l'intensité des pics caractéristiques.

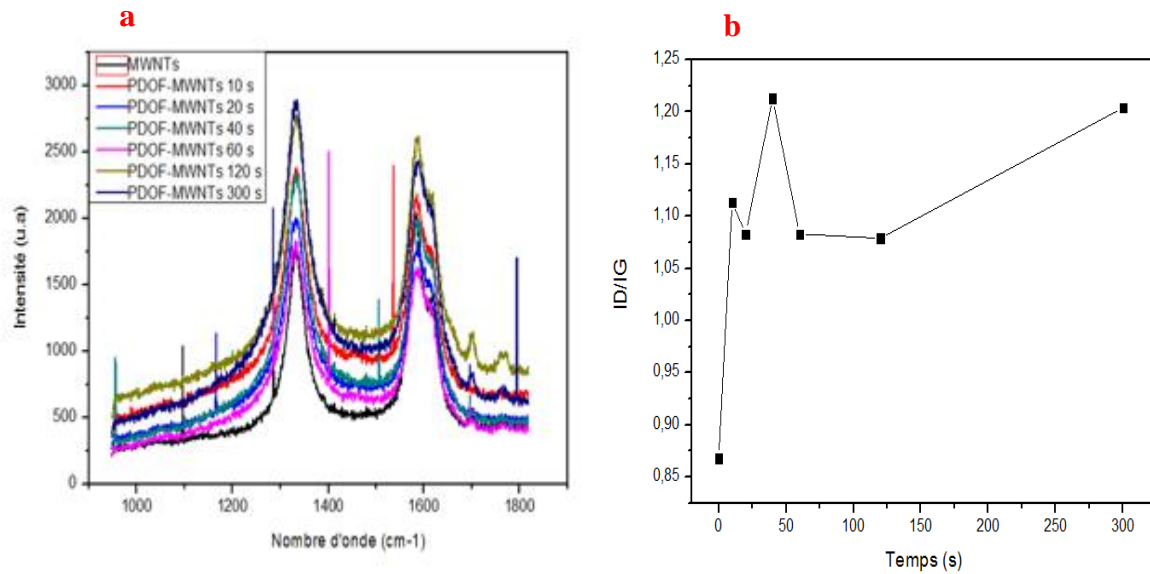
Cette technique nous permet d'identifier la structure des échantillons analysés uniquement de manière qualitative.

#### IV.4.2.2 Spectroscopie Raman

Les Figures 4.20.a et 4.21.a montrent la variation des spectres Raman ( $\lambda_{exc}= 632,8$  nm) de films de MWNTs ayant subi le dépôt du PFO et du PDOF à des temps de polymérisation variant de 10 à 300 s. La spectroscopie Raman nous permet d'évaluer l'homogénéité du dépôt du film polymère sur la couche de MWNTs. Les bandes G et D ont été détectées dans un intervalle de 1100 à 17000  $cm^{-1}$ . Ces bandes sont liées à la structure des MWNTs mais aussi à celle des polymères. Le pic à 1585  $cm^{-1}$  est attribué au mode de vibration  $E_{2g}$ , tandis que le pic localisé à 1334  $cm^{-1}$  nous donne une indication sur l'état de désordre du réseau graphitique et sur la présence de défauts dans la structure. Le pic à 1618  $cm^{-1}$  est associé à la vibration du noyau phénylique de l'unité fluorène.<sup>140</sup>



**Figure 4. 20** Spectre Raman de films de MWNTs traités avec du PFO à différents temps de polymérisation (a) et la variation du ratio ID/IG en fonction du temps de polymérisation (b)



**Figure 4. 21** Spectre Raman de films de MWNTs traités avec du PDOF à différents temps de polymérisation (a) et la variation du ratio ID/IG en fonction du temps de polymérisation (b)

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à étudier l'effet de dépôt de polymères sur l'état de désordre des NTC. Deux comportements contradictoires apparaissent sur les graphes de variation du ratio  $I_D/I_G$  en fonction du temps de polymérisation. La **Figure 4.20.b** montre que l'état de désordre à la surface des MWNTs dispersés sous forme de film homogène diminue quand l'épaisseur du film PFO augmente. Le polymère ayant une structure plane (aucun greffage n'est réalisé sur le carbone 9) va se déposer à la surface des MWNTs de telle sorte que les unités fluorényle planes s'empilent les unes sur les autres, formant des agrégats homogènes dont les interactions sont régies par le  $\pi$ -stacking. La formation de ces entités peut expliquer cette baisse de l'état de désordre à la surface des MWNTs. Mais ceci pourrait mettre l'accent sur la formation d'unités excimériques, qui peut porter atteinte aux performances optiques finales du double film.

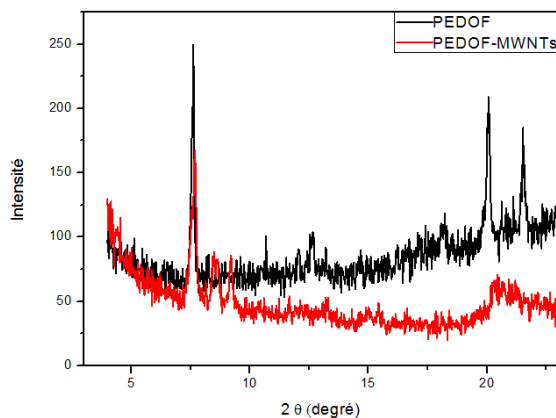
La fonctionnalisation des MWNTs par le PDOF conduit à l'augmentation du désordre (**Figure 4.21.b**). Le polymère PDOF pourrait adopter une configuration différente de celle du PFO, ce qui conduirait à une structure moins empilée ou moins régulière augmentant ainsi l'entropie du système. En effet, la présence de greffons octyle sur le carbone 9 pourrait engendrer un encombrement stérique dans la structure de la macromolécule et empêcher dès lors le  $\pi$ -stacking.

Or, nous avons vu au chapitre précédent (voir **Paragraphe III.3.2.2**), que le PDOF synthétisé par voie électrochimique possédait une phase cristalline où les chaînes adoptent une conformation coplanaire. L'existence d'un tel empilement devrait diminuer l'état de désordre à l'encontre de ce que les spectres Raman révèlent. Une étude de la cristallographie du PDOF pourrait fournir des informations complémentaires.

Une explication plus plausible repose sur le fait que, lors de la synthèse des deux polymères à différents temps de polymérisation dans le dichlorométhane, des films PDOF plus épais ont été obtenus (voir **Figure 4.11.b**). Ainsi, l'augmentation de l'épaisseur des films conduit à un état de désordre plus élevé.

La présence d'une raie à  $1618\text{ cm}^{-1}$  est reliée aux phonons des films polyfluorènes et son intensité relative augmente avec le temps de polymérisation pour les deux types de polymère (voir **Figures 4.20.a** et **4.21.a**). En effet, plus le temps de polymérisation augmente et plus l'intensité du pic croît correspondant à l'épaississement du film polymérique.

#### IV.4.2.3 Diffraction des rayons X (DRX)



**Figure 4. 22** Diffractogrammes à rayons X de film PDOF (ligne noire) et de film de MWNTs fonctionnalisé avec du PDOF pour un temps de polymérisation de 40 s (ligne rouge)

A partir des diffractogrammes des films PDOF et MWNT-PDOF, nous remarquons la dominance de deux pics à  $2\theta$  égale à  $7.00^\circ$  et  $21.10^\circ$ . Le pic à  $7.0^\circ$  correspond au plan (200), ce qui est en accord avec le pic DRX de la phase  $\beta$  du PDOF. <sup>139,142</sup>

L'addition des MWNTs réduit légèrement l'intensité du pic à  $7.0^\circ$ . Ceci montre que le dépôt du polymère cristallin sur les MWNTs conduit à une diminution de son état d'ordre

pour aboutir à une structure plus amorphe. Les MWNTs sont donc à l'origine d'un changement de la structure du polymère à l'échelle nanoscopique conduisant à un état de désordre plus important. Il est donc important de prendre en considération les effets nanométriques des nanotubes de carbone sur les propriétés des polymères car ils influencent la matrice environnante à l'échelle nanométrique.

Ces résultats viennent donc compléter les observations issues des spectres Raman des films synthétisés. Certes, le PDOF conduit à un état de désordre au sein de la couche graphitique car il perd de son état cristallin. Mais, nous arrivons à préserver une partie de la phase  $\beta$  qui assure l'empilement coplanaire des chaînes d'où un bon transfert de charges électroniques.

La diminution de l'état cristallin au sein du polymère déposé sur les NTC apporte du désordre dans la structure des films. Ceci pourrait être valorisant pour améliorer les propriétés optiques des films PDOF.

#### IV.4.2.4 Spectroscopie des photoélectrons X (XPS)

Afin de pouvoir caractériser la présence de films de polymères à la surface des MWNTs, la spectroscopie des photoélectrons X a été utilisée.

La surface d'un film de MWNTs ainsi que celles de films de MWNTs fonctionnalisés avec les polyfluorènes PFO et PDOF à différents temps de polymérisation a été analysée par XPS.

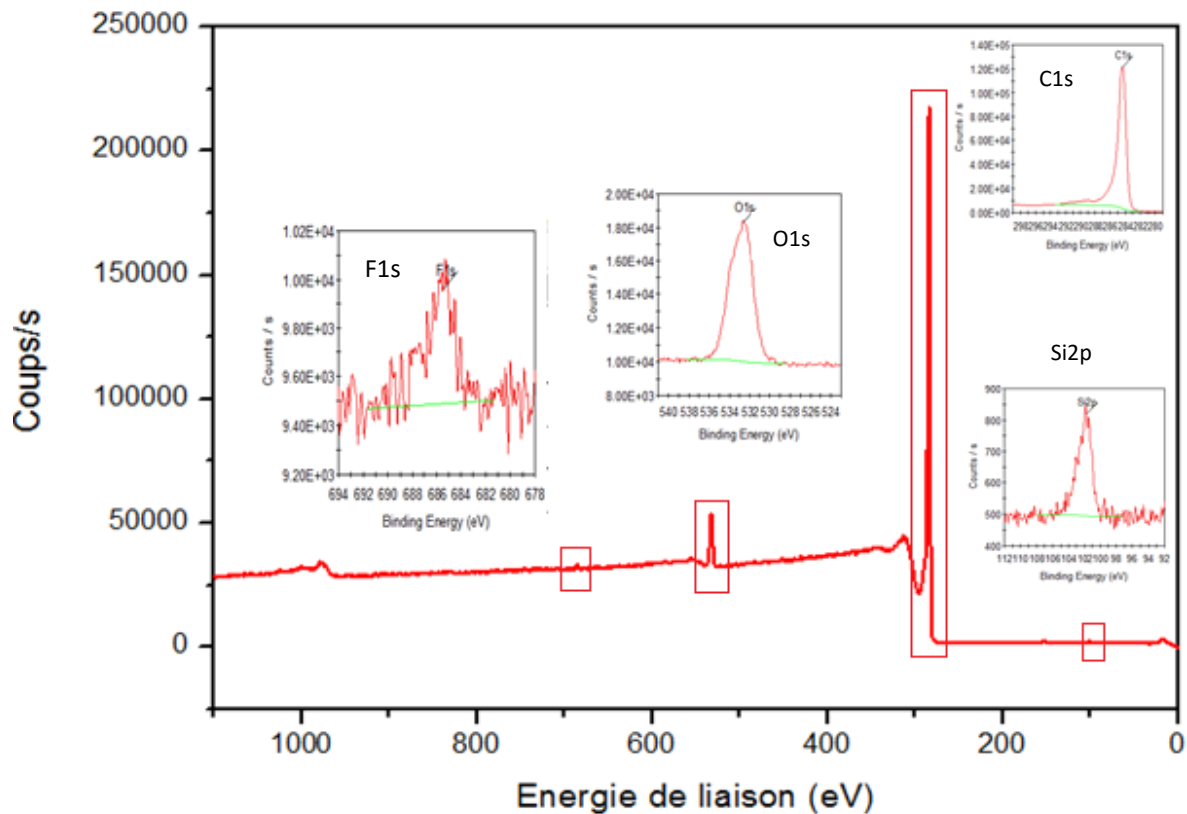
Dans un premier temps, nous avons réalisé l'analyse de la composition surfacique d'un film de MWNTs avant polymérisation. La composition surfacique a été déterminée en faisant l'intégration de chaque pic.

**Tableau 4. 11** Pourcentages atomiques des éléments constitutifs des MWNTs

Atome	Energie de liaison (eV)	Largeur à mi-hauteur (eV)	Aire (CPS. eV)	% atomique
C1s	284,41	1,15	185005,24	95,13
F1s	685,46	1,12	1521,81	0,2
O1s	532,67	2,64	22821,41	4,25
Si2p	101,8	2,16	702,76	0,43

Les MWNTs, synthétisés par CVD, contiennent principalement du carbone et de l'oxygène. Nous constatons la présence de fluore et de silicium à l'état de trace. Le fluore pourrait provenir de l'acide fluorhydrique employé pour décoller le tapis de MWNTs de la plaque de quartz. Cet acide serait aussi à l'origine de la dégradation de la plaque de quartz vu que l'on retrouve du silicium dans la structure atomique des MWNTs.

Les rapports atomiques sont  $C/O = 22,38$  ;  $C/F = 475,65$  et  $C/Si = 221,23$ .



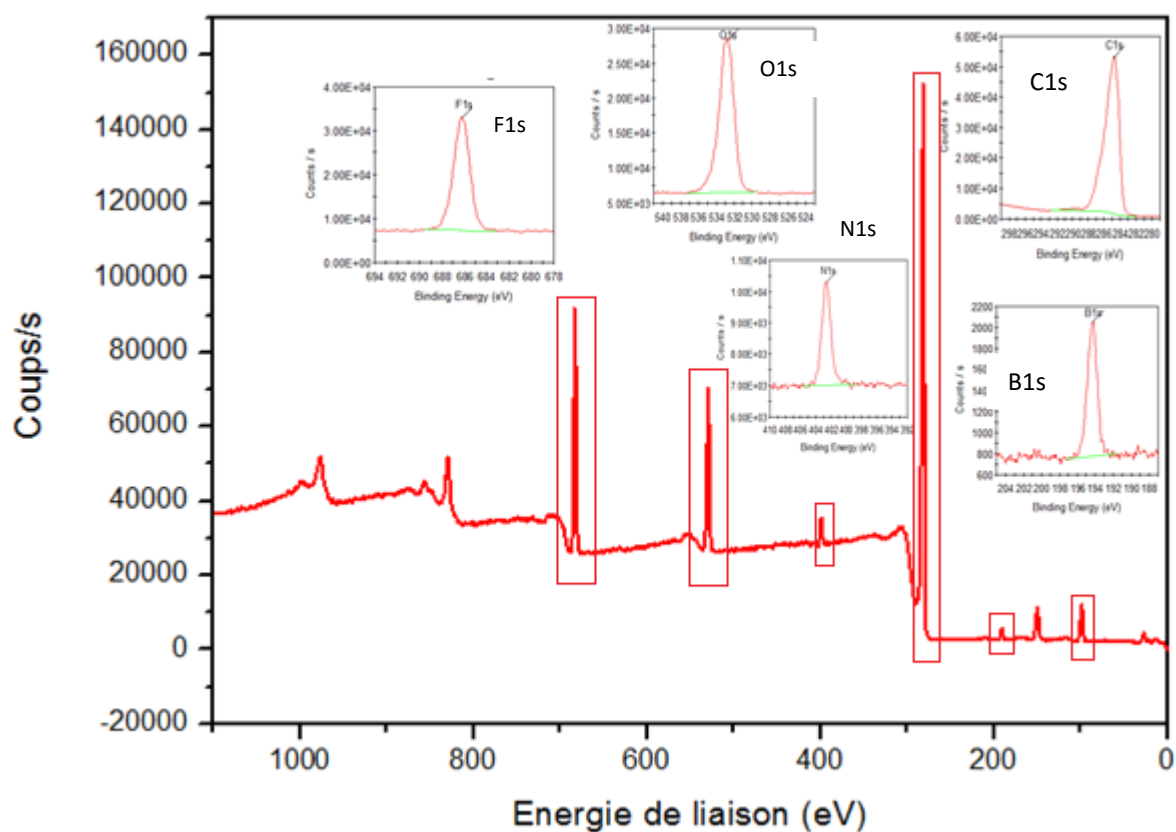
**Figure 4. 23** Spectre XPS d'un film de MWNTs

Puis, nous avons analysé des films de MWNTs enrobés de PFO et de PDOF à différents temps de polymérisation.

Considérons le cas d'un film de MWNTs recouverts avec du PFO dont le temps de polymérisation est de 300s. Hormis la présence des atomes de carbone, d'oxygène, d'azote et de silicium, nous pouvons observer la présence de bore qui correspond au dopant  $BF_4^-$ . Nous remarquons également une augmentation du pourcentage du fluor.

**Tableau 4. 12** Pourcentages atomiques des éléments d'un film de MWNTs enrobé de PFO pour un temps de polymérisation de 300 s

Atome	Energie de liaison (eV)	Largeur à mi-hauteur (eV)	Aire (CPS.eV)	% atomique
B1s	194,32	1,21	1700,6	2,16
C1s	284,88	1,94	113001,56	70,9
F1s	686,21	1,64	46734,54	7,39
N1s	402,6	1,25	4924,08	1,76
O1s	532,81	1,78	44891,62	10,2
Si2p	102,31	2,69	10214,27	7,6



**Figure 4. 24** Spectre XPS d'un film de MWNTs enrobé de PFO (temps de polymérisation: 300s)

Cette même analyse a été réalisée sur des films de nanotubes de carbone enrobés du PFO pour trois temps de polymérisation différents : 10, 40 et 300 s.

**Tableau 4. 13** Pourcentages atomiques des films de MWNTs enrobés de PFO à différents temps de polymérisation

<b>% atomique</b>	<b>B1s</b>	<b>C1s</b>	<b>F1s</b>	<b>N1s</b>	<b>O1s</b>	<b>Si2p</b>
MWNTs	0	95,13	0,2	0	4,25	0,43
MWNT-PFO 10 s	2,75	72,01	8,58	2,11	8,39	6,16
MWNT-PFO 40 s	2,9	70,46	10,01	2,28	8,22	6,14
MWNT-PFO 300 s	2,16	70,9	7,39	1,76	10,2	7,6

Nous constatons que les pourcentages du bore et du fluor sont plus élevés quand le temps de polymérisation est plus faible. Ceci est en concordance avec les calculs électrochimiques du taux de dopage, qui ont montré que ce dernier tend à diminuer quand le temps de polymérisation augmente.

Nous pouvons aussi vérifier par cette technique le rapport suivant :  $\text{Dopant} = \frac{\%F - \%F_{\text{MWNTs}}}{\%B}$ .

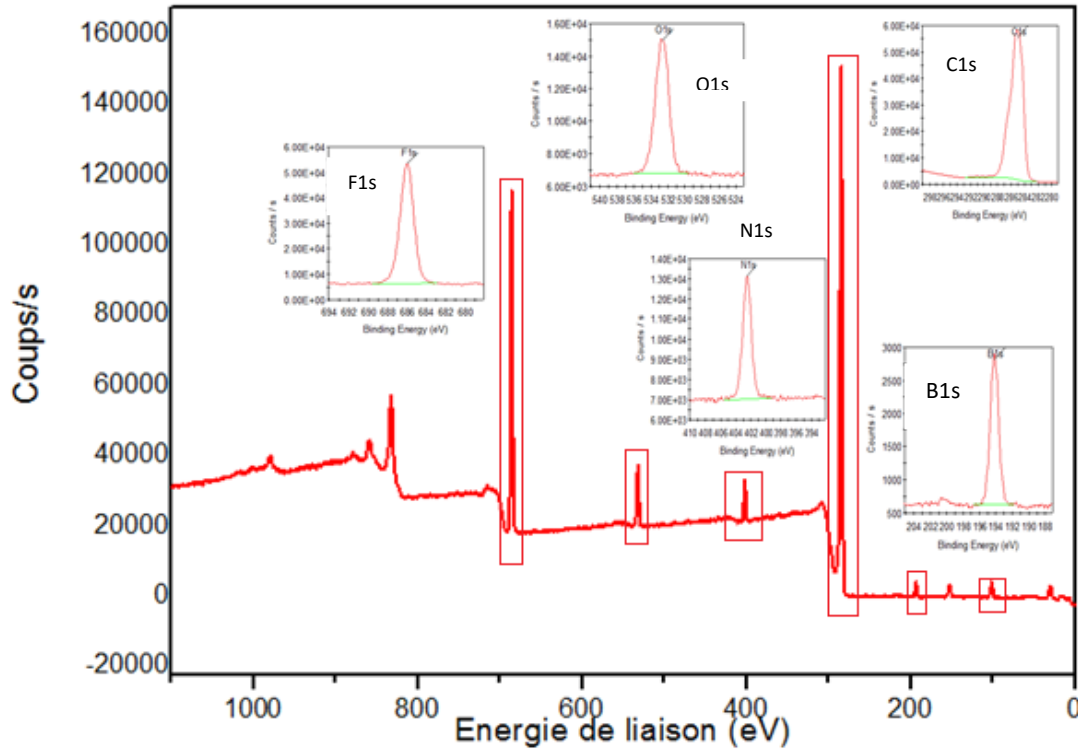
Ce rapport correspond au dopant qui est le tétrabutylammonium tétrafluoroborate  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$  et qui doit être proche de 4.

**Tableau 4. 14** Rapport atomique des films analysés à base de MWNTs et de PFO

<b>Rapport atomique</b>	<b>C/O</b>	<b>C/B</b>	<b>C/F</b>	<b>Dopant F/B</b>
MWNTs	22,38	-	475,65	-
MWNT-PFO 10 s	8,58	26,18	8,39	3,04
MWNT-PFO 40 s	8,57	24,29	7,03	3,38
MWNT-PFO 300 s	6,95	32,82	9,59	3,33

De la même manière, nous avons réalisés une étude sur des films de MWNTs fonctionnalisés avec des dépôts de PDOF à différents temps de polymérisation (10, 40 et 300 s).





**Figure 4. 25** Spectre XPS d'un film de MWNTs enrobé de PDOF (temps de polymérisation: 10 s)

Nous retrouvons, outre le carbone, l'oxygène et le silicium, le bore et le fluor justifiant de la présence de l'agent dopant à savoir le contre-ion  $\text{BF}_4^-$  à la surface des films. Nous remarquons également que le pourcentage atomique des éléments bore et fluor diminue quand le temps de polymérisation augmente, ce qui est en accord avec les observations faites lors de la caractérisation électrochimique concernant la variation du taux de dopage en fonction du temps de polymérisation. Nous constatons également que les pourcentages massiques de l'élément oxygène dans les films PDOF sont nettement inférieurs à ceux dans les films PFO. En effet, le greffon octyle dans les chaînes PDOF minimise l'oxydation du carbone C9 de l'unité fluorène, ce qui explique cette baisse du pourcentage de l'oxygène dans les films. Tandis que les films PFO révèlent des pourcentages en oxygène proportionnels à l'épaisseur du film polymérique. Ceci montre que le polymère PFO déposé a subi une oxydation partielle de ses unités monomériques, donnant naissance à la formation d'unités fluorénone dans la structure du polymère.

**Tableau 4. 15** Pourcentages atomiques des films de MWNTs enrobés de PDOF à différents temps de polymérisation

<b>% atomique</b>	<b>B1s</b>	<b>C1s</b>	<b>F1s</b>	<b>N1s</b>	<b>O1s</b>	<b>Si2p</b>
MWNTs	0	95,13	0,2	0	4,25	0,43
MWNT-PDOF 10 s	3,32	76,11	12,03	2,91	3,3	2,34
MWNT- PDOF 40 s	3,26	79,2	11,59	2,69	2,29	0,96
MWNT- PDOF 300 s	1,86	84,98	7,21	1,7	2,37	1,88

Nous avons également vérifié le rapport du dopant  $Bu_4NBF_4$  qui doit être proche de 4.

**Tableau 4. 16** Rapport atomique des films analysés à base de MWNTs et de PDOF

<b>Rapport atomique</b>	<b>C/O</b>	<b>C/B</b>	<b>C/F</b>	<b>Dopant F/B</b>
MWNTs	22,38	-	475,65	-
MWNT-PFO 10 s	23,06	22,92	6,32	3,62
MWNT-PFO 40 s	34,58	24,29	6,83	3,55
MWNT-PFO 300 s	35,85	45,68	11,78	3,87

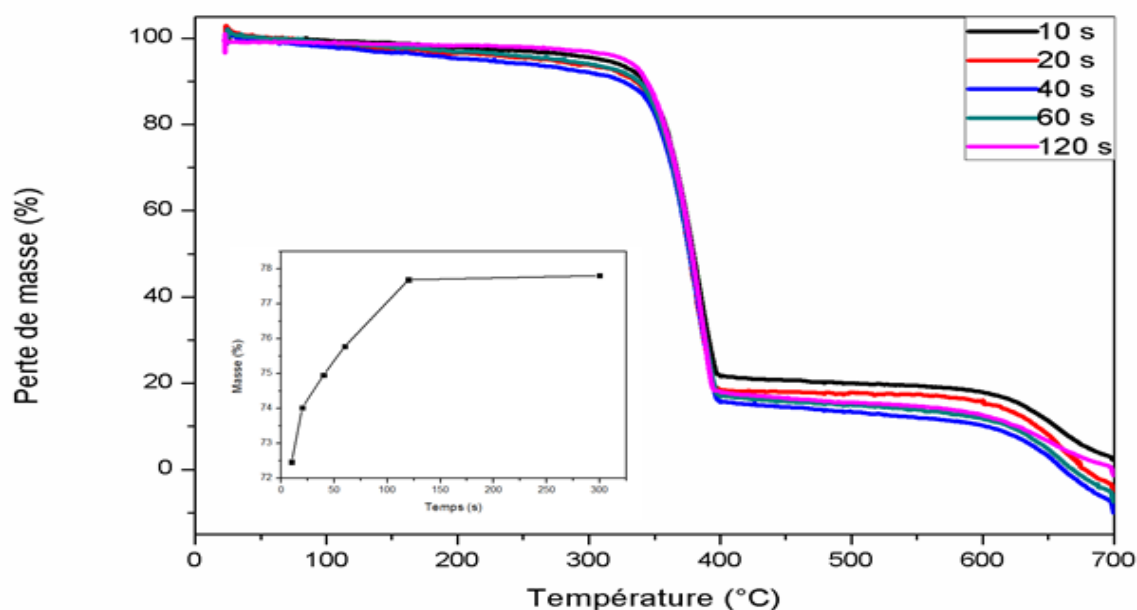
#### IV.4.3 Analyse thermogravimétrique (ATG)

Des films bicouches à base de MWNTs et de polyfluorène ont été analysés. Une étude a été menée afin d'observer l'influence du temps de polymérisation sur la quantité de polymère synthétisé. Tous les autres paramètres de synthèse ont été fixés à l'exception du temps de polymérisation.

**Tableau 4. 17** Evolution de la quantité de PFO en fonction du temps de polymérisation

Temps de synthèse (V)	Taux de dopage $\delta$	Epaisseur du film calculée (nm)	Masse de PFO %
10	0,97	51	72,46
20	0,76	87	74,02
40	0,43	168	74,96
60	0,28	212	75,78
120	0,16	389	77,69
300	0,07	966	77,81

La Dégradation du PFO débute aux alentours de 320°C et se termine à environ 395°C. Le calcul du pourcentage massique du polymère PFO se fait par différence du pourcentage massique à 320°C et 395°C. Nous remarquons que plus le temps de polymérisation augmente, plus le pourcentage massique du PFO à la surface des NTC augmente, ce qui est en concordance avec l'augmentation de l'épaisseur du film polymérique.



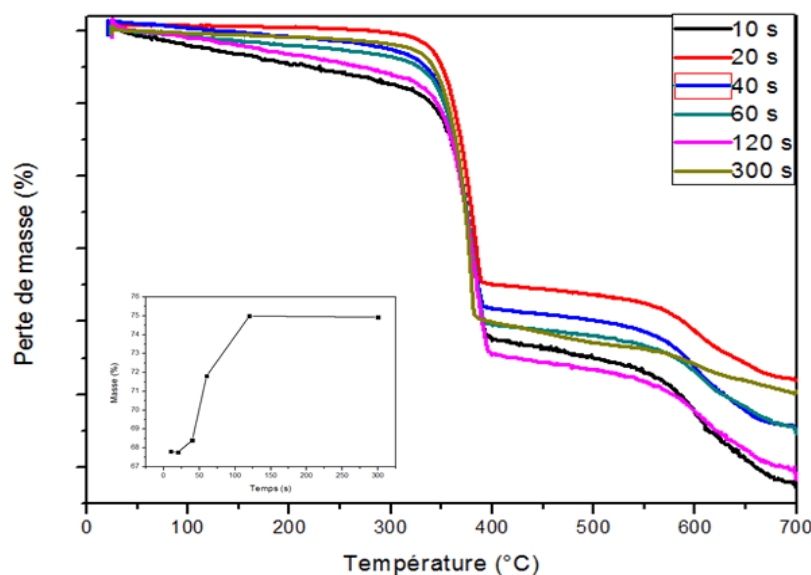
**Figure 4. 26** Courbes ATG de bi-couches de MWNTs enrobés d'un film de PFO à différents temps de polymérisation. Encart: pourcentage massique de PFO en fonction du temps de polymérisation (à partir des données du [Tableau 4.17](#))

De la même manière, une étude semblable a été réalisée sur des échantillons de films de MWNTs enrobés de PDOF afin d'observer l'influence du temps de polymérisation sur la quantité de PDOF électropolymérisée sur les NTC.

**Tableau 4. 18** Evaluation de la quantité de PDOF en fonction du temps de polymérisation

<b>Temps de synthèse (V)</b>	<b>Taux de dopage <math>\delta</math></b>	<b>Epaisseur du film calculée (nm)</b>	<b>Masse de PDOF (%)</b>
10	1	53	67,81
20	0,84	76	67,77
40	0,37	266	68,40
60	0,23	381	71,81
120	0,10	493	74,99
300	0,07	1103	74,93

Les courbes ATG permettent de dire que plus le temps de polymérisation est important, plus la quantité de polymère déposée est grande. La quantité de PDOF est de l'ordre de 70% de la masse totale. Une forte augmentation est observée pour les temps courts, puis la masse augmente plus lentement. Ceci peut être expliqué par le fait que le processus de croissance du film est souvent limité par des problèmes de diffusion des entités actives au sein de la solution.



**Figure 4. 27** Courbes ATG de bi-couches de MWNTs enrobés d'un film de PDOF à différents temps de polymérisation. Encart: pourcentage massique de PFO en fonction du temps de polymérisation (à partir des données du [Tableau 4.18](#))

## IV.5 Conclusion

Dans un premier temps, nous avons présenté les caractéristiques des MWNTs utilisés pour l'obtention de couches minces homogènes.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous avons mis en évidence le système électrochimique utilisé pour la réalisation de dépôts de polyfluorènes sur les films de MWNTs. L'électrochimie s'est révélée être une technique propre, rapide et qui de plus permet le contrôle de l'épaisseur du film polymérique. Nous avons également pu évaluer l'influence de certains paramètres électrochimiques sur les propriétés finales du film à savoir son taux de dopage et son épaisseur. La caractérisation du comportement électrochimique nous a permis de conclure que plus le temps de polymérisation ou le potentiel appliqué augmentent, plus les films de polymère sont épais. La nature de l'électrolyte influence également les caractéristiques des films synthétisés : une synthèse dans un milieu contenant l'acétonitrile conduit à des films épais de taille micrométrique tandis que le dichlorométhane forme des films d'épaisseur nanométrique.

Dans la dernière partie de ce chapitre, nous avons fait appel à différentes techniques de caractérisation physico-chimique pour mettre en évidence la présence des films à la surface des nanotubes de carbone, en contrôlant leurs épaisseurs. L'analyse de la morphologie des

dépôts de PFO et de PDOF sur les NTC par microscopie électronique à balayage a montré un changement de la structure des macromolécules. Nous avons fait également appel à la technique de diffraction des rayons X pour mettre en évidence la structure du PDOF en présence de MWNTs. L'allotropie du PDOF change à l'échelle nanoscopique conduisant à un état de désordre plus important. Les MWNTs sont donc à l'origine de ce changement de la structure du polymère. Il est important de prendre en considération les effets nanométriques des nanotubes de carbone sur les propriétés des polymères car ils influencent la matrice environnante à l'échelle nanométrique. La diminution de l'état cristallin au sein du polymère déposé sur les NTC apporte du désordre dans la structure des films. Ceci pourrait être valorisant pour améliorer les propriétés optiques des films PDOF.

Ainsi, dans ce chapitre, nous avons montré l'élaboration de différentes bicouches minces constituées de MWNTs et de polymères conducteurs électroluminescents.

Le but du chapitre suivant concernera l'étude des propriétés électriques et optiques des films, en évaluant l'influence de certains paramètres liés à la synthèse électrochimiques sur les propriétés finales des films.



# **Chapitre V**

## **Mise en évidence des propriétés électriques et optiques des films**



## **V.1 Introduction**

Le but de ce chapitre est la mise en évidence des propriétés électriques et optiques des films à base de couches minces de MWNTs et de dépôts de polymères conducteurs électroluminescents.

Dans un premier temps, des mesures à quatre pointes vont servir à déterminer la conductivité électrique des films. Lors de cette première étude, nous allons évaluer l'importance de certains paramètres de la synthèse électrochimique sur la conductivité électrique des films élaborés

Par la suite, nous présenterons la technique de couplage électro-mécanique permettant de réaliser des essais de compression cyclique couplés à une mesure de la résistance ohmique à l'aide d'un multimètre. Ici aussi, nous voulons évaluer l'influence de certains paramètres de synthèse électrochimiques, tels que le potentiel appliqué, le temps et la température de polymérisation ou encore la nature de l'électrolyte support sur les propriétés de conduction.

Nous essaierons de comparer les valeurs de la conductivité électrique mesurée par la technique directe à 4 pointes et celles calculées lors des essais de compression. L'effet de l'ajout des NTC à la structure du polymère peut changer ses propriétés de conduction en améliorant le transport des charges.

Les caractéristiques optiques des films bicouches peuvent également être modifiées. L'ajout des MWNTs permettra-t-il d'améliorer les propriétés optiques des polymères en palliant aux problèmes causés par l'instabilité vis-à-vis de l'oxydation et par les fortes interactions inter-chaînes des polymères ?

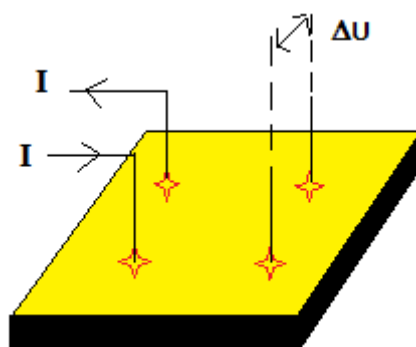
Pour répondre à cette question, nous allons évaluer les propriétés optiques des films et nous étudierons enfin l'effet de l'ajout de MWNTs sur les propriétés de fluorescence.

## **V.2 Propriétés électriques**

Des mesures électriques seront effectuées sur nos échantillons de films à base de MWNTs et de polyfluorènes dans le but de mettre en avant leur conductivité électrique.

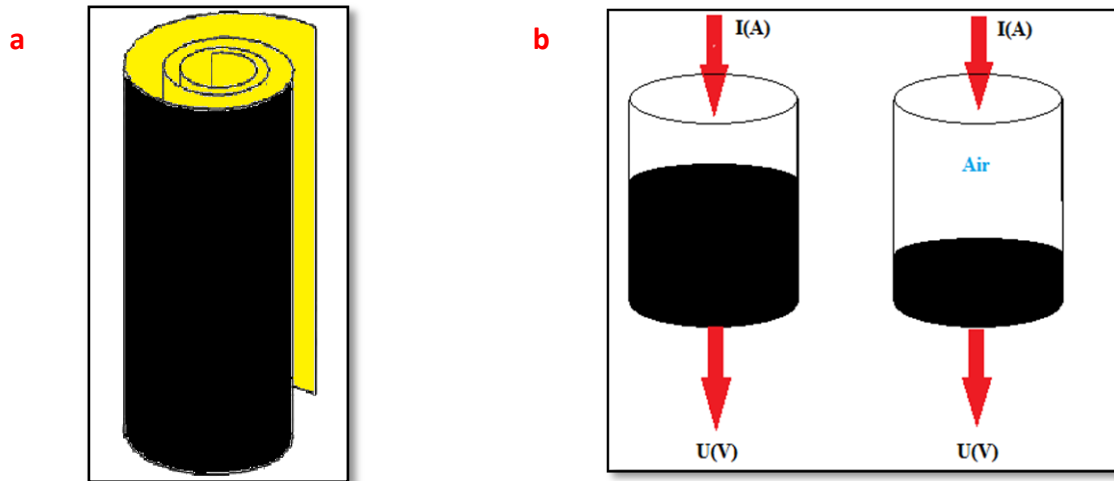
Comme décrit dans le chapitre II, nous allons effectuer des mesure de la conductivité électrique à la surface de nos films afin d'étudier l'effet des paramètres de synthèse électrochimique sur les propriétés de transport électrique.

Des mesures de la conductivité électrique surfacique seront réalisées par la technique à quatre pointes carrées. Les films sont placés sur un support isolant de sorte que les contacts ponctuels des électrodes sont réalisés à la surface du film polymérique déposé sur les NTC. La mesure de la conductivité surfacique est un paramètre important permettant de déterminer la nature des interactions des porteurs de charges à l'interface des matériaux multicouches.



**Figure 5. 1** Dispositif de mesure de la résistivité surfacique par la méthode des pointes carrées (le film jaune schématise le dépôt du polyfluorène à la surface des NTC)

Nous allons également réaliser des mesures de la résistance ohmique de nos matériaux par la technique de couplage électro-mécanique. Pour ce faire, le film de MWNTs enrobé de polymère doit être placé dans une cellule où un piston exerce une force de compression. Lors de l'application de la charge, des mesures de la résistance ohmique sont réalisées en simultané. Lorsque le film est détaché de la surface de l'électrode de travail, il s'enroule sur lui-même et il est placé de manière parallèle à l'axe du piston (voir [Figure 5.2.a](#)). Lors des essais de compression, le film se compacte et forme une pastille constituée de plusieurs couches où l'agencement des tubes et du polymère se fait de manière aléatoire ([Figure 5.2.b](#)). Nous mesurons dès lors des variations de la résistance ohmique volumique. Cette grandeur nous donnera une idée sur le pouvoir de conductance des films multicouches.



**Figure 5. 2** Schéma de la compression d'un film enroulé à base de MWNTs et de polyfluoréne pour la mesure de la résistance ohmique volumique (a) film bicouche enroulé et (b) effet de la charge appliquée sur le volume de la pastille

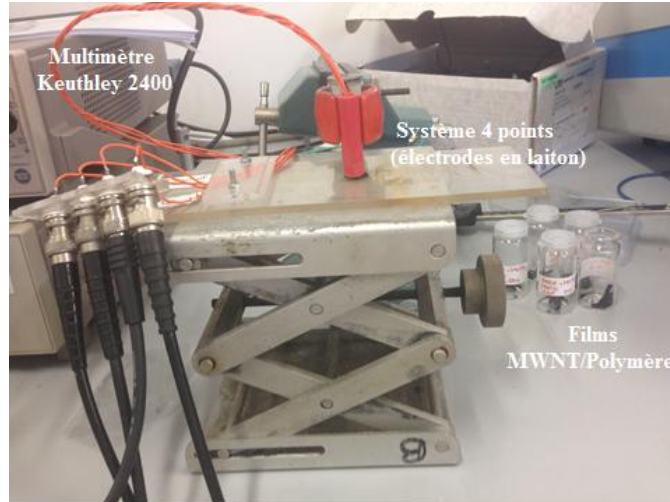
### **V2.1 Mesures de la conductivité électrique surfacique par la méthode des quatre pointes carrées**

Le développement des semi-conducteurs a donné une grande importance aux techniques applicables aux couches minces. Les mesures de résistivité occupent une place très importante parmi les méthodes de caractérisation dans cette technologie.

La méthode des pointes offre la particularité de permettre la détermination directe de la résistivité électrique de l'échantillon. Elle utilise des contacts ponctuels disposés à la surface de l'échantillon. Deux points servent d'amenée de courant  $I$ , les deux autres pointes servent de prise de potentiel  $U$ .

Dans le cadre de réalisation de films conducteurs électroluminescents, la conductivité électrique constitue un critère important pour l'élaboration de films multi-couches électroluminescents performants en termes de transport de charges et de luminescence. Un film bicouche présentant une bonne conductivité électrique permettra une meilleure injection, un transport et une recombinaison plus rapides des porteurs de charges. C'est donc dans le but d'améliorer la conductivité électrique des films émetteurs de lumière à savoir le PDO et le PDOF que l'on a ajouté un dépôt de MWNTs dont les propriétés électriques sont intrinsèquement remarquables.

Pour évaluer la conductivité électrique surfacique de nos matériaux, un système de mesure a été mis en place (Figure V.3).



**Figure 5. 3** Système de mesure de la conductivité électrique des films basé sur la théorie de Van Der Pauw <sup>134</sup>

Les mesures de conductivité électrique ont été réalisées par la technique de Van der Pauw <sup>134</sup> qui est plus adaptée pour les mesures sur des couches minces.

Le système de mesure est composé de quatre électrodes en laiton confinées dans un carré de 1 cm<sup>2</sup> et distantes l'une de l'autre de 0,5 cm. Ces électrodes sont reliées à un multimètre Keithley 2400. Ces électrodes sont positionnées directement à la surface des films sans l'utilisation d'une laque d'argent et sont nettoyées à l'éthanol et séchées après chaque mesure.

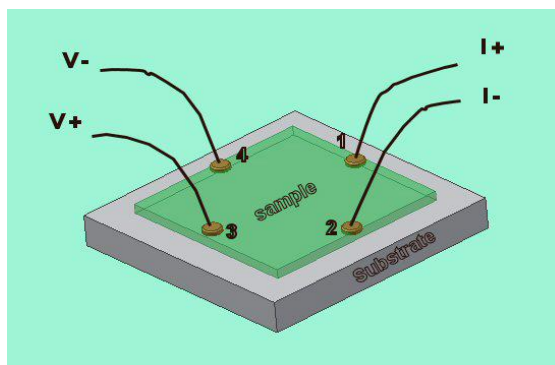
Cette méthode de Van Der Pauw s'applique donc à tout échantillon plat, homogène et compact de forme quelconque dont l'épaisseur  $d$  est petite par rapport aux dimensions latérales, ce qui est le cas de nos échantillons.

Nous réalisons quatre mesures pour s'assurer de l'homogénéité de la surface en termes de conduction et par conséquent de la reproductibilité de la mesure. En appliquant donc un courant entre deux points consécutifs ( $I_1^+$ ,  $I_2^-$ ) et en mesurant une tension entre les deux autres points ( $U_3^+$ ,  $U_4^-$ ) nous obtenons une résistivité  $R_1=U_{34}/I_{12}$ . Afin d'obtenir une valeur précise de la résistivité de l'échantillon, nous mesurons aussi, par une simple rotation cyclique, les résistivités  $R_2=U_{41}/I_{23}$ ,  $R_3=U_{12}/I_{34}$  et  $R_4=U_{23}/I_{41}$ . La résistivité est donnée par:

$$\rho = \frac{\pi}{\ln 2} * \bar{R} * F\left(\frac{R_1}{R_2}\right)$$

Avec :  $\bar{R} = \frac{1}{4} \sum_1^4 R_i$ , et  $F(R_1/R_2)$  un facteur de correction compris entre 0 et 1 qui tient compte de l'aspect asymétrique de l'échantillon. En général pour un échantillon de forme symétrique (circulaire, carré, ou en forme de croix)  $R_i \approx R_j$  donc  $R_1/R_2 \approx 1$  et le facteur  $F=1$ .

Une correction important est nécessaire si le rapport  $R_1/R > 10$ .



**Figure 5. 4** Schéma de mesure de la résistance surfacique basée sur la méthode de Van Der Pauw

La conductivité électrique surfacique peut donc être déterminée à partir de la résistivité électrique grâce à l'équation suivante :

$$\sigma = \frac{1}{\rho}$$

Dans un premier temps, les mesures de conductivité électrique surfacique ont été réalisées sur des films de MWNTs brutes, de PFO et de PDOF. Les deux types de polyfluorène conjugués présentent une conductivité électrique de même ordre de grandeur que leurs homologues à base de fluorène. <sup>138</sup> On constate, par ailleurs que le PDOF a une conductivité supérieure à celle du PFO. Cette hausse de la conductivité s'explique par le fait que le poly(9,9-dioctylfluorène) est majoritairement cristallin. La présence de la phase  $\beta$  dans sa structure induit une conformation des chaînes ordonnées d'où un meilleur transport des charges et par conséquent une meilleure conductivité.

En ce qui concerne le film de MWNTs, il présente une conductivité nettement supérieure à celle des polymères semi-conducteurs, et ceci est dû à ses remarquables propriétés intrinsèques.

**Tableau 5. 1** Conductivité électrique des films PFO, PDOF et MWNTs

Matériau	Conductivité électrique surfacique $\sigma_s$ (S/m)
PFO	$3,5 \cdot 10^{-9}$
PDOF	$5,4 \cdot 10^{-9}$
MWNTs	64,2

Pour le dépôt des deux types de polyfluorène sur les MWNTs, nous avons fait appel à la synthèse par voie électrochimique en utilisant la technique potentiostatique. Cette technique est d'un grand intérêt pour la synthèse de films polymériques minces car elle est rapide et permet surtout le contrôle de l'épaisseur du film synthétisé ainsi que son taux de dopage. Nous pouvons également optimiser le potentiel à appliquer pour éviter toute dégradation du polymère ou toute autre réaction secondaire parasite.

Par le biais de cette technique, nous avons étudié l'influence de plusieurs paramètres de synthèse sur les propriétés finales des films élaborés.

Le but de ce travail est d'identifier les paramètres liés aux différentes synthèses qui permettent d'obtenir des matériaux plus conducteurs électriquement.

### V.2.1.1 Influence du temps de polymérisation

Après avoir évalué l'influence du temps de polymérisation sur les caractéristiques finales du film polymérique en termes de taux de dopage et d'épaisseur (voir [Paragraphe IV.3.2.2](#)), nous allons procéder à l'étude de l'influence de ce paramètre sur la conductivité électrique des films.

Cette étude concerne à la fois les films de PFO et de PDOF électro-déposés sur des films minces et homogènes de MWNTs.

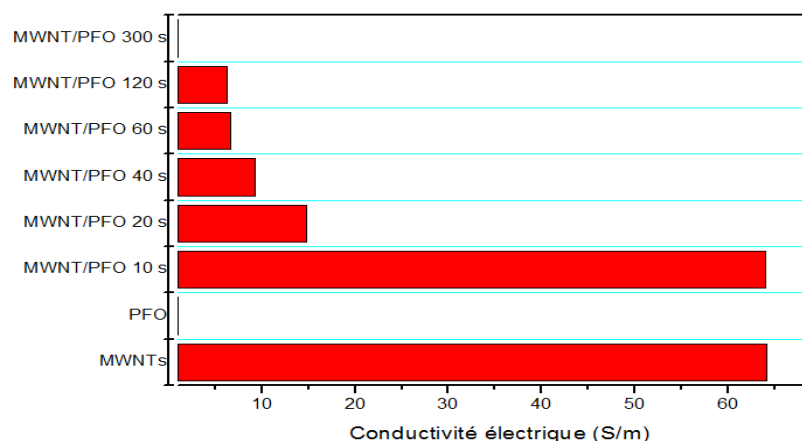
Pour le dépôt de PFO sur les MWNTs, un potentiel de synthèse de 1,5V a été imposé. L'électrolyte support utilisé est le sel de tétrabutylammonium tétrafluoroborate et nous avons fait varier le temps de synthèse de 10 à 300s.

**Tableau 5. 2** Influence du temps de polymérisation sur la conductivité électrique surfacique  $\sigma_S$  de films à base de MWNTs et de PFO

Temps de synthèse (V)	Taux de dopage $\delta$	Epaisseur du film calculée (nm)	Conductivité électrique surfacique $\sigma_S$ (S/m)
10	0,97	51	64
20	0,76	87	15
40	0,43	168	9
60	0,28	212	7
120	0,16	389	3
300	0,07	966	$1,15 \cdot 10^{-2}$

A partir du **Tableau 5.2**, nous pouvons noter que le dépôt de PFO sur les MWNTs conduit à une diminution de la conductivité électrique, qui chute lorsque le temps de polymérisation dépasse les 20 s. En effet, pour un temps de polymérisation de 10s, nous constatons que le film fin de polymère ne modifie pas la conductivité électrique des MWNTs.

Le graphe de la **Figure 5.5** montre clairement que plus le temps de polymérisation est important, plus la conductivité électrique est faible. En effet, l'augmentation du temps de polymérisation conduit à une diminution du taux de dopage du polymère et à une augmentation de son épaisseur. Or, malgré que le PFO soit un polymère semi-conducteur, sa conductivité électrique intrinsèque demeure nettement inférieure à celle des MWNTs.



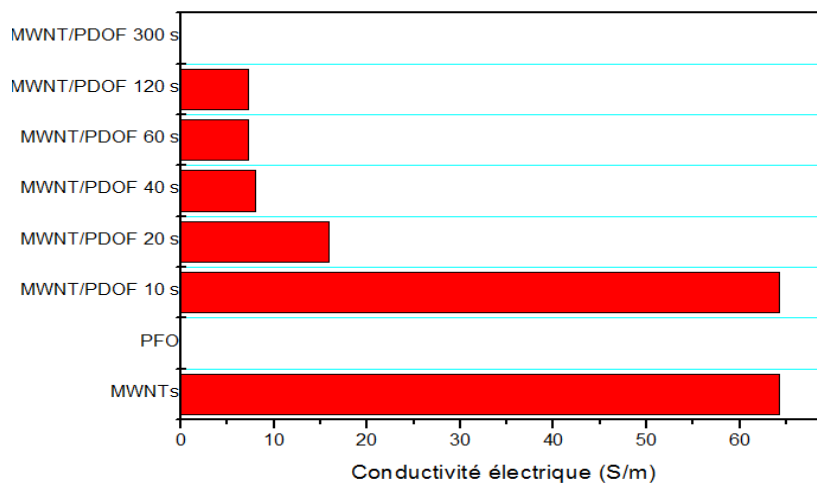
**Figure 5. 5** Conductivité électrique surfacique  $\sigma_S$  des films de MWNT/PFO en fonction du temps de polymérisation (à partir des données du **Tableau 5.2**)

De la même manière, pour la synthèse de PDOF, nous avons imposé un potentiel de 1,6V en présence de tétrabutylammonium tétrafluoroborate dissous dans le dichlorométhane et nous avons fait varier le temps de synthèse de 10 à 300 s.

**Tableau 5. 3** Influence du temps de polymérisation sur la conductivité électrique de films à base de MWNTs et de PDOF

Temps de synthèse (V)	Taux de dopage $\delta$	Epaisseur du film calculée (nm)	Conductivité électrique surfacique $\sigma_s$ (S/m)
10	1	53	64
20	0,84	76	16
40	0,37	266	8
60	0,23	381	7
120	0,10	493	7
300	0,07	1103	0,02

Outre le fait que la conductivité électrique diminue quand le temps de polymérisation augmente, on note que les films de MWNTs enrobés de PDOF sont un peu plus conducteurs que leurs homologues enrobés de PFO. Ceci s'explique par le fait que le PDOF possède une phase cristalline ordonnée lui conférant de bonnes propriétés de conduction électriques.



**Figure 5. 6** Conductivité électrique surfacique  $\sigma_s$  des films de MWNTs et de PDOF en fonction du temps de polymérisation (à partir des données du [Tableau 5.3](#))



### V.2.1.2 Influence du potentiel appliqué

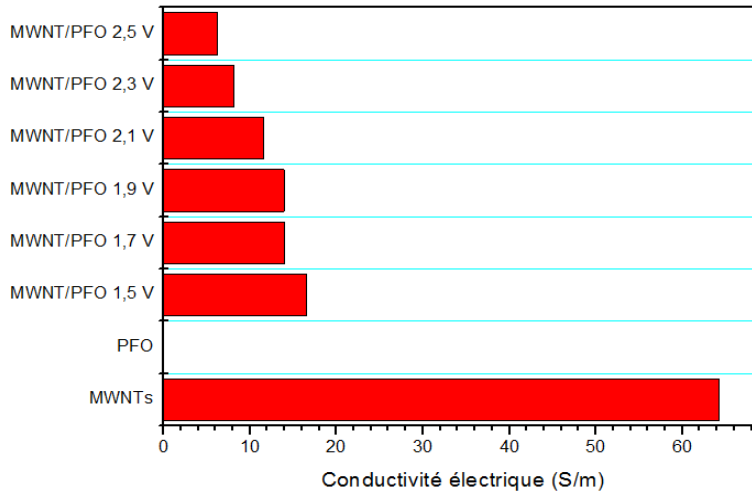
Dans ce paragraphe, nous allons présenter l'influence du potentiel appliqué lors de la synthèse électrochimique sur les propriétés de conduction des films bicouches. Dans le chapitre précédent, nous avons démontré que le taux de dopage du polymère et son épaisseur dépendaient du potentiel de synthèse appliqué. Nous avons même démontré que pour des potentiels trop élevés, le polymère risque de se dégrader ou de se suroxyder. Ce paramètre a donc une influence sur l'état final du polymère et peut moduler ses propriétés de conduction.

Une étude a donc été menée sur la polymérisation du 9H-fluorène et du 9,9-dioctylfluorène sur des couches minces de MWNTs. Tous les paramètres ont été fixés à savoir un temps de polymérisation de 20 s excepté le potentiel qui a été varié de 1,5V à 2,5V dans le cas de la synthèse de PFO et de 1,6V à 2,6V dans le cas de la synthèse de PDOF.

**Tableau 5. 4** Influence du potentiel appliqué sur la conductivité électrique surfacique  $\sigma_s$  de films à base de MWNTs et de PFO

Potentiel appliqué (V)	Taux de dopage $\delta$	Epaisseur du film calculée (nm)	Conductivité électrique surfacique $\sigma_s$ (S/m)
1,5	0,95	85	17
1,7	0,74	101	14
1,9	0,54	138	14
2,1	0,44	139	11
2,3	0,37	169	8,
2,5	0,33	199	6

A partir du **Tableau 5.4** et de la **Figure 5.7**, il en ressort que plus le potentiel de synthèse est important, plus la conductivité du film est faible. En effet, plus le potentiel de synthèse augmente et plus l'épaisseur du film augmente accompagnée d'une diminution notable du taux de dopage. Il ne faut pas oublier qu'aux forts potentiels de synthèse, des réactions de dégradation entrent en jeu, changeant ainsi la morphologie voir même les propriétés intrinsèques du polymère.



**Figure 5. 7** Conductivité électrique surfacique  $\sigma_S$  de films à base de MWNTs et de PFO en fonction du potentiel appliqué (à partir des données du **Tableau 5.4**)

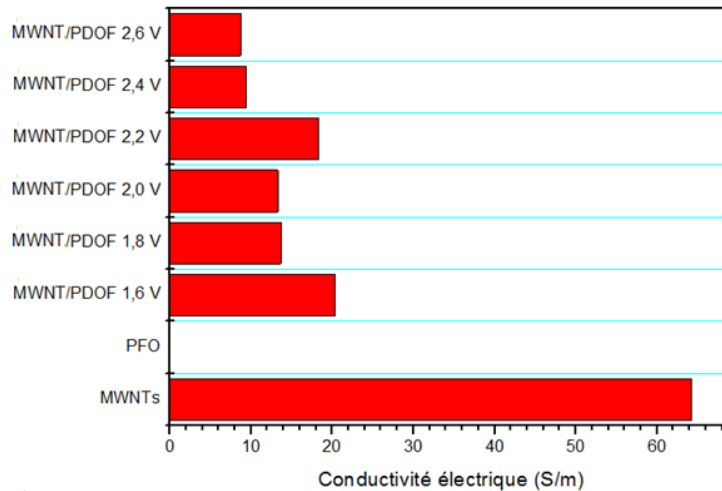
Il serait également intéressant d'évaluer l'effet du potentiel sur les propriétés électriques des films de PDOF déposés sur les couches de MWNTs.

**Tableau 5. 5** Influence du potentiel appliqué sur la conductivité électrique surfacique  $\sigma_S$  de films à base de MWNTs et de PDOF

Potentiel appliqué (V)	Taux de dopage $\delta$	Epaisseur du film calculée (nm)	Conductivité électrique surfacique $\sigma_S$ (S/m)
1,6	1	80	20
1,8	0,99	115	14
2,0	0,99	120	13
2,2	0,91	86	18
2,4	0,87	156	9
2,6	0,72	183	9

Les données issues du **Tableau 5.5** et schématisées dans le graphe de la **Figure 5.8**, montrent que la conductivité électrique du film électrodéposé est plus importante pour des potentiels se rapprochant de 1,6V confirmant le rôle joué par l'épaisseur du film sur la conductivité électrique.

Par ailleurs, le polyfluorène bi-substitué avec des groupements octyle en C9 devance son homologue le poly(9H-fluorène) en termes de conduction électrique.



**Figure 5. 8** Conductivité électrique surfacique  $\sigma_s$  de films à base de MWNTs en fonction du potentiel appliqué (à partir des données du [Tableau 5.5](#))

### V.2.1.3 Influence de la nature de l'électrolyte

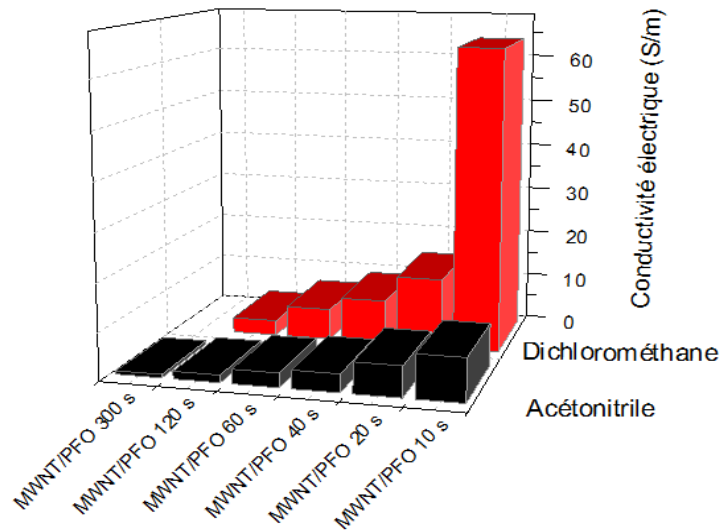
Dans le chapitre précédent, nous avons étudié l'effet de la nature de l'électrolyte sur les propriétés du film polymère à savoir son épaisseur et son taux de dopage. Nous avons donc utilisé deux solvants organiques (dichlorométhane et acétonitrile), connus tous les deux pour être de bons solvants pour la dispersion et l'électropolymérisation des polyfluorènes.

Dans cette étude, nous souhaiterons comparer l'influence de différentes solutions : dichlorométhane et acétonitrile sur la conductivité électrique des films synthétisés.

Pour ce faire, des films de MWNTs ont subi une électropolymérisation du 9H-fluorène et du 9,9-dioctylfluorène pour des temps de polymérisation allant de 10 à 300 s et à des potentiels fixes de 1,5V et de 1,6V.

**Tableau 5. 6** Influence de la nature de l'électrolyte sur la conductivité électrique de films à base de MWNTs et de PFO

Temps de polymérisation (s)	Electrolyte	Taux de dopage $\delta$	Epaisseur du film calculée (nm)	Conductivité électrique surfacique $\sigma_s$ (S/m)
10	Dichlorométhane	0,97	51	64
20		0,76	87	15
40		0,43	167	9
60		0,28	212	7
120		0,16	389	3
300		0,07	966	$1,15 \cdot 10^{-2}$
10	Acétonitrile	1	178	9
20		0,95	285	6
40		0,52	572	4
60		0,38	728	3
120		0,21	1423	2
300		0,09	3298	0,73

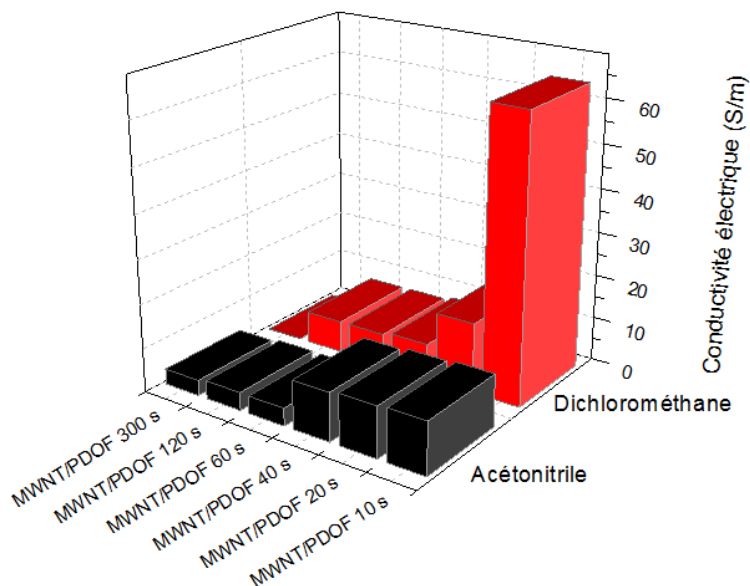


**Figure 5. 9** Conductivité électrique surfacique  $\sigma_s$  de films à base de MWNTs et de PFO en fonction du temps de polymérisation et de la nature de l'électrolyte (à partir des données du [Tableau 5.6](#))

D'après les données des **Tableau 5.6 - 5.7** et des graphes des **Figures 5.9 - 5.10**, nous pouvons dire que le dichlorométhane permet d'obtenir des conductivités électriques importantes pour des temps de polymérisation courts (jusqu'à 120 s) et ce aussi bien dans le cas du PFO que celui du PDOF. Après 120 s de synthèse électrochimique, les conductivités électriques chutent. L'acétonitrile a un pouvoir dissolvant et une constante diélectrique nettement supérieurs comparé au dichlorométhane, ainsi pour les mêmes temps de polymérisation, la synthèse dans l'acétonitrile conduit à des films beaucoup plus épais, ce qui expliquerait ces différences dans la mesure de la conduction électrique.

**Tableau 5. 7** Influence de la nature de l'électrolyte sur la conductivité électrique de films à base de MWNTs et de PDOF

<b>Temps de polymérisation (s)</b>	<b>Electrolyte</b>	<b>Taux de dopage <math>\delta</math></b>	<b>Epaisseur du film calculée (nm)</b>	<b>Conductivité électrique surfacique <math>\sigma_s</math> (S/m)</b>
10	Dichlorométhane	1	52	64
20		0,84	76	16
40		0,37	266	8
60		0,23	380	7
120		0,10	493	7
300		0,07	1103	0,02
10	Acétonitrile	0,98	312	12
20		0,79	362	12
40		0,57	503	11
60		0,42	754	4
120		0,33	486	4
300		0,28	1825	3



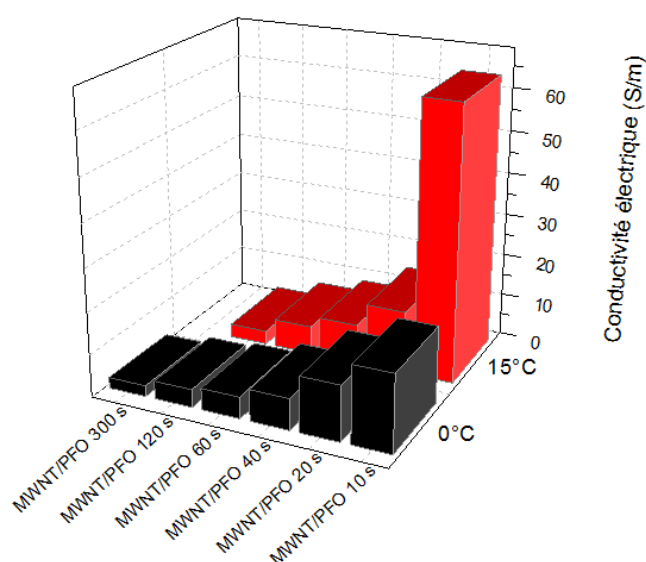
**Figure 5. 10** Conductivité électrique surfacique  $\sigma_s$  de films à base de MWNTs et de PDOF en fonction du temps de polymérisation et de la nature de l'électrolyte (à partir des données du [Tableau 5.7](#))

#### V.2.1.4 Influence de la température

Dans cette étude, nous allons étudier l'influence de la température de polymérisation sur la conductivité électrique des films. Nous allons comparer des synthèses effectuées à 0°C et à 15°C sur des films de MWNTs ayant subi une électropolymérisation potentiostatique à 1,5V pour la polymérisation du PFO et à 1,6V pour la synthèse du PDOF en faisant varier le temps de synthèse entre 10 et 300 s (voir [Tableaux 5.8 -5.9](#) et [Figures 5.11 -5.12](#)).

**Tableau 5. 8** Influence de la température de synthèse sur la conductivité électrique de films à base de MWNTs et de PFO

Temps de polymérisation (s)	Température (°C)	Taux de dopage $\delta$	Epaisseur du film l (nm)	Conductivité électrique surfacique $\sigma_s$ (S/m)
10	0	1	53	18
20		0,57	102	13
40		0,34	165	7
60		0,20	218	5
120		0,12	438	4
300		0,05	884	3
10	15	0,97	51	64
20		0,76	87	15
40		0,43	167	9
60		0,28	212	7
120		0,16	389	3
300		0,07	965	$1,15 \cdot 10^{-2}$



**Figure 5. 11** Conductivité électrique surfacique  $\sigma_s$  de films à base de MWNTs et de PFO en fonction du temps de polymérisation et de la température de synthèse (à partir des données du **Tableau 5.8**)

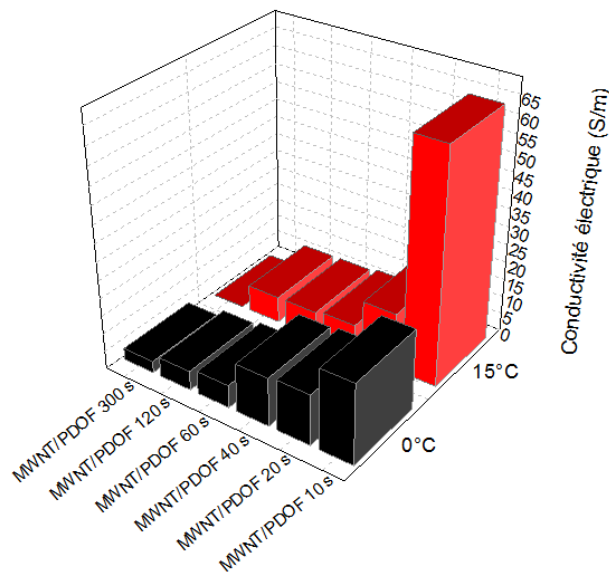
Une même tendance est observée pour la conductivité électrique en fonction du temps de polymérisation pour les deux températures de synthèse. Plus le temps de polymérisation augmente plus la conductivité électrique chute, ce qui confirme le rôle de l'épaisseur du film de polymère sur les propriétés de conduction électrique.

Nous avons observé une meilleure conductivité électrique à 15°C qu'à 0°C sauf pour des longs temps de polymérisation et ce bien que la couche polymérique soit plus fine à 0°C qu'à 15°C. Une synthèse à 0°C serait donc susceptible de changer la morphologie de dépôt polymérique, induisant un désordre ou une dégradation et donc une moins bonne conductivité.

**Tableau 5. 9** Influence de la température de synthèse sur la conductivité électrique de films à base de MWNTs et de PDOF

Temps de polymérisation (s)	Température (°C)	Taux de dopage $\delta$	Epaisseur du film l (nm)	Conductivité électrique surfacique $\sigma_s$ (S/m)
10	0	0,97	24	22
20		0,75	59	15
40		0,51	118	14
60		0,41	166	6
120		0,36	249	5
300		0,12	571	3
10		15	1	52
20	0,84		76	16
40	0,36		266	8
60	0,22		380	7
120	0,10		493	7
300	0,07		1103	0,02





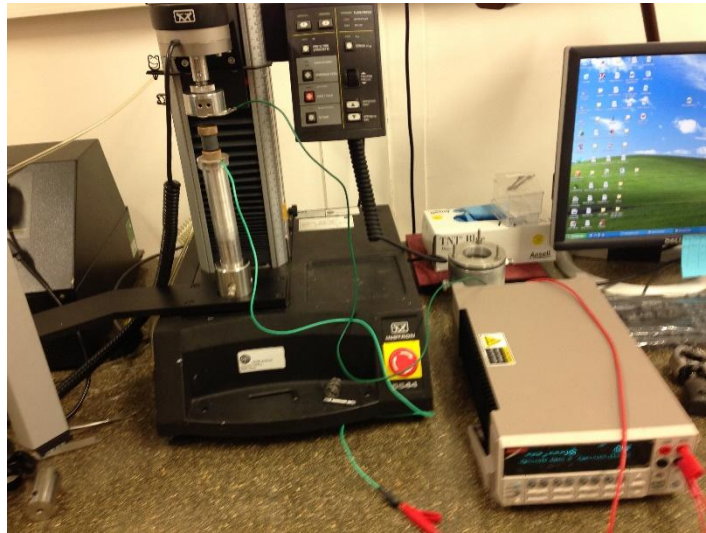
**Figure 5. 12** Conductivité électrique **surf**acique  $\sigma_s$  de films à base de MWNTs et de PDOF en fonction du temps de polymérisation et de la température de synthèse (à partir des données du **Tableau 5.9**)

Pour conclure, il apparait évident que pour l'obtention de films minces les plus conducteurs, nous avons besoin de travailler à des temps de polymérisation courts (10 s suffisent pour avoir des films d'une dizaine de nm conservant les mêmes propriétés de conduction que les MWNTs). Nous devons aussi travailler à un potentiel proche du potentiel optimal d'oxydation du monomère, utiliser le dichlorométhane comme solvant en opérant à 15°C plutôt qu'à une plus basse température de synthèse.

### V.2.2 Mesure de résistances volumiques par des essais électromécaniques de compression sur des films de MWNT/Polyfluorène

Nous avons réalisés des essais de compression cyclique sur des films de nanotubes de carbone enrobés de polyfluorène et confinés dans un tube cylindrique fermé à son extrémité par un couvercle. Nous arrivons à comprimer les films à l'aide d'un piston qui s'insère parfaitement dans le tube. Ainsi les essais de compression et les mesures de la résistance ohmique volumique sont réalisés simultanément à l'aide d'une mesure deux fils (connectés sur le couvercle) (**Figure 5.13**).

Nous pesons à l'aide d'une balance de précision quelques milligrammes de film et nous le plaçons dans le tube isolant refermé d'un côté par le couvercle conducteur et, de l'autre, par un piston. L'ensemble est placé dans la machine de compression de type Instron 5544, équipée d'un capteur de charge de 100 N et fonctionnant à une vitesse de 0,1 mm/min. Le déplacement est mesuré à l'aide d'un LVDT (linear voltage-displacement transducer). La charge maximale appliquée sur la cellule est de 35 N.

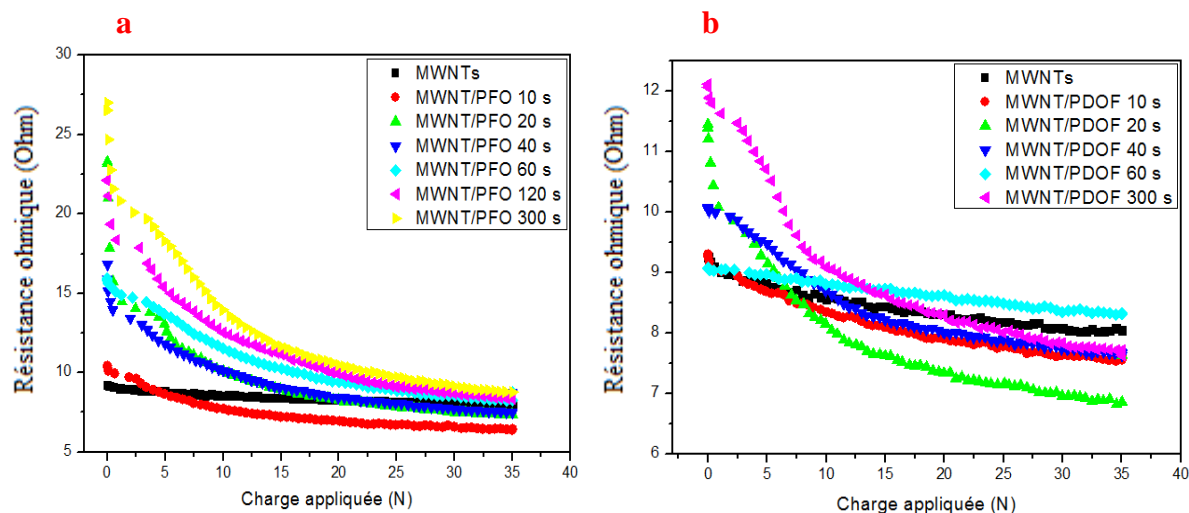


**Figure 5. 13** Dispositif expérimental pour la réalisation des essais de compression

Nous souhaitons étudier l'influence de l'électrodéposition de films de polyfluorène sur la résistance ohmique volumique des pastilles obtenues. Plusieurs paramètres peuvent influencer les propriétés finales des films de PFO ou de PDOF déposés à la surface des MWNTs, à savoir le temps de polymérisation, la nature du solvant ou encore le potentiel de synthèse appliqué. Tous ces paramètres sont donc susceptibles d'influencer la variation de la résistance ohmique des films lors des essais électro-mécaniques.

### V.2.2.1 Temps de polymérisation

Cette étude a été menée sur des films de PFO et de PDOF qui ont été polymérisés par voie potentiostatique en faisant varier le temps de synthèse de 10 à 300 s et en maintenant les potentiels de polymérisation à 1,5V pour le PFO et à 1,6V pour le PDOF.



**Figure 5. 14** Résistance ohmique volumique de films à base de MWNTs et de PFO(a), à base de MWNTs et de PDOF (b) en fonction de la charge appliquée et du temps de polymérisation

Durant les essais de compression cyclique, la résistance ohmique volumique a été simultanément mesurée. La résistance diminue en fonction de la charge appliquée, ce qui signifie que cette grandeur diminue à chaque formation de nouveaux contacts dans le réseau constitué de MWNTs et de polymère semi-conducteur. Cette résistance totale mesurée est en réalité la somme de la résistance provenant du film compacté et des résistances aux bords (aux contacts avec les électrodes).

La détermination de la résistance au bord peut paraître complexe car le comportement du film dans cette zone (près de l'électrode) est différent de celui dans l'amas. L'électrode, par le biais du piston va aplatir rapidement le dessus du film et établir ainsi rapidement un contact sur toute sa surface et ce pour une force relativement faible (une charge de 15 N). Expérimentalement, nous observons que la résistance chute brutalement de la valeur maximale mesurable par le multimètre (environ 20  $\Omega$ ) à une valeur de quelques ohms et évolue ensuite de manière continue (il s'agit d'une phase de saturation traduisant une densification des points de contact dans les films).

Nous pouvons aussi dire que quel que soit la nature et l'épaisseur du film polymérique déposé sur les MWNTs, la résistance ohmique paraît sensible aux détails de la structure et notamment la connectivité, puisque cette grandeur diminue avec la formation de contacts.

Il est intéressant de savoir que la résistance ohmique est proportionnelle à la variation du temps de polymérisation. C'est-à-dire que plus le temps de synthèse augmente, plus l'épaisseur du film polymère croît. Les MWNTs se trouvent alors dans une structure en bloc, enrobés de polymère semi-conducteur, d'où l'augmentation de la résistance ohmique.

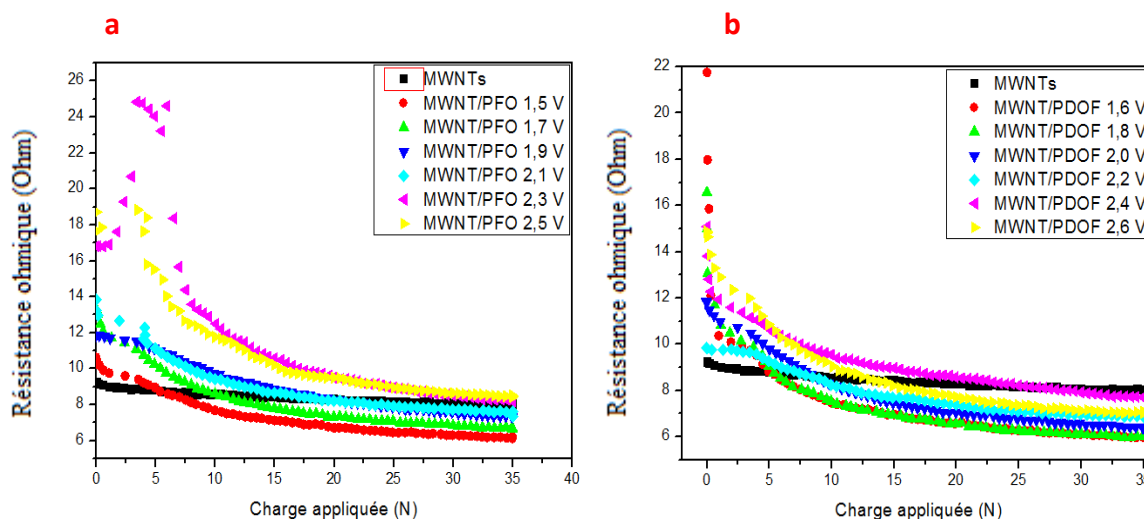
Dans le cas de l'enrobage de MWNTs avec du PFO, nous remarquons une amélioration de la conduction des films hybrides par rapport au film de MWNTs bruts pour des temps de polymérisation ne dépassant pas les 60 s. Ainsi pour des films de PFO dont l'épaisseur n'excède pas les 200 nm, la présence de PFO à la surface de MWNTs réduit sa résistance ohmique. Ceci pourrait être expliqué par le fait que le polymère conducteur couvre les défauts structuraux présents à la surface des nanotubes de carbone, ce qui préserve le libre parcours des électrons en augmentant leur conduction dans les segments et en inhibant leur diffusion de part et d'autres dans le tube. Ces explications s'appuient sur les résultats trouvés dans la [Figure 4.20.b](#), montrant que le dépôt de PFO à des temps de polymérisation inférieurs à 100 s diminue l'état de désordre dans la structure des NTC.

Dans le cas de l'électropolymérisation du PDOF, la plus faible résistance ohmique est attribuée au dépôt dont le temps de polymérisation est de 20 s.

Ainsi, le temps de polymérisation affecte considérablement la conductivité des films lors des essais électro-mécaniques. Les faibles épaisseurs des films polymériques (< 200 nm) conduisent à une amélioration de la conduction tandis que plus le film s'épaissit, plus la résistance ohmique augmente, ce qui est la conséquence de l'absence de contacts francs entre les nanotubes de carbone.

### V.2.2.2 Influence du potentiel appliqué

Cette étude a été menée sur les films de MWNTs enrobés de PFO et de PDOF. Ces films ont été polymérisés en potentiostatique. Les potentiels de polymérisation varient de 1,5V à 2,5V pour la synthèse de PFO et de 1,6V à 2,6V pour la polymérisation du PDOF. Le temps de polymérisation a été fixé à 20 s.



**Figure 5.15** Résistance ohmique de films à base de MWNTs et de PFO (a), à base de MWNTs et de PDOF (b) en fonction de la charge appliquée et du potentiel de polymérisation

Nous pouvons noter que plus le potentiel appliqué est important, plus la résistance ohmique augmente (Figure 5.15). En effet, l'épaisseur du film polymérique augmente lorsque nous appliquons un potentiel important, ce qui contribue à une insuffisance de la force de contact entre les nanotubes pour établir des contacts graphitiques. Donc la résistance de contact est, une fois de plus, sensible aux détails de la structure donc sensible au potentiel appliqué.

Lorsque la charge appliquée est grande, nous constatons que le comportement électrique des hybrides est soit égale ou meilleur que celui des MWNTs seuls.

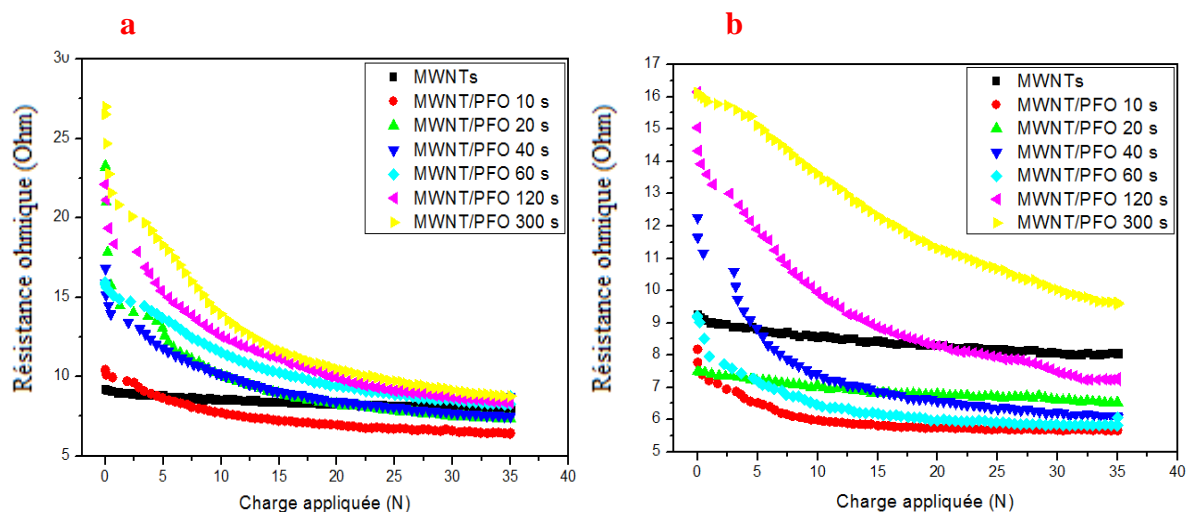
Nous notons que pour un potentiel égal au potentiel d'oxydation optimal des monomères (proche de 1,5V/PFO et de 1,6V/PDOF), le matériau présente la meilleure conductivité électrique. En ce qui concerne les potentiels élevés, la résistance est presque identique ou inférieure à celle des MWNTs brutes. Aux forts potentiels, nous facilitons la dégradation du polymère, ce qui conduit à une modification de sa structure en le rendant plus fragile. Bien que le film soit plus épais, il n'altère pas la conductivité des nanotubes de carbone. Grâce à

son changement de structure et à sa dégradation, il fragilise le réseau de polymère et facilite le contact graphitique.

### V.2.2.3 Influence de la nature de l'électrolyte

Dans cette partie, nous allons évaluer la composition chimique du solvant sur les propriétés de conduction. Nous allons travailler en mode potentiostatique en maintenant les potentiels à 1,5V pour la synthèse de PFO et à 1,6V pour la polymérisation du PDOF et ce, pour des temps de polymérisation allant de 10 à 300 s.

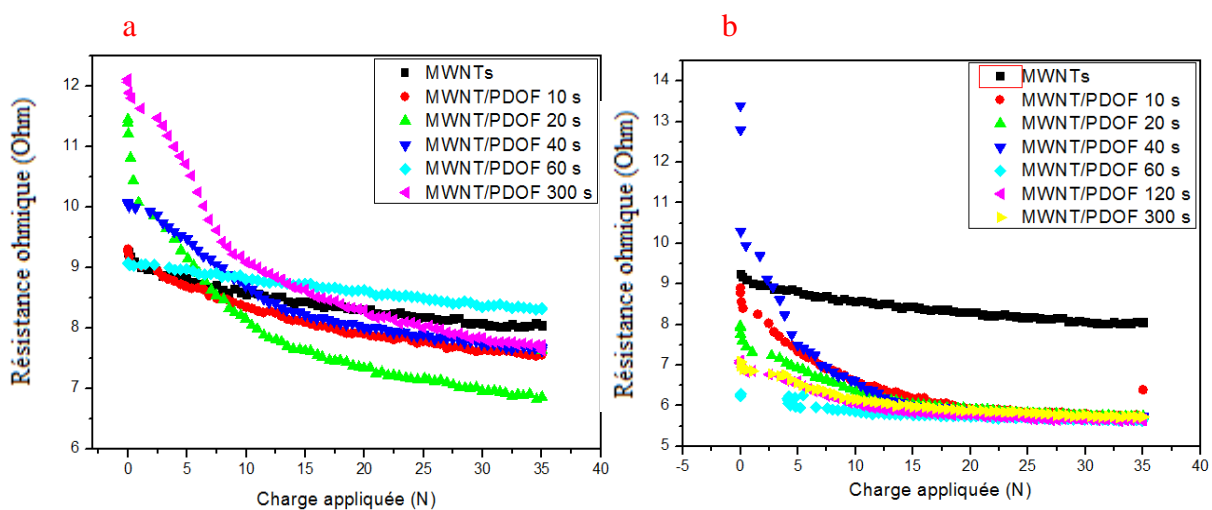
Nous utiliserons deux types de solvants organiques : le dichlorométhane et l'acétonitrile.



**Figure 5. 16** Résistance ohmique de films à base de MWNTs et de PFO en fonction de la charge appliquée et de la nature de l'électrolyte : dichlorométhane (a) et acétonitrile (b)

La résistance ohmique diminue lorsque la charge appliquée augmente et lors de la formation de nouveaux contacts. Nous constatons que cette résistance de contact est sensible au temps de polymérisation mais aussi à la nature de l'électrolyte.

Nous avons vu dans le chapitre précédent que l'acétonitrile, connu pour être un solvant quatre fois plus polaire que le dichlorométhane, conduisait à des films beaucoup plus épais. Ainsi, pour des temps de polymérisation supérieurs à 120 s, les films sont plus résistants que les MWNTs vu que le film épais de polymère inhibe le contact entre les nanotubes de carbone et surtout pour un temps de polymérisation de 300 s.



**Figure 5. 17** Résistance ohmique de films à base de MWNTs et de PDOF en fonction de la charge appliquée et de la nature de l'électrolyte : dichlorométhane (a) et acétonitrile (b)

Dans le cas de l'électropolymérisation du PDOF, un comportement différent est constaté. L'acétonitrile conduit à la formation de films plus conducteurs que le film de MWNTs seuls et ce quel que soit le temps de polymérisation. Bien que les films soient plus épais que leurs homologues obtenus en présence de dichlorométhane, on a des films possédant de meilleures propriétés électriques quand ils sont synthétisés dans l'acétonitrile.

On a dit que l'acétonitrile est un excellent solvant aprotique et polaire. Il a donc un pouvoir dissolvant meilleur que le dichlorométhane. Ainsi, il est capable de mieux dissoudre et de faciliter la diffusion des entités réactives lors de la synthèse électrochimique, conduisant à des films probablement plus homogènes.

Par ailleurs, le PDOF se présente sous une phase prédominante dite « phase  $\beta$  ». Cette phase cristalline a le pouvoir d'améliorer le transport des charges. Ainsi, un film présentant une structure cristalline homogène pourrait avoir un caractère conducteur supérieur quand il est préparé dans l'acétonitrile.

L'application d'une charge importante peut solliciter également un changement de la structure du polymère à la surface des NTC.

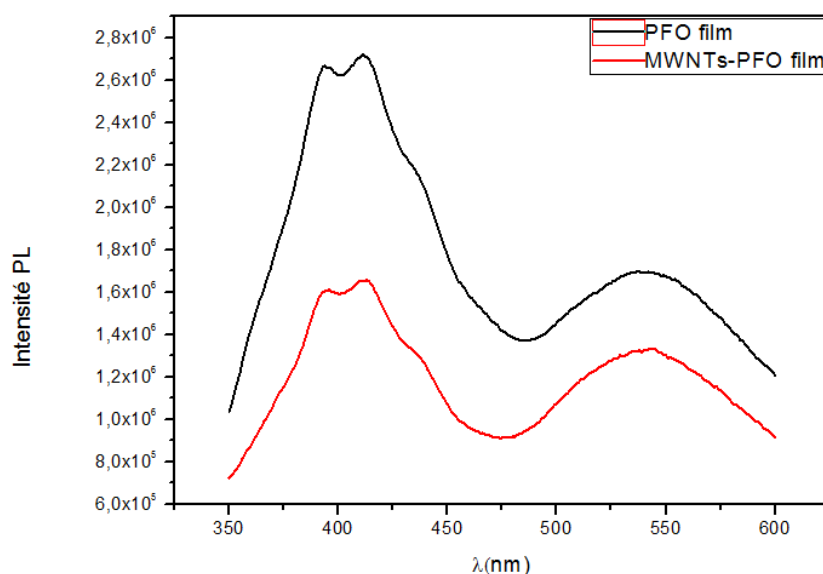
Ainsi, l'utilisation d'un bon solvant et l'application d'une charge importante sur les films peuvent conduire à des structures plus ordonnées, ce qui explique cette baisse de la résistance des films hybrides comparés au film de MWNTs bruts.

### V.3 Propriétés optiques : Photoluminescence des films

Nous avons mesuré la photoluminescence de films de polymères et de films de MWNTs enrobés de PFO et PDOF pour un temps de polymérisation de 40 s et pour des potentiels de synthèse de 1,5V et de 1,6V. L'électrolyte employé pour la synthèse est le dichlorométhane.

#### V.3.1 Photoluminescence de films à base de MWNTs et de PFO

Le spectre de PL du film PFO (Figure 5.18) présente deux pics à 396 et 416 nm et une bande parasite centrée autour de 545 nm. La présence de cette bande sur un film frais indique que le polymère est particulièrement fragile vis-à-vis de l'oxydation ou des interactions interchaînes. Cette bande peut être caractéristique de la formation de fluorénone (présence d'un pic à  $1740\text{ cm}^{-1}$  sur le spectre IRTF du PFO attestant la formation de groupement carbonyle sur le carbone C9 de l'unité fluorène).



**Figure 5. 18** Spectre de photoluminescence de de film de PFO (courbe noire) et de film de MWNTs enrobés de PDOF pour un temps de polymérisation de 40s à 1,6 V (courbe rouge)

Nous constatons également que l'ajout de MWNTs détériore les propriétés de fluorescence du matériau. Certes, le film continue d'émettre aux mêmes longueurs d'onde mais avec une plus faible intensité.



Les interactions entre nanotubes de carbone et chaînes de polymère peuvent être à l'origine du changement conformationnel adopté par la macromolécule, d'où le changement de ces propriétés d'émission.

Le PFO semble être un candidat fragile vu qu'il s'oxyde rapidement et l'ajout de MWNTs détériore également ses propriétés optiques.

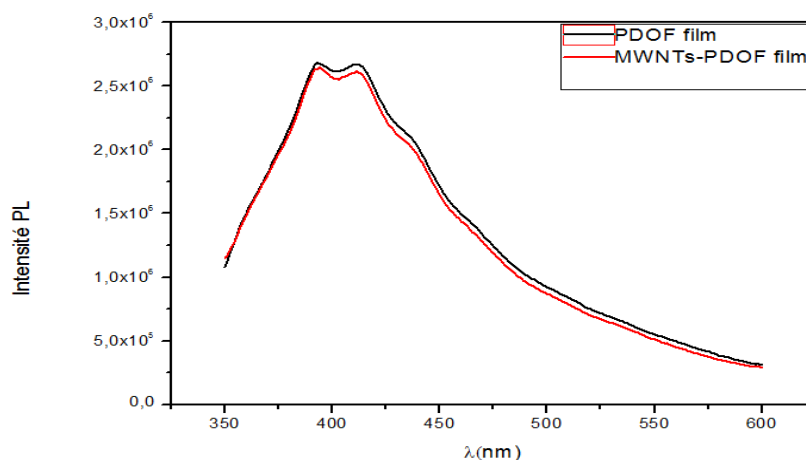
### V.3.2 Photoluminescence de films à base de MWNTs et de PDOF

Les spectres de fluorescence des films de PDOF et de MWNTs enrobés de PDOF sont illustrés sur la **Figure 5.19**.

Dans le cas du PDOF possédant une phase amorphe dite « phase  $\alpha$  », le spectre du polymère devrait présenter un pic de PL à 425 nm.<sup>144</sup>

Le spectre de PL du film PDOF présente une structure vibronique avec deux pics à 392 et 416 nm et un léger épaulement à 445 nm.

L'ajout des MWNTs dans la structure polymérique diminue légèrement l'intensité du pic principal à 416 nm, ceci pourrait être dû à un changement de la longueur de conjugaison du polymère conducteur en présence du film de nanotubes de carbone mais aussi à la variation de la structure de la macromolécule qui devient plus amorphe. Ainsi, les propriétés optiques du PDOF sont légèrement affectées par la présence des MWNTs.



**Figure 5. 19** Spectre de photoluminescence de de film de PDOF (courbe noire) et de film de MWNTs enrobés de PDOF pour un temps de polymérisation de 40s à 1,6V (courbe rouge)

Le PDOF, grâce à ses propriétés de conduction électrique (présence de la phase cristalline dans sa structure) et de la stabilité de son spectre de fluorescence, se présente comme un bon candidat pour l'élaboration de films minces en présence de MWNTs, aussi bien conducteurs sur le plan électrique qu'émetteurs stables de la lumière bleue dans le visible.

### **V.4 Conclusion**

Le but de ce chapitre a été de mettre en évidence les propriétés des films hybrides composés de couches minces de MWNTs et enrobés de polyfluorène, tant sur le plan électrique qu'optique.

Nous avons de même étudié l'influence de certains paramètres de synthèse électrochimique sur ces deux propriétés.

Dans un premier temps, nous avons évalué la conductivité électrique surfacique de films grâce à la technique de Van Der Pauw, connue pour être utilisée sur les couches minces. Nous avons vu que plusieurs paramètres tels que le temps de synthèse, le potentiel appliqué ou encore la nature de l'électrolyte support pouvaient influencer les propriétés structurales du film de polymère et par conséquent, les propriétés de conduction de l'hybride finale. Travailler à des temps de polymérisation courts, au potentiel optimal d'oxydation des monomères et en présence de dichlorométhane pouvait conduire à des matériaux plus conducteurs, électriquement.

Dans un deuxième temps, nous avons étudié les propriétés de résistance ohmique volumique des films ayant subi des essais de compression cyclique couplés à des mesures électriques. Nous avons constaté que le temps de polymérisation est un paramètre qui influe énormément sur l'interface et sur les détails de la structure. Plus le temps de polymérisation est long, plus l'épaisseur du film est importante, moins bonne sera la connectivité et la force de contact entre les nanotubes. Pour des temps de synthèse courts ou encore pour de faibles potentiels de synthèse, nous avons observé que le polymère améliorait les propriétés électriques des films à base de MWNTs.

Enfin, nous avons évalué les propriétés optiques des films de polymères déposés sur les couches minces de MWNTs. L'ajout des nanotubes de carbone sert sans doute à améliorer les propriétés électriques des films polymériques mais influence les caractéristiques de fluorescence des polymères électroluminescents. En effet, le PFO se révèle être fragile vis-à-

vis de l'oxydation mais aussi vis-à-vis de l'ajout des MWNTs. L'émission du film hybride se fait aux mêmes longueurs d'onde que le film de polymère seul et avec une intensité plus faible. Cette émission est aussi décalée vers le vert.

Cette étude nous a montré que le PDOF est le meilleur candidat pour l'élaboration de films minces à base de MWNTs émettant dans le bleu car l'ajout des nanotubes de carbone influence très peu ses propriétés optiques et lui confère une amélioration de sa conductivité électrique.

Notons que des améliorations quant à la structure du PDOF doivent être apportées si l'on souhaite introduire ces films dans l'élaboration de diodes organiques électroluminescentes. La présence de la phase cristalline améliore, certes, la conductivité du polymère mais réduit le rendement de photoluminescence du film suite à la formation d'interactions inter-chaînes.

Parmi les solutions à envisager, les recuits sur les films hybrides peuvent moduler les proportions des deux phases amorphe et cristalline du PDOF. Ainsi en chauffant le polymère à une température supérieure à celle de la transition vitreuse, les chaînes vont former des pelotes et la structure cristalline va se rompre. Il serait donc intéressant d'étudier les propriétés des films bicouches ayant subi des recuits à différentes températures. Il serait aussi intéressant d'élaborer des diodes à partir des films bicouches et d'étudier leur comportement au sein du dispositif optique.

## **Conclusion générale et perspectives**

Les travaux réalisés au cours de cette thèse étaient orientés vers l'élaboration de films bicouches électroluminescents à base de polymères conjugués et de nanotubes de carbone. Notre choix s'est préférentiellement porté vers les polymères conducteurs en raison des multiples avantages telle que leur facilité de mise en œuvre mais aussi en raison du niveau de développement moins avancé de l'électronique organique par rapport à l'électronique inorganique. Le principal retard de l'électronique organique à base de polymères conjugués se situe au niveau de l'émission dans le bleu. Les polyfluorènes ont donc été choisis car ils possèdent d'excellentes propriétés d'émission dans le bleu.

Nous nous sommes également intéressés aux nanotubes de carbone. Leur introduction dans les dispositifs électroluminescents telles les diodes organiques, en association directe avec le polymère conjugué constitue une des originalités de ce travail.

L'objectif du premier chapitre était de présenter la pierre angulaire de cette thèse, les polymères conjugués. Nous avons décrit la structure électronique des polymères conjugués en nous intéressant en particulier au phénomène de conjugaison qui donne à cette classe de polymères ses propriétés de conduction électronique. Nous avons ensuite abordé la question de la nature de transport des charges injectées dans les polymères conjugués en nous basant sur le modèle polaronique puis nous nous sommes intéressés aux propriétés de luminescence dont disposent les polymères conjugués. Nous avons également décrit la famille des polymères choisie : les polyfluorènes. Nous avons détaillé les points forts de cette famille de polymères dont l'émission dans le bleu et un bon rendement de photoluminescence compris entre 0,6 et 0,8 en couche mince. Nous nous sommes ensuite intéressés à leurs propriétés d'émission en nous attachant particulièrement sur ce qui constitue la principale faiblesse des polyfluorènes : le manque de stabilité d'émission qui se traduit par la modification de la couleur d'émission virant au vert. Nous avons ensuite présenté les différents polymères utilisés pendant cette thèse à savoir le PFO et le PDOF. Le PDOF a été choisi pour ses propriétés de solubilité et de stabilité. L'étude de ses caractéristiques a permis d'établir différentes stratégies pour améliorer les performances des dispositifs. Enfin, nous avons conclu ce chapitre en décrivant succinctement les nanomatériaux susceptibles d'améliorer les propriétés opto-électriques de nos polymères grâce à leurs excellentes propriétés intrinsèques. Jusqu'à présent, aucune étude n'a montré l'utilisation de dispersions de NTC comme film sur lequel serait déposée une couche de polyfluorène. Nous avons pensé qu'il serait intéressant d'élaborer des diodes où les NTC y seraient incorporés sous forme de couche facilitant l'injection et le transport des charges et où l'ajout d'une couche de polyfluorène préviendrait

l'apparition de court-circuits. Dans cette optique, les polyfluorènes pourront tirer bénéfice des propriétés de conduction des NTC tout en maintenant leurs propriétés photophysiques.

Dans le deuxième chapitre, nous avons décrit les matériaux utilisés lors des synthèses effectuées ainsi que l'appareillage permettant la caractérisation des produits obtenus.

Le troisième chapitre nous a permis de déterminer les conditions optimales de la synthèse électrochimique du 9H-fluorène et de son dérivé 9,9-dioctylfluorène. Nous avons également caractérisé ces films par différentes techniques physico-chimiques. Toutes ces caractérisations ont permis de conclure que le PDOF possède une émission dans le bleu assez stable. Le greffage de deux chaînes octyle affecte sa morphologie. Le polymère se présente sous une forme telle que deux phases cristallographiques coexistent. Outre la phase amorphe, le PDOF a une structure cristalline lui conférant de bien meilleures propriétés de conduction de charges. Notons, par ailleurs, que cette même morphologie affecte l'intensité de la luminescence car les sites ordonnés au sein de la phase  $\beta$  jouent le rôle de sites de piégeage des excitons. Un compromis devrait donc être réalisé afin d'orienter les propriétés des films polymères soit au profit de la conduction électrique ou de l'efficacité de l'émission dans le bleu en fonction des applications souhaités.

Dans le quatrième chapitre, nous avons réalisés des dépôts "*in-situ*" de films de polyfluorènes sur des couches de MWNTs par la polymérisation électrochimique. L'électrochimie s'est révélée être une technique propre, rapide et qui de plus permet le contrôle de l'épaisseur du film polymérique. Nous avons également pu évaluer l'influence de certains paramètres électrochimiques sur les propriétés finales du film à savoir son taux de dopage et son épaisseur. La caractérisation du comportement électrochimique nous a permis de conclure que plus le temps de polymérisation ou le potentiel appliqué augmentent, plus les films de polymère sont épais. La nature de l'électrolyte influence également les caractéristiques des films synthétisés : une synthèse dans un milieu contenant l'acétonitrile conduit à des films épais de taille micrométrique tandis que le dichlorométhane forme des films d'épaisseur nanométrique. Les différentes techniques de caractérisation physico-chimique ont mis en évidence la présence du polymère à la surface des NTC. Nous avons fait également appel à la technique de diffraction des rayons X pour mettre en évidence la structure du PDOF en présence de MWNTs. L'allotropie du PDOF change à l'échelle nanoscopique conduisant à un état de désordre plus important. Les MWNTs sont donc à l'origine du changement de la structure du polymère. Il est important de prendre en

considération les effets nanométriques des nanotubes de carbone sur les propriétés des polymères car ils influencent la matrice environnante à l'échelle nanométrique.

Le but du dernier chapitre était de mettre en évidence les propriétés électriques et optiques des films hybrides. Nous avons évalué la conductivité électrique surfacique de films grâce à la technique de Van Der Pauw, connue pour être utilisée sur les couches minces. Nous avons vu que plusieurs paramètres tels que le temps de synthèse, le potentiel appliqué ou encore la nature de l'électrolyte support pouvaient influencer les propriétés structurales du film de polymère et par conséquent, les propriétés de conduction de l'hybride finale. Travailler à des temps de polymérisation courts, au potentiel optimal d'oxydation des monomères et en présence de dichlorométhane pouvait conduire à des matériaux plus conducteurs, électriquement. Nous avons également étudié les propriétés de la résistance ohmique sur des pastilles de films ayant subi des essais de compression cyclique couplés à des mesures électriques. Nous avons constaté que le temps de polymérisation est un paramètre qui influence énormément sur l'interface et sur les détails de la structure. Plus le temps de polymérisation est long, plus l'épaisseur du film est importante, moins bonne sera la connectivité et la force de contact entre les nanotubes. Pour des temps de synthèse courts ou encore pour de faibles potentiels de synthèse, nous avons observé que le polymère améliorait les propriétés électriques des films à base de MWNTs. Enfin, nous avons évalué les propriétés optiques des films de polymères déposés sur les couches minces de MWNTs. L'ajout des nanotubes de carbone sert sans doute à améliorer les propriétés électriques des films polymériques mais influence les caractéristiques de fluorescence des polymères électroluminescents. En effet, le PFO s'est révélé être fragile vis-à-vis de l'oxydation mais aussi vis-à-vis de l'ajout des MWNTs. L'émission du film hybride se fait aux mêmes longueurs d'onde que le film de polymère seul et avec une intensité plus faible. Cette émission est aussi décalée vers le vert. Cette étude nous a montré que le PDOF est le meilleur candidat pour l'élaboration de films minces à base de MWNTs émettant dans le bleu car l'ajout des nanotubes de carbone influence très peu ses propriétés optiques et lui confère une amélioration de sa conductivité électrique.

Notons que des améliorations quant à la structure du PDOF doivent être apportées si l'on souhaite introduire ces films dans l'élaboration de diodes organiques électroluminescentes. La présence de la phase cristalline améliore, certes, la conductivité du polymère mais réduit le rendement de photoluminescence du film suite à la formation d'interactions inter-chaînes.

Parmi les solutions à envisager, les recuits sur les films hybrides peuvent moduler les proportions des deux phases amorphe et cristalline du PDOF. Ainsi en chauffant le polymère à une température supérieure à celle de la transition vitreuse, les chaînes vont former des pelotes et la structure cristalline va se rompre. Il serait donc intéressant d'étudier les propriétés de luminescence des films bicouches ayant subi des recuits à différentes températures.

Il serait aussi intéressant d'étudier l'effet de la dispersion des NTC sur les propriétés des films à l'interface des deux couches. Différentes techniques permettent de fonctionnaliser les NTC en vue de les individualiser et de contrebalancer les forces de Van der Waals. Le principal défi réside dans l'obtention d'un film homogène, possédant une résistance de surface la plus faible associée à une transparence dans le visible maximale.

Il serait aussi intéressant d'élaborer des diodes à partir des films bicouches et d'étudier leur comportement au sein du dispositif optique. Le principal défi réside dans l'obtention d'un film homogène, possédant une résistance de surface la plus faible associée à une transparence dans le visible maximale.





## **Références Bibliographiques**

1. Ito, T., Shirakawa, H. & Ikeda, S. Simultaneous polymerization and formation of polyacetylene film on the surface of concentrated soluble Ziegler-type catalyst solution. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **12**, 11–20 (1974).
2. Lefrant, S. et al. Raman scattering in  $(\text{CH})_x$  and  $(\text{CH})_x$  treated with bromine and iodine. *Solid State Commun.* **29**, 191–196 (1979).
3. Kuwane, Y., Masuda, T. & Higashimura, T. Polymers of Substituted Acetylenes. II. Formation and Electrical Conductivity of Complexes of Poly(phenylacetylene)s. *Polym. J.* **12**, 387–391 (1980).
4. Roncali, J. Conjugated poly(thiophenes): synthesis, functionalization, and applications. *Chem. Rev.* **92**, 711–738 (1992).
5. McCullough, R. D. The Chemistry of Conducting Polythiophenes. *Adv. Mater.* **10**, 93–116 (1998).
6. Curran, D., Grimshaw, J. & Perera, S. D. Poly(pyrrole) as a support for electrocatalytic materials. *Chem. Soc. Rev.* **20**, 391–404 (1991).
7. Ivory, D. M. et al. Highly conducting charge-transfer complexes of poly(p-phenylene). *J. Chem. Phys.* **71**, 1506–1507 (1979).
8. Satoh, M., Tabata, M., Kaneto, K. & Yoshino, K. A highly conducting poly (p-Phenylene) film. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **195**, 203–206 (1985).
9. Giri, D., Kundu, K., Majumdar, D. & Bhattacharyya, S. P. Possibility of polaronic structure in polyaniline lattice: A semiempirical quantum chemical approach. *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **417**, 175–185 (1997).
10. Zhao, B., Neoh, K. G., Kang, E. T. & Tan, K. L. Concurrent N-Alkylation and Doping of Polyaniline by Alkyl Halides. *Chem. Mater.* **12**, 1800–1806 (2000).
11. Leclerc, M. Polyfluorenes: Twenty years of progress. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **39**, 2867–2873 (2001).
12. Skotheim, T. A. *Handbook of Conducting Polymers*, Second Edition,. (CRC Press, 1997).
13. Dai, L., Winkler, B., Dong, L., Tong, L. & Mau, A. W. H. Conjugated Polymers for Light-Emitting Applications. *Adv. Mater.* **13**, 915–925 (2001).
14. Chiang, C. K. et al. Conducting polymers: Halogen doped polyacetylene. *J. Chem. Phys.* **69**, 5098–5104 (1978).
15. Shirakawa, H., Zhang, Y.-X., Okuda, T., Sakamaki, K. & Akagi, K. Various factors affecting the synthesis of highly conducting polyacetylene. *Synth. Met.* **65**, 93–101 (1994).

16. Heeger, A. J. Semiconducting and Metallic Polymers: The Fourth Generation of Polymeric Materials†. *J. Phys. Chem. B* **105**, 8475–8491 (2001).
17. Fabien Miomandre & P Audebert. in *Conjugated Polymers* (CRC Press, 2006). at <<http://www.crcnetbase.com/doi/abs/10.1201/9781420043594.ch18>>
18. Chandler, G. K. & Pletcher, D. The electrodeposition of metals onto polypyrrole films from aqueous solution. *J. Appl. Electrochem.* **16**, 62–68 (1986).
19. Joelle Rault-Bertholet. Thèse d'état.
20. Peo, M. et al. Apparent absence of Pauli paramagnetism in metallic polyparaphenylene. *Solid State Commun.* **35**, 119–122 (1980).
21. Ikehata, S. et al. Solitons in Polyacetylene: Magnetic Susceptibility. *Phys. Rev. Lett.* **45**, 1123–1126 (1980).
22. Scott, J. C., Pfluger, P., Krounbi, M. T. & Street, G. B. Electron-spin-resonance studies of pyrrole polymers: Evidence for bipolarons. *Phys. Rev. B* **28**, 2140–2145 (1983).
23. Bredas, J. L. & Street, G. B. Polarons, bipolarons, and solitons in conducting polymers. *Acc. Chem. Res.* **18**, 309–315 (1985).
24. Hoofman, R. J., de Haas, M. P., Siebbeles, L. D. & Warman, J. M. Highly mobile electrons and holes on isolated chains of the semiconducting polymer poly (phenylene vinylene). *Nature* **392**, 54–56 (1998).
25. Blom, P. W. M., de Jong, M. J. M. & Vleggaar, J. J. M. Electron and hole transport in poly(p-phenylene vinylene) devices. *Appl. Phys. Lett.* **68**, 3308–3310 (1996).
26. Kambili, A. & Walker, A. B. Transport properties of highly aligned polymer light-emitting diodes. *Phys. Rev. B* **63**, 012201 (2000).
27. Yang, H. et al. Effect of mesoscale crystalline structure on the field-effect mobility of regioregular poly (3-hexyl thiophene) in thin-film transistors. *Adv. Funct. Mater.* **15**, 671–676 (2005).
28. Redecker, M., Bradley, D. D. C., Inbasekaran, M. & Woo, E. P. Mobility enhancement through homogeneous nematic alignment of a liquid-crystalline polyfluorene. *Appl. Phys. Lett.* **74**, 1400–1402 (1999).
29. Redecker, M., Bradley, D. D. C., Inbasekaran, M. & Woo, E. P. Nondispersive hole transport in an electroluminescent polyfluorene. *Appl. Phys. Lett.* **73**, 1565–1567 (1998).
30. Geens, W. et al. Dependence of field-effect hole mobility of PPV-based polymer films on the spin-casting solvent. *Org. Electron.* **3**, 105–110 (2002).

31. Hilt, O., Reedijk, J. a., Martens, H. c. f., Brom, H. b. & Michels, M. a. j. Dopant Effect on the Charge Transport in Conjugated Polymers. *Phys. Status Solidi B* **218**, 279–282 (2000).
32. Akcelrud, L. Electroluminescent polymers. *Prog. Polym. Sci.* **28**, 875–962 (2003).
33. Wilson, J. S. et al. Spin-dependent exciton formation in  $\pi$ -conjugated compounds. *Nature* **413**, 828–831 (2001).
34. Dhoot, A. s. & Greenham, N. c. Triplet Formation In Polyfluorene Devices. *Adv. Mater.* **14**, 1834–1837 (2002).
35. Wohlgenannt, M., Tandon, K., Mazumdar, S., Ramasesha, S. & Vardeny, Z. V. Formation cross-sections of singlet and triplet excitons in  $\pi$ -conjugated polymers. *Nature* **409**, 494–497 (2001).
36. Cleave, V., Yahsioglu, G., Barny, P. L., Friend, R. H. & Tessler, N. Harvesting Singlet and Triplet Energy in Polymer LEDs. *Adv. Mater.* **11**, 285–288 (1999).
37. Friend, R. H. et al. Electroluminescence in conjugated polymers. *Nature* **397**, 121–128 (1999).
38. Burroughes, J. H. et al. Light-emitting diodes based on conjugated polymers. *Nature* **347**, 539–541 (1990).
39. Yan, M., Rothberg, L. J., Papadimitrakopoulos, F., Galvin, M. E. & Miller, T. M. Defect Quenching of Conjugated Polymer Luminescence. *Phys. Rev. Lett.* **73**, 744–747 (1994).
40. Schiavon, G., Zotti, G. & Bontempelli, G. An electroactive nickel containing polymeric film obtained by electrochemical reduction of an aryl-nickel derivative. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **161**, 323–335 (1984).
41. Zotti, G. & Schiavon, G. Poly(2,5-thienylene)-coated electrodes formed by electroreduction of a nickel adduct with 2,5-dibromothiophene. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **163**, 385–388 (1984).
42. Xu, Z., Horowitz, G. & Garnier, F. Cathodic electropolymerization of polythiophene on platinum and various semiconducting electrodes. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **246**, 467–472 (1988).
43. Zecchin, S., Schiavon, G., Tomat, R. & Zotti, G. Redox polymer films from cathodic coupling of 4,4'-dibromobenzophenone and 2,7-dibromofluorenone. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **215**, 377–383 (1986).
44. Levi, M. D., Lopez, C., Vieil, E. & Vorotyntsev, M. A. Influence of ionic size on the mechanism of electrochemical doping of polypyrrole films studied by cyclic voltammetry. *Electrochimica Acta* **42**, 757–769 (1997).

45. Curtet, J. P., Djurado, D., Bée, M., Michot, C. & Armand, M. Structure of new mixed conducting alternate copolymers. *Synth. Met.* **102**, 1412–1413 (1999).
46. Rault-Berthelot, J., Orliac, M.-A. & Simonet, J. The polyfluorenes: a family of versatile electroactive polymers—III. Poly(9,9-dimethylfluorene) as an electrode modifier in the study of some systems known to be reversible on platinum. *Electrochimica Acta* **33**, 811–823 (1988).
47. Katz, H. E., Torsi, L. & Dodabalapur, A. Synthesis, Material Properties, and Transistor Performance of Highly Pure Thiophene Oligomers. *Chem. Mater.* **7**, 2235–2237 (1995).
48. M. A. Bader, H.-M. K. Polymer-based waveguides and optical switching. *Opt. Mater.* **9**, 334–341 (1998).
49. Faïd, K. & Leclerc, M. Responsive Supramolecular Polythiophene Assemblies. *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 5274–5278 (1998).
50. Mikkelsen, S. R. Electrochemical Biosensors for DNA Sequence Detection. *Electroanalysis* **8**, 15 – 19 (1996).
51. Wang, J. & Jiang, M. Toward Genoelectronics: Nucleic Acid Doped Conducting Polymers. *Langmuir* **16**, 2269–2274 (2000).
52. Pope, M., Kallmann, H. P. & Magnante, P. Electroluminescence in Organic Crystals. *J. Chem. Phys.* **38**, 2042–2043 (1963).
53. Helfrich, W. & Schneider, W. G. Recombination Radiation in Anthracene Crystals. *Phys. Rev. Lett.* **14**, 229–231 (1965).
54. Tang, C. W. & VanSlyke, S. A. Organic electroluminescent diodes. *Appl. Phys. Lett.* **51**, 913–915 (1987).
55. Tang, C. W., VanSlyke, S. A. & Chen, C. H. Electroluminescence of doped organic thin films. *J. Appl. Phys.* **65**, 3610–3616 (1989).
56. Adachi, C., Tokito, S., Tsutsui, T. & Saito, S. Electroluminescence in organic films with three-layer structure. *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L269 (1988).
57. Adachi, C., Tokito, S., Tsutsui, T. & Saito, S. Organic electroluminescent device with a three-layer structure. *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L713 (1988).
58. Adachi, C., Nagai, K. & Tamoto, N. Molecular design of hole transport materials for obtaining high durability in organic electroluminescent diodes. *Appl. Phys. Lett.* **66**, 2679–2681 (1995).
59. Yu, G. High performance photonic devices made with semiconducting polymers. *Synth. Met.* **80**, 143–150 (1996).

60. Sun, Q., Li, Y. & Pei, Q. Polymer Light-Emitting Electrochemical Cells for High-Efficiency Low-Voltage Electroluminescent Devices. *J. Disp. Technol.* **3**, 211–224 (2007).
61. Tasch, S. et al. Efficient red- and orange-light-emitting diodes realized by excitation energy transfer from blue-light-emitting conjugated polymers. *Phys. Rev. B* **56**, 4479–4483 (1997).
62. Kido, J., Hongawa, K., Okuyama, K. & Nagai, K. White light-emitting organic electroluminescent devices using the poly(N-vinylcarbazole) emitter layer doped with three fluorescent dyes. *Appl. Phys. Lett.* **64**, 815–817 (1994).
63. Samuel, I. D. W., Rumbles, G. & Collison, C. J. Efficient interchain photoluminescence in a high-electron-affinity conjugated polymer. *Phys. Rev. B* **52**, R11573–R11576 (1995).
64. Donat-Bouillud, A. et al. Light-Emitting Diodes from Fluorene-Based  $\pi$ -Conjugated Polymers. *Chem. Mater.* **12**, 1931–1936 (2000).
65. Bernius, M. T., Inbasekaran, M., O'Brien, J. & Wu, W. Progress with Light-Emitting Polymers. *Adv. Mater.* **12**, 1737–1750 (2000).
66. Scherf, U. & List, E. j. w. Semiconducting Polyfluorenes—Towards Reliable Structure–Property Relationships. *Adv. Mater.* **14**, 477–487 (2002).
67. Klaerner, G. & Miller, R. D. Polyfluorene Derivatives: Effective Conjugation Lengths from Well-Defined Oligomers. *Macromolecules* **31**, 2007–2009 (1998).
68. Kreyenschmidt, M. et al. Thermally Stable Blue-Light-Emitting Copolymers of Poly(alkylfluorene). *Macromolecules* **31**, 1099–1103 (1998).
69. Grell, M. et al. Chain geometry, solution aggregation and enhanced dichroism in the liquidcrystalline conjugated polymer poly(9,9-dioctylfluorene). *Acta Polym.* **49**, 439–444 (1998).
70. Nguyen, T.-Q., Martini, I. B., Liu, J. & Schwartz, B. J. Controlling Interchain Interactions in Conjugated Polymers: The Effects of Chain Morphology on Exciton–Exciton Annihilation and Aggregation in MEH–PPV Films. *J. Phys. Chem. B* **104**, 237–255 (2000).
71. Cornil, J., Heeger, A. J. & Bredas, J. L. Effects of intermolecular interactions on the lowest excited state in luminescent conjugated polymers and oligomers. *Chem. Phys. Lett.* **272**, 463–470 (1997).
72. Lee, J.-I. L., Lee, V. Y. L. & Miller, R. D. M. Excimer and Aggregate Formations in Poly(fluorene)s. *ETRI J.* **24**, 409–414 (2002).

73. Lee, J.-I., Klaemer, G. & Miller, R. D. Structure-property relationship for excimer formation in poly(alkylfluorene) derivatives. *Synth. Met.* **101**, 126 (1999).
74. Setayesh, S. et al. Polyfluorenes with Polyphenylene Dendron Side Chains: Toward Non-Aggregating, Light-Emitting Polymers. *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 946–953 (2001).
75. Pogantsch, A. et al. Polyfluorenes with Dendron Side Chains as the Active Materials for Polymer Light-Emitting Devices. *Adv. Mater.* **14**, 1061–1064 (2002).
76. Yu, W.-L., Pei, J., Huang, W. & Heeger, A. J. Spiro-Functionalized Polyfluorene Derivatives as Blue Light-Emitting Materials. *Adv. Mater.* **12**, 828–831 (2000).
77. Zeng, G., Yu, W.-L., Chua, S.-J. & Huang, W. Spectral and Thermal Spectral Stability Study for Fluorene-Based Conjugated Polymers. *Macromolecules* **35**, 6907–6914 (2002).
78. Weinfurter, K.-H., Fujikawa, H., Tokito, S. & Taga, Y. Highly efficient pure blue electroluminescence from polyfluorene: Influence of the molecular weight distribution on the aggregation tendency. *Appl. Phys. Lett.* **76**, 2502–2504 (2000).
79. Rani, S. A., Sobhanadri, J. & Prasada Rao, T. A. Solvent and concentration effects on the steady state fluorescence of fluorenone. *J. Photochem. Photobiol. Chem.* **94**, 1–5 (1996).
80. Uckert, F., Tak, Y.-H., Müllen, K. & Bässler, H. 2,7-Poly(9-fluorenone): A Trap-Free Electron-Injection Material with a High Charge Carrier Mobility for Use in Light-Emitting Diodes. *Adv. Mater.* **12**, 905–908 (2000).
81. Panozzo, S., Vial, J.-C., Kervella, Y. & Stéphan, O. Fluorene-fluorenone copolymer: Stable and efficient yellow-emitting material for electroluminescent devices. *J. Appl. Phys.* **92**, 3495–3502 (2002).
82. Gong, X. et al. Stabilized Blue Emission from Polyfluorene-Based Light-Emitting Diodes: Elimination of Fluorenone Defects. *Adv. Funct. Mater.* **13**, 325–330 (2003).
83. Bliznyuk, V. N. et al. Electrical and Photoinduced Degradation of Polyfluorene Based Films and Light-Emitting Devices. *Macromolecules* **32**, 361–369 (1999).
84. Ilharco, L. M., Garcia, A. R., Lopes da Silva, J., Lemos, M. J. & Vieira Ferreira, L. F. Ultraviolet–Visible and Fourier Transform Infrared Diffuse Reflectance Studies of Benzophenone and Fluorenone Adsorbed onto Microcrystalline Cellulose. *Langmuir* **13**, 3787–3793 (1997).
85. Romaner, L. et al. The Origin of Green Emission in Polyfluorene-Based Conjugated Polymers: On-Chain Defect Fluorescence. *Adv. Funct. Mater.* **13**, 597–601 (2003).



86. Kim, J. & Swager, T. M. Control of conformational and interpolymer effects in conjugated polymers. *Nature* **411**, 1030–1034 (2001).
87. Kulkarni, A. P. & Jenekhe, S. A. Blue Light-Emitting Diodes with Good Spectral Stability Based on Blends of Poly(9,9-dioctylfluorene): Interplay between Morphology, Photophysics, and Device Performance. *Macromolecules* **36**, 5285–5296 (2003).
88. Winokur, M. J., Slinker, J. & Huber, D. L. Structure, photophysics, and the order-disorder transition to the  $\beta$  phase in poly(9,9-(di- $n$ , $n$ -octyl)fluorene). *Phys. Rev. B* **67**, 184106 (2003).
89. Azuma, H., Asada, K., Kobayashi, T. & Naito, H. Fabrication of  $\alpha$ - and  $\beta$ -phase poly(9,9-dioctylfluorene) thin films. *Thin Solid Films* **509**, 182–184 (2006).
90. Grell, M., Bradley, D. D. C., Ungar, G., Hill, J. & Whitehead, K. S. Interplay of Physical Structure and Photophysics for a Liquid Crystalline Polyfluorene. *Macromolecules* **32**, 5810–5817 (1999).
91. Khan, A. L. T., Sreearunothai, P., Herz, L. M., Banach, M. J. & Köhler, A. Morphology-dependent energy transfer within polyfluorene thin films. *Phys. Rev. B* **69**, 085201 (2004).
92. Grell, M. et al. Chain geometry, solution aggregation and enhanced dichroism in the liquidcrystalline conjugated polymer poly (9, 9-dioctylfluorene). *Acta Polym.* **49**, 439–444 (1998).
93. Bradley, D. D. C. et al. Influence of aggregation on the optical properties of a polyfluorene. in **3145**, 254–259 (1997).
94. Prins, P. et al. Enhanced charge-carrier mobility in  $\beta$ -phase polyfluorene. *Phys. Rev. B* **74**, 113203 (2006).
95. Hosoi, K., Mori, T., Mizutani, T., Yamamoto, T. & Kitamura, N. Effects of molecular weight on polyfluorene-based polymeric light emitting diodes. *Thin Solid Films* **438–439**, 201–205 (2003).
96. Yamamoto, T. et al. Preparation of  $\pi$ -conjugated poly(thiophene-2,5-diyl), poly(*p*-phenylene), and related polymers using zerovalent nickel complexes. Linear structure and properties of the  $\pi$ -conjugated polymers. *Macromolecules* **25**, 1214–1223 (1992).
97. Kitts, C. C. & Vanden Bout, D. A. The effect of solvent quality on the chain morphology in solutions of poly(9,9'-dioctylfluorene). *Polymer* **48**, 2322–2330 (2007).
98. De Heer, W. A. Nanotubes and the Pursuit of Applications. *MRS Bull.* **29**, 281–285 (2004).

99. Frank, S., Poncharal, P., Wang, Z. L. & de Heer, W. A. Carbon nanotube quantum resistors. *Science* **280**, 1744–1746 (1998).
100. Javey, A., Guo, J., Wang, Q., Lundstrom, M. & Dai, H. Ballistic carbon nanotube field-effect transistors. *Nature* **424**, 654–657 (2003).
101. Zheng, L. X. et al. Ultralong single-wall carbon nanotubes. *Nat. Mater.* **3**, 673–676 (2004).
102. Kroto, H. W., Heath, J. R., O'Brien, S. C., Curl, R. F. & Smalley, R. E. C<sub>60</sub>: Buckminsterfullerene. *Nature* **318**, 162–163 (1985).
103. Bachilo, S. M. et al. Structure-assigned optical spectra of single-walled carbon nanotubes. *Science* **298**, 2361–2366 (2002).
104. Charlier, J.-C., Blase, X. & Roche, S. Electronic and transport properties of nanotubes. *Rev. Mod. Phys.* **79**, 677–732 (2007).
105. M. S. Dresselhaus, G. D. Physics of carbon nanotubes. *Carbon* **33**, 883–891 (1996).
106. Ebbesen, T. W. et al. Electrical conductivity of individual carbon nanotubes. *Nature* **382**, 54–56 (1996).
107. Salvetat, J.-P. et al. Mechanical properties of carbon nanotubes. *Appl. Phys. A* **69**, 255–260 (1999).
108. Ruoff, R. S. & Lorents, D. C. Mechanical and thermal properties of carbon nanotubes. *Carbon* **33**, 925–930 (1995).
109. Salvetat-Delmotte, J.-P. & Rubio, A. Mechanical properties of carbon nanotubes: a fiber digest for beginners. *Carbon* **40**, 1729–1734 (2002).
110. Yao, N. & Lordi, V. Young's modulus of single-walled carbon nanotubes. *J. Appl. Phys.* **84**, 1939–1943 (1998).
111. Walters, D. A. et al. Elastic strain of freely suspended single-wall carbon nanotube ropes. *Appl. Phys. Lett.* **74**, 3803–3805 (1999).
112. Iijima, S., Brabec, C., Maiti, A. & Bernholc, J. Structural flexibility of carbon nanotubes. *J. Chem. Phys.* **104**, 2089–2092 (1996).
113. Pop, E., Mann, D., Wang, Q., Goodson, K. & Dai, H. Thermal Conductance of an Individual Single-Wall Carbon Nanotube above Room Temperature. *Nano Lett.* **6**, 96–100 (2006).
114. Kim, P., Shi, L., Majumdar, A. & McEuen, P. L. Thermal Transport Measurements of Individual Multiwalled Nanotubes. *Phys. Rev. Lett.* **87**, 215502 (2001).
115. Guo, T., Nikolaev, P., Thess, A., Colbert, D. T. & Smalley, R. E. Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization. *Chem. Phys. Lett.* **243**, 49–54 (1995).

116. Iijima, S. & Ichihashi, T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature* **363**, 603–605 (1993).
117. José-Yacamán, M., Miki-Yoshida, M., Rendón, L. & Santiesteban, J. G. Catalytic growth of carbon microtubules with fullerene structure. *Appl. Phys. Lett.* **62**, 202 (1993).
118. Sen, R., Govindaraj, A. & Rao, C. N. R. Carbon nanotubes by the metallocene route. *Chem. Phys. Lett.* **267**, 276–280 (1997).
119. Ren, Z. F. et al. Synthesis of large arrays of well-aligned carbon nanotubes on glass. *Science* **282**, 1105–1107 (1998).
120. Sinnott, S. B. et al. Model of carbon nanotube growth through chemical vapor deposition. *Chem. Phys. Lett.* **315**, 25–30 (1999).
121. Bai, J. Evidence of the reinforcement role of chemical vapour deposition multi-walled carbon nanotubes in a polymer matrix. *Carbon* **41**, 1325–1328 (2003).
122. Neher, D. Polyfluorene Homopolymers: Conjugated Liquid-Crystalline Polymers for Bright Blue Emission and Polarized Electroluminescence. *Macromol. Rapid Commun.* **22**, 1365–1385 (2001).
123. Grell, M., Bradley, D. D. C., Inbasekaran, M. & Woo, E. P. A glass-forming conjugated main-chain liquid crystal polymer for polarized electroluminescence applications. *Adv. Mater.* **9**, 798–802 (1997).
124. Li, G. et al. High-efficiency solution processable polymer photovoltaic cells by self-organization of polymer blends. *Nat. Mater.* **4**, 864–868 (2005).
125. Peng, Q., Peng, J.-B., Kang, E. T., Neoh, K. G. & Cao, Y. Synthesis and Electroluminescent Properties of Copolymers Based on Fluorene and 2,5-Di(2-hexyloxyphenyl)thiazolothiazole. *Macromolecules* **38**, 7292–7298 (2005).
126. Chen, Y. et al. Effect of multi-walled carbon nanotubes on electron injection and charge generation in AC field-induced polymer electroluminescence. *Org. Electron.* **14**, 8–18 (2013).
127. Wang, G.-F., Tao, X.-M. & Wang, R.-X. Fabrication and characterization of OLEDs using PEDOT:PSS and MWCNT nanocomposites. *Compos. Sci. Technol.* **68**, 2837–2841 (2008).
128. Shao, M. et al. Effects of single walled carbon nanotubes on the electroluminescent performance of organic light-emitting diodes. *Org. Electron.* **12**, 1098–1102 (2011).
129. David L, Carroll & Sakutarō Hoshi. Carbon nanotube-polyfluorene composites for high performance organic displays. *Polymer Preprints* 440 (2009).

130. Etienne Gaufres, N. I. Photoluminescence enhancement of semiconducting-carbon-nanotubes-based thin films. (2010). doi:10.1117/12.853710
131. Bansal, M., Srivastava, R., Lal, C., Kamalasanan, M. N. & Tanwar, L. S. Change in conformation of polymer PFO on addition of multiwall carbon nanotubes. *Nanoscale* **2**, 1171–1177 (2010).
132. Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G., Saito, R. & Jorio, A. Raman spectroscopy of carbon nanotubes. *Phys. Rep.* **409**, 47–99 (2005).
133. Knight, D. S. & White, W. B. Characterization of diamond films by Raman spectroscopy. *J. Mater. Res.* **4**, 385–393 (1989).
134. Ramadan, A. A., Gould, R. D. & Ashour, A. On the Van der Pauw method of resistivity measurements. *Thin Solid Films* **239**, 272–275 (1994).
135. Allaoui, A., Hoa, S. V., Evesque, P. & Bai, J. Electronic transport in carbon nanotube tangles under compression: The role of contact resistance. *Scr. Mater.* **61**, 628–631 (2009).
136. Cadby, A. J. et al. Optical studies of photoexcitations of poly(9,9-dioctyl fluorene). *Synth. Met.* **111–112**, 515–518 (2000).
137. Kulkarni, A. P., Tonzola, C. J., Babel, A. & Jenekhe, S. A. Electron transport materials for organic light-emitting diodes. *Chem. Mater.* **16**, 4556–4573 (2004).
138. Zhang, S., Qin, L., Lu, B. & Xu, J. Low-potential electrosynthesis of novel electroactive poly(9-fluorene-methanol) and its electrochromic and blue-light-emitting properties. *Electrochimica Acta* **90**, 452–460 (2013).
139. Palacios, R., Formentin, P., Martinez-Ferrero, E., Pallarès, J. & Marsal, L. F.  $\beta$ -Phase Morphology in Ordered Poly(9,9-dioctylfluorene) Nanopillars by Template Wetting Method. *Nanoscale Res. Lett.* **6**, 35 (2010).
140. O'Carroll, D. et al. Poly(9,9-dioctylfluorene) Nanowires with Pronounced  $\beta$ -Phase Morphology: Synthesis, Characterization, and Optical Properties. *Adv. Mater.* **20**, 42–48 (2008).
141. O'Carroll, D., Iacopino, D. & Redmond, G. Luminescent Conjugated Polymer Nanowire Y-Junctions with On-Branch Molecular Anisotropy. *Adv. Mater.* **21**, 1160–1165 (2009).
142. Chen, S. H., Su, A. C., Su, C. H. & Chen, S. A. Crystalline Forms and Emission Behavior of Poly(9,9-di-n-octyl-2,7-fluorene). *Macromolecules* **38**, 379–385 (2005).
143. Chen, S. H., Su, A. C. & Chen, S. A. Noncrystalline Phases in Poly(9,9-di-n-octyl-2,7-fluorene). *J. Phys. Chem. B* **109**, 10067–10072 (2005).

144. Ashu K. Bansal, A. R. Fluorescence Quenchers in Mixed Phase Polyfluorene Films. *J. Phys. Chem. C* **114**, 17864–17867 (2010).
145. Lu, H.-H., Liu, C.-Y., Chang, C.-H. & Chen, S.-A. Self-Dopant Formation in Poly(9,9-di-n-octylfluorene) Via a Dipping Method for Efficient and Stable Pure-Blue Electroluminescence. *Adv. Mater.* **19**, 2574–2579 (2007).
146. Principles of Fluorescence Spectroscopy. (Springer US, 2006). at <<http://link.springer.com/10.1007/978-0-387-46312-4>>
147. He, D. et al. Growth of carbon nanotubes in six orthogonal directions on spherical alumina microparticles. *Carbon* **49**, 2273–2286 (2011).
148. Li, H., He, D., Li, T., Genestoux, M. & Bai, J. Chemical kinetics of catalytic chemical vapor deposition of an acetylene/xylene mixture for improved carbon nanotube production. *Carbon* **48**, 4330–4342 (2010).

**Résumé :**

Le sujet de cette thèse se situe dans le contexte de l'électronique organique à base de polymères conjugués et de nanotubes de carbone. Nous avons choisi la famille des polyfluorènes principalement en raison de leur émission dans le bleu, leur bon rendement quantique ainsi que pour la facilité avec laquelle on peut modifier leurs propriétés en greffant différents groupements fonctionnels sur la structure de base du fluorène. L'originalité des recherches effectuées au laboratoire concerne la structure des films électroluminescents que nous réalisons. Leur principe de fonctionnement repose sur l'utilisation de nanotubes de carbone en tant que film support pour le dépôt du polymère. Le travail réalisé au cours de cette thèse a principalement consisté à élaborer des films de polymères avec des épaisseurs et des taux de dopage contrôlés à la surface des nanotubes de carbone en optimisant les divers paramètres de synthèse électrochimique. Nous avons également utilisé des groupements fonctionnels pour améliorer les performances du polyfluorène et augmenter la compatibilité entre les couches polymère/nanotubes de carbone. Dans cette optique, nous avons mis en œuvre l'utilisation de différents outils pour la caractérisation des propriétés des films. Les propriétés intrinsèques des nanotubes de carbone ont donc pour effet de doper le polymère et d'améliorer le transport des charges au sein des couches tout en maintenant les performances de luminescence dans le bleu des polyfluorènes.

**Abstract :**

The subject of this thesis lies in the context of organic electronic based on conjugated polymers. We have chosen the class of polyfluorene mainly because of their blue emission, good quantum efficiency and possibility of modifying their properties by grafting side chain groups. The originality of our research relies upon the use of a particular devices structure. The structure of our electroluminescent films is based on the use of a thin layer of carbon nanotubes added to the structure of the emissive layer without involving any chemical modification. The work done in this thesis has mainly consisted of depositing polymer films with thicknesses and doping level controlled on the surface of carbon nanotubes by optimizing various parameters of the electrochemical synthesis. Functional groups have also been grafted on the side of chains in order to improve the performances of the polymer and to increase the compatibility between the polymer layer and the carbon nanotube dispersion. The use of carbon nanotubes should improve the charge carriers without quenching the photophysical properties of the polymers

