



HAL
open science

Développement de modules thermoélectriques imprimés et flexibles pour des applications à température ambiante

Etienne Yvenou

► **To cite this version:**

Etienne Yvenou. Développement de modules thermoélectriques imprimés et flexibles pour des applications à température ambiante. Energie électrique. Université Grenoble Alpes, 2017. Français. NNT : 2017GREAI071 . tel-01763640v1

HAL Id: tel-01763640

<https://theses.hal.science/tel-01763640v1>

Submitted on 11 Apr 2018 (v1), last revised 14 May 2018 (v2)

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.

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE LA COMMUNAUTE UNIVERSITE GRENOBLE ALPES

Spécialité : **Matériaux, mécanique, génie civil, électrochimie**

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

Etienne YVENOU

Thèse dirigée par **Jean-Pierre SIMONATO**, chef de laboratoire
au **CEA de Grenoble**, et
encadrée par **Alexandre CARELLA**, ingénieur de recherche au
CEA de Grenoble

préparée au sein du **Laboratoire de Synthèse et Intégration des
Nanomatériaux (DRT/LITEN/DTNM/LSIN)**
dans **l'École Doctorale IMEP-2**

Développement de modules thermoélectriques imprimés et flexibles pour des applications à température ambiante

Thèse soutenue publiquement le **25 octobre de 2017**,
devant le jury composé de :

Monsieur Saïd SADKI

Professeur des Universités, Université Joseph Fourier, Président du Jury

Monsieur. Bernard RATIER

Professeur des Universités, Université de Limoges, Rapporteur

Monsieur Bruno SCHMALTZ

Maître de Conférences, Université François-Rabelais, Rapporteur

Monsieur Dominique VUILLAUME

Directeur de Recherche, Université de Lille-1, Examineur

Madame Rose-Marie SAUVAGE

Responsable scientifique, Direction Générale de l'Armement, Examinatrice

Monsieur Jean-Pierre SIMONATO

Directeur de recherche, CEA de Grenoble, Directeur de thèse

Monsieur Alexandre CARELLA

Ingénieur de recherche, CEA de Grenoble, Encadrant de thèse



A mon père (1947-2016)

La simplicité est la sophistication suprême

Léonard de Vinci

Remerciements

Les remerciements étant un exercice libre, c'est par conséquent un exercice difficile car il se passe BEAUCOUP de choses en trois ans. Des bonnes comme des mauvaises, même si en y réfléchissant bien, les premières sont majoritaires. Je ne peux donc pas garantir l'exhaustivité de cette liste, elle se veut cependant sincère et inclusive car ce sont les rencontres et les échanges qui permettent à une thèse d'aboutir.

Je tiens tout particulièrement à remercier les membres du Jury, Monsieur Saïd SADKI en tant que président, Messieurs Bernard RATIER et Bruno SCHMALTZ en tant que rapporteurs, Monsieur Dominique VUILLAUME et Madame Rose-Marie SAUVAGE en tant qu'examinateurs. Vos remarques et vos questions ont permis d'améliorer le contenu de cette thèse.

Evidemment, cette thèse n'aurait pu avoir lieu sans le soutien de mon directeur et encadrant de thèse, à savoir Messieurs Jean-Pierre SIMONATO et Alexandre CARELLA. Merci de m'avoir évité de m'être égaré et permis de faire mes premières armes de chercheur au sein du LSIN. Bonne continuation dans votre carrière et l'encadrement des prochains doctorants.

Je tiens également à remercier chaleureusement Jérôme FAURE-VINCENT et Stéphanie POUGET de l'INAC pour les mesures de transports basse température et les mesures GIWAXS qui ont beaucoup apporté à ces travaux en termes de résultats et de discussions.

Merci à tous le personnel permanent du LSIN de m'avoir accueilli, conseillé, formé et tout simplement aidé : Caroline, Jacqueline, Sakina, Sonia, Aurélien, Ivan, Sébastien, Philippe, Bruno... A tous les non permanents (post-docs, alternants et CDD) rencontrés entre le début et la fin de ces trois ans: Tristan, Lucie, Lou, Hugo, Laurent, Thomas F., Thomas M., Julien...

La Dream Team des pièces 127 à 130 du bâtiment E : sainte Magatte, père Anthony, Thomas S alias « le Houellebecq de la Science» et finalement l'homme le plus classe du monde Djadidi. Vous avez su apporter une saveur toute particulière à ces 3 années et qui auraient été sans doute plus difficiles sans vous. Bon vent à vous quatre !

Il serait très injuste d'oublier le personnel des autres laboratoires avec qui j'ai partagé le bâtiment E et tout particulièrement la salle café !

Merci à tous mes amis qui ont partagé mon humeur pendant ces trois années à Grenoble, aux anciens de ma promotion d'école d'ingénieur à Paris et aux amis dispersés aux 4 vents.

Finalement, comment aurais-je pu arriver à faire une thèse sans ma famille : merci papa et maman, ma sœur, mes frères, mes belles-sœurs...et les trois princesses. J'espère que les prochaines années seront encore meilleures et que d'autres docteur(e)s viendront dans la famille ;-).

Liste des Abréviations

AFM	Microscopie à force atomique (« <i>Atomic Force Microscopy</i> »)
ATR	Réflexion Totale Atténuée
BC / EC	Bande / énergie de conduction
BV / EV	Bande / énergie de valence
c.c. / c.e.	Couches continues / couches empilées
DRX	Diffraction par Rayons X (« <i>X-ray scattering</i> »)
EDI	Eau déionisée
EF	Energie de Fermi
EG	Ethylène Glycol
EtOH	Ethanol
FP	Facteur de puissance
FTIR	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
FWHM	Largeur totale à mi-hauteur
GIWAXS	« <i>Graze Incident Wide Angle X-ray Scattering</i> »
GTE	Générateur thermoélectrique
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
HRTEM	Microscopie électronique en transmission de haute résolution
IPA	Isopropanol
ITO	Oxyde d'indium dopé étain
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
MEB	Microscopie électronique par balayage
MeOH	Méthanol
NMP	N-méthyl-2-pyrrolydone
NP	Nanoparticule
NTC	Nanotube de carbone
OLED	Diode électroluminescente organique
OPV	Photovoltaïque organique
OTf	Trifluorométhanesulfonate
OTs	<i>Para</i> -toluènesulfonate
P3HT	Poly(3-hexylthiophène)
PANI	Polyaniline
PEDOT	Poly(3,4-éthylènedioxythiophène)
PEG-PPG-PEG	Poly(éthylène glycol-block-poly(propylèneglycol)-block-poly(éthylène glycol))
PEN	poly(naphtalate d'éthylène)
PET	Poly(téréphtalate d'éthylène)
PSS	Polystyrènesulfonate
R2R	Procédé de rouleau à rouleau
RCF	« <i>Resistivity Correction Factor</i> »
TC	Thermocouple
TDAE	Tetrakis(diméthylamino)éthylène
UV-Vis-PIR	Ultraviolet-Visible-Proche Infrarouge
VPP	Polymérisation en phase vapeur
VRH	Transport par saut à distance variable (« <i>Variable Range Hopping</i> »)
XPS	Spectroscopie photoélectronique par rayons X

Introduction générale

Les accords de Paris signés en décembre 2015 par 195 pays donnent un cadre juridique contraignant pour limiter le réchauffement climatique global à moins de 2 °C. Afin de respecter ses engagements, l'Union Européenne s'est fixée pour objectif de réduire de 40 % ses émissions de gaz à effet de serre avant l'année 2030¹.

Une des actions possibles est de réduire la consommation d'énergie primaire provenant de différentes sources comme les hydrocarbures, le nucléaire et les réservoirs d'eau pour l'hydroélectricité entre autres. Cette réduction de la consommation d'énergie primaire passera, parmi d'autres actions possibles, par une meilleure utilisation de celle-ci. Comme illustré sur la Figure. 1, la part de l'énergie primaire réellement utilisée pour les différents secteurs (transport, industrie, production d'électricité, etc.) représente un peu moins de 28 %. Le reste est inévitablement perdu sous forme de flux de chaleur à des températures plus ou moins importantes selon le secteur étudié. Ces déperditions sont principalement causées par le faible rendement des machines thermiques (le rendement maximal pour un moteur diesel est de 42 %) et l'effet Joule lors du transport de l'électricité. Au niveau mondial, la quantité d'exergie (part utile de l'énergie) totale annuelle qui pourrait être récupérée de ces pertes thermiques est estimée à plus 13,3 TWh [1]. Ce qui représente un peu moins de 2,5 % de la consommation énergétique française lors de l'année 2015².

A cette nécessité de réduire la consommation d'énergie, le nombre d'appareils électroniques autonomes et connectés à Internet, baptisé Internet des Objets (« IoT » en anglais), augmente sans cesse. Le nombre de ces appareils connectés et autonomes pourrait atteindre un peu plus de 20 milliards en 2020³. Ces nouveaux outils de collecte de données sont devenus indispensables au fil du temps pour la bonne gestion de certaines infrastructures. Dans le domaine médical, ces capteurs autonomes pourraient permettre le suivi continu de certains symptômes. Pour ce faire, la taille et l'alimentation électrique de ces appareils connectés se doivent d'être réduites au maximum. La principale contrainte étant l'autonomie, ces capteurs physiquement isolés mais connectés seront d'autant plus pertinents que leur alimentation électrique pourra être produite sur place. Pour reprendre l'exemple des capteurs médicaux, la puissance requise pour le bon fonctionnement et la transmission de l'information varie entre 30 et 35000 μ W selon les besoins et les fonctionnalités [2].

Dans ce contexte, les systèmes thermoélectriques seraient une réponse intéressante pour relever ces deux défis. La thermoélectricité permet de convertir l'énergie thermique, abondante mais diffuse, directement en énergie électrique via une différence de température. Contrairement aux machines thermiques classiques comme les turbines, les modules thermoélectriques n'ont pas de partie

¹ https://ec.europa.eu/clima/policies/international/negotiations/paris_fr

² http://www.rte-france.com/sites/default/files/presentation_des_seef_2015.pdf

³ <https://www.gartner.com/newsroom/id/3165317>

mécanique mobile sujette à l'usure. Cependant, cette technologie reste pour l'instant limitée à des applications de niches comme l'alimentation électrique de sonde spatiale. A titre d'exemple, ce sont des générateurs thermoélectriques à radioisotope (« RTEG ») exploitant la chaleur produite par une source radioactive de plutonium 238 qui alimentent les sondes spatiales Voyager 1 et 2. Ceux-ci sont en fonctionnement depuis 1977 et devraient s'arrêter de fonctionner vers 2025.

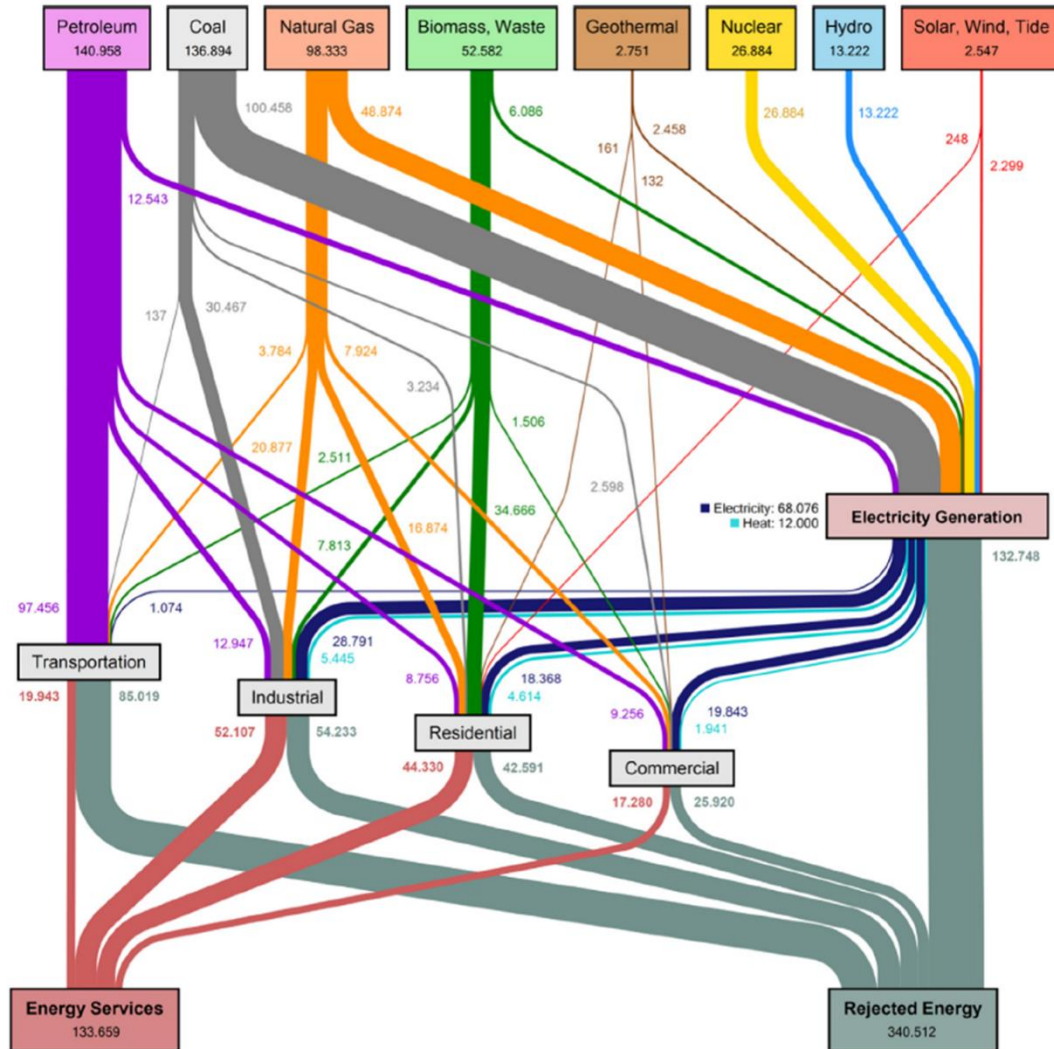


Figure. 1 : Estimation de la consommation énergétique mondiale sur l'année 2012 en PJ (10^{15} J soit environ 277 GWh). La consommation globale d'énergie primaire est estimée à 474,171 PJ. Graphe extrait de [1].

Malgré cette fiabilité, la thermoélectricité s'est peu démocratisée sur Terre. Une des raisons est que les meilleurs matériaux fonctionnant à température ambiante (< 150 °C) avec des gradients de températures assez faibles sont rares, difficiles à mettre en œuvre et dangereux pour la santé. Il s'agit des semi-conducteurs inorganiques base de tellure de bismuth (Bi_2Te_3) [3].

Cependant, avec l'essor des semi-conducteurs organiques depuis plus d'une décennie, il est maintenant envisageable d'utiliser cette nouvelle classe de matériau pour des applications thermoélectriques. Ces matériaux organiques présentent une alternative à la fois moins coûteuse et plus facile à mettre en œuvre que leurs équivalents inorganiques. Les principaux défis de ces semi-

conducteurs organiques sont d'une part d'améliorer les performances thermoélectriques et d'adapter leur synthèse à des techniques d'impression classiques comme la sérigraphie ou la pulvérisation (spray). Un des matériaux organiques les plus prometteurs est le polymères conducteur poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT). Ce dernier est déjà largement utilisé dans les applications optoélectroniques pour sa bonne conductivité électrique et sa stabilité [4]. Cette thèse poursuit le travail d'un précédent doctorant du laboratoire, N. Massonnet, qui avait mis au point la préparation d'un PEDOT facile à synthétiser et intrinsèquement très conducteur [5].

Cette thèse se découpe en quatre chapitres. Le premier est l'étude bibliographique qui explicitera les phénomènes thermoélectriques en général puis se concentrera sur les propriétés thermoélectriques des polymères conducteurs. Finalement, cette étude bibliographique présentera les méthodes de mise en œuvre de ces matériaux pour des applications thermoélectriques.

Le second chapitre porte sur l'optimisation des performances thermoélectriques du PEDOT développée au sein du laboratoire. Les mécanismes de cette amélioration y seront discutés en détails.

Le troisième chapitre évaluera la compatibilité de la synthèse de ce PEDOT avec une technique de mise en œuvre grande surface adaptée à la création de futurs modules thermoélectriques organiques. Ce transfert de la synthèse représente le cœur du travail de thèse car il s'agit du principal défi pour la réalisation de modules thermoélectriques imprimés.

Finalement, le dernier chapitre montrera le savoir-faire acquis dans le chapitre 3 par l'intégration et l'étude des performances de ce matériau dans des modules thermoélectriques.

Table des matières

Remerciements	ii
Liste des Abréviations	iii
Introduction générale.....	iv
Table des matières	viii
I. Etude Bibliographique.....	1
1. Généralité sur la thermoélectricité.....	2
A Phénomènes thermoélectriques	2
B Modules thermoélectriques	6
C Paramètres du facteur de mérite	10
2. Matériaux organiques pour la thermoélectricité.....	17
A Polymères conducteurs pour la thermoélectricité.....	17
B Présentation générale du poly(3,4-éthylènedioxythiophène)	32
3. Modules thermoélectriques organiques	38
A Les différents procédés de dépôt bidimensionnel.....	39
B Concepts de modules thermoélectriques imprimés	44
4. Conclusion de l'étude bibliographique.....	51
II. Synthèse et propriétés thermoélectriques du PEDOT : OTf.....	53
1. Optimisation du PEDOT : OTf.....	54
A Conditions de synthèse et caractérisation du PEDOT : OTf par tournette	54
B Effet de la formulation sur les performances thermoélectriques.	58
2. Caractérisations physico-chimiques du PEDOT : OTf optimisé.....	64
A Analyse chimique et structurale	64
B Mécanismes de transport dans le PEDOT : OTf optimisé.....	69
3. Versatilité de la synthèse du PEDOT : OTf	74
4. Conclusion du chapitre II	76
III. Mise en œuvre du PEDOT : OTf par pulvérisation liquide.....	77
1. Introduction	78
2. Evaluation des techniques de dépôt grande surface (~ format A4)	78
A La sérigraphie	78
B Nébuliseur ultrasonique (spray)	82

3.	Amélioration de la conductivité électrique du PEDOT : OTf	88
A	Paramètres de pulvérisation.....	88
B	Formulation de la solution oxydante	91
4.	Influence de la mise en œuvre sur les propriétés du polymère.....	108
A	Propriétés thermoélectriques en fonction de la méthode de dépôt	108
B	Caractérisations physico-chimiques	115
C	Discussion des résultats.....	122
5.	Conclusion du chapitre III.....	124
IV.	Elaboration et évaluation de modules thermoélectriques imprimés et flexibles	126
1.	Introduction	127
2.	Evaluation de la géométrie	127
A	Choix d'architecture	127
B	Conception des pochoirs.....	128
3.	Retour d'expérience des premiers modules imprimés.....	129
A	Choix du matériau support	130
B	Evaluation de la puissance d'un module 2D	132
C	Comparaison des performances.....	133
D	Stabilité des modules	137
4.	Du module bidimensionnel au module tridimensionnel.....	138
A	Impression de motifs en PEDOT : OTf et d'argent.....	139
B	Assemblage du module final	139
5.	Conclusion du chapitre IV.....	141
	Conclusion générale	144
	Méthodes expérimentales	151
A.	Préparation de la solution oxydante.....	152
B.	Dépôt par pulvérisation	153
C.	Caractérisation des échantillons	156
D.	Elaboration de module imprimé	164
	Références	167

I. Etude Bibliographique

Ce chapitre a pour objectif d'introduire le lecteur à la thermoélectricité, à ses applications et aux différents enjeux liés à celle-ci. Cette étude bibliographique est découpée en trois grandes parties. La première porte sur l'explication des phénomènes thermoélectriques et les paramètres associés. La seconde partie décrit les différents matériaux thermoélectriques et notamment l'intérêt des matériaux organiques. Enfin, la troisième partie porte sur les différents procédés de mise en œuvre disponibles pour ces nouveaux matériaux.

1. Généralité sur la thermoélectricité

A Phénomènes thermoélectriques

La thermoélectricité concerne toute la physique reliant le transport de chaleur (i.e. d'entropie) par les porteurs de charge libre d'un matériau conducteur. Il existe cinq effets thermoélectriques en l'absence d'un champ magnétique : la conduction thermique, l'effet Joule, l'effet Seebeck, l'effet Peltier et l'effet Thomson [6]. Ce sont les trois derniers effets qui vont être décrits dans les paragraphes suivants.

i Effet Seebeck

C'est en 1823 que Thomas Johann Seebeck publie les premiers travaux sur un phénomène thermoélectrique qui porte aujourd'hui son nom [7]. Il remarque qu'une aiguille de boussole est déviée de sa position d'équilibre lorsque cette dernière est placée entre deux conducteurs de nature différente et que les deux jonctions sont à des températures différentes. Seebeck relie cet effet au magnétisme terrestre, ce qui est faux. Il faudra attendre les travaux du danois Hans Christian Ørsted pour comprendre qu'il s'agit du passage d'un courant dans les matériaux conducteurs qui modifie l'angle de la boussole [8].

De façon précise, l'effet Seebeck se manifeste lorsque deux jonctions électriquement en série, notées 1 et 2, de deux matériaux conducteurs, A et B, sont soumises à un gradient de température ($\Delta T = T_2 - T_1 > 0$) en parallèle. C'est-à-dire où le flux de chaleur est également reparti entre les deux matériaux A et B. Une différence de potentiel électrique ($\Delta V = V_2 - V_1$) apparaît entre les deux jonctions dans ce montage électrique qu'on nomme thermocouple (Figure I.1). La relation entre la différence de potentiel électrique mesurée et la différence de température appliquée est la suivante :

$$\alpha_B - \alpha_A = -\frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (1.1)$$

Avec α_A et α_B les coefficients Seebeck (ou pouvoirs thermoélectriques absolus) des deux matériaux dont l'unité est le $V.K^{-1}$. Le coefficient Seebeck total est négatif lorsque le potentiel électrique et la différence de température sont de même signe. Inversement, celui-ci est positif lorsque les deux sont de signes opposés.

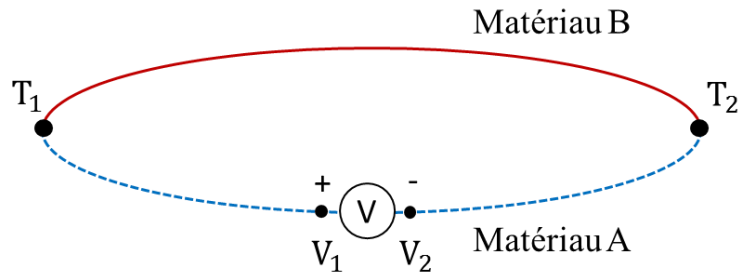


Figure I.1 : Schéma explicatif d'un thermocouple dans le cas où $\alpha_B - \alpha_A > 0$

Comme indiqué dans l'équation 1.1, le gradient de température et le potentiel électrique sont proportionnels. Le coefficient Seebeck du thermocouple ne dépend que des coefficients Seebeck des matériaux utilisés aux jonctions 1 et 2. Le coefficient Seebeck global des deux matériaux est noté α_{BA} et est égal à l'équation (1.1).

ii *Effet Peltier*

C'est en 1834, que Jean-Charles Athanase Peltier découvre la réciprocity de l'effet Seebeck [9], qui sera ensuite mieux décrite par Heinrich Friedrich Emil Lenz [10]. En reprenant le montage de la Figure I.1, mais cette fois-ci en appliquant un courant électrique du matériau A vers B, un échange de chaleur s'opère entre le milieu extérieur et les jonctions 1 et 2 (Figure I.2). A chaque jonction, la quantité de chaleur par seconde ϕ (en W) échangée avec le milieu ambiant s'exprime ainsi :

$$\text{A la jonction 1 (froide), } \phi_1 = (\Pi_B - \Pi_A)I > 0 \quad (1.2)$$

$$\text{Et à la jonction 2 (chaude), } \phi_2 = (\Pi_A - \Pi_B)I < 0 \quad (1.3)$$

Avec Π_A et Π_B les coefficients Peltier des matériaux A et B dont l'unité est le volt (V). Le flux de chaleur échangé au niveau des jonctions sera proportionnel à la différence des coefficients Peltier des matériaux et au courant qui y circule. Il est évidemment possible de rendre la jonction 1 plus chaude que la jonction 2 en inversant le sens du courant. Les flux entrants sont considérés comme positifs à l'inverse des flux sortants car on se place dans le point de vue du système.

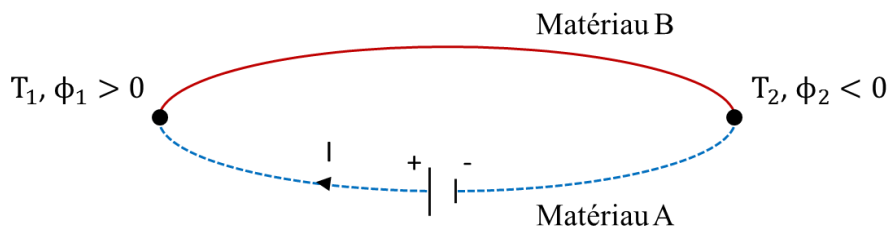


Figure I.2 : Schéma explicatif de l'effet Peltier dans le cas où $\Pi_B - \Pi_A > 0$

iii *Effet Thomson*

Le troisième effet thermoélectrique a été découvert bien plus tard par William Thomson (connu aussi sous le nom de Lord Kelvin) dont les résultats seront publiés dans les années 1850 [11]. Cette fois-ci, un seul matériau conducteur homogène est considéré. Ce dernier est traversé par une densité de courant \vec{j} (en $A.m^{-2}$) et soumis à un gradient de température ($\vec{\nabla} T$). Il se crée le long des

parois de ce dernier des échanges de chaleur ($\frac{d\phi_T}{dx}$) avec le milieu ambiant. L'échange de chaleur à chaque tranche du matériau s'exprime ainsi :

$$\frac{d\phi_T}{dx} = \tau \vec{j} \vec{\nabla} T \quad (1.4)$$

Où τ est le coefficient de Thomson du matériau en $V.K^{-1}$. Comme décrit dans la Figure I.3.a, le système perd de l'énergie (i.e. les parois s'échauffent) lorsque le courant électrique et le gradient de température sont dans le même sens et avec un coefficient de Thomson négatif. Quand le flux de chaleur et le flux électrique sont inversés, le système gagne en énergie (cas b).

L'effet Thomson peut être assimilé à un effet Peltier continu dans le matériau. A chaque tranche infinitésimale, si le coefficient Peltier diminue (inversement augmente) d'une tranche à l'autre quand la température évolue, alors de la chaleur est libérée (inversement absorbée) d'une tranche à une autre. Ce qui macroscopiquement se manifeste par des échanges de chaleur le long du matériau. Cet effet ne doit pas être confondu avec l'effet Joule ($\phi_j = \rho . j^2$) qui dépend lui de la propension du matériau à conduire l'électricité (i.e. de sa conductivité électrique) et de l'intensité. De façon générale, l'effet Thomson est négligeable devant l'effet Joule excepté quand le matériau est soumis à un gradient de température et un courant électrique important [12].

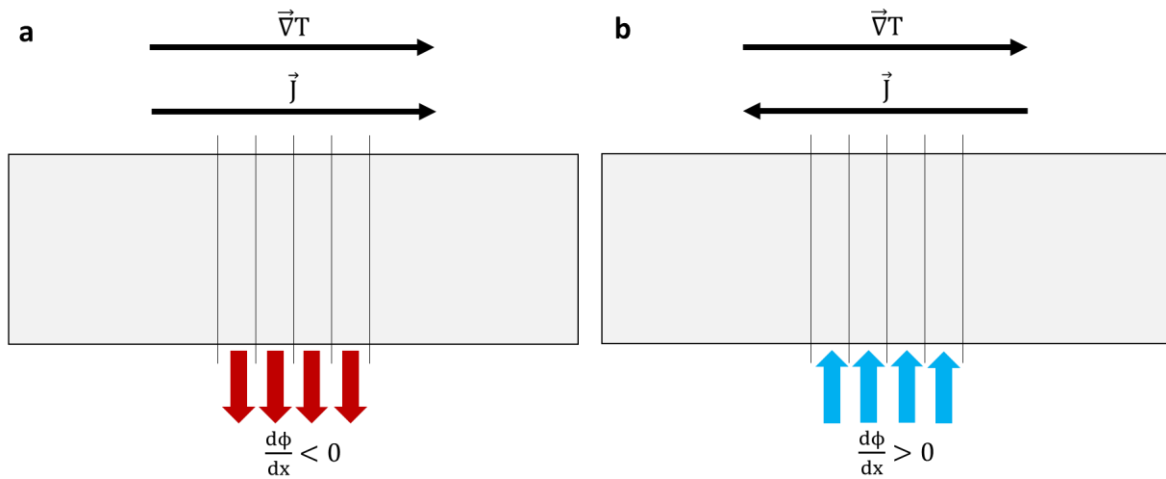


Figure I.3 : Schémas explicatifs de l'effet Thomson dans un matériau A dans le cas où $\tau_A < 0$. En (a), les parois s'échauffent car le coefficient Peltier diminue au sein du matériau et dans le sens du courant. En (b), l'inversion du courant provoque au contraire un refroidissement des parois

iv Relations de Thomson

Thomson a également mis en évidence que les trois coefficients des effets Seebeck, Peltier et Thomson sont couplés par un seul paramètre qui est le coefficient Seebeck. Ils sont reliés ainsi :

$$\Pi_{BA} = \alpha_{BA} T \quad (1.5)$$

$$\tau = T \frac{d\alpha}{dT} \quad (1.6)$$

Où α_{BA} , Π_{BA} et τ sont les coefficients Seebeck, Peltier et Thomson des matériaux A et B considérés. Il est à noter que le coefficient de Thomson, reflète la sensibilité du coefficient Seebeck du matériau vis-à-vis de la température.

D'un point de vue pratique, il suffit de mesurer l'un des trois coefficients pour connaître les deux autres. Usuellement, c'est le coefficient Seebeck qui est mesuré car sa mesure est la plus aisée parmi les trois effets thermoélectriques présentés.

Vision microscopique des phénomènes thermoélectriques

Comme vu dans les paragraphes précédents, les matériaux présentant des propriétés thermoélectriques conduisent l'électricité. Ceux-ci possèdent des porteurs de charge, électrons (e^-) ou trous (h^+) pouvant circuler sous l'action d'un champ électrique. Nous considérons ici un matériau où le porteur majoritaire est l'électron. L'effet Seebeck se manifeste lorsque ce dernier est soumis à un gradient de température. Les électrons du côté chaud (T_2) diffusent vers le côté froid (T_1) du fait de la différence de quantité de mouvement entre les électrons « chauds » et « froids ». L'accumulation de porteurs de charge d'un côté du matériau provoque l'apparition d'un potentiel électrique dû à la dissymétrie de population. Il se crée ainsi un courant retour permettant aux électrons « froids » de retourner vers le côté chaud. L'état stationnaire est atteint lorsque ce courant retour par le biais du potentiel électrique, ici négatif, compense la diffusion thermique. Une des conséquences est que le signe du coefficient Seebeck absolu dépend de la nature des porteurs de charge libre du matériau. Celui-ci est positif lorsque le matériau est de type-p (transporteur de trous) et négatif lorsqu'il est de type-n (transporteur d'électrons). Le coefficient Seebeck de la relation 1.1 reflète cet état stationnaire. Il peut être associé à un transport d'entropie (i.e. d'une quantité de chaleur) par les porteurs de charge [13]. En résumé, l'effet Seebeck est une des façons pour le matériau de transférer de la chaleur et de retourner à l'équilibre thermique en plus des phénomènes de conduction par le réseau cristallin (via les phonons) et radiatif (émission infrarouge par exemple). Chacun de ces phénomènes se déroule en parallèle des autres.

Considérons maintenant l'effet Peltier à l'interface des deux matériaux A (type-n) et B (type-p) comme présenté à la Figure I.4 et inspiré de [12] et [14]. Lorsque des électrons sont entraînés par un courant électrique, le transfert de ces derniers du matériau B vers A s'effectue en libérant de l'énergie thermique au réseau atomique environnant. Comme la quantité d'entropie transportée par chaque porteur de charge dans un matériau doit rester constante à une température donnée. L'ajustement de l'entropie transportée par le porteur de charge est réalisé en libérant localement de l'entropie dans la jonction. Ce qui explique l'échauffement la jonction dans la Figure I.4.a. A l'inverse, quand le courant électrique circule de A vers B et inversement pour les électrons, l'entropie est localement réduite. Cela se manifeste par un refroidissement dans la Figure I.4.b. La création ou la diminution locale de l'entropie aux interfaces de deux matériaux se reflètent par la variation négative ou positive du coefficient Peltier (et donc du coefficient Seebeck) entre ces derniers.

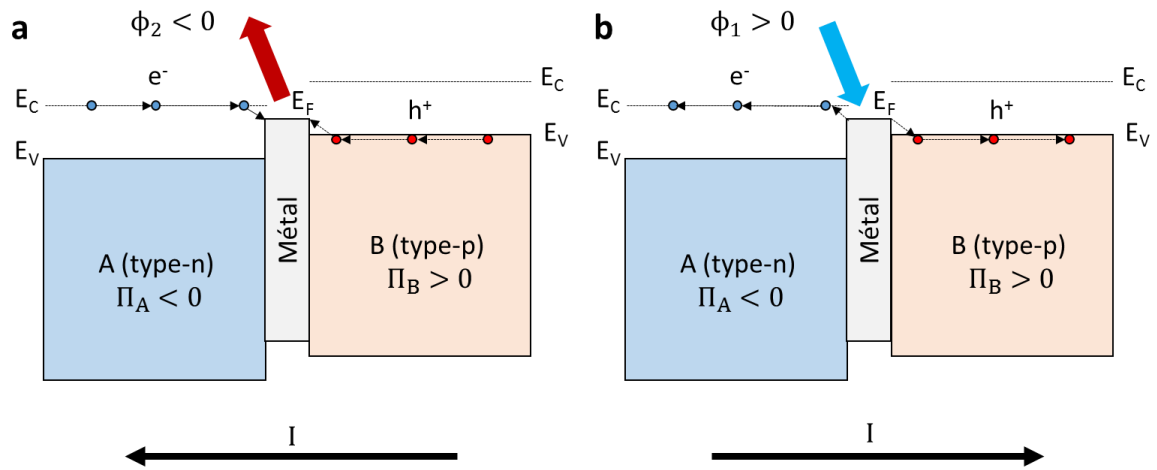


Figure I.4 : Diagrammes énergétiques simplifiés d'une jonction de matériaux A et B. En a), le passage du courant de B vers A provoque un échauffement. En b), l'inversement du courant abaisse la température à la jonction. E_V , E_C et E_F sont respectivement l'énergie de valence, de conduction et le niveau de Fermi.

La structure de bande électronique des matériaux décrivant l'effet Peltier est représentée à la Figure I.4. C'est la différence des niveaux d'énergie entre les matériaux A et B qui provoque l'échauffement ou le refroidissement de la jonction en fonction du sens du courant. Dans le cas a), le transfert des électrons d'un niveau énergétique plus élevé vers un niveau plus bas fait perdre de l'énergie à ceux-ci. Cette variation d'énergie est transférée aux atomes avoisinant sous la forme d'énergie thermique via des phonons par exemple. Inversement, le passage d'un niveau énergétique plus faible à un niveau plus élevé se fait en capturant de l'énergie thermique au réseau.

Enfin, l'effet Thomson peut se percevoir comme la variation du coefficient Peltier en fonction de la température. Quand $\tau > 0$ et lorsqu'un courant électrique et un gradient de température sont parallèles et orientés dans la même direction, le coefficient Peltier augmente progressivement dans le matériau. Cela se traduit par le fait qu'il doit y avoir une diminution régulière de l'entropie à chaque section du matériau pour compenser la variation positive du coefficient Peltier d'une tranche à une autre. Autrement dit, cela provoque un refroidissement des parois car à chaque section du matériau, les porteurs de charge gagnent en énergie potentielle.

B Modules thermoélectriques

Cette sous-partie présente le fonctionnement des modules thermoélectriques et les paramètres qui déterminent leur performance.

i Principe de fonctionnement

Les principales applications des phénomènes thermoélectriques décrits précédemment sont soit la conversion directe d'un flux de chaleur en énergie électrique via l'effet Seebeck, soit la conversion d'électricité vers la création d'un flux de chaleur au travers de l'effet Peltier. Cela est réalisé au travers d'un montage électrique appelé module thermoélectrique.

Un module thermoélectrique est un assemblage de matériaux conducteurs de type-n et de type-p connectés électriquement en série et assemblés thermiquement en parallèle. Un module Seebeck et Peltier utilisent le même montage tel qu'illustré à la Figure I.5. La différence est que dans le premier cas le module génère un courant électrique à partir de la différence de température de part et d'autre du module, c'est le mode thermogénérateur. Dans le second cas, le module est relié à un générateur de courant électrique qui permet, selon le sens de ce dernier, d'abaisser ou d'augmenter la température sur l'un des côtés du module, c'est le mode pompe à chaleur [13].

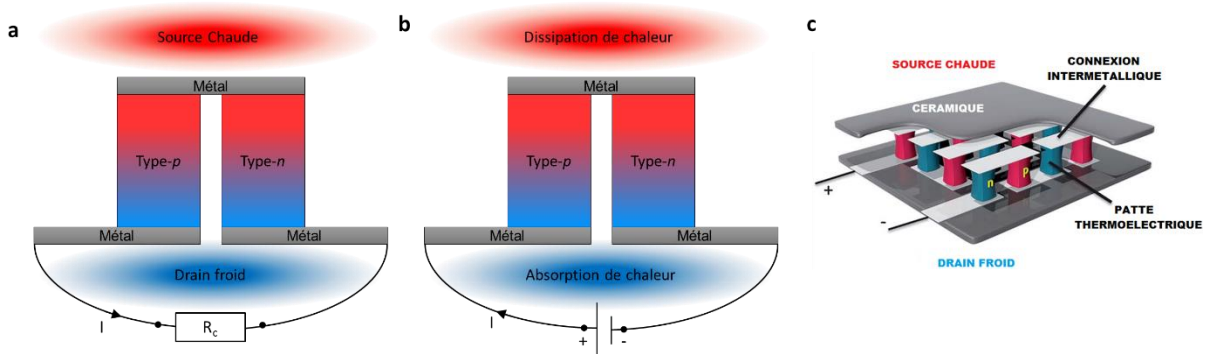


Figure I.5 : Illustrations d'un module Seebeck (a), Peltier (b) et d'un module thermoélectrique contenant 8 thermocouples en série (c) adapté de [15]. R_c est la résistance de charge aux bornes du module Seebeck.

La grande majorité des modules thermoélectriques ont une structure tridimensionnelle (3D) comme illustré sur la Figure I.5.c. Ce type de conception permet de maintenir ou d'exploiter un gradient de température plus efficacement que si les jonctions en série des thermocouples étaient disposées le long du support dans une structure bidimensionnel (2D). C'est un point qui aura son importance dans la partie 3 de ce chapitre concernant les modules thermoélectriques imprimés.

Une des applications pratique d'un thermocouple est celui de mesurer de façon très précise la température d'un élément « chaud » en connaissant la température à la jonction « froide » et le coefficient Seebeck du thermocouple. Ainsi les modules Seebeck peuvent être employés comme capteur de flux thermique. Des sociétés comme Captec⁴ et Hukseflux⁵ produisent des thermopiles dont les applications vont de l'évaluation de l'isolation thermique d'un bâtiment à la mesure des propriétés thermiques des sols en passant par le suivi de la température de fours industriels.

ii Paramètres de fonctionnement

Les modules thermoélectriques obéissent aux lois de la thermodynamique, leur rendement ne peut excéder celui d'une machine thermique idéale ou machine de Carnot. Dans le cas d'un module Peltier, le coefficient de performance ou η_{Peltier} est le rapport du pouvoir réfrigérant (le flux de chaleur de l'extérieur vers la jonction), noté ϕ_f , sur la puissance électrique fournie au module, notée P_E . Dans le cas d'un module Seebeck, le rendement est déterminé par le flux de chaleur, noté ϕ_C , converti en puissance électrique utile, notée P_u . La puissance électrique utile est quant à elle

⁴ <http://home.nordnet.fr/~fraucoles/index.htm>

⁵ <http://www.hukseflux.com/>

dépendante de la résistance de charge, notée R_c , aux bornes du module. Le rendement d'un module Seebeck est donc le rapport de la puissance utile extraite sur le flux de chaleur entrant, noté η_{Seebeck} . Le rendement dans le cas d'un module Seebeck est décrit dans les lignes suivantes.

Avant d'exprimer les différents termes, il nous faut définir la résistance, la conductance thermique et le coefficient Seebeck interne d'un module. Ils sont respectivement notés :

$$R_i = \frac{\rho_i L_i}{S_i} = \frac{\rho_p N_{pn} L_p}{S_p} + \frac{\rho_n N_{pn} L_n}{S_n} \quad (1.6)$$

$$K_i = \frac{\lambda_i S_i}{L_i} = \frac{N_{pn} \lambda_p S_p}{L_p} + \frac{N_{pn} \lambda_n S_n}{L_n} \quad (1.7)$$

$$\alpha_i = N_{pn}(\alpha_p - \alpha_n) \quad (1.8)$$

Où ρ_i , λ_i , S_i et L_i sont respectivement la résistivité électrique (en $\Omega.m$), la conductivité thermique (en $W.m^{-1}.K^{-1}$), la section (en m^2) et la longueur (en m) moyenne des thermocouples du module thermoélectrique. Ces valeurs moyennes dépendront donc des propriétés des matériaux de type-n et p choisis, de la géométrie et du nombre de thermocouples N_{pn} . Les jonctions en métal sont négligées car leur résistance interne est faible et le gradient de température en leur sein est quasi nul.

La puissance utile extraite dépend de R_i et de R_c et de la tension à circuit ouvert, V_{OC} , générée au borne du générateur. La valeur de P_u est indiquée dans la Figure I.6.

Le flux de chaleur entrant dans le thermogénérateur va s'écrire quant à lui :

$$\Phi_c = \alpha_i T_c I - \frac{1}{2} R I^2 + K \Delta T \quad (1.9)$$

Le premier terme correspond à l'effet Peltier qui dans ce cas est positif car il s'agit d'un flux entrant (relation 1.2). On a donc un refroidissement au niveau de la jonction en contact avec la source chaude. La conduction thermique participe aussi au refroidissement de celle-ci et se retrouve dans le troisième terme. Enfin, l'effet Joule est simplifié en supposant que la chaleur produite par cet effet s'évacue de façon équitable à chaque extrémité [12], [13], [15]. Sachant que :

$$I = \frac{V_{OC}}{(R_c + R_i)} = \frac{\alpha_i \Delta T}{(R_c + R_i)} \quad (1.10)$$

Où V_{OC} est la tension à circuit ouvert du module thermoélectrique. La relation 1.9 peut donc s'écrire :

$$\Phi_c = \frac{\alpha_i^2 T_c \Delta T}{(R_c + R_i)} - \frac{R_i \alpha_i^2 \Delta T^2}{2(R_c + R_i)^2} + K_i \Delta T$$

Et en posant finalement $m = \frac{R_c}{R_i}$ et $\frac{1}{Z} = \frac{K_i R_i}{\alpha_i^2}$:

$$\eta_{\text{Seebeck}} = \eta_{\text{Carnot}} \cdot \eta_r = \frac{\Delta T}{T_c} \frac{m}{(m+1) - \frac{1}{2} \frac{\Delta T}{T_c} + \frac{(m+1)^2}{Z T_c}} \quad (1.11)$$

Où $\eta_{\text{Carnot}} = \frac{\Delta T}{T_c}$ et η_r est le rendement réduit. Le rendement maximal peut-être trouvé en cherchant la solution où $\frac{\partial \eta_r}{\partial m} = 0$ [13], il se trouve que :

$$\eta_{\text{Seebeck max}} = \eta_{\text{Carnot}} \frac{\sqrt{1+Z\bar{T}}-1}{\sqrt{1+Z\bar{T}}+\frac{T_f}{T_c}} \quad (1.12)$$

Où $\bar{T} = \frac{T_f + T_c}{2}$ est la température moyenne vue par le module thermoélectrique.

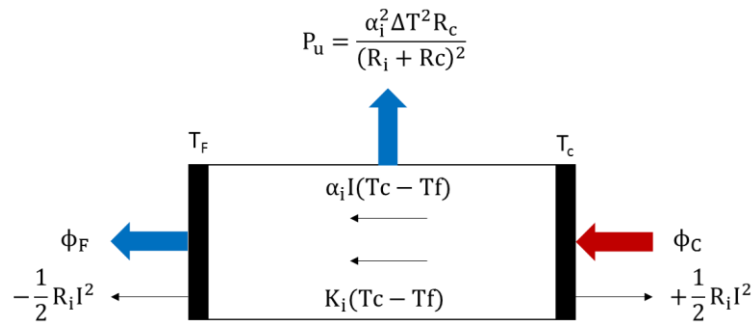


Figure I.6 : Schéma de fonctionnement d'un module thermoélectrique en mode générateur (GTE)

De façon similaire, le rendement d'un module Peltier s'écrit :

$$\eta_{\text{Peltier}} = \frac{T_f}{\Delta T} \frac{\alpha_i T_f - \frac{1}{2} R_i I^2 - K \Delta T}{R_i I^2 + \alpha_i \Delta T} \quad (1.12)$$

Le rendement maximal s'obtient de façon similaire au cas précédent et il se trouve que :

$$\eta_{\text{Peltier max}} = \frac{T_f}{\Delta T} \frac{\sqrt{1 + Z\bar{T}} - \frac{T_c}{T_f}}{\sqrt{1 + Z\bar{T}} + 1} \quad (1.13)$$

Il faut remarquer que plus le facteur Z (en K^{-1}) est grand, meilleur sera le rendement maximal (Figure I.7.b). Ce facteur est appelé facteur de mérite et ne dépend que des propriétés intrinsèques des matériaux utilisés dans le module thermoélectrique. Pour deux matériaux thermoélectriques de type-n et p, il se calcule ainsi [12], [15] :

$$Z_{pn} = \frac{(\alpha_p - \alpha_n)^2}{\left[(\rho_p \lambda_p)^{\frac{1}{2}} + (\rho_n \lambda_n)^{\frac{1}{2}} \right]^2} = \frac{\alpha_i^2}{\rho_i \lambda_i} \quad (1.14)$$

Si l'on regarde l'évolution du rendement en fonction du rapport de la résistance de charge sur la résistance interne du module (m) sur la Figure I.7.a, la puissance maximale qui peut-être extraite d'un module thermoélectrique ($m = 1$) s'écarte du rendement maximale de celui-ci quand le facteur de mérite $Z\bar{T}$ devient supérieur à 1. Sachant que la puissance utile maximale est atteinte lorsque m vaut 1, soit :

$$P_{u \text{ max}} = \frac{\alpha_i^2 \Delta T^2}{4R_i} \quad (1.15)$$

A noter que pour des facteurs de mérite proches de 1, le rendement maximal est quasiment confondu avec la puissance utile maximale comme illustré à la Figure I.7.a. Le graphe b de la même figure présente le rendement maximal théorique d'un générateur thermoélectrique avec un Z_{pn} fixe. La valeur de $Z\bar{T}$ indiquée en légende est donnée pour une température moyenne de 350 K.

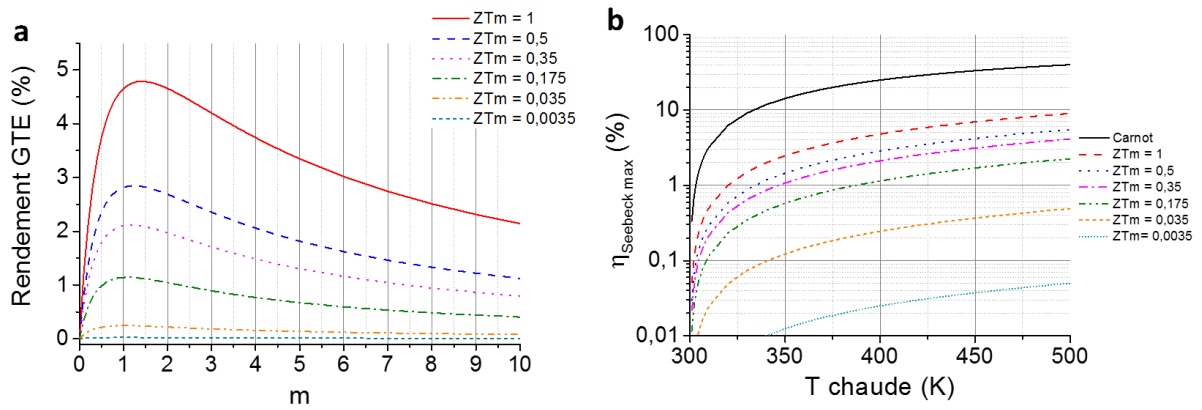


Figure I.7 : En (a), le graphe présente le rendement théorique d'un module Seebeck (GTE) pour différents $Z\bar{T}$ (notés $Z\bar{T}_m$) en fonction du rapport m (rapport de la résistance de charge R_c sur la résistance interne R_i) avec une $T_m = 350$ K et $T_{\text{froid}} = 300$ K. En (b), le graphe présente le rendement maximal théorique pour des $Z\bar{T}$ idem qu'en (a) en fonction de la température chaude. Pour ce dernier, la valeur de $Z\bar{T}$ donnée en légende n'est valable qu'à $T_{\text{chaude}} = 400$ K.

Pour résumer, les modules thermoélectriques sont d'autant plus efficaces dans leur conversion de la chaleur en électricité (et inversement) que le gradient de température est important (faible) et que le facteur de mérite est important. C'est donc sur ce dernier paramètre qu'il faut se concentrer dans la recherche de nouveaux matériaux thermoélectriques. Il se trouve qu'en pratique, maintenir un facteur de mérite stable avec la température moyenne (\bar{T}) est difficile car les paramètres thermoélectriques des matériaux sont sensibles à la température. C'est ce qui va être discuté dans la partie suivante (cf. I.1.Cv).

C Paramètres du facteur de mérite

Dans cette sous-partie, ce sont les propriétés des matériaux thermoélectriques intervenant dans le facteur de mérite qui seront discutées. Des exemples de matériaux thermoélectriques seront finalement donnés dans la dernière section (I.1.Cv).

i Conductivité électrique

La conductivité électrique, notée σ en $(S.m^{-1})$, représente la propension d'un matériau à transporter un courant électrique sous l'action d'un champ électrique. Celle-ci va dépendre de la densité de porteur de charges n (en m^{-3}) et de leur mobilité μ (en $m^2.V^{-1}.s^{-1}$) dans le matériau considéré.

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = en\mu \quad (1.16)$$

Où e est la charge d'un électron. La conductivité électrique apparaît au numérateur du facteur de mérite, elle doit donc être maximisée dans un matériau thermoélectrique.

ii Coefficient Seebeck

Comme décrit auparavant, l'effet Seebeck est un phénomène de transport de chaleur par les porteurs de charge libre du matériau. Chaque électron « chaud » transporte avec lui une quantité d'entropie notée S (en $J.K^{-1}$) et qui est proportionnelle à $\frac{k_B}{e}$ où k_B est la constante de Boltzmann et e la

charge électronique ($\frac{k_B}{e} \approx 86 \mu\text{V.K}^{-1}$). Dans son article de 1971, Fritzsche [16] dérive une expression générale pour le coefficient Seebeck qui s'écrit ainsi dans le cas d'un électron :

$$\alpha = -\frac{k_B}{e} \int \frac{E-E_F}{k_B T} \frac{\sigma(E)}{\sigma} dE \quad (1.17)$$

Où $\sigma(E)$ est la contribution des électrons à la conductivité électrique globale (σ) lorsqu'ils se trouvent à l'énergie E et E_F est le niveau de Fermi. Cette expression exprime que chaque électron au-dessus du niveau de Fermi contribue au transport de chaleur (i.e. au coefficient Peltier) et néglige les interactions potentielles entre les porteurs de charge ou avec les phonons. Il faut alors rajouter des termes supplémentaires pour en compenser les effets. En fonction de la nature du transport dans les matériaux thermoélectriques, plusieurs expressions pour le coefficient Seebeck peuvent en être déduites, dont quelques-unes sont résumées ci-dessous. Dans le cas d'un conducteur multibande ou métallique :

$$\alpha = -\frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e} \left[\frac{d \ln(\sigma(E))}{dE} \right]_{E_F} \quad (1.18)$$

Dans cette expression, le coefficient Seebeck évolue quasi linéairement avec la température comme c'est le cas dans la plupart des métaux [15], [17].

Dans le cas d'un semi-conducteur à une bande, le coefficient Seebeck s'exprime ainsi :

$$\alpha = -\frac{k_B}{e} \left[\frac{E_C - E_F}{k_B T} + A_C \right] \text{ avec } A_C = \frac{\int_0^{+\infty} \frac{\epsilon}{k_B T} \sigma(\epsilon) d\epsilon}{\int_0^{+\infty} \sigma(\epsilon) d\epsilon} \text{ et } \epsilon = E - E_C \quad (1.19.a)$$

$$\alpha = \frac{k_B}{e} \left[\frac{E_F - E_V}{k_B T} + A_V \right] \text{ avec } A_V = \frac{\int_{-\infty}^0 \frac{\epsilon}{k_B T} \sigma(\epsilon) d\epsilon}{\int_{-\infty}^0 \sigma(\epsilon) d\epsilon} \text{ et } \epsilon = E_V - E \quad (1.19.b)$$

Dans l'expression 1.19.a, le transport se fait au-dessus du niveau de Fermi, dans la bande de conduction E_C (type-n). Alors que dans l'expression 1.19.b, le transport se fait au niveau de la bande de valence, E_V (type-p). Ainsi dans ce type de matériau semi-conducteur à bande étroite, le coefficient Seebeck aura tendance à évoluer comme l'inverse de la température.

L'expression (1.17) peut être représentée comme dans la Figure I.8.a, où $\sigma(E)$ est proportionnelle à la densité d'état du matériau soit le nombre d'états possibles à l'énergie E . Dans le cas d'un métal (équation 1.18), c'est la variation de la densité d'état (la dérivée de la courbe bleue) au niveau de Fermi qui compte. Plus la variation de la densité d'état au niveau de Fermi est importante, plus les électrons (ou les trous) activés thermiquement pourront diffuser facilement vers le côté froid. Concrètement, cela correspondrait à la situation où le niveau de Fermi E_F serait proche du sommet de la gaussienne dans la Figure I.8.a. Dans le cas d'un semi-conducteur à une bande (équations 1.19a et b), c'est l'écart entre le niveau de Fermi et la bande de conduction (ou de valence) à laquelle le transport des porteurs de charge se fait qui contribue le plus à la valeur du coefficient Seebeck. Soit un niveau de Fermi qui serait situé à l'un des deux pieds de la gaussienne de la Figure I.8.a.

Entre un conducteur multibande et un semi-conducteur avec des états localisés, les coefficients Seebeck des matériaux peuvent se comporter de façon intermédiaire en fonction de la température comme on peut le voir dans la Figure I.8.b. C'est donc la distribution de la densité d'état et la position

du niveau de Fermi qui sont déterminantes. C'est cette dernière qui évolue avec l'augmentation de la densité de porteur de charge ou taux de dopage dans un semi-conducteur. En effet, si le niveau de Fermi monte (type-n) ou descend (type-p), la valeur absolue en énergie entre les états occupés thermiquement et le niveau moyen (E_F) diminue. Ainsi, le coefficient Seebeck d'un métal sera toujours plus faible que celui d'un semi-conducteur, c'est-à-dire respectivement quelques $\mu\text{V.K}^{-1}$ [18] comparés à des centaines $\mu\text{V.K}^{-1}$ [3].

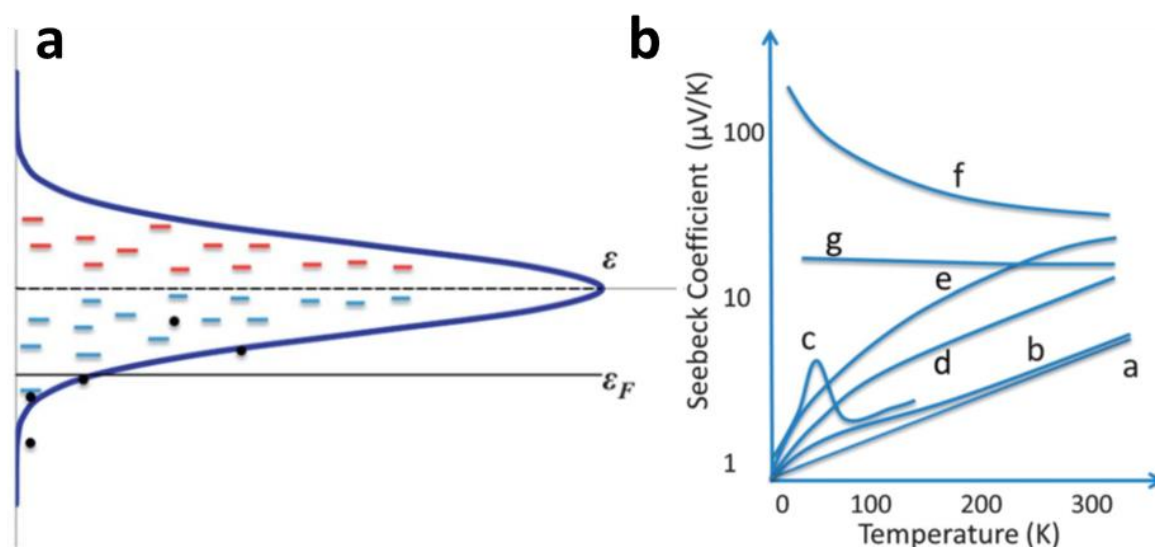


Figure I.8 : En (a), représentation du transport des charges dans un système où la densité d'état évolue selon une fonction gaussienne avec l'énergie (ϵ_F désigne le niveau de Fermi). En (b), Evolution du coefficient Seebeck avec la température dans des cas allant des métaux (courbe a) jusqu'au semi-conducteurs à bande étroite (courbe f). Schéma et graphe extraits de [15].

Les comportements intermédiaires (courbes b à g de la Figure I.8.b) ne seront pas décrits en détail mais des références peuvent être trouvés dans l'article de synthèse de Crispin sur les matériaux organiques thermoélectriques [15]. Pour résumer, les courbes b et c correspondent à des écarts à la linéarité observés à basse température dans les métaux dus à de fortes interactions entre électrons et phonons et du « phonon-drag » respectivement. Les courbes d et e sont observées dans des matériaux où le coefficient Seebeck est la contribution moyenne de deux types de transport : un dont l'origine est métallique et un autre que l'on retrouve dans les semi-conducteurs désordonnés (cf. I.1.Aiv). Un coefficient Seebeck indépendant de la température (courbe g) peut-être le signe de trois situations. Soit un comportement mixte du type $A/T+B.T$ [19], soit le signe d'une densité d'état constante autour du niveau de Fermi ($\alpha \sim 0 \mu\text{V.K}^{-1}$) et la valeur de coefficient Seebeck non nul serait liée à l'entropie de spin des électrons, α_{spin} , et qui vaudrait $\frac{k_B}{e} \ln(2) \sim 60 \mu\text{V.K}^{-1}$ [20], [21]. La dernière situation serait qu'à l'inverse du second cas, la densité d'état est tellement étroite ($\leq k_B T$) que tous les états sont accessibles thermiquement et le coefficient Seebeck est donc seulement proportionnel au taux d'occupation de ceux-ci $\alpha = \frac{k_B}{e} \ln\left(\frac{1-c}{c}\right)$ avec $c = \frac{n}{N}$ où n est le nombre de porteurs occupants N états possibles [17].

Pour conclure sur le comportement du coefficient Seebeck, la principale contribution à ce dernier est la modification de l'entropie de mélange dans la distribution des porteurs de charge parmi les états accessibles et qui est soumis à l'équation 1.17. Même si d'autres contributions existent, comme l'entropie de spin et la modification de la rigidité du réseau cristallin (α_{vib}) [21]. Seule la première contribution est reliée explicitement à la densité de porteur de charges et peut donc être altérée par dopage dans le cas d'un semi-conducteur.

iii Conductivité thermique

La conductivité thermique (λ en $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) d'un matériau est la quantité de chaleur que ce dernier peut transporter lorsqu'il est soumis à un gradient de température. Dans un matériau thermoélectrique idéal, il est souhaitable qu'elle soit la plus faible possible afin de maintenir le gradient de température. Une analogie peut être faite entre la conductivité thermique d'un matériau thermoélectrique et la consommation en carburant d'un moteur à combustion. Plus la conductivité thermique sera élevée, plus le gradient thermique sera vite neutralisé et moins l'effet Seebeck perdurera.

Comme les effets thermoélectriques sont en réalité un mode de transport de la chaleur par les porteurs de charges d'un conducteur électrique, la conductivité thermique ne peut être totalement nulle. Deux contributions sont à distinguer dans la conductivité thermique totale. Une première est liée au transfert de chaleur par les phonons qui sont des quanta de vibration et notée λ_p . Ce type de transfert est la contribution conductive au transfert thermique dans le matériau. La seconde contribution est liée aux porteurs de charge du matériau et notée λ_e [22]. Celle-ci est la contribution convective au transport de chaleur et participe au phénomène thermoélectrique [13]. Ainsi, la conductivité thermique globale s'exprime :

$$\lambda = \lambda_p + \lambda_e \quad (1.20)$$

Dans les matériaux avec une forte densité de porteur de charges, n , comme dans les métaux, λ_e est proportionnelle à la conductivité électrique au travers de la loi de Wiedemann-Franz :

$$\lambda_e = L_0 T \sigma(T) \quad (1.21)$$

Où L_0 est le facteur de Lorentz et vaut $\frac{\pi^2 k_B^2}{3e^2} = 2,45 \cdot 10^{-8} \text{ V}^2.\text{K}^{-2}$ dans le cas d'un métal idéal (gaz d'électrons libres) et qui est d'ailleurs le pré-facteur du coefficient Seebeck pour un métal dans l'équation 1.18. La contribution électronique est ce qui explique la forte conductivité thermique dans ces derniers et celle-ci baisse avec la densité de porteurs en parallèle de la conductivité électrique. En employant les expressions 1.20 et 1.21, le facteur de mérite devient alors :

$$Z\bar{T} = \frac{\alpha^2}{L_0 \left(1 + \frac{\lambda_p}{\lambda_e}\right)} \quad (1.22)$$

Dans le cas d'un métal amorphe ($\frac{\lambda_p}{\lambda_e} \ll 1$), la figure de mérite devient alors pratiquement indépendante de la température et ne dépend plus que du coefficient Seebeck. L'équation 1.22 met en évidence, que

la contribution des phonons doit être réduite au minimum puisque celle-ci ne fait que diminuer le $Z\bar{T}$ en agissant comme une pure perte thermique en parallèle des effets thermoélectriques.

iv *Optimisation du facteur de mérite ($Z\bar{T}$)*

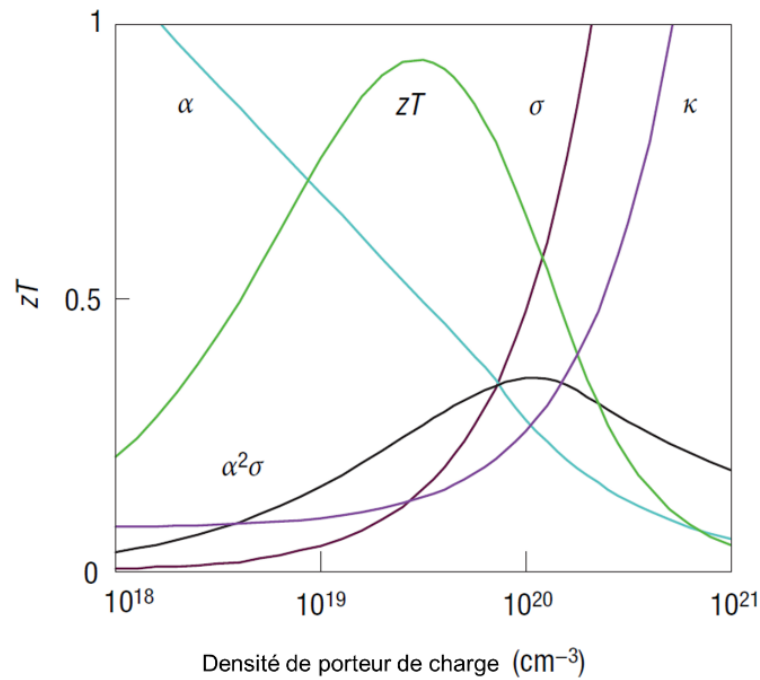


Figure I.9 : Evolution du coefficient Seebeck, de la conductivité électrique, thermique du facteur de puissance ($\alpha^2\sigma$) et du facteur de mérite en fonction de la densité de porteur de charge (adapté de [22])

Les trois dernières sous-parties ont mis en évidence que le facteur de mérite dépend de paramètres qui sont intrinsèquement reliés entre eux et évoluent en sens inverse des uns des autres. Le coefficient Seebeck diminue avec l'augmentation de la densité de porteur mais permet d'améliorer la conductivité électrique avec en parallèle une augmentation de la conductivité thermique. Par conséquent, la recherche d'un nouveau matériau thermoélectrique se fait en optimisant ces trois paramètres. La Figure I.9 met en évidence l'effet de la concentration en porteurs de charge sur le facteur de mérite. Et montre qu'il existe un optimum pour chaque matériau thermoélectrique.

De manière générale, les concentrations optimales en porteurs de charge pour obtenir un bon $Z\bar{T}$ se situent entre 10^{19} et 10^{20} cm^{-3} (cf. Figure I.9). C'est la catégorie des semi-conducteurs fortement dopés et des semi-métaux. A titre de comparaison, le silicium et le germanium non dopés à 300 K ont respectivement une concentration en porteurs de charge de $6,5 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$ et $2 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$.

v *Les matériaux thermoélectriques*

De façon générale, un bon matériau thermoélectrique [23] doit être perçu par les phonons comme un verre mais comme un cristal pour les électrons (« phonon-glass electron-crystal »). Les matériaux thermoélectriques performants sont des semi-conducteurs possédant des structures cristallines complexes dont le rôle principal est de bloquer la propagation des phonons.

Le facteur de mérite d'un matériau thermoélectrique dépend de la température moyenne d'utilisation. Et comme dans le cas précédent (cf. Figure I.9), il existe un optimum d'utilisation pour la majorité des matériaux thermoélectriques classiques. Ces informations se retrouvent dans le type de graphes de la Figure I.10. Il est à remarquer que la plupart des matériaux thermoélectriques présentés possèdent une chimie complexe. Car ceux-ci font intervenir l'insertion de dopant dans la structure cristalline pour modifier la concentration en porteurs de charge n ou diminuer la contribution λ_p de la conductivité thermique globale.

Les meilleurs matériaux thermoélectriques proches de la température ambiante, c'est-à-dire à des températures comprises entre 223 et 473 K (- 50 et 200 °C), sont les alliages à base de Bi_2Te_3 . Selon l'excès ou le déficit de bismuth par rapport au tellure, on obtient un type-p ou un type-n. L'ajout de d'antimoine (Sb) ou de sélénium (Se) permettent de diminuer la conductivité thermique [3]. Le coefficient Seebeck entre le type-p et le type-n évolue entre + 200 et - 200 $\mu\text{V.K}^{-1}$ [24]. A 308 K, l'un des meilleurs alliages dont la composition est $(\text{Bi}_{0,25}\text{Sb}_{0,75})_2\text{Te}_3$ pour le type-p et $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0,94}\text{Se}_{0,06})_3$ pour le type-n ont respectivement un facteur de puissance ($\alpha^2\sigma$) de 5,53 et de 4,77 $\text{mW.m}^{-1}\text{.K}^{-2}$. Les conductivités thermiques évoluant entre 1.21 et 1,3 $\text{W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$, les figures de mérite ($Z\bar{T}$) valent respectivement 1,41 et 1,13. [25].

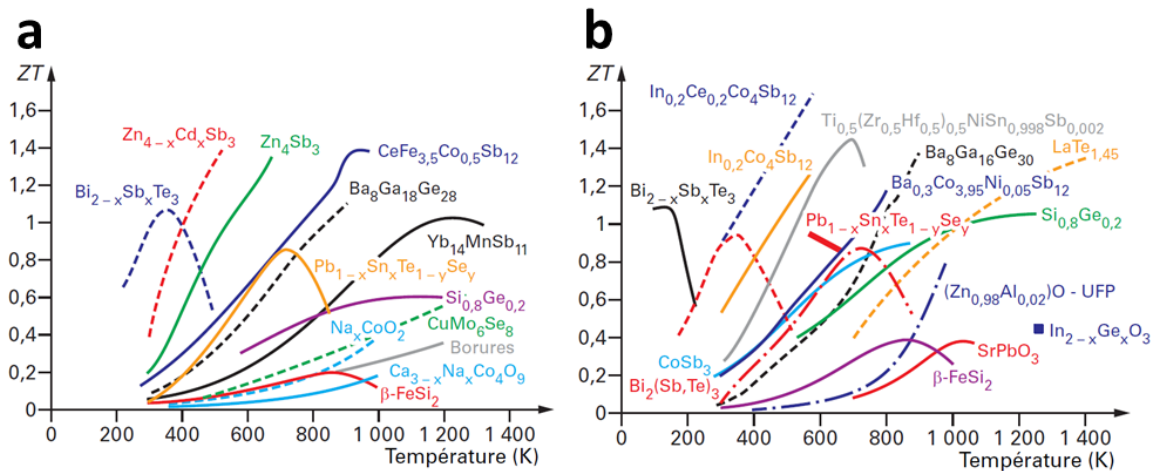


Figure I.10 : a) Graphes présentant les plus grandes valeurs de $Z\bar{T}$ en fonction de la température moyenne pour les matériaux de type-p et b) pour les matériaux de type-n. Graphes extraits de [3]

Au milieu des années 1990 [26], L. D. Hicks et M. S. Dresselhaus ont réalisé des simulations théoriques pour augmenter le facteur de mérite du Bi_2Te_3 en exploitant la forte anisotropie cristalline de ce dernier. Selon les axes du cristal, les propriétés thermoélectriques peuvent varier et en utilisant de faibles dimensions proche du nanomètre. Il est possible d'augmenter le $Z\bar{T}$ au travers de deux effets, d'une part par le confinement quantique des états accessibles pour les porteur de charges et enfin par la diffusion des phonons due à la présence de très nombreuses interfaces [27]. En abaissant la dimensionnalité des matériaux thermoélectriques usuels en partant du macroscopique (3 D) à un film mince de quelques nanomètres (2 D) puis à un nanofil (1 D) et enfin à des plots quantiques (0 D) il serait possible d'atteindre des facteurs de mérite bien supérieurs à 1.

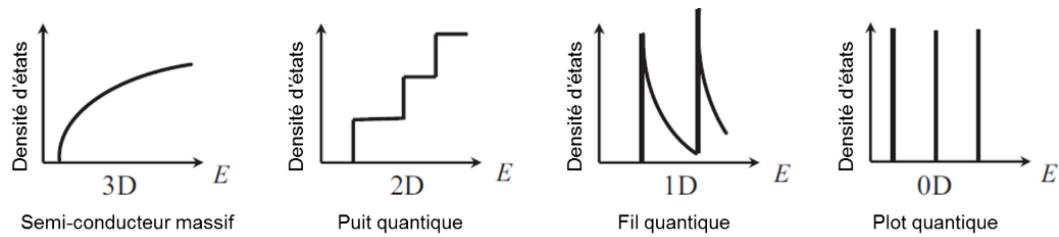


Figure I.11 : Visualisation du confinement quantique avec l'abaissement de la dimensionnalité (adapté de [27]).

Avec ces nouveaux concepts pour augmenter le facteur de mérite des matériaux usuels, il sera bientôt possible de voir émerger des nouveaux modules bien plus performants que ceux existants à l'heure actuelle. Un exemple, ce sont les résultats encourageant obtenus en 2001 par Venkatasubramanian avec un super-réseau de Bi_2Te_3 et de Sb_2Te_3 et dont le $Z\bar{T}$ atteint 2,4 à 300 K [28]. Cependant, la plupart de ces matériaux utilisent des éléments chimiques qui sont peu abondants (voir Figure I.12) et également difficiles à mettre en œuvre. A l'heure actuelle, il n'est pas réalisable de produire à très grande échelle des modules thermoélectriques en employant les matériaux les plus performants.

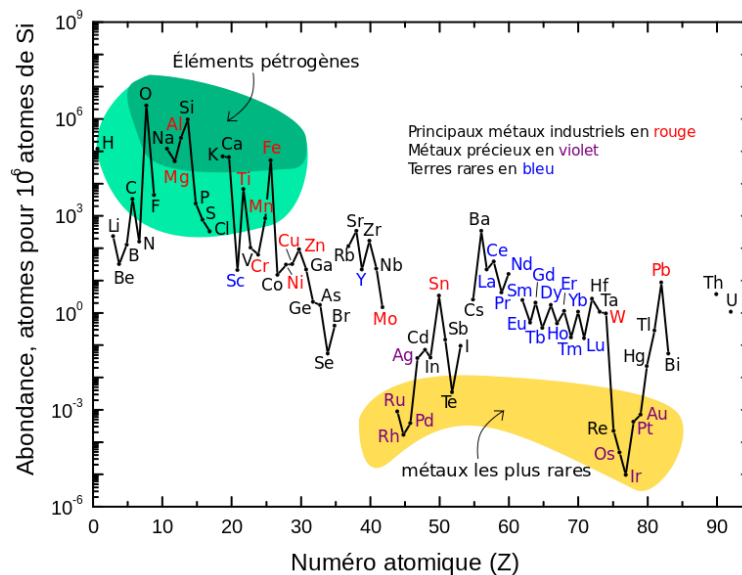


Figure I.12 : Abondance relative des éléments chimiques dans la croûte terrestre (wikipedia.org reprenant les données de <https://pubs.usgs.gov/fs/2002/fs087-02/>)

C'est pour cela qu'en plus des nouveaux concepts qui ont été décrit précédemment, les laboratoires se sont engagés vers de nouveaux matériaux principalement composés de matériaux carbonés. Ces derniers forment une nouvelle classe de matériaux conducteurs électroniques et qui est nommé sous le terme d'électronique organique. Dans la seconde partie de ce chapitre, les propriétés physico-chimiques ainsi que les propriétés thermoélectriques pour des applications proches de la température ambiante de ces matériaux organiques seront présentées.

2. Matériaux organiques pour la thermoélectricité

Les travaux précurseurs de A. MacDiarmid, A. Heeger et H. Shirikawa sur le dopage du polyacétylène dans les années 1970 leur ont valu le prix Nobel de chimie en 2000. Ils ont été récompensés pour avoir découvert une nouvelle classe de matériaux conducteurs basés sur les polymères conjugués. L'élaboration et les applications potentielles de ces matériaux organiques font l'objet d'une compétition intense entre les laboratoires car ils pourraient permettre de répondre à de nombreux défis de société. Notamment, en diminuant les coûts de fabrication de systèmes électroniques nécessitant peu de puissance de calcul. Ce nouveau domaine qu'est l'électronique organique peut couvrir de nombreuses applications allant des afficheurs aux capteurs dans le biomédical [29], [30]. Dans ces applications, les polymères conjugués sont les matériaux actifs dans les transistors organiques à effet de champ (OFET), électrochimique (OECT) et les diodes électroluminescentes organiques (OLED). Une application importante de l'électronique organique est la récupération et le stockage de l'énergie où ils peuvent avantageusement remplacer les semi-conducteurs inorganiques plus chers et difficiles à mettre en œuvre. Il est possible de citer le photovoltaïque organique (OPV), les accumulateurs et les supercondensateurs [31], [32]. Depuis une dizaine d'année, des travaux sont menés pour l'emploi de semi-conducteurs organiques pour la récupération d'énergie thermique. Plusieurs effets peuvent être employés comme la pyroélectricité [33], l'effet Soret qui est l'équivalent ionique de l'effet Seebeck [34], [35] et naturellement l'effet Seebeck. Dans cette partie, des exemples de nouveaux matériaux thermoélectriques basés sur les polymères conjugués vont être présentés. Enfin le cas du poly(3,4-éthylènedioxythiophène) sera discuté plus en détails car c'est ce dernier qui a été choisi pour cette étude.

A Polymères conducteurs pour la thermoélectricité

i Notion de polymère conjugué

Les polymères qui constituent notre quotidien comme le polyéthylène (PE), le poly(téréphtalate d'éthylène) (PET), le polystyrène (PS) et bien d'autres au travers d'emballages alimentaires ou cosmétiques sont composés de chaînes carbonées dites saturées. Dans les polymères saturés, les atomes de carbone ne contiennent que des liaisons σ (carbone hybridé sp^3). Un polymère conjugué possède une chaîne carbonée insaturée constituée de liaisons σ et π formant soit une double liaison (carbone hybridé sp^2) ou une triple liaison (carbone hybridé sp). Une alternance de liaison simple et double crée une structure conjuguée. Celle-ci peut également exister avec le doublet non liant d'un hétéroatome comme l'azote par exemple. Les électrons des orbitales p_z du carbone sp^2 orthogonales au plan de la liaison σ (voir Figure I.13.a) peuvent alors se délocaliser.

Comme illustré sur la Figure I.13.b, la création d'une double liaison provoque l'apparition de deux états énergétiques liés à la liaison liante π et anti-liante π^* . Lorsque l'alternance de liaisons simples et doubles augmente, d'autres états intermédiaires viennent s'ajouter entre la plus haute

orbitale moléculaire occupée (HOMO) et la première orbitale inoccupée (LUMO). Au fur et à mesure que celles-ci s'ajoutent, les différents états créés finissent par se confondre. Elles peuvent alors être représentées par des bandes de valence (BV) et de conduction (BC). L'écart entre la BV et la BC forme ce qu'on nomme une bande interdite (E_g). Quand celle-ci devient suffisamment petite (< 2 eV), les porteurs de charge du polymère conjugué peuvent alors se retrouver dans la bande de conduction (pour des électrons) ou de valence (pour les trous). Le polymère quitte le régime isolant pour devenir un semi-conducteur.

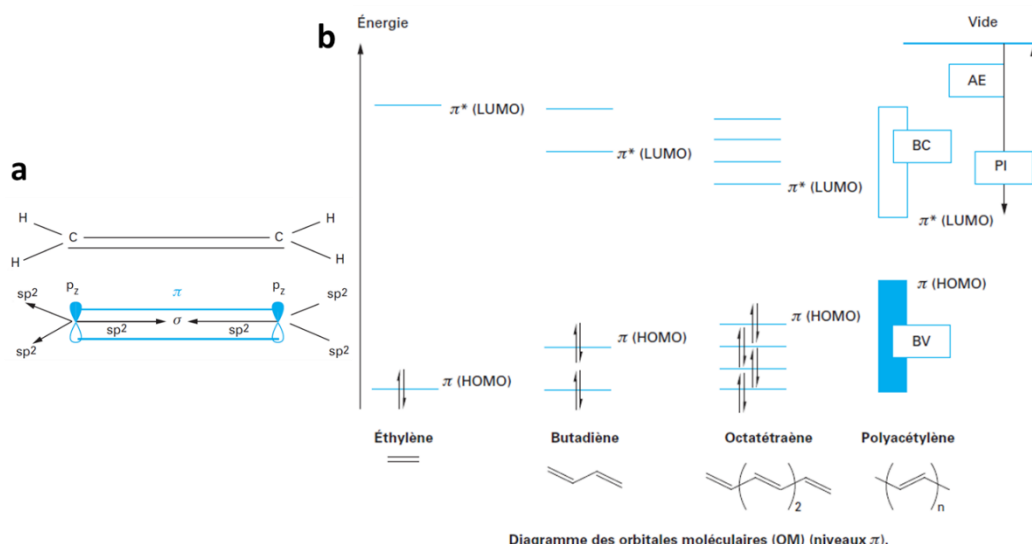


Figure I.13 : (a) Représentation de la double liaison carbone-carbone dans la molécule d'éthylène. (b) Diagramme des niveaux d'énergie apparaissant dans la molécule conjuguée lorsque la longueur de conjugaison augmente. Quand la conjugaison devient suffisante les niveaux d'énergies se confondent et forment les bandes de valence (BV) et de conduction (BC). Acronymes : HOMO : Highest Occupied Molecular Orbital, LUMO : Lowest Unoccupied Molecular Orbital, AE : affinité électronique et PI : potentiel d'ionisation. Schémas provenant de [36].

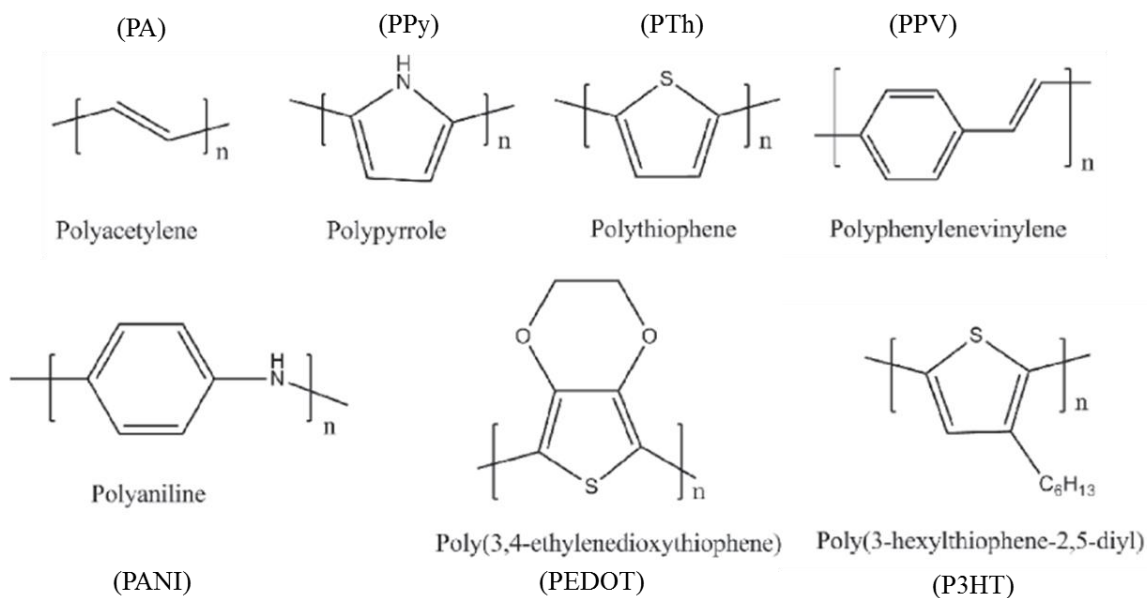


Figure I.14 : Exemple de quelques polymères conjugués étudiés dans la littérature pour des applications thermoélectriques. Adapté de [37].

La Figure I.14 présente quelques exemples de polymères conducteurs ayant fait ou faisant l'objet de recherche en thermoélectricité. Mis à part le polyacétylène (PA) qui est linéaire, la plupart des polymères conducteurs possèdent une unité répétitive comprenant un cycle aromatique avec parfois des hétéroatomes comme l'azote et le soufre.

ii Dopage des polymères conjugués

Cependant, cette diminution de la bande interdite ne suffit pas pour rendre les polymères conjugués conducteurs électriques. Comme dans les semi-conducteurs inorganiques classiques à base de silicium, il est nécessaire de venir doper le matériau organique. Plus explicitement, des charges sont insérées le long de la chaîne grâce à des réactions d'oxydo-réduction. Dans le langage de la physique du solide, l'oxydation du polymère correspond à un dopage de type-p (création de porteurs de charge libres positifs) et la réduction à un dopage de type-n (porteurs de charge libres négatifs) [38]. Une différence encore notable avec les semi-conducteurs inorganiques est que l'extraction (oxydation) ou l'injection (réduction) d'un électron ne crée pas une charge libre délocalisée dans la BV ou la BC mais une quasi-particule [39]. Elle se présente sous la forme d'un couplage entre une distorsion physique (relaxation) de la chaîne polymère et la charge ionique insérée sur cette dernière (couplage électron-phonon). Le coût en énergie est compensé par un potentiel d'ionisation (PI) ou une affinité électronique (AE) plus faible permettant de stabiliser la charge. C'est ce qu'on appelle un polaron et la conséquence est le déplacement d'un état de la LUMO et de la HOMO dans la bande interdite et correspond au second diagramme de bande dans la Figure I.15 (transition b). Le premier diagramme étant typiquement celui d'un polymère conjugué non dopé (transition a). Par ailleurs, les polarons possèdent un spin valant $\frac{1}{2}$ à cause de la présence d'un électron (ou trou) non apparié. Lorsqu'un second électron est extrait (injecté), il pourrait se créer un second polaron mais en réalité une distorsion encore plus forte que précédemment apparaît et vient former un bipolaron. La conséquence est le déplacement de deux états venant de la LUMO et de la HOMO encore plus loin dans la bande interdite comme représenté dans le 3^{ème} diagramme de la Figure I.15 (transition d). La formation d'un bipolaron a le même coût énergétique que celle de deux polarons mais dans le premier cas la diminution du PI est plus importante. La coexistence de deux charges séparées par quelques unités monomère est possible malgré répulsion coulombienne. D'une part à cause du gain sur le PI et d'autre part sur l'écrantage du contre-ion à proximité de la charge créée sur la chaîne polymère [38] que l'on retrouve aussi dans les polarons. Ce contre-ion peut venir de l'agent oxydo-réducteur lorsque le dopage se fait par voie chimique ou des ions de l'électrolyte lorsque qu'il est réalisé par voie électrochimique. Un bipolaron ou un réseau de bipolarons (transition e) a cette fois-ci un spin nul du fait de l'association des deux charges créées qui participe également à la stabilité de cette quasi-particule. Lorsque la concentration en (bi)polarons augmente avec le dopage, les états électroniques déplacés dans la bande interdite finissent par former des bandes électroniques. Ces bipolarons

sensibles à un champ électrique rendent les polymères conducteurs jusqu'à des conductivités électriques proche d'un métal entre 10^4 et 10^6 S.cm⁻¹ [31].

D'un point de vue chimique, le polaron est un cation (anion) radical et le bipolaron est un dication (dianion) [39]. Leur représentation chimique est visible sur la Figure I.16. Il est assumé que la présence de ces quasi-particules change la conformation des liaisons simples et doubles autour de celle-ci en passant d'une structure aromatique à quinoïde [40]. Ce dernier étant un état métastable de la conjugaison.

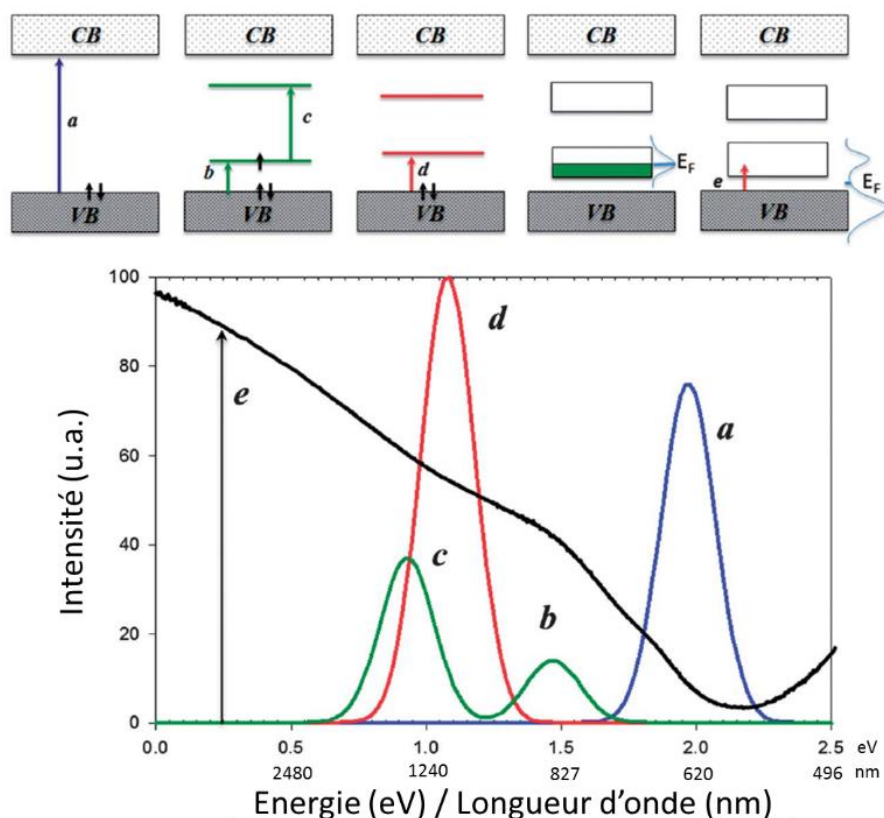


Figure I.15 : Evolution de la structure électronique d'un polymère conjugué avec le dopage. De gauche à droite sont représentées les bandes dans une chaîne neutre, après la formation d'un polaron, d'un bipolaron, d'une bande polaronique et d'une bande bipolaronique. Le graphe du bas correspond aux spectres d'absorbance UV-Vis-PIR pour les différentes transitions (a, b, c, d et e). Figure adaptée de [15]

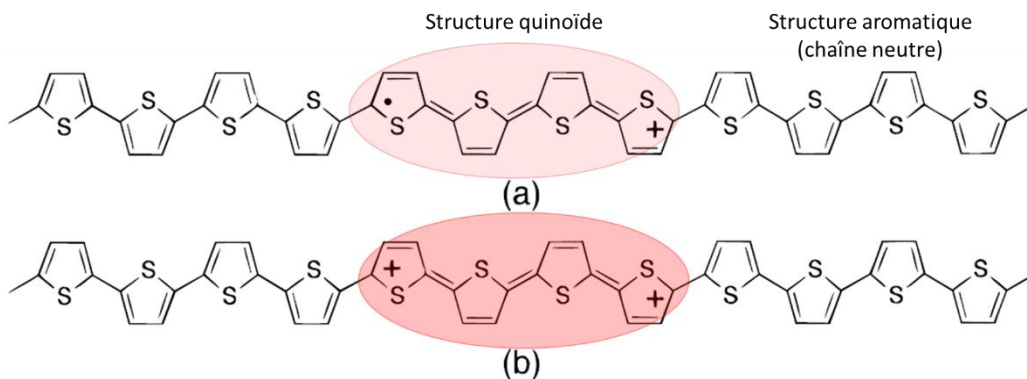
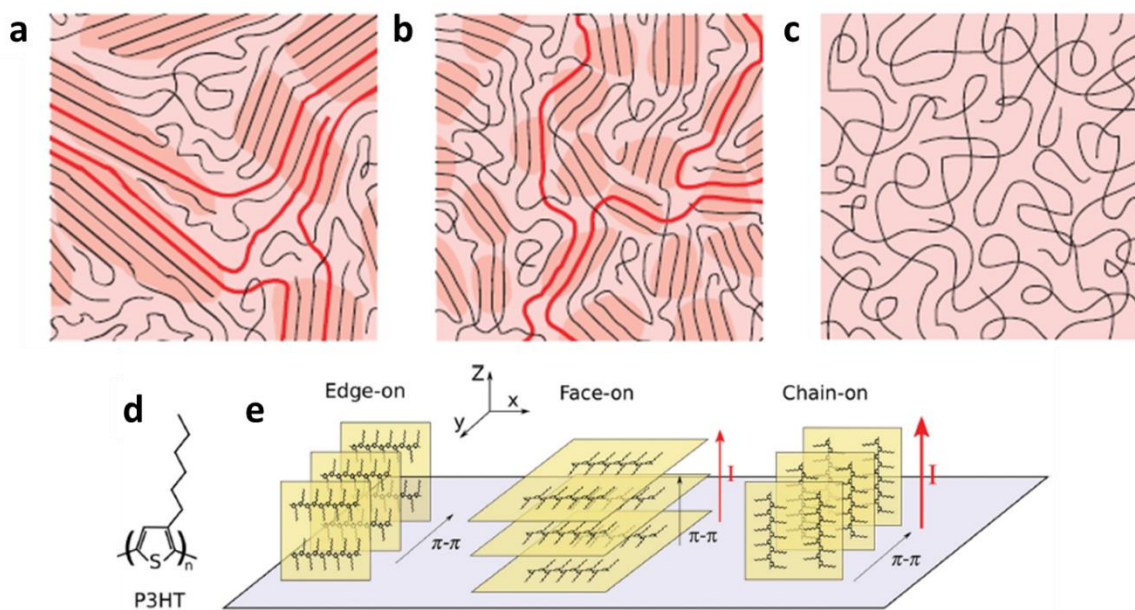


Figure I.16 : Structure schématique (a) d'un polaron et (b) d'un bipolaron positif dans le polythiophène. Les zones en rouge indiquent la répartition de la distorsion physique et des charges le long de la chaîne (structure quinoïde) liée à la présence du (di)cation. Adapté de [39]

D'autres types de défauts peuvent exister comme les solitons qui peuvent être des ions ou des radicaux seuls sur la chaîne polymère. Ces derniers ne sont en général observés que sur des polymères dégénérés comme le *trans*-polyacétylène [36], [38], [39]. Ces porteurs de charges (polarons, bipolarons et solitons) sont responsables de l'augmentation de la conductivité électrique avec le dopage qui peut atteindre alors des valeurs comprises entre 100 et 10^4 S.cm⁻¹ [31], [41]. A titre de comparaison, la conductivité électrique du cuivre est de $5,64 \cdot 10^5$ S.cm⁻¹ [42].

iii Propriétés physico-chimiques



D'un point de vue mécanique, la présence de doubles liaisons C=C provoque une rigidification de la chaîne polymère comparée aux liaisons saturées des polymères non conjugués.

Les orbitales π des chaînes peuvent aussi donner lieu à des interactions plus faibles de type Van-der-Waals entre les chaînes. Celles-ci vont alors pouvoir s'assembler de façons préférentielles selon trois types de conformation présentés dans la Figure I.17.e. La plus fréquemment rencontrée est la conformation sur la tranche (« edge-on ») où les interactions π sont parallèles au substrat. La seconde, les interactions π sont orthogonales au substrat (« face-on ») avec les chaînes carbonées parallèles au substrat. Concernant la dernière conformation, les interactions π sont parallèles au substrat comme dans le « edge-on » mais cette fois-ci les extrémités des chaînes sont orientées orthogonalement au substrat (« chain-on »). L'empilement des orbitales π (« π -stacking ») entre chaînes autorise le polymère à s'organiser en certains endroits et à former des cristallites dont les tailles peuvent aller jusqu'à plusieurs dizaines de nanomètres [43]. Dans ces polymères semi-cristallins, les cristallites peuvent être plus ou moins connectées entre elles par des chaînes traversant

les zones amorphes (traits rouges en gras sur la Figure I.17 a et b). Quand l'encombrement stérique des unités répétitives du polymère est trop important ou que la mise en œuvre n'est pas maîtrisée, le polymère conducteur peut être complètement amorphe (Figure I.17.c). Le degré de polymérisation (le nombre d'unité monomère dans la chaîne) a également une influence notable sur la cristallinité du matériau. La déformation par rapport à un cristal parfait dans le polymère sera d'autant plus faible que le degré de polymérisation sera petit [43].

A cause de la rigidité des chaînes et des fortes interactions de type Van-der-Waals, les polymères conjugués sont en général peu solubles à moins de leur ajouter de long groupement alkyl comme dans le cas du poly(3-hexylthiophène) (P3HT).

En ce qui concerne la stabilité thermique des polymères conducteurs, une exposition de 10 jours à une température de 70 °C suffit pour dégrader la conductivité électrique de la polyaniline et des composites de polypyrrole [45]. A plus haute température, des mesures d'analyses thermogravimétriques montre que le poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT) est stable jusqu'à 150 °C. Au-delà, il s'opère une dégradation continue avant une décomposition totale à partir de 390 °C [46].

iv Propriétés de transport

La régularité d'enchaînement des unités monomères dans les polymères et le bon empilement des orbitales π sont cruciaux pour le transport des charges. Les défauts de répétition affectent la longueur de conjugaison et donc la délocalisation des électrons π [24] et influencent le transport intrachaîne. Par ailleurs, la longueur de l'empilement π détermine le transfert des charges d'une chaîne à une autre, soit le transport interchaîne. Ce dernier est d'ailleurs critique puisqu'il possède la mobilité la plus faible entre les deux [44]. Ainsi le transport des charges peut être hautement anisotrope si la mise en œuvre du polymère oriente les chaînes dans une direction préférentielle [47].

De par leur nature désordonnée et leur dopage plus ou moins important, les polymères conjugués peuvent atteindre des valeurs de conductivité électrique allant de moins de 10^{-10} à plusieurs dizaines de milliers de $S.cm^{-1}$, soit une gamme de conductivité électrique allant de l'isolant aux « mauvais » métaux. Les modèles utilisés dans la littérature proviennent principalement du monde des semi-conducteurs inorganiques et métaux désordonnés. L'un des modèles les plus utilisés est celui du transport par saut à distance variable (« Variable Range Hopping » ou VRH en anglais) développé par Nevil F. Mott dans les années 1960-1970 [48]. Lorsqu'un semi-conducteur désordonné possède des états localisés proche du niveau de Fermi, le déplacement des charges se fait alors entre des états énergétiquement proches mais pouvant se trouver à des distances plus ou moins lointaines physiquement. Dans ce modèle, le transfert est assisté par les phonons. La conductivité du matériau augmente alors avec la température et évolue de la façon suivante :

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp\left(-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{1+d}}\right) \quad (1.23)$$

Où σ_0 est le pré-facteur indépendant de la température, T_0 la température d'activation et d la dimensionnalité du transport. Ce dernier paramètre est égal à 1 lorsque le transport se fait le long de la chaîne, à 2 le long d'une surface et à 3 si celui-ci a lieu dans le volume. Il s'agit d'une loi dérivée de l'expression d'Arrhenius, que l'on retrouve d'ailleurs quand d vaut 0 et quand la température est assez élevée de telle sorte que le saut se fait au plus proche voisin [49].

Parmi les modèles décrivant le comportement isolant de ces matériaux avec la température, le modèle de transport de P. Sheng décrit le transport des charges entre deux régions conductrices et séparées par une matrice isolante. La traversée de cette matrice est assurée par un mécanisme de transport par effet tunnel assisté par les fluctuations de température (« Fluctuation Induced Tunneling ») [50].

Dans les cristallites, la longueur de conjugaison étant plus longue, le transport est alors hautement anisotrope et se fait plutôt le long des chaînes. Le comportement observé est celui d'une conduction quasi-1D métal dont le comportement en température est le suivant :

$$\sigma_{1D\text{-métal}}(T) = \sigma_m \exp\left(\frac{T_m}{T}\right) \quad (1.24)$$

Où σ_m est le pré-facteur indépendant de la température et T_m est la température au-delà de laquelle les phonons sont susceptibles de faire dévier les porteurs de charge libres du matériau. Cette dernière est aux alentours de 1000 K [51]. Ces différents régimes peuvent coexister dans les échantillons ayant une structure semi-cristalline et un caractère conducteur prononcé (fortement dopé). Dans la suite, ces différents modèles seront utilisés pour décrire les mesures expérimentales de transport en accord avec les observations directes (HRTEM) et indirectes (DRX).

La présence de plusieurs mécanismes de transport dans un même matériau s'articule autour de ce qui a été nommé le modèle hétérogène. Y. W. Park, A. J. Heeger, A. Druy et A. G. MacDiarmid ont proposé le premier modèle hétérogène en supposant des barrières énergétiques entre les chaînes de polyacétylène hautement conductrices [52]. Les modèles hétérogènes se sont ensuite affinés avec A. J. Epstein [53] en supposant un transport métallique dans les cristallites séparés par des zones de conduction plus faible pour les parties amorphes des polymères. Le modèle hétérogène s'est avéré pertinent pour plusieurs polymères conducteurs ayant des préparations et des morphologies diverses. Comme c'est le cas de mélanges en différentes proportions de polyaniline et de polyméthacrylate de méthyle (PMMA) [54]. Chaque régime de transport correspond à une zone du matériau, cristalline ou amorphe respectivement fortement conductrice ou plutôt isolante. Chacune va alors s'exprimer comme des résistances en série ou en parallèle selon un circuit équivalent. Ces modes de transport évoluent différemment avec la température et peuvent être discriminés avec le calcul de l'énergie d'activation réduite qui s'exprime ainsi :

$$W = \frac{\partial \ln(\sigma)}{\partial \ln(T)} \quad (1.25)$$

La valeur de $W(\ln(T))$ permet de visualiser la vitesse d'évolution de la conductivité électrique avec la température. Dans le cas d'un semi-conducteur désordonné, le $\log(W)$ est une droite avec une

pente négative. Les matériaux décrits par le modèle VRH entrent dans ce cadre (cf. équation 1.23). C'est ce qu'on observe pour des échantillons peu dopés à la Figure I.18 où les régimes semi-conducteurs ont un rapport $\frac{\sigma(0K)}{\sigma(300K)} = 0$. Dans le cas des échantillons présentant un comportement métallique ($\sigma(0 K)$ non nulle), le $\log(W)$ présente une pente positive. La transition d'une pente négative à positive à basse température ($< 50 K$) est appelée transition métal-isolant (« metal-insulator transition »). Une telle transition peut s'effectuer par l'effet de la pression, des conditions de dépôt, du type de dopant et de leur concentration [49]. Lorsque le W est constant, l'échantillon est alors dans un régime critique et suit une loi de puissance de type $\sigma \sim T^\beta$ à basse température. La courbe désignée par le terme « metallic » sur la Figure I.18.b possède un comportement mixte. D'après Kaiser [49], la transition d'un polymère conjugué d'un comportement semi-conducteur vers un comportement métallique ne se fait pas de manière uniforme. Ainsi le changement de pente du W vers 50 K indique que d'autres régimes de transports métalliques et/ou semi-conducteurs prennent le dessus à haute température. Un W négatif correspond au comportement classique d'un métal où la conductivité électrique diminue avec la température à cause des interactions entre les porteurs de charge et le réseau cristallin.

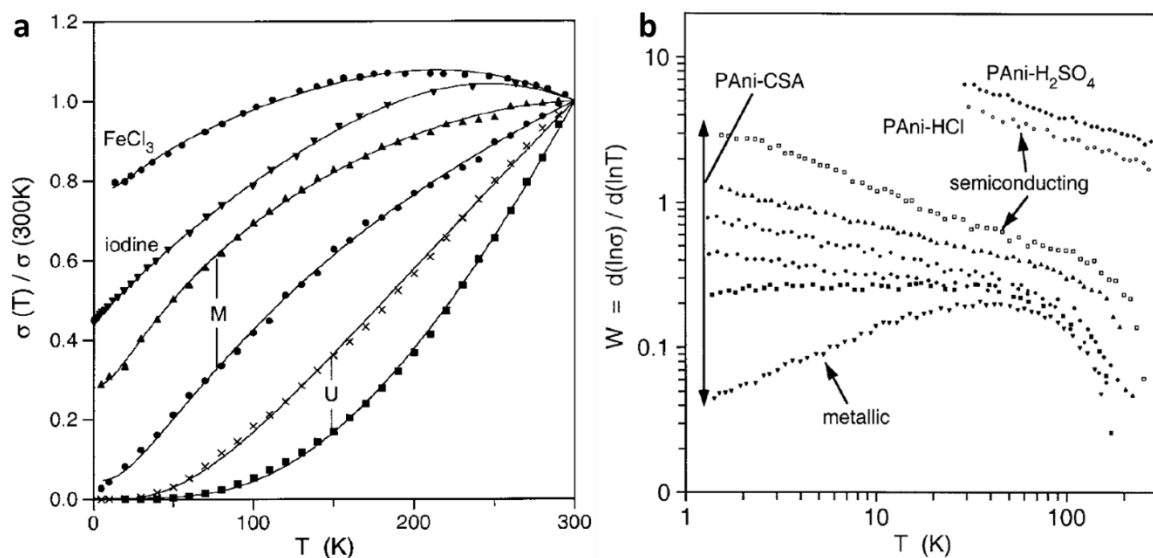


Figure I.18 : (a) Evolution de la conductivité électrique normalisée avec la température pour des échantillons de polyacétyleène fortement dopés avec du FeCl₃ et du I₂ (« Iodine »), puis modérément dopés (notés M) et les non dopés (notés U). Les plus conducteurs sont simulés avec un modèle hétérogène (« FeCl₃ », « Iodine » et « M ») alors que les moins conducteurs sont simulés avec un modèle VRH (« U »). (b) Evolution de l'énergie d'activation réduite W avec la température pour des échantillons de polyaniline (PANI) dopés avec de l'acide sulfurique (H₂SO₄), chlorhydrique (HCl) et camphre sulfonique (CSA). Les points de l'échantillon noté « metallic » est du côté métallique de la transition métal-isolant à cause de sa pente positive à basse température. A haute température le W tend vers des valeurs négatives et donc une conductivité électrique qui diminue quand la température augmente. Figures extraites de la revue [49].

L'étude du transport sur les semi-conducteurs organiques permet de discriminer le ou les régimes de transports limitants. En déterminant le régime de transport limitant d'un échantillon à l'autre, cela permet de comprendre comment une mise en œuvre peut affecter les propriétés électriques du matériau.

v Caractérisation chimique et structurale des polymères conducteurs

L'interprétation des propriétés de transport ne peut pas se faire sans l'analyse de la structure et de la chimie de ces matériaux.

En ce qui concerne la détection du taux de dopage, on peut citer les techniques d'analyse par spectrométrie infrarouge (IR) et Raman pour détecter la nature des groupements chimiques constituant le polymère conjugué et le contre-ion. Il a également été observé que la distorsion de la chaîne polymère, en présence de bipolarons, sont actives en spectrométrie IR et de nouvelles bandes d'absorption apparaissent entre 1400 et 900 cm^{-1} [55], [56]. Ces bandes se retrouvent quasiment aux mêmes nombres d'ondes dans la plupart des polymères conducteurs. La spectrométrie Raman permet quant à elle une analyse encore plus fine de l'état de la conjugaison dans les polymères conjugués. La diffusion Raman dans les molécules conjuguées est importante à cause de la délocalisation des électrons π . Ainsi, les spectres Raman obtenus sont d'une part sensibles à la chimie du système conjugué avec la présence des polarons et de bipolarons (transition de la conformation aromatique à quinoïde). Mais fournit d'autre part une sonde qualitative du degré d'ordre dans la molécule au travers de l'empilement des orbitales π . [57].

Une autre technique d'analyse optique est la spectrométrie d'absorbance dans les gammes de l'ultra-violet, visible et proche infrarouge (UV-Vis-PIR) dont les longueurs d'onde vont de 10 à 2000 nm. Cette technique permet de connaître la gamme d'énergie absorbée par un matériau. Ces longueurs d'ondes peuvent par exemple correspondre à des énergies de transition électronique entre le niveau de valence et de conduction d'un semi-conducteur. Les spectres UV-Vis-PIR obtenus sont similaires à celui de la Figure I.15. Plus le spectre d'un semi-conducteur organique absorbe loin dans l'infrarouge (faible énergie), plus la bande interdite de ce dernier est petite et indique alors un fort dopage. Inversement, si les spectres UV-Vis-PIR présentent des pics isolés dans le visible, alors il s'agit de semi-conducteurs faiblement dopés [39].

La concentration en bipolarons et polarons est directement proportionnelle à la quantité de contre-ions présents dans le polymère conducteur. La quantité de contre-ion (dopant) peut représenter jusqu'à 30 % du nombre d'unités monomère présent dans les chaînes [15], [38]. Dans certains cas, elle peut être mesurée par de la spectroscopie des photoélectrons induits par rayons X (XPS). Cette technique permet de sonder les électrons de cœur des atomes composant le matériau. Les électrons extraits auront des énergies différentes selon l'élément chimique sondé mais aussi selon l'environnement chimique de ce dernier. En déconvoluant et comparant l'aire des pics observés en XPS, il est possible de comparer la proportion relative des espèces présentes dans le matériau. Dans le cas présent, cette technique est capable de distinguer les atomes composant le polymère et le contre-ion et d'obtenir des informations sur les effets d'un traitement d'oxydo-réduction (dopage) [58] ou sur le dopage secondaire [59], [60] (voir I.1.B).

La dernière technique de caractérisation citée est la diffraction des rayons X (DRX). Cette dernière en fonction du mode d'analyse (grands et petits angles) permet de déterminer la structure cristalline à l'échelle de l'Angström (10^{-10} m), l'orientation de l'empilement des orbitales π comme présentés à la Figure I.17.e [61] ou encore la structure mésoscopique ($\sim 10^{-8}$ m) des films de polymères s'ils sont mélangés avec d'autres matériaux [62].

vi Caractérisation des propriétés thermoélectriques

Dans la plupart des études réalisées sur les polymères conducteurs, les échantillons sont des couches minces réalisées sur des substrats en verre et parfois sur des substrats de polymère flexible comme le polyimide [63]. Les couches minces de polymères conducteurs ont des épaisseurs pouvant varier de quelques nanomètres à plusieurs micromètres, ce qui rend la mesure de certaines propriétés difficiles, notamment celle de la conductivité thermique.

La mesure la plus simple est celle de la conductivité électrique. La plupart des équipes de recherche réalisent des mesures dites « 4 pointes » afin de ne pas mesurer les résistances de contact inhérentes aux mesures deux pointes. Elle consiste à mettre en contact 4 pointes métalliques avec la surface de l'échantillon. Les deux pointes extrêmes injectent un courant I alors que les deux pointes intérieures mesurent le potentiel électrique, V . La résistance de l'échantillon est connue en mesurant la pente de $I(V)$. En prenant en compte la géométrie de l'échantillon par rapport aux 4 pointes, on obtient alors la résistance carrée donnée en $\Omega \cdot \square^{-1}$ et notée R_{\square} . Cette résistance carrée est la résistance d'un échantillon si ce dernier est de forme carrée. Cette résistance est reliée à la conductivité électrique de la manière suivante :

$$\sigma = \frac{1}{eR_{\square}} = \frac{L}{W} \frac{1}{eR} \quad (1.26)$$

Où L , W et e sont respectivement la longueur, la largeur et l'épaisseur de l'échantillon. La valeur du R_{\square} est obtenue en appliquant un coefficient de correction résistif (« RCF »). L'épaisseur est mesurée soit avec un microscope à force atomique (AFM) pour les échantillons très minces ($< 3 \mu\text{m}$), soit avec un profilomètre pour des échantillons plus épais.

Pour la mesure du coefficient Seebeck, certaines précautions doivent être prises. Dans certaines études, la mesure du pouvoir thermoélectrique peut être sujette à des incertitudes car la plupart des équipes de recherche utilisent des bancs de mesure artisanaux. Sur ces bancs de mesure, la calibration des thermocouples de mesures peut être incertaine et le coefficient Seebeck des fils mesurant la tension thermoélectrique négligé. Dans ce type de banc, deux modules Peltier sont employés comme source chaude et de drain froid pour créer un gradient de température. La mesure des températures T_{chaude} et T_{froide} et celle de la tension peuvent se faire ensuite de deux façons différentes. Soit des thermocouples remplissent les deux fonctions de thermomètre et de pointes de voltmètre. Cela a l'avantage de sonder la température et la tension au même point et donc de limiter l'erreur. Soit deux thermocouples et deux pointes métalliques de voltmètre (coefficient Seebeck faible) sont disposés respectivement côté chaud et froid. De chaque côté, le thermocouple et la pointe sont placés le plus

proche possible l'un de l'autre. Pour avoir un contact thermique et électrique les plus élevés possibles entre l'échantillon et les pointes de mesure, des contacts en or ou en argent sont généralement déposés. Cependant, il a été remarqué que la géométrie des contacts et leur distance pouvaient modifier considérablement la valeur du coefficient Seebeck. Idéalement, il faut que la longueur du canal entre les deux contacts métalliques soit la plus grande possible comparé à la largeur des contacts [64].

La mesure de la conductivité thermique est la plus difficile à réaliser. La méthode dite « laser-flash » (LFA) n'est pas bien adaptée aux polymères conducteurs. Elle nécessite des échantillons relativement épais ($> \text{mm}$). De plus, il faut connaître la capacité calorifique (C_p en $\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$) de l'échantillon pour relier la diffusivité thermique mesurée en LFA à sa conductivité thermique. Cette méthode longue limite le nombre des échantillons pouvant être mesurés et la préparation des échantillons peut en altérer les propriétés. La technique la plus adaptée aux couches minces est la mesure 3ω [37]. Cette méthode consiste à faire passer un courant alternatif de fréquence ω dans une électrode isolée électriquement de l'échantillon sur lequel elle repose (cf. Figure I.19). La conductivité thermique au travers du plan (λ_{\perp}) est extraite en résolvant la réponse thermique des électrodes qui dépendra des propriétés physico-chimiques de l'échantillon. La conductivité dans le plan ($\lambda_{//}$) est quant à elle déterminée en dessinant une nouvelle électrode sur l'échantillon plus petite que la première. La seconde résolution mathématique permet de connaître le rapport des deux conductivités thermique dans et au travers du plan.

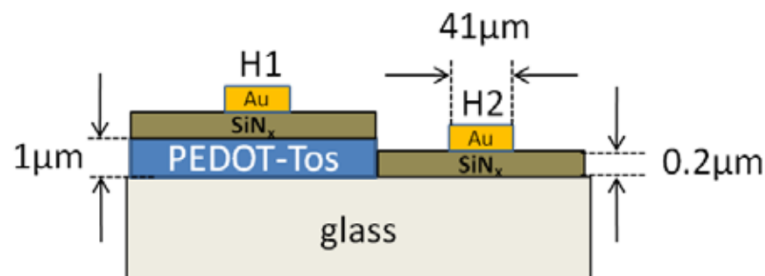


Figure I.19 : Schéma en coupe de la disposition des électrodes pour la mesure 3ω sur un échantillon de PEDOT :OTs (Cf. I.I.Bii) (Schéma tiré de [65])

Une technique de mesure alternative à la méthode 3ω pour la mesure de la conductivité thermique dans le plan du matériau est la thermographie infrarouge à l'état stationnaire. A. Greppmair [66] présente un instrument capable de réaliser une mesure de $\lambda_{//}$ en exposant par en-dessous un échantillon suspendu à une source lumineuse de puissance connue. En connaissant le facteur d'absorption du film, son épaisseur et la densité de puissance de la source lumineuse il est possible de remonter à la distribution de la température à la surface du film mince. Cette distribution dépend de la géométrie de la cavité dans laquelle se trouve la partie exposée du film et permet de calculer $\lambda_{//}$. Cependant cette technique ne prend pas en compte les autres pertes thermiques comme la convection et les pertes radiatives.

La dernière technique présentée permet de mesurer les trois paramètres thermoélectriques à la fois, soient la conductivité électrique, le coefficient Seebeck et la conductivité thermique [67]. Un film de poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT) est découpé puis suspendu entre deux membranes micrométriques en nitrure de silicium (SiN_x). Sur ces deux membranes sont déposés des serpentins en platine pour venir former deux thermistances. La résistance thermique du film polymère est mesurée au niveau de chaque membrane en comparant la chute de température dans le film comparé à celui du SiN_x . Le coefficient Seebeck et la conductivité électrique sont mesurées entre quatre électrodes (mesure 4 pointes) entre les deux membranes situées aux extrémités du film autosupporté. Ces quatre électrodes sont isolées électriquement des thermistances. Selon les auteurs, leur technique de mesure à l'avantage de peu modifier la structure du polymère contrairement à la technique de LFA puisque le film peut être préparé normalement puis transféré sur ces deux membranes après découpe.

Si des alternatives à la méthode de 3ω se sont développées, la mesure de la conductivité thermique n'est pas encore généralisée. De manière générale, la plupart des travaux se contentent de donner les valeurs de facteur de puissance ($\alpha^2\sigma$). Car le coefficient Seebeck et la conductivité électrique sont les deux paramètres limitant principalement les performances thermoélectriques dans les polymères conducteurs (voir tableaux dans la section I.1.A.vii). Même si la $\lambda_{//}$ des polymères conducteurs peut être jusqu'à 4 fois plus importante que λ_{\perp} lorsque les chaînes polymère sont orientées [47], cette forte conductivité thermique n'est pas nécessairement un point bloquant. L'architecture des futurs modules thermoélectriques, imprimés notamment, pourra compenser partiellement la forte conductivité thermique des polymères conducteurs anisotropes. La conductivité thermique du substrat sera par contre plus limitante puisqu'il représentera la principale fuite thermique dans le module (voir I.1.B).

vii Pouvoirs thermoélectriques de quelques polymères conducteurs

L'intérêt d'utiliser des polymères conducteurs ou d'autres molécules organiques pour des applications thermoélectriques est d'une part que ceux-ci ont une synthèse et une mise en œuvre relativement aisées comparés à leurs équivalents inorganiques. D'autre part, de par leur caractère semi-cristallin, leur conductivité thermique est également faible avec des valeurs généralement inférieures à $1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ [68]. Le principal défaut des matériaux thermoélectriques organiques est qu'il existe majoritairement des polymères conducteurs de type-p et assez peu de type-n. Et la grande majorité d'entre eux souffrent d'un manque de stabilité environnementale et ont des performances encore modestes. Néanmoins, de nombreux travaux ont permis d'évaluer et d'améliorer les performances thermoélectriques des polymères conducteurs. Les meilleurs facteurs de puissance atteints pour les polymères conducteurs l'ont été en ajustant le taux d'oxydation du matériau et/ou en améliorant la cristallinité [59]. Il est en effet possible d'améliorer la conductivité électrique en optimisant le dopage en contre-ion par des moyens chimiques ou électrochimiques [58], [69].

L'optimisation de la cristallinité augmente également la conductivité électrique et donc le transport dans les polymères sans trop affecter le coefficient Seebeck.

Une autre approche consiste à utiliser des polymères électrolytes conjugués (CPE) tels que présentés dans la Figure I.20 et étudié dans [70]. Ces polymères possèdent une structure conjuguée classique sur laquelle est greffée des chaînes alkyl avec à l'extrémité un groupement sulfonate. En fonction de la longueur de la chaîne alkyl et du contre-ion pour stabiliser le CPE (Na^+ , K^+ et tetrabutylammonium), il est possible de moduler les propriétés thermoélectriques. Ces CPE ont l'avantage d'avoir leur propre dopant (contre-ion). Malgré les bons coefficients Seebeck obtenus qui sont supérieurs à $160 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$, la conductivité électrique de ces CPE reste faible ($< 1 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$).

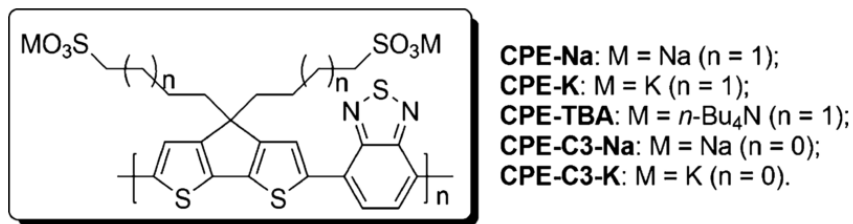


Figure I.20 : Illustration des variantes du polymère électrolyte conjugué étudié dans la référence [70]

Une autre stratégie également employée est de combiner les polymères avec des charges comme des nanotubes de carbone (NTC) et des nanoparticules (NPs) ou des poudres de semi-conducteurs tels que le Bi_2Te_3 . L'un des premiers travaux sur cette méthode est la combinaison d'un PEDOT dispersé dans l'eau grâce au polystyrènesulfonate (PSS) et des nanofils de tellure [71]. Cette combinaison organique/inorganique permet d'avoir le fort coefficient Seebeck du semi-conducteur inorganique et la faible conductivité thermique du polymère. L'origine de cette synergie dans ce composite serait dû à l'organisation particulière du PEDOT : PSS à l'interface avec les nanofils [72]. Un exemple récent de matériau composite thermoélectrique est donné dans [73]. Il s'agit de l'assemblage de plusieurs dizaines de couches minces alternant des films de polymères conducteurs comme le PANI et le PEDOT : PSS. Ce dernier est alternativement combiné avec une couche de nanotubes de carbone (NTC) et du graphène dans la suivante. La superposition de toutes ces couches de matériaux organiques a permis d'atteindre le record de facteur de puissance pour ce type de composite, soit $2710 \mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$. Le principal inconvénient dans l'exemple précédent est que ce type de matériau hybride est difficile à reproduire et peu industrialisable comme il en sera discuté dans la partie 3 de l'étude bibliographique.

Les résultats les plus performants de l'état de l'art sont résumés dans le Tableau I.1 et le Tableau I.2 respectivement pour les polymères et composites de type-p et de type-n.

Les polymères conducteurs de type-n sont assez peu nombreux car il est nécessaire d'avoir une affinité électronique la plus grande possible et donc une LUMO la plus basse possible afin de générer facilement des charges négatives sur la chaîne (cf. Figure I.13.b). Il faut employer alors des composés moléculaires déficitaires en électron. On peut citer l'exemple d'un dérivé du poly(p-phénylène vinylène) (PPV) entouré de quatre groupements carbonyles dont le rôle est d'appauvrir en

électron la chaîne principale [74]. La conséquence est un polymère de type-n avec une des LUMO les plus basses observée vers - 4,24 eV lorsque des atomes de fluor sont attachés au groupement phényle en plus des carbonyles (cf. Figure I.21).

Tableau I.1 : Propriétés thermoélectriques de quelques polymères de type-p et les composites associés.

<i>Polymères et composites de type-p</i>	σ ($S.cm^{-1}$)	α ($\mu V.K^{-1}$)	$\alpha^2\sigma$ ($\mu W.m^{-1}.K^{-2}$)	λ ($W.m^{-1}.K^{-1}$)	ZT (~ 300K)	réf.
Polyacétylène dopé I ⁻	11110	28,4	896	0,7	0,38	[75]
Polypyrrole	100	12	14,4	0,1-0,2	0,002	
Polyaniline	7000	7	343	-	-	
Polyparaphénylène	10 ⁻⁵	12	1,4.10 ⁻⁷	-	-	
Polythiophène	100	21	4,4	-	-	
Polymère électrolyte conjugué (CPE-C3-Na)	0,22	195	0,84	-	-	[70]
PEDOT : PSS (traité à l'EG ⁶)	880	73,6	469	0,33 ⁷	0,42	[76]
PEDOT : PSS + NTCs (60 %m)	960	41	161	0,38	0,13	[77]
PEDOT : OTs - réduit par TDAE ⁸	62	228,6	324	0,8	0,12	[78]
PEDOT : OTs - réduit par électrochimie	~ 923	~ 117	1270	-	-	[69]
P3HT +NTC (50 %m)	224	102	231	-	-	[79]
PEDOT : PSS+Nanofils de Tellure	19,3	163	70,9	0,22-0,3	0,07-0,1	[71]
PEDOT : PSS+poudre de Bi ₂ Te ₃ - traité HCl	58	~ 150	~ 131	-	-	[80]
Couches de PANI / graphène- PEDOT : PSS/PANI / NTC / PEDOT : PSS	1900	120	2710	-	-	[73]

Une seconde classe de polymères conducteurs de type-n sont les polymères dits de coordination. Ceux-ci ont la particularité d'intégrer au sein de leur chaîne un métal de transition comme du cuivre (type-p) ou du nickel (type-n). Pour ce dernier, l'origine du comportement de type-n n'est pas bien comprise mais elle pourrait provenir de la nature de la liaison entre le métal et le ligand dans le complexe [81], [82].

⁶ EG : éthylène glycol

⁷ Conductivité thermique au travers du plan (λ_{\perp}) calculé puis $\lambda_{//}$ déterminé par rapport d'anisotropie

⁸ TDAE : Tétrakis(diméthylamino)éthylène

Enfin, il a été publié qu'il est possible de rendre un polymère conducteur fortement de type-p en semi-conducteur de type-n en enrichissant le système en électron avec un réducteur fort comme le tétrakis(diméthylamino)éthylène (TDAE) [83]. Le système étant peu dopé n, le coefficient Seebeck est très élevé ($> 1 \text{ mV.K}^{-1}$) et la conductivité électrique faible. Pour améliorer cette dernière, des NTCs sont pré-déposés par spray sur le substrat en verre. Cependant, il est à noter que pour ce dernier exemple de PEDOT de type-n, aucune autre expérience menée dans notre laboratoire ou par d'autres laboratoires n'a pour l'instant réussi à reproduire ces résultats. La HOMO élevée du PEDOT aux alentours de -5 eV [84], [85] en fait préférentiellement un semi-conducteur de type-p.

Tableau I.2 : Propriétés thermoélectriques de quelques polymères de type-n et les composites associés.

Polymères et composites de type-n	σ (S.cm^{-1})	α ($\mu\text{V.K}^{-1}$)	$\alpha^2\sigma$ ($\mu\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-2}$)	λ ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	ZT ($\sim 300\text{K}$)	réf.
poly[K _x (Ni-ett)]	40	-121,6	59,1	0,2	0,9	[81]
FBDPPV	14	-141,4	28	-	-	[86]
PEDOT : TDAE+NTC (10 % m) - ultra-réduit	6,75	-1278	1050	$\sim 0,7$	$\sim 0,5$	[83]
PEDOT : PSS +poudre de Bi ₂ Te ₃ - traité HCl	58	~ -117	~ 80	-	-	[80]

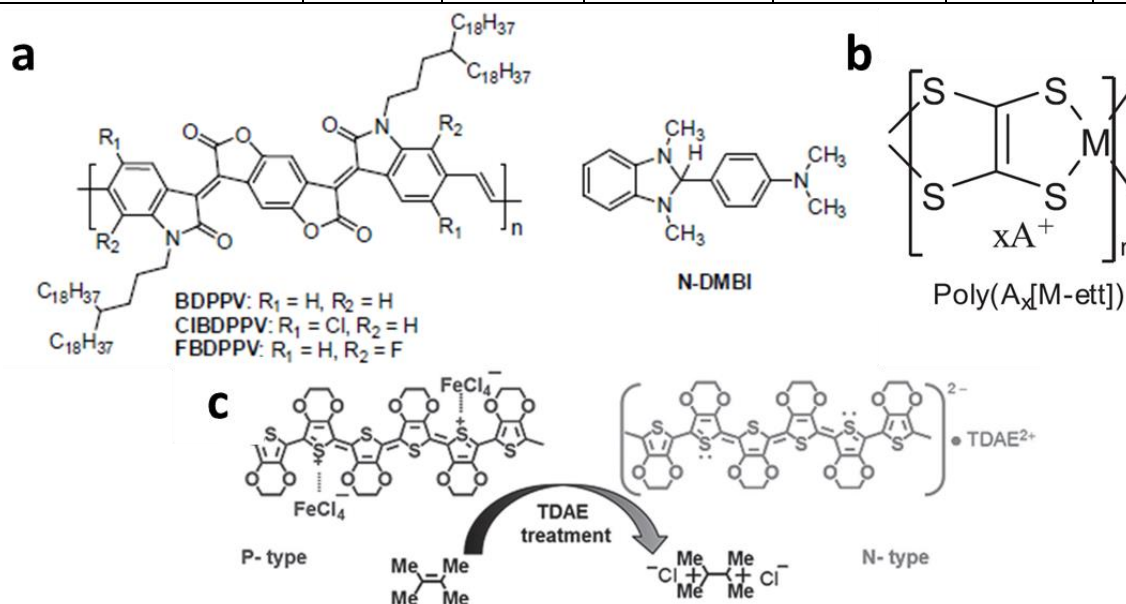


Figure I.21 : Exemple de polymères conducteurs de type-n. (a) Dérivé du poly(p-phénylène vinylène) et son dopant le N-DMBI. (b) Un polymère de coordination avec M étant un atome de nickel et A⁺ un alcalin comme un ion potassium (K⁺). (c) Exemple de PEDOT converti en type-n par le TDAE. Schémas extraits de [81], [83], [86]

Parmi les polymères étudiés, le poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT) revient régulièrement. Ce dernier détient, pour l'instant, les meilleures performances thermoélectriques obtenues avec un polymère conjugué [58], [76]. C'est ce polymère qui a été choisi pour cette thèse. La partie suivante va présenter plus en détails les propriétés qui rendent ce dernier attrayant pour la thermoélectricité et l'électronique organique en général.

B Présentation générale du poly(3,4-éthylènedioxythiophène)

Le PEDOT est un polymère de type-p dérivé du polythiophène (cf. Figure I.14) développé par les laboratoires Bayer à la fin des années 1980. Ce dernier comparé à d'autres polythiophènes substitués s'est montré le plus stable et intrinsèquement le plus conducteur grâce à son groupement éthylènedioxy en position 3 et 4 du thiophène. Ce groupement abaisse le potentiel d'oxydo-réduction du monomère, stabilise les charges polaronique et bipolaronique, améliore l'empilement des orbitales π et rend ce dernier plus stable chimiquement et thermiquement [87]. Cependant, ce polymère est insoluble et n'autorise une mise en œuvre que par polymérisation directe sur le substrat, soit par une voie électrochimique (électropolymérisation), soit par une réaction d'oxydoréduction du monomère avec un sel de fer. La limite de mise en œuvre de ce polymère a été contournée en le complexant avec un polymère ionique, le polystyrène sulfonate de sodium ($\text{PSS}^- : \text{Na}^+$). Ce polymère sert à la fois de contre-ion pour le dopage et permet de disperser le PEDOT : PSS ainsi formé dans l'eau à cause du caractère hydrophile du PSS. Cette dispersion autorise le dépôt du PEDOT sur quasiment n'importe quel type de substrat. Une des premières applications du PEDOT : PSS fut celui de servir de film antistatique sur les pellicules photos de Kodak [4]. Depuis, le PEDOT : PSS a été étudié pour de nombreuses autres applications comme les électrodes transparentes en remplacement de l'oxyde d'indium dopé avec de l'étain (ITO) [88], comme couche électrochrome pour les fenêtres intelligentes [87] ou encore dans les transistors organiques à effet de champ comme matériau de source, de drain et de grille [89].

i PEDOT : PSS et dopage secondaire

Le PEDOT est synthétisé partir du monomère 3,4-éthylènedioxythiophène (EDOT). Le degré de polymérisation du PEDOT n'est en général pas très élevé. Les chaînes ne contiennent que quelques unités de monomères, en général une dizaine comme cela a été récemment reconfirmé par spectrométrie de masse [90], [91]. Le PEDOT peut être utilisé en dispersion aqueuse avec le PSS dont la structure est présentée à la Figure I.22.a. Même si le PSS facilite la mise en œuvre, il reste un isolant électrique. Il en résulte qu'une fois le film de PEDOT : PSS brut est déposé, la conductivité électrique varie entre 0,1 et 1 S.cm^{-1} . Il s'avère que les chaînes de PEDOT se retrouvent entourées d'une coquille de PSS isolante et leur conformation enroulée (« coil conformation ») ne peut pas favoriser une bonne cristallinité et donc une bonne conductivité interchaîne. L'effort a donc été porté sur l'amélioration de sa conductivité sans augmenter le taux de dopage déjà élevé puisque le PSS est en excès. L'optimisation de la conductivité électrique passe par des post-traitements avec des solvants comme l'éthylène glycol (EG) et le diméthylsulfoxyde (DMSO) [92]. Le principal effet de ces solvants est d'enlever l'excédent de PSS non associé avec le PEDOT. La distance entre les chaînes de PEDOT est réduite et une linéarisation des chaînes est observée. D'autres post-traitements avec des solutions d'acide sulfurique de plus en plus concentrées renforcent ce pouvoir de retrait et de linéarisation. L'amélioration de la conductivité électrique devient notable en passant de 1 à 1000 S.cm^{-1} après un

post-traitement du film de PEDOT : PSS dans l'EG. Celui-ci dépasse les $3000 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ en immergeant le film dans l'acide sulfurique. Le graphe de la Figure I.22.b permet de visualiser cette progression. Le mécanisme de dopage avec l'acide sulfurique proposé par l'équipe de K. Lee [93] est exposé à la Figure I.23. L'autoprotolyse de l'acide sulfurique en ions hydrogènesulfates H_3SO_4^+ et HSO_4^- , permet de séparer le PSS^- et le PEDOT^+ et donc aux chaînes de se réarranger. Ce réarrangement est visible par diffraction des rayons X où les pics caractéristiques d'un PEDOT cristallin (cf. Chapitre I.II.Aii) apparaissent alors qu'ils étaient absents dans le PEDOT : PSS non traité. Des images de microscopie électronique en transmission indiquent la formation de fibrilles de quelques nanomètres de largeur. Il faut souligner que ces post-traitements ont été définis par MacDiarmid comme du dopage secondaire [94] au contraire du dopage primaire qui lui modifie le taux d'oxydation du polymère via une réaction d'oxydo-réduction et l'insertion de contre-ions. Les modifications d'un dopage secondaire sont principalement physiques et permettent d'améliorer considérablement la mobilité des porteurs de charge dans une nouvelle structure plus ordonnée favorisant le transport interchaîne [37]. Ce type de dopage met en évidence que les performances d'un polymère conducteur dépendent considérablement de sa morphologie à la fois à l'échelle mésoscopique (linéarisation des chaînes sur plusieurs nanomètres) et à l'échelle microscopique avec un ordre cristallin plus important.

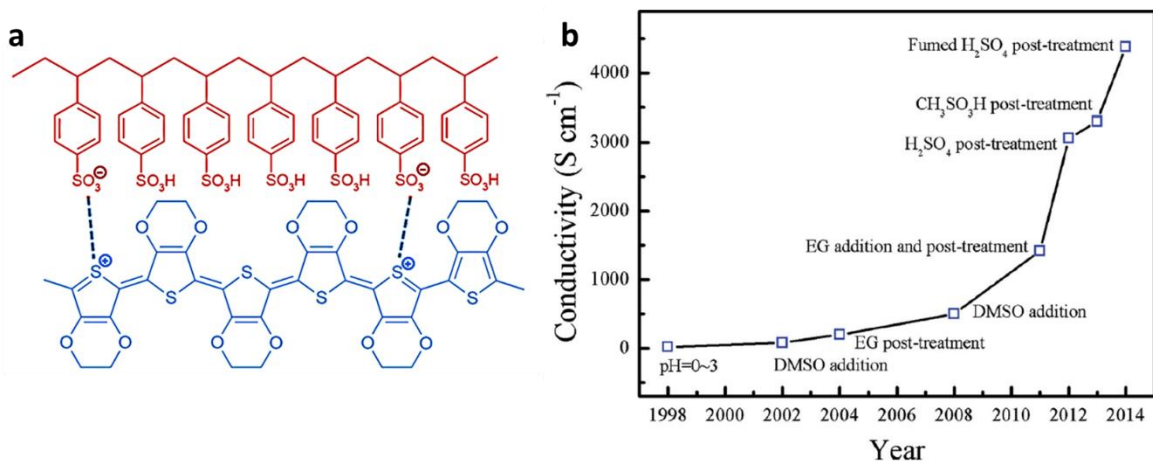


Figure I.22 : (a) Structure du PEDOT et du contre-ion PSS assurant la dispersion dans l'eau. (b) Optimisation de la conductivité électrique du PEDOT : PSS par des dopages secondaire sur le PEDOT : PSS au fil des années. Graphe extrait de [95].

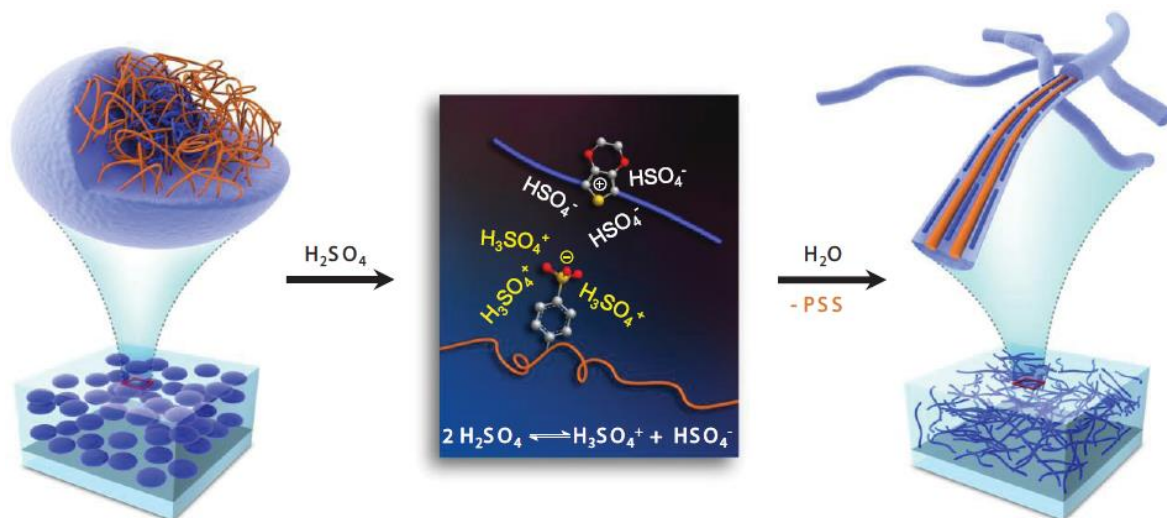


Figure I.23 : Effet d'un post-traitement à l'acide sulfurique sur la morphologie et la chimie du PEDOT : PSS. La percolation entre les chaînes de PEDOT est améliorée au sein du film. Schéma extrait de [93].

Le PEDOT : PSS s'est révélé l'un des polymères conducteurs les plus étudiés car sa mise en œuvre par tournette (« spin-coating »), nébulisation (spray) et sérigraphie (voir I.3) est aisée et il est disponible commercialement. A titre d'exemple, en OPV, il peut servir d'injecteur de trous (HTL) avec des niveaux de transparence proche de l'ITO [93]. En ce qui concerne les applications thermoélectriques, le PEDOT : PSS post-traité pendant plus de 100 minutes dans de l'EG détient le record pour le facteur de mérite qui est aux alentours de 0,42 [59]. Pipe observe que le dopage secondaire retire une telle quantité de PSS neutre, environ 7 molécules de PSS neutres pour 3 ionisés, qu'il procède également à un dédopage primaire du PEDOT : PSS. Une augmentation substantielle du coefficient Seebeck, de 25 à 73 $\mu\text{V.K}^{-1}$, est alors observée, ce qui est le signe d'une réduction. Néanmoins, la conductivité électrique est tout de même améliorée malgré la chute de la concentration en porteurs de charge (cf. Figure I.9). Cette chute serait compensée par l'amélioration de la mobilité, comme il est décrit dans l'équation 1.16. Ce qui est assez unique parmi les polymères conducteurs et même les matériaux thermoélectriques inorganiques. Il est à noter que les résultats de dédopage du PEDOT : PSS avec l'éthylène glycol menés par Pipe n'ont pas été reproduit jusqu'à présent. L'éthylène glycol a effectivement un caractère réducteur mais qui ne s'exprime complètement qu'à des températures supérieures à 100 °C [96]. La plupart des travaux sur le PEDOT : PSS pour des applications thermoélectriques utilisent ce dernier comme une brique élémentaire. Souvent, il sert de matrice conductrice entre des nanomatériaux comme les NTCs [77], le graphène [97] ou encore des nanoparticules semi-conductrices [80], [98]. Un exemple étrange d'hybride est la combinaison de PEDOT : PSS et de nanoparticules d'or permettant un gain de 4 $\mu\text{V.K}^{-1}$ sur le coefficient Seebeck. Ces nanoparticules d'or agiraient comme un réducteur local pour les porteurs de charge libres du PEDOT : PSS [99].

ii PEDOT hautement conducteurs

Si le PEDOT : PSS peut-être être extrêmement performant, c'est au prix d'un dopage secondaire/primaire pouvant altérer l'intégrité du dépôt. Il n'est effectivement pas envisageable de traiter dans l'acide sulfurique fumant des substrats souples comme du poly(naphtalate d'éthylène) (PEN) qui est souvent employé dans l'électronique dite souple. Il est évidemment possible de le remplacer par du polyimide (Kapton®) plus résistant chimiquement et thermiquement mais plus onéreux. De plus, cela ne supprime pas le risque d'un détachement du film de PEDOT : PSS du substrat avec des épaisseurs importantes (> 250 nm) lors d'un quelconque post-traitement liquide. Pour rappel, la plupart des films de PEDOT : PSS étudiés dans la littérature sont physisorbés et non chimisorbés.

Certaines équipes se sont également orientées vers l'amélioration des performances du PEDOT en améliorant sa synthèse en voie oxydante dont le mécanisme est présenté à la Figure I.24. Le PSS possède un encombrement stérique important, l'idée est donc de le remplacer par un contre-ion plus petit permettant l'obtention de films de PEDOT mieux organisés. Depuis les débuts de ce polymère, de nombreux contre-ions ont été testés pour la synthèse du PEDOT, principalement par voie électrochimique. Les conductivités électriques obtenues sont cependant très variables selon les contre-ions et la méthode d'électropolymérisation employée. Celles-ci pouvant varier entre 8 et 650 S.cm⁻¹ [4]. Néanmoins, en 2014, l'équipe de M. Culebras a montré qu'il était possible d'obtenir un PEDOT très conducteur en choisissant le bis(trifluorométhylsulfonyl)imide (BTFMSI) comme contre-ion. La conductivité électrique atteinte avec ce contre-ion était de 2120 S.cm⁻¹ comparé au même polymère électropolymérisé avec du ClO₄⁻ et du PF₆⁻ respectivement à 753 et 1000 S.cm⁻¹ [100]. Les performances de ce dernier ne sont pas encore bien expliquées mais il a été suggéré que la forme linéaire du BTFMSI favorise la conformation étendue des chaînes de PEDOT. Cependant l'électropolymérisation nécessite de travailler sur une électrode de travail sur laquelle l'EDOT puisse polymériser. Souvent, il s'agit d'un dépôt d'or qui est ensuite retiré par de l'eau régale (HNO₃ : HCl avec 1 : 3 en volume) [100]. Même si cette étape n'affecte pas le film de PEDOT, cela limite les formes et les tailles de surface à déposer.

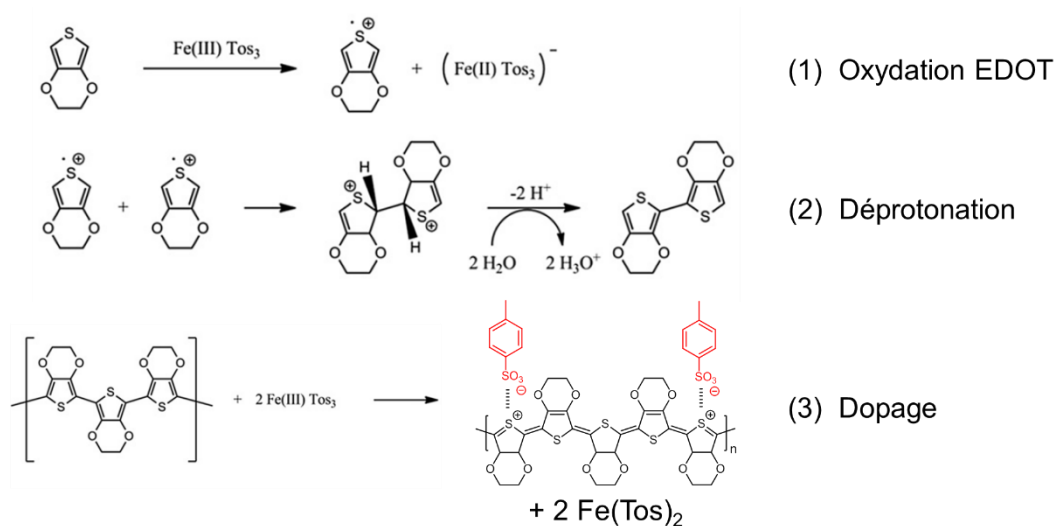


Figure I.24 : Mécanisme de polymérisation oxydante (*in situ*) et de dopage du PEDOT : OTs. Adapté de [101].

Une autre alternative est la synthèse directe en voie chimique par l'utilisation d'un sel de fer dont le rôle est d'oxyder l'EDOT (étape 1 de la Figure I.24). Les meilleurs résultats ont été obtenus avec le fer (III) tris(para-toluènesulfonate) ($\text{Fe}(\text{OTs})_3$ ou « $\text{Fe}(\text{Tos})_3$ » en anglais) par les équipes de Fabretto et de Murphy par polymérisation en phase vapeur (VPP) [102]. Les meilleurs résultats en VPP sont obtenus lorsque l'EDOT est vaporisé dans une enceinte sous vide à environ 45 mbar et chauffé à 35 °C. Le monomère se polymérise sur un substrat (en verre) sur lequel a été préalablement déposé à la tournette une solution oxydante à base d'alcool contenant le $\text{Fe}(\text{OTs})_3$ et un copolymère à bloc, le poly(éthylène glycol-propylène glycol-éthylène glycol) (PEG-PPG-PEG et cf. annexe C). Le rôle de ce copolymère est important pour trois raisons. La première est qu'il empêche la cristallisation du sel de fer lorsque le solvant de la solution oxydante est totalement évaporé du film avant son insertion dans l'enceinte. La seconde raison est qu'il apporte de l'eau pour la déprotonation (étape 2 à la Figure I.24) dans l'environnement sous vide [101]. Enfin, il a été remarqué que le PEG-PPG-PEG permet de ralentir la cinétique de polymérisation en venant se complexer avec le $\text{Fe}(\text{OTs})_3$ et venir ainsi réduire la réactivité de l'oxydant [103]. Cette baisse de la réactivité permet d'obtenir des films avec une meilleure conductivité électrique. Au fur et à mesure des améliorations apportées à cette technique, il a été possible d'obtenir un film de PEDOT : OTs présentant une conductivité électrique de 3400 S.cm^{-1} d'une épaisseur de 65 nm [104].

Grâce à une variante de la VPP présentée précédemment, le record absolu de conductivité électrique avec le PEDOT a pu être atteint en 2014 avec du $\text{Fe}(\text{Cl})_3$ comme agent oxydant [105]. Il s'agit de PEDOT synthétisé sous la forme de nanofils de 100 nm de largeur dans un moule de polyuréthane acrylique puis transférés vers un substrat pour caractérisation. La meilleure conductivité atteinte fut de 8797 S.cm^{-1} grâce au caractère monocristallin des nanofils préparés. Cette conductivité décroît avec la largeur du nanofils car des zones amorphes finissent par apparaître. Il est à souligner que ce record de conductivité électrique a été atteint alors que le taux de dopage de ce PEDOT monocristallin est de 10 %. Généralement, le taux de dopage usuel après une synthèse par voie oxydante varie entre 20 et 30 %. Ce dernier exemple montre à quel point la synthèse oxydante du PEDOT peut être intéressante comparée à l'utilisation de PEDOT : PSS. La synthèse et l'ordre dans le polymère peuvent alors être mieux contrôlés comme il va en être discuté dans la section suivante.

iii PEDOT : OTf

Au début de cette thèse, le précédent doctorant du laboratoire, N. Massonnet avait mis au point un nouveau type de PEDOT stabilisé avec le contre-ion trifluorométhanesulfonate (CF_3SO_3^- noté OTf) en passant par un mécanisme de polymérisation oxydante équivalent à la Figure I.24 [5].

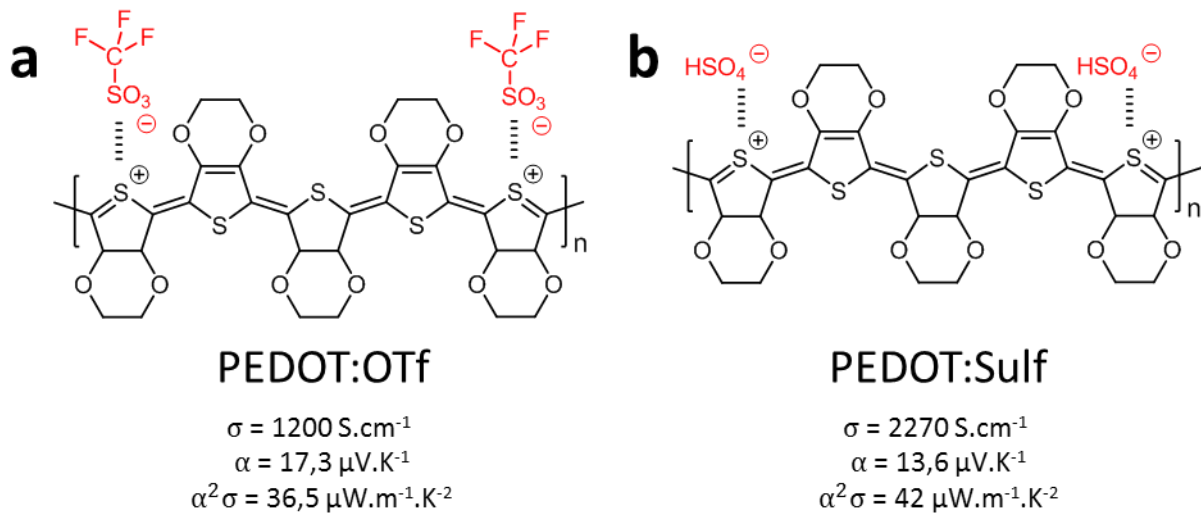


Figure I.25 : Structure et propriétés thermoélectriques du (a) PEDOT : OTf et du (b) PEDOT : Sulf résultant du traitement acide du PEDOT : OTf

A la différence des exemples précédents, la polymérisation oxydante du PEDOT : OTf se fait en ajoutant directement le monomère dans la solution oxydante contenant également du PEG-PPG-PEG. Celle-ci est ensuite déposée sur un substrat en verre à la tournette. La polymérisation est activée thermiquement en posant le film sur une plaque chauffante à 70 °C pendant 10 min. Le film est ensuite nettoyé dans de l'éthanol absolu pour enlever le copolymère et les sous-produits de la réaction.

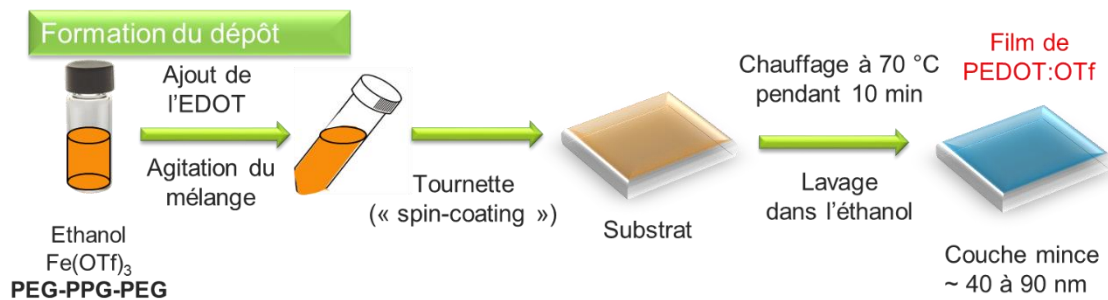


Figure I.26 : Procédé de dépôt en couche mince du PEDOT : OTf par tournette

Les performances atteintes par ce type de PEDOT sont très encourageantes. De plus, on peut noter que cette méthode ne nécessite qu'une étape quand la VPP en nécessite deux (dépôt du film oxydant puis polymérisation en phase vapeur). La conductivité électrique du PEDOT : OTf obtenu par tournette est de 1200 S.cm⁻¹. Cette valeur combinée à un coefficient Seebeck de 17,3 μV.K⁻¹ permet d'atteindre un facteur de puissance de 35,9 μW.m⁻¹.K⁻². Il a aussi été montré qu'un dopage supplémentaire à l'acide sulfurique permet d'augmenter encore la conductivité électrique jusqu'à 2273 S.cm⁻¹. Mais cela se fait au détriment du pouvoir thermoélectrique qui est abaissé à 13,6 μV.K⁻¹. Cependant le gain sur la conductivité électrique est suffisant pour obtenir une amélioration de 16 % sur le facteur de puissance qui atteint alors 42 μW.m⁻¹.K⁻² [106].

Des études en XPS, ont montré que le taux d'oxydation du PEDOT : OTf en sortie de polymérisation était de 27,8 %, soit un peu plus d'un contre-ion OTf pour quatre unités répétitives de PEDOT. Après le traitement acide, le dopage peut atteindre 45,5 % soit un peu moins d'un contre-ion

OTf pour deux unités répétitives de PEDOT. Ce qui en fait l'un des taux de dopage mesurés les plus élevés pour le PEDOT. Les mesures XPS montrent également que les contre-ions OTf ont été substitués par des ions hydrogénosulfonates (HSO_4^-). Ainsi le PEDOT : OTf traité dans une solution d'acide sulfurique (pH \sim 0,5) a été baptisé PEDOT : Sulf (cf. Figure I.25).

Le dopage primaire du post-traitement acide a été confirmé par l'étude du PEDOT : OTf et du PEDOT : Sulf dans des transistors électrochimiques organiques (OECT). Ces derniers ont permis d'extraire la concentration en porteurs de charge (n) de ces deux matériaux et leur mobilité. Après post-traitement acide, celle-ci passe de $5,7 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ à $1,6 \cdot 10^{23} \text{ cm}^{-3}$ soit une concentration de porteurs multipliée par 2,8. La mobilité quant à elle diminue de 0,12 à $0,08 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Les domaines cristallins du PEDOT polymérisé *in-situ* s'organisent selon une structure « edge-on » (cf. Figure I.17). L'interaction des orbitales π et l'empilement lamellaire des chaînes polymère sont respectivement parallèle et orthogonal au substrat [107]. Du fait de la substitution du PSS par un contre-ion plus petit, des mesures DRX montrent que le PEDOT : OTf est plus cristallin que le PEDOT : PSS. La largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic de l'empilement des orbitales π ainsi que celui de l'empilement lamellaire des chaînes sont plus petits pour le PEDOT : OTf comparé au PEDOT : PSS. Ce qui indique un ordre à plus grande distance. Après le post-traitement acide, seul le FWHM du pic de l'empilement lamellaire est légèrement réduit. La substitution des contre-ions OTf par HSO_4^- permet un meilleur alignement des chaînes et un ordre à plus grande distance [5], [106].

Les résultats obtenus avec le PEDOT : OTf en font un bon candidat pour des applications thermoélectriques. La polymérisation *in-situ* permet la synthèse et le dépôt de couches minces de ce matériau rapidement et facilement. Le coefficient Seebeck peut être augmenté jusqu'à $75,9 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$ par un post-traitement avec des vapeurs réductrices de TDAE. Cependant, cela se fait au détriment de la conductivité électrique et du facteur de puissance qui atteint finalement $0,03 \mu\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$ [5]. Le post-traitement acide est donc le seul à faire augmenter le facteur de puissance du PEDOT : OTf (cf. Figure I.25).

3. Modules thermoélectriques organiques

La grande majorité des résultats présentés dans la partie précédente sur les matériaux organiques pour des applications thermoélectriques ont été obtenus sur des couches minces, en général moins de $1 \mu\text{m}$. Ces couches minces sont le plus souvent déposées sur un substrat rigide comme du verre. Pour d'autres applications comme les OLED et l'OPV, il devient utile de déposer ces couches minces sur des substrats souples et fins. Ces dispositifs électroniques ont des géométries bidimensionnelles (2D) où l'épaisseur doit être la plus fine possible pour laisser passer la lumière. Cependant, pour la récupération d'énergie thermique via l'effet thermoélectrique, il est nécessaire d'avoir un gradient de température et donc un module thermoélectrique comme présenté à la Figure I.5. Ce type de module fonctionne de façon optimale lorsque l'architecture est tridimensionnelle (3D) car dans l'environnement les forts gradients de température sont souvent localisés sur des surfaces

chaudes comme des cheminées ou des pots d'échappement de véhicule [108]. Dans ces deux cas, la surface sur laquelle repose le module thermoélectrique correspond à la source chaude et l'air ambiant au drain froid ou inversement s'il s'agit, par exemple, d'une canalisation de fluide réfrigérant.

Cette partie va donc se focaliser sur les différentes techniques de mise en œuvre potentiellement intéressantes pour l'électronique organique. La seconde sous-partie présentera les exemples d'architectures de module thermoélectrique possiblement compatibles avec ces techniques de mise en œuvre en étudiant leurs avantages et leurs inconvénients.

A Les différents procédés de dépôt bidimensionnel

Les polymères conducteurs sont des matériaux difficiles à mettre en œuvre en volume. A cause de leurs fortes interactions, ces derniers sont d'un point de vue mécanique assez fragiles aux contraires des polymères saturés dont les liaisons simples C-C permettent un grand nombre de conformations possibles du squelette carboné et par conséquent une meilleure plasticité à l'échelle macroscopique. La plupart des polymères conducteurs lorsqu'ils sont synthétisés en grandes quantités vont se présenter sous la forme de poudres insolubles. Le seul moyen de mise en œuvre est de les mettre sous forme de pastille. Pour des applications thermoélectriques, il faut parfois rajouter une matrice organique comme du chlorure de polyvinyle (PVC) pour réduire la conductance thermique du matériau pastillé [109]. Il est donc souvent plus avantageux de les déposer sous la forme de films 2D. Les polymères conducteurs ont d'ailleurs une meilleure organisation et sont plus homogènes en couches minces.

Au contraire des semi-conducteurs inorganiques utilisés en micro-électronique, les polymères conducteurs ont la possibilité d'être synthétisés en voie liquide et mis en œuvre à température ambiante (cf. Figure I.26). Ils peuvent être mis en œuvre par des techniques de mise en œuvre 2D « classiques » utilisées dans l'impression de magazines ou de journaux à grand tirage. De plus, ces techniques d'impression peuvent être intégrées dans un procédé dit de rouleau à rouleau (« Roll-to-roll » ou R2R) où des supports imprimés de grandes tailles sortent à des vitesses élevées, jusqu'à $300 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$. Dans le cadre d'un procédé de R2R, il est possible de séparer les techniques de dépôt en deux grandes catégories : les techniques d'enduction et celles d'impression. Les sections suivantes vont en présenter quelques-unes dont les informations et la plupart des figures proviennent d'un article de R. R. Sondergaard, M. Hösel et de C. Krebs [110].

Les dépôts par enduction reposent sur l'étalement direct d'un liquide contraint sur un substrat afin de le recouvrir de façon homogène. La création de motifs à la surface est limitée et ces techniques sont plutôt adaptées pour recouvrir des grandes surfaces rapidement. La tournette (« spin-coating ») est la technique d'enduction la plus connue et la plus employée dans les laboratoires de recherche sur les polymères conducteurs à cause de sa facilité d'emploi et de sa grande reproductibilité. La technique est décrite à la Figure I.27. Celle-ci repose sur l'étalement du liquide via la rotation rapide du substrat qui induit une force centrifuge. Il est possible d'atteindre des épaisseurs très fines, inférieures à

100 nm, selon la vitesse de rotation. Cependant, cette technique de dépôt ne peut pas être intégrée dans un procédé continu de R2R à cause de son caractère multi étapes, des surfaces réduites d'enduction et des pertes importantes en encre.

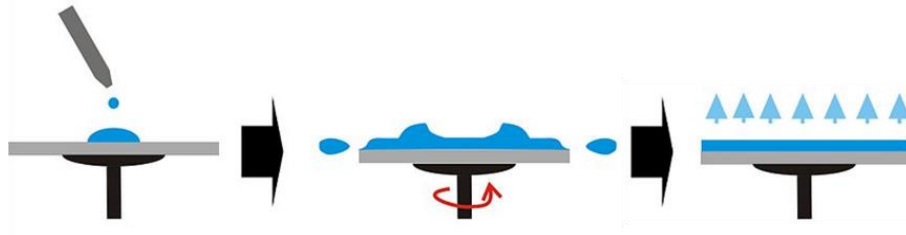


Figure I.27 : Procédé de d'enduction par tournette (« spin-coating ») très utilisé dans le domaine de la microélectronique mais non compatible avec un procédé de R2R. Image adaptée de spincoater.com.

La mise en œuvre par tournette entraîne un coût élevé et est peu industrialisable. Le principal défi de l'électronique organique et donc de ces matériaux est d'être compatibles avec les techniques de dépôt grande surface. Les méthodes d'enduction compatibles avec un procédé de R2R sont présentées à la Figure I.28. Il s'agit de l'enduction au couteau (« blade-coating » ou « doctor-blade) et de l'enduction au travers d'une fente (« slot-die coating »). L'encre est soit soumise à une contrainte en aval d'un couteau, soit éjectée d'une fente tous deux situés à quelques millimètres du substrat. Avec l'enduction au couteau, l'épaisseur est principalement contrôlée par ajustement de la hauteur de ce dernier et également par la vitesse de déplacement du couteau par rapport au substrat. Dans l'enduction au travers d'une fente, c'est le débit de l'encre régulée par une pompe qui permet de contrôler très finement l'épaisseur du dépôt sur le substrat en mouvement. Dans les deux cas, les motifs sont limités à des rubans et la largeur peut être contrôlée par des guides méniscaux uniquement dans le cas d'un dépôt au travers d'une fente. Ces techniques ont l'avantage d'être accessibles pour une grande gamme de solvants avec des viscosités différentes. Le contrôle de la mouillabilité est également moins critique que pour les techniques d'impression car il s'agit de techniques sans contact comme illustré sur la Figure I.28. Il n'en reste pas moins que la mouillabilité doit être favorisée. Plus précisément, l'énergie de surface entre le liquide et le substrat doit être moins élevée que celle avec l'air sinon le liquide risque de démoiller pour maximiser sa surface de contact avec l'air. En réalisant, un traitement plasma sur le substrat, il est possible d'augmenter son énergie de surface avec l'air et ainsi promouvoir les interactions de ce dernier avec l'encre.

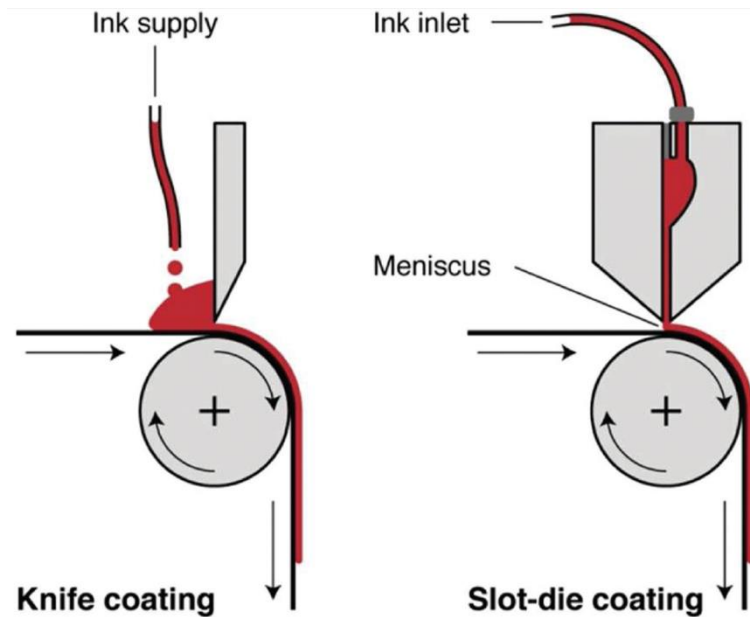


Figure I.28 : Procédé de d'enduction au couteau (« knife » ou « blade coating ») et au travers d'une fente (« slot die coating »). Ces deux méthodes sont hautement compatibles avec un procédé de R2R.

Les techniques d'impression au contraire des méthodes d'enduction précédentes sont utilisées quand il est nécessaire de réaliser des motifs particuliers. Dans les techniques d'impression classique présentées à la Figure I.29, il est nécessaire d'utiliser un patron contenant le motif à inscrire sur le substrat. L'impression par héliogravure (« gravure printing ») repose sur le transfert de l'encre présent dans les cavités du cylindre vers le substrat. Le patron est donc le négatif des motifs imprimés sur le substrat. En héliogravure, l'épaisseur du dépôt dépendra de la profondeur des cavités et du taux de transfert entre celles-ci et le substrat. L'héliogravure permet de réaliser des impressions très fines de l'ordre de $10\ \mu\text{m}$ [29]. Cependant, le coût est assez élevé à cause de la gravure à réaliser sur le cylindre. En flexogravure (« flexographic printing »), le transfert de l'encre vers le substrat est réalisé par le contact direct du motif en relief sur un rouleau en gomme ou en polymère photosensible. C'est la version moderne de l'estampe dont le coût de remplacement du cylindre d'impression est moins élevé qu'en héliogravure. Cependant les résolutions des motifs en flexogravure sont moins élevées avec des résolutions de motifs pouvant varier entre 50 et $100\ \mu\text{m}$ [111].

La dernière technique d'impression présentée ici est la sérigraphie (« screen-printing »). Celle-ci nécessite l'utilisation d'un masque constitué d'un maillage en fibres synthétiques ou en mèches d'acier tendues. Pour obtenir un motif, les ouvertures de ce maillage peuvent être bouchées par une résine imperméable à l'encre. Au repos, l'encre ne traverse pas le maillage. Pour réaliser le transfert de l'encre vers le substrat, une raclette vient appliquer une pression sur le masque qui est alors en contact avec le substrat. La raclette se met alors en mouvement et contraint l'encre à traverser le maillage. Pour cette technique, il est nécessaire d'employer des encres à la fois peu volatiles et avec une viscosité au moins 100 fois supérieure à celle de l'eau qui est d'environ $0,1\ \text{Pa}\cdot\text{s}$ pour cette dernière [112]. L'intérêt de la sérigraphie est qu'elle permet d'imprimer à coût réduit des épaisseurs d'encre

humide allant de 10 à 500 μm . La résolution des motifs imprimés par sérigraphie peuvent être de l'ordre de 70 μm [29].

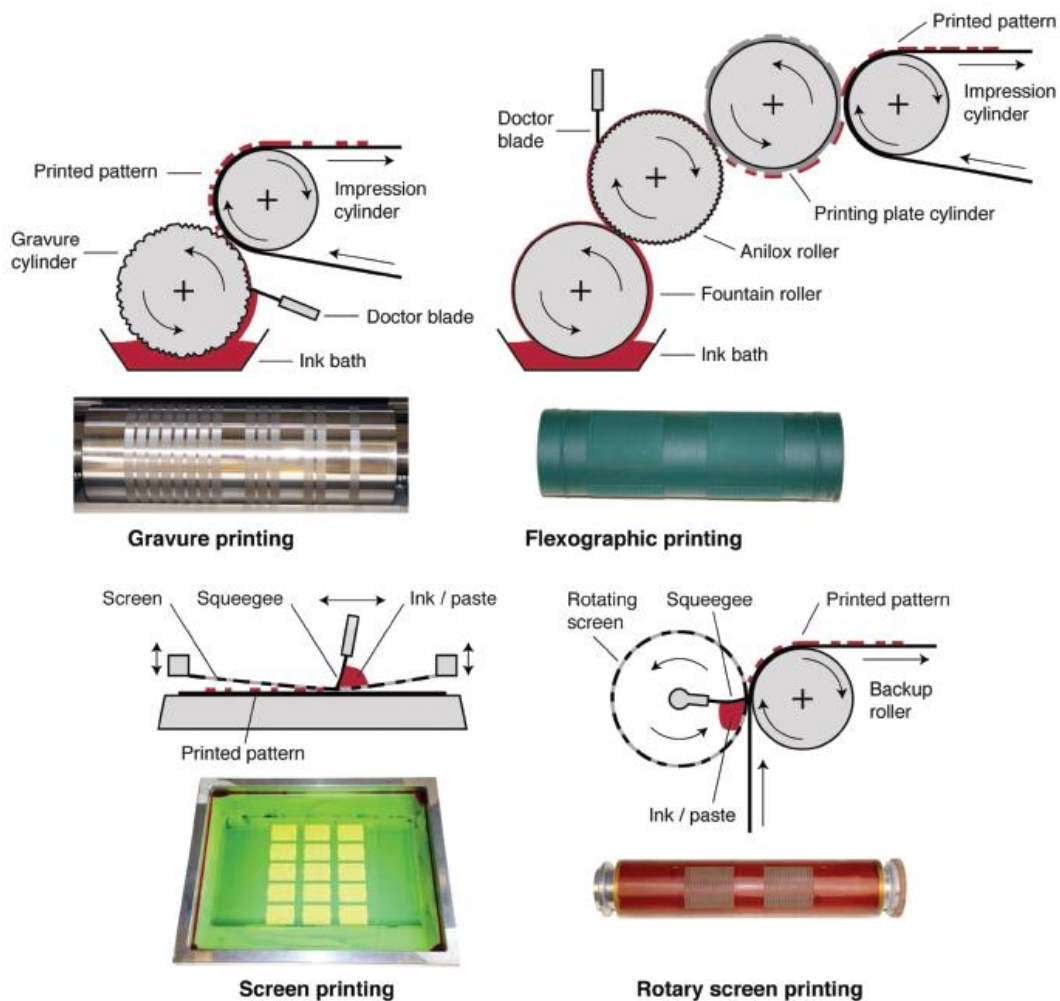


Figure I.29 : Procédés d'impression par gravure, flexographie et deux procédés de sérigraphie (« screen-printing »). Le premier (à gauche) est sur un support statique et dans le second (à droite) le substrat avance en continu. Excepté pour la sérigraphie statique, les trois autres techniques d'impressions sont compatibles avec un procédé de R2R.

L'impression par jet d'encre (« ink-jet ») et par pulvérisation ou nébulisation (« spray ») sont des techniques sans contact comme les techniques d'enduction au couteau ou au travers d'une fente. Cependant elles ont l'avantage de pouvoir réaliser des motifs bidimensionnels complexes au contraire des techniques d'enduction précédentes. Le dépôt par jet d'encre repose sur un système de goutte à goutte contrôlé par ordinateur. La méthode la plus courante pour la formation de goutte au niveau de la buse (« nozzle ») est le mouvement mécanique d'un élément piézoélectrique. Les gouttes ainsi formées sont ensuite accélérées par un champ électrostatique. Les résolutions atteintes sont importantes, pouvant aller jusqu'à 467 point par cm (1 point par centimètre (dpcm) équivaut à 0,39 dpi qui est le point par pouce). Le principal avantage du jet d'encre est l'absence de patron physique. La vitesse de dépôt est par contre inférieure à $75 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$ pour une résolution de 233 dpcm. La formulation de l'encre n'est également pas aisée. Elle impose parfois le mélange de 5 ou 8 solvants différents afin d'être compatible avec cette technologie [112].

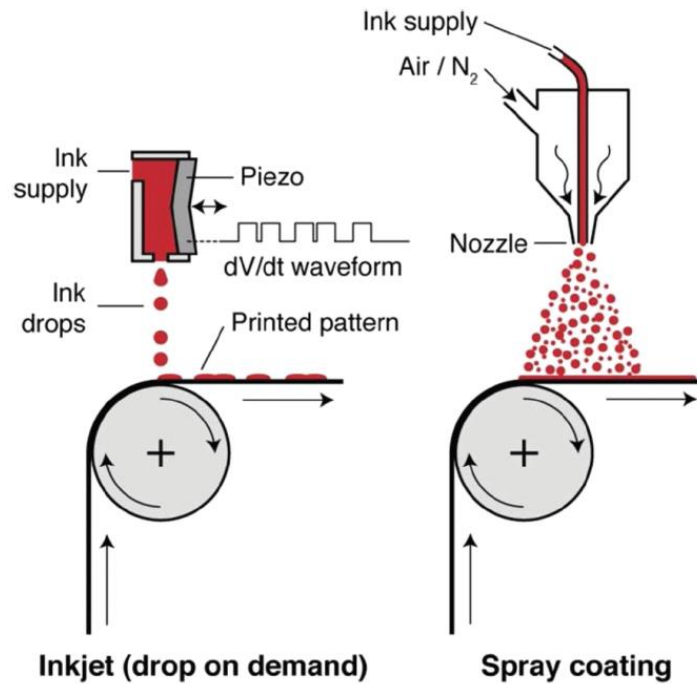


Figure I.30 : Principe de l'impression jet-d'encre (« ink-jet ») et de nébulisation (« spray »).

La nébulisation est beaucoup plus grossière que le dépôt par jet d'encre mais car elle repose sur la production et l'éjection massive de gouttes pour recouvrir rapidement une surface. L'atomisation du liquide se fait par l'arrivée d'un gaz sous pression qui brise le liquide en plusieurs gouttes. Le gaz employé est en général du diazote ou de l'argon afin de ne pas oxyder l'encre. D'autres technologies, comme l'utilisation d'un piézoélectrique au sortie de la buse permet de créer des gouttes micrométriques dont la taille va dépendre de la fréquence du piézoélectrique et du solvant. Pour exemple, de l'eau nébulisée avec une buse de 120 kHz permet de produire des gouttes de 30 μm de diamètre [113]. L'éjection rapide des gouttes par le gaz sous pression aident celles-ci à s'étaler sur le substrat. La gamme de viscosité des liquides compatible avec la pulvérisation liquide est large pouvant aller de 0,01 à 1 Pa.s [112]. La résolution des motifs pulvérisés dépendra seulement de la résistance mécanique du pochoir. Celui-ci doit pouvoir résister aux agressions chimiques du solvant et aux contraintes mécaniques. Le pochoir doit également bien adhérer au substrat pendant le dépôt afin de ne pas réaliser de bavure.

La nébulisation est une technique relativement facile d'emploi qui ne nécessite pas une formulation trop éloigné de celle utilisée pour le dépôt par tournette (« spin-coating »). Cependant la qualité du dépôt dépendra de plusieurs paramètres qui doivent être préalablement testés comme la distance entre la buse et le substrat, le débit de l'encre, la vitesse de balayage et la température du substrat. Les risques sont la formation de halo ou goutte de café (« coffee ring » en anglais) qui se produit lorsque la goutte contient des particules en suspension et que le solvant s'évapore avec une surface constante. Un flux se crée alors de l'intérieur vers la bordure extérieure afin de compenser la perte de liquide qui sera plus rapide au bord de la goutte qu'au centre [114]. Néanmoins, il s'agit d'une technique qui a déjà été employée pour produire des transistors organiques [115], des cellules OPV

[116], [117] mais également des modules thermoélectriques comme il va en être discuté dans la sous-partie suivante.

B Concepts de modules thermoélectriques imprimés

Avec l'émergence des nouveaux matériaux thermoélectriques organiques, très rapidement des modules ont été produits pour montrer la pertinence des matériaux étudiés. Cependant, il est difficile de comparer objectivement la performance de chaque module présenté car de nombreux paramètres sont à prendre en compte en plus de la nature même des matériaux. La géométrie des thermocouples peut affecter la résistance totale du module et donc la puissance maximale de ce dernier. Le rendement d'un module ne peut être calculé que si la quantité de chaleur convertie en électricité est bien évaluée. C'est pour cela que la première section va proposer une façon de comparer les modules issus de différents articles dont les géométries et les conceptions peuvent être variées.

i Evaluation des performances des générateurs thermoélectriques organiques (GTEO)

Comme décrit sur Figure I.7.a dans la partie 1 de cette étude bibliographique, le rendement d'un générateur thermoélectrique (GTE) diffère de la puissance maximale utile ($P_{u \max}$) pouvant être extraite lorsque le $Z\bar{T}$ dépasse l'unité. Mais pour la plupart des matériaux thermoélectriques organiques, le facteur de mérite reste assez faible et donc la recherche de $P_{u \max}$ sera toujours privilégiée pour le fonctionnement optimal du GTE. Comme exprimé à l'équation 1.15, $P_{u \max}$ sera atteinte lorsque la résistance de charge (R_c) connectée aux bornes du GTE sera égale à la résistance interne du module (R_i). En reprenant cette équation en fonction des paramètres du module, on peut réduire celle-ci à :

$$P_{u \max} = \frac{n(\alpha_p - \alpha_n)^2 \Delta T^2}{4R_{tc}} = \frac{V_{OC}^2}{4R_i} \quad (1.26)$$

En considérant que $R_i = n R_{tc}$ où n est le nombre de thermocouples dans le thermogénérateur et R_{tc} leur résistance moyenne. A partir de là, un équivalent du facteur de puissance peut être exprimé soit en fonction de l'unité de base qui est le thermocouple (FP_{TC}), soit en prenant en compte la surface de ceux-ci dans le module (FP_S). On a alors :

$$FP_{TC} = \frac{\alpha_{pn}^2}{4 R_{tc}} = \frac{P_{u \max}}{n \Delta T^2} \quad (1.27)$$

$$FP_S = \frac{\alpha_{pn}^2}{4 R_{tc} S_{tc}} = \frac{P_{u \max}}{S_m \Delta T^2} \quad (1.28)$$

En considérant que $S_m = n S_{TC}$ où S_m est la surface totale du module et S_{TC} la surface occupée par un thermocouple avec les espaces de séparation compris. Ainsi, le facteur de puissance par thermocouple (FP_{TC}) et surfacique (FP_S) permettent de comparer qualitativement les performances des matériaux choisis mais également la conception du module qui se retrouve à la fois dans R_{tc} et S_{tc} . Les unités de ces facteurs de puissance sont respectivement le $W.K^{-2}$ et le $W.m^{-2}.K^{-2}$. Ces facteurs de puissance peuvent évoluer avec le gradient de température à cause notamment de la sensibilité des matériaux avec la température.

Typiquement, les ordres de grandeur dans les GTEO sont du 1 nW.K⁻² voire de la dizaine de pW.m⁻².K⁻² car les performances restent évidemment modestes mais également parce que la puissance d'un module est proportionnelle au carré du gradient de température. Ceci est parfois oublié par des auteurs qui donnent des valeurs de puissance de leur GTE en fonction du gradient de température simple et donc en W.K⁻¹ [118], [119]. Ce qui est évidemment faux et ne permet pas d'extrapoler précisément la puissance générée à toutes les températures.

ii Premiers prototypes de GTE organiques

Les premiers exemples de GTE entièrement organiques furent donnés par X. Crispin et Y. Sun avec le PEDOT : OTs et les polymères de coordination comme principaux matériaux thermoélectriques [58], [81]. Ces premiers prototypes utilisent une architecture tridimensionnelle « classique » et sont présentés à la Figure I.31. Le module de Crispin emploie du PEDOT : OTs pour le type-p et un hybride composé d'un sel organique (le tétrathiafulvalène couplé avec du tétracyanoquinodiméthane) et de PVC servant de matrice pour le semi-conducteur de type-n. Ce GTE organique est composé de 54 thermocouples (TCs) et génère environ 2300 nW.m⁻².K⁻² ou 23,7 pW.K⁻² par thermocouple (S_m estimée à 5,56 cm²). Le second GTE organique produit par Y. Sun génère quant à lui 13300 nW.m⁻².K⁻² soit environ 3,2 nW.K⁻² par thermocouple pour un module qui en contient 35 (S_m estimée à 83,7 cm²).

Les gradients de température nécessaires pour produire 1 μW pour ces deux modules sont respectivement de 28 et 3 °C pour ces deux modules à base de PEDOT : OTs et du polymère de coordination à base de nickel (type-n) et de cuivre (type-p).

Si les performances de ces deux modules sont intéressantes pour des matériaux organiques. Il faut cependant remarquer que d'un point de vue pratique, l'épaisseur des plots de semi-conducteur sont très faibles, 30 μm et 0,9 mm respectivement pour le GTE organique à base de PEDOT : OTs et celui à base de polymère de coordination. La création d'un gradient de température élevé en leur sein ne peut se faire qui si la chaleur diffusée vers le côté froid est correctement évacuée. Ce qui n'est possible qu'en utilisant un radiateur imposant comme illustré sur la Figure I.31.b. De plus, dans ce type de module 3D, les plots semi-conducteurs sont fragiles et peuvent mal adhérer sur des contacts métalliques. Finalement, ce type de module ne peut pas concurrencer des modules thermoélectriques classiques à cause de leur méthode de fabrication aussi artisanale que ces derniers et pour des performances moindres. Il s'agit néanmoins des premières preuves de concept dans ce domaine récent.

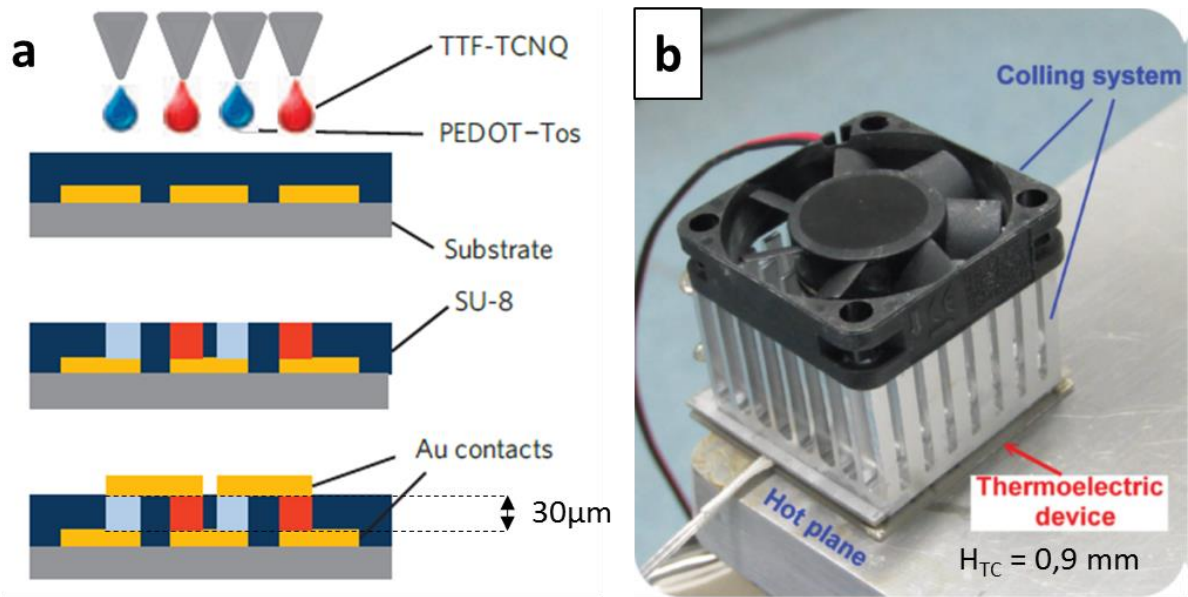


Figure I.31 : Premiers exemples de GTE entièrement composés de matériaux thermoélectriques organiques. En (a), le module est produit en remplissant les cavités d'un moule en résine photosensible. En (b), les polymères de coordination de type-p et n sont pastillés sous la forme de pavés de 5x2x0,9 mm.

iii Modules avec des architectures et/ou des préparations originales

Les recherches se sont orientées vers l'intégration de matériaux thermoélectriques organiques dans des modules bidimensionnels, au moins pour l'étude des performances thermoélectriques des matériaux étudiés. Dans ce type de modules, les matériaux actifs sont déposés sous la forme de films sur un substrat puis connectés en série par des pistes métalliques. Pour que les effets thermoélectriques puissent avoir lieu, le gradient de température doit se trouver dans le plan et non plus être orthogonal au substrat. L'un des tout premiers exemples de module 2D imprimé sur un substrat en polyimide fut donné par J. Weber et son équipe en 2006 qui avaient réussi à imprimer par pulvérisation des thermocouples à base d'antimoine et de bismuth [120]. Mais c'est A. Chen qui en 2011, montre un vrai module bidimensionnel imprimé avec 50 thermocouples en Bi_2Te_3 pour le type-n et en Sb_2Te_3 pour le type-p (voir Figure I.32.b). Ce GTE fut imprimé à l'aide d'un applicateur semi-automatique qui dépose les encres formulées avec une résine époxy et d'un éther comme éluant afin d'en abaisser la viscosité. Grâce à l'utilisation de matériaux inorganiques, les performances du module sont honorables, environ $0,525 \text{ nW.K}^{-2}$ par thermocouple ou $1875 \text{ nW.m}^{-2}.\text{K}^{-2}$ selon la densité de puissance donnée par l'auteur à 20 K d'écart (S_m estimée à $0,14 \text{ cm}^2$). Ce module peut générer $1 \mu\text{W}$ avec un gradient de température de $6,2 \text{ }^\circ\text{C}$. Les matériaux inorganiques étant sous forme de poudres et mélangés avec des liants organiques, ceux-ci ont des $Z\bar{T}$ inférieures à leur équivalent massif. Cependant, comme le font remarquer les auteurs, l'intérêt d'un GTE 2D est de pouvoir baisser les coûts de production en utilisant soit de la sérigraphie ou un distributeur d'encre (« ink dispenser »). De plus, si le substrat est flexible, le module 2D peut être converti en module 3D lorsqu'il est enroulé. La surface occupée est alors considérablement réduite et il devient possible d'intégrer 50 thermocouples dans une surface inférieure à $2,5 \text{ cm}^2$ (pièces de monnaie sur la Figure I.32.b).

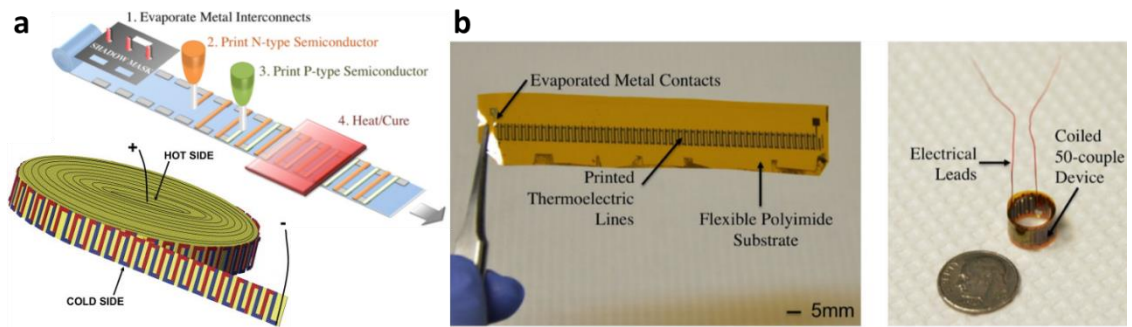


Figure I.32 : (a) Principe d'élaboration et de fonctionnement d'un module 2D imprimé puis enroulé. (b) Exemple de module 2D de 50 thermocouples imprimé par un distributeur avec une encre à base de résine époxy et de poudre de Bi_2Te_3 (type-n) et de Sb_2Te_3 (type-p). Schémas et photographie extraits de [120], [121]

D'autres exemples de modules 2D à moitié organique et métallique sont présentés dans la Figure I.33 extraite de [118]. Dans le premier exemple, plusieurs matériaux de type-n sont utilisés, à savoir un polyélectrolyte conjugué, du Constantan qui est un alliage de cuivre et de nickel et finalement du nickel pur sous la forme de feuille métallique. Ceux-ci sont associés avec du PEDOT : PSS traité avec 5 % de DMSO dans la dispersion. Le meilleur module 2D roulé produit est celui qui associe les deux matériaux les plus conducteurs à savoir le PEDOT : PSS et le nickel ($\sim 143000 \text{ S.cm}^{-1}$) dont le coefficient Seebeck vaut environ $-8 \mu\text{V.K}^{-1}$. A cause des imprécisions déjà citées plus haut (cf. la section I.1.Bi), il est estimé que ce module contenant 144 thermocouples produit 81 pW.K^{-2} par thermocouple. Ce module nécessite donc un gradient de $9,25 \text{ }^\circ\text{C}$ pour générer $1 \mu\text{W}$. Cependant, l'intérêt de ce travail est de montrer à quel point il est facile de produire des modules 2D roulés ou sur un substrat flexible ondulé pour les transformer en module tridimensionnel (3D).

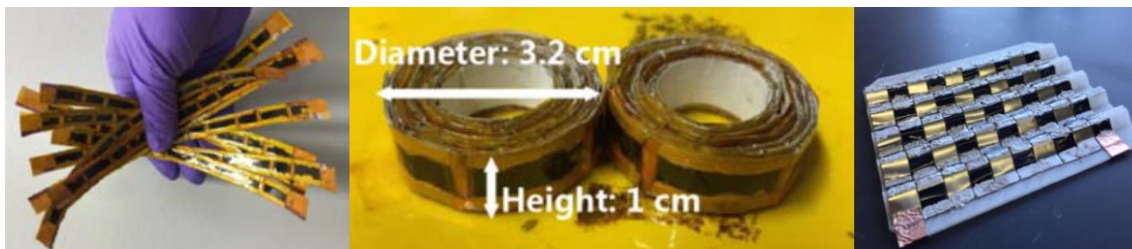


Figure I.33 : A gauche et au centre, GTEs 2D à base de PEDOT : PSS (type-p) et d'un hybride de NTC et d'un polyélectrolyte conjugué (type-n) déposé à la goutte au travers d'un pochoir puis roulé. A droite, GTE 2D en PEDOT : PSS et Constantan (type-n) ondulé sur un support en polydiméthylsiloxane (PDMS) pour être à la fois flexible et 3D [118].

Dans la Figure I.34.a, extraite de [122], une solution de PEDOT : PSS mélangée avec 5 % en masse (%m) de DMSO imbibe un textile en fibre de polyester. Le textile est ensuite découpé en plusieurs bandes qui sont ensuite cousues sur ce même textile propre. L'ensemble est ensuite connecté électriquement en série avec des fils d'argent. L'intérêt est de montrer qu'il est possible d'utiliser les polymères conducteurs sur de nombreux supports. Dans cet exemple, le choix s'est porté sur des fibres de polyester intégrable dans un vêtement pouvant utiliser la chaleur corporelle dans le but d'alimenter un petit capteur autonome. Le fait d'imbiber un textile de PEDOT : PSS crée un hybride pour lequel la conductance thermique est principalement gouvernée par celle du textile qui est inférieure au polymère brute. Cet hybride possédant une conductivité thermique estimée à $0,12 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ permet de générer

un gradient de température stable de 30 °C sur une distance de 2 cm. Le module contenant 5 bandes de PEDOT/fibre avec $14 \mu\text{V.K}^{-1}$ en moyenne ne permet par contre de générer que $2,17 \text{ pW.K}^{-2}$ au total soit environ $0,22 \text{ nW.m}^{-2}.\text{K}^{-2}$. C'est une valeur évidemment très faible puisqu'il faudrait un gradient de température de plus de 678 °C pour générer 1 μW avec ces 5 bandelettes. Il s'agit juste d'une preuve de concept dans laquelle rien n'est encore optimisé.

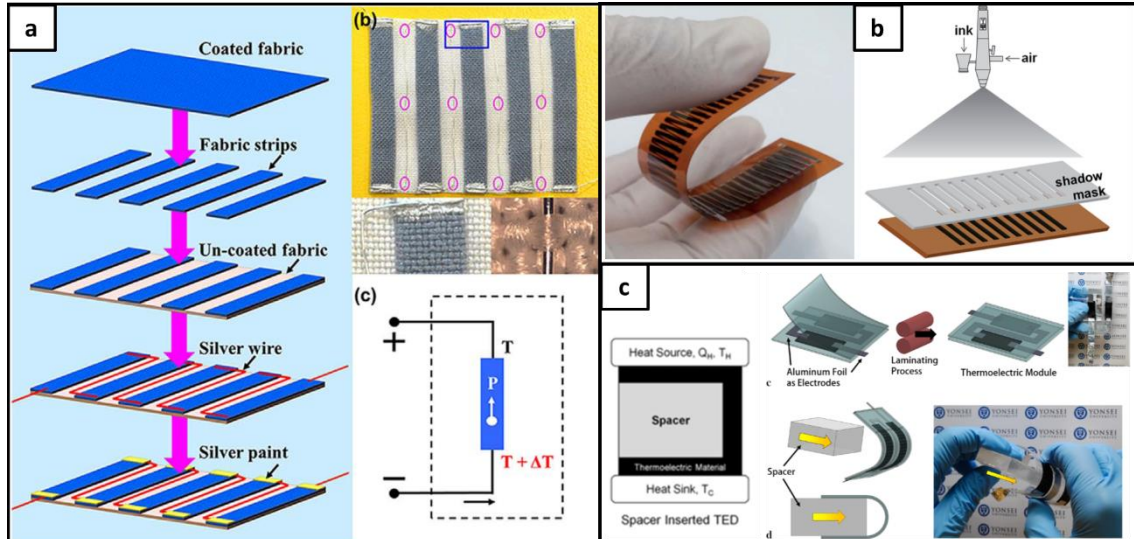


Figure I.34 : (a) GTE 2D élaboré en imprégnant du textile synthétique dans une solution de PEDOT : PSS pour le type-p et de fil d'argent pour la connexion en série [122]. (b) GTE 2D dont les pistes de type-p en P3HT et NTC ont été imprimé par nébulisation [79]. (c) Utilisation d'un séparateur thermique afin de convertir un GTE 2D en GTE 3D. Ce module est composé de PEDOT : PSS et de NTC pour le type-p [123].

Le deuxième exemple présenté à la Figure I.34.b, est un module 2D imprimé par pulvérisation manuelle d'une solution contenant du P3HT et de NTCs dont les performances sont citées dans le Tableau I.1 pour la référence [79]. Pour ce module contenant 41 motifs de type-p, le facteur de puissance surfacique est d'environ $270 \text{ nW.m}^{-2}.\text{K}^{-2}$ (S_m estimée à $12,15 \text{ cm}^2$). Il faudrait donc un gradient de température de 55 °C pour générer 1 μW dans ce module.

Le module présenté à la Figure I.34.c, est celui d'un module bidimensionnel qui est converti en module 3D grâce à l'insertion d'un séparateur thermique en acrylique dont la faible conductivité thermique ($\sim 0,2 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) doit permettre d'améliorer la stabilité du gradient de température en allongeant la distance entre la source chaude et le drain froid. Ce séparateur peut également être en polyuréthane plus souple. Le matériau organique de type-p est un hybride en PEDOT : PSS et de NTCs préparé par filtration sous vide puis séché. Le film obtenu est ensuite découpé, transféré sur du poly(téréphtalate d'éthylène) (PET) puis encapsulé par lamination après interconnexion en série par des feuilles en aluminium. Cette fabrication permet de produire des modules 3D facilement. Le facteur de puissance par thermocouple est cependant difficile à estimer car il manque des informations et la résistance semble diminuer avec la température. Néanmoins, elle se situe entre 9,5 et $12,5 \text{ pW.K}^{-2}$ pour une patte unique composé de PEDOT : PSS et de NTCs.

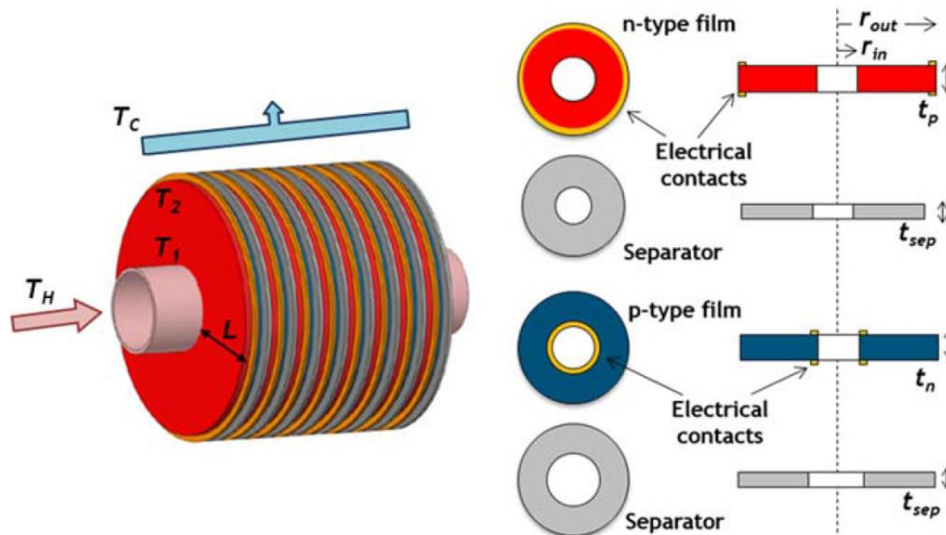


Figure I.35 : Exemple de module thermoélectrique radial où des disques de papier sont imprimés avec un hybride de PEDOT : PSS mélangé avec des nanofils de tellure pour le type-p et un mélange de poly[K_x(Ni-ett)] avec du polyfluorure de vinyldène (PVDF) traité avec du DMSO comme type-n. Le courant électrique circule d'un disque à l'autre en parcourant la distance L. Schémas extraits de [124].

Si les exemples précédents ne semblent pas très pertinents pour exploiter des flux de chaleur pouvant exister dans l'environnement. Celui donné à la Figure I.35 et extrait de [124] a été conçu volontairement pour exploiter le plus efficacement possible un gradient de température provenant d'une canalisation chaude ou froide. Le principe est le suivant, des anneaux en papier sont imprégnés de solutions contenant du PEDOT : PSS avec des nanofils de tellure pour le type-p et d'un polymère de coordination enrobé dans une matrice de PVDF pour le matériau de type-n. Ces anneaux sont ensuite empilés les uns les autres le long d'une canalisation servant de source chaude. Chaque anneau de type-p est partiellement isolé électriquement de son opposé par un anneau séparateur en polyimide qui ne laisse passer alternativement le courant qu'au centre (source chaude) ou en bordure extérieure (drain froid). L'avantage d'un tel concept est que l'évacuation de la chaleur est plus efficace qu'avec un module 3D habituel car la surface de contact avec le drain froid est supérieure à celle en contact avec la canalisation. Cependant pour des raisons de résistances électriques dégradés, les performances atteintes par le module de cette étude contenant 15 thermocouples est de seulement $0,88 \text{ pW.K}^{-2}$ par thermocouple pour un facteur de puissance de $69 \text{ nW.m}^{-2}.\text{K}^{-2}$. Pour ce module, la surface du module estimée est de $1,93 \text{ cm}^2$ ce qui doit correspondre à la surface du cylindre. Avec ce module contenant 15 thermocouples, il faudrait un gradient de température de $274 \text{ }^\circ\text{C}$ pour générer $1 \text{ } \mu\text{W}$.

Pour terminer cette étude (non exhaustive) des modules à base de matériaux organiques, le dernier exemple est extrait de la référence [125] et présenté sur la Figure I.36. Il s'agit d'un GTE imprimé par flexographie pour l'encre argent et par sérigraphie rotative pour le dépôt du PEDOT : PSS non optimisé sur une feuille de PET. Le module obtenu est enroulé autour d'un réservoir chaud contenu dans un cylindre. Les effets thermoélectriques se manifestent à chaque enroulement au travers de la fine couche de $1,2 \text{ } \mu\text{m}$ en PEDOT : PSS qui n'exploite ainsi qu'une infime partie du gradient de température comme illustré sur la Figure I.36.b. La puissance générée par

ce type de module est quasi nulle (moins de 60 pW avec un ΔT de 70 K). Cependant, l'intérêt est de montrer les performances d'un procédé de R2R pour des applications thermoélectriques, car dans ce cas précis environ 18000 thermocouples ont été réalisés avec une vitesse de production de plus de 300 jonctions par minute.

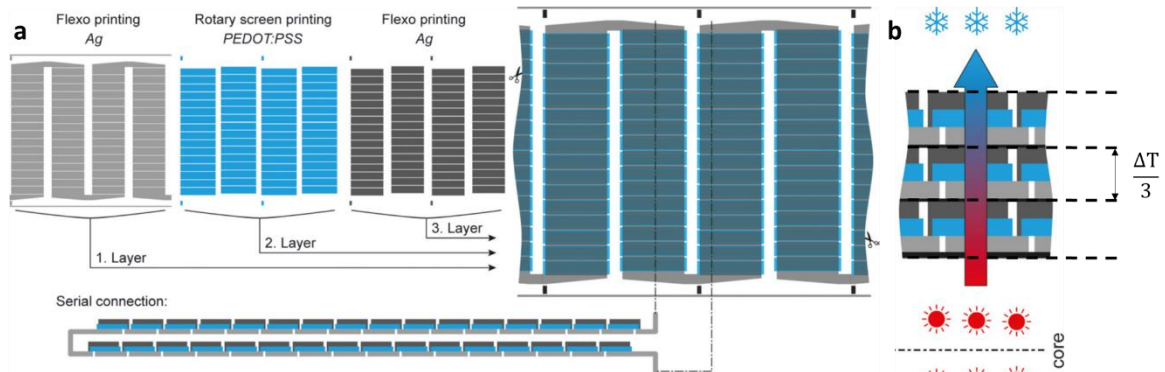


Figure I.36 : (a) Structure d'un module thermoélectrique de type-p uniquement (PEDOT : PSS) possédant à la fois une architecture originale et développé entièrement par procédé de R2R. (b) Vue en coupe du module imprimé 3D enroulé 3 fois autour d'une source chaude. Le gradient de température exploité est alors divisé par trois. [125]

Tableau I.3 : Résumé des principales caractéristiques des modules thermoélectriques présentés dans le texte. La 5^{ème} colonne indique le gradient de température nécessaire pour générer 1 μW avec le module présenté dans chaque article.

Fig.	Type-p	Type-n ou métal	FP_{TC} ($\mu W \cdot K^{-2}$)	ΔT pour 1 μW ($^{\circ}C$)	Remarques	Réf.
Figure I.31.a	PEDOT : OTs	TTF-TCNQ	23,7	28	Modules 3D fins	[58]
Figure I.31.b	poly[Cu _x (Ni-ett)]	poly[Na _x (Ni-ett)]	3 180	3		[81]
Figure I.32	Sb ₂ Te ₃ + résine	Bi ₂ Te ₃ + résine	525	6,2	Module 2D imprimé et roulé	[121]
Figure I.33	PEDOT : PSS+DMSO	Feuille en Nickel	81	9,25	> 100 TCs	[118]
Figure I.34.a	PEDOT : PSS	Fil d'argent	<0,43	678	Textile conducteur	[122]
Figure I.34.b	P3HT	Argent	8	55	Nébulisation	[79]
Figure I.34.c	PEDOT : PSS+NTC	Aluminium	~ 11	-	Design 2D → 3D	[123]
Figure I.35	PEDOT : PSS+Te	poly[K _x (Ni-ett)] +PVDF	0,88	274	Structure radiale	[124]

Au travers de ces exemples résumés dans le Tableau I.3, l'illustration a été faite que l'emploi de matériaux thermoélectriques organiques permet la création de modules moins contraints en termes d'architecture et de procédé que ceux à base de matériaux inorganiques. Cependant, il reste encore du chemin à parcourir pour rendre ces modules à la fois performants et facilement intégrables par un procédé industrialisable (R2R ou autre). Les principaux verrous technologiques sont résumés dans la Figure I.37. Ceux-ci sont au nombre de trois est cela commence par le développement et l'amélioration des matériaux de type-p et n en travaillant autant (si ce n'est plus) sur la stabilité que sur les propriétés thermoélectriques. Car ensuite, les matériaux choisis doivent pouvoir être compatibles avec des techniques de mise en œuvre de préférence bas coût et se déroulant dans un

environnement peu contraignant. Le dernier verrou est l'architecture du module. Celle-ci doit être d'une part adaptée à la mise en œuvre choisie et capable de compenser la faiblesse de certains matériaux en terme de performances. Par exemple, si la conductivité électrique est le point faible, il faut alors optimiser la résistance des pattes thermoélectriques en augmentant la largeur et en diminuant la longueur du parcours électrique. Si au contraire c'est le coefficient Seebeck qui est pénalisant, il est alors souhaitable de pouvoir intégrer un maximum de thermocouple dans un espace réduit. Et enfin, si la conductivité thermique des matériaux choisis est trop élevée, alors il faut pouvoir adapter le substrat en choisissant un textile tissé ou en insérant des isolants thermiques. D'un point de vue thermique, un module thermoélectrique fonctionne de façon optimale lorsque la résistance thermique du module est équivalente à celle de l'environnement extérieur. Quand cette condition est validée, le flux de chaleur est équitablement réparti et le gradient de température est mieux préservé.

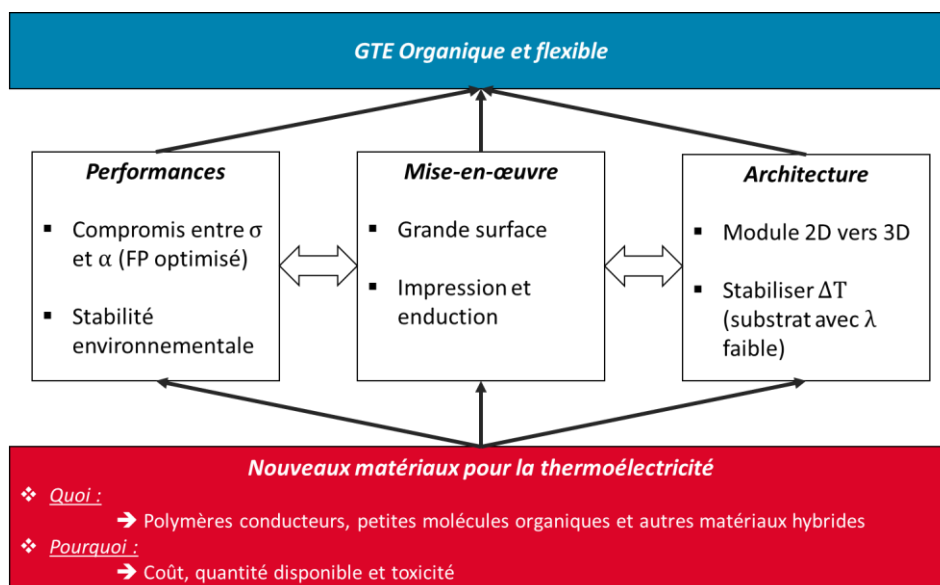


Figure I.37 : La problématique de la thermoélectricité organique peut être identifiée par trois verrous technologiques interdépendants. Les conditions de résolutions sont résumées dans les trois cadres blancs.

4. Conclusion de l'étude bibliographique

Cette étude bibliographique a présenté les points clés nécessaires pour aborder ce travail de thèse. A savoir la compréhension des effets thermoélectriques et les contraintes à surmonter pour obtenir un bon matériau thermoélectrique que sont la conductivité électrique (σ), le coefficient Seebeck (α) et la conductivité thermique (λ). Les nouveaux matériaux thermoélectriques basés sur les polymères conjugués offrent de nouvelles perspectives. Notamment pour exploiter des flux de chaleur normalement peu intéressants car se trouvant à des températures inférieures à 150 °C. C'est pourtant précisément à ces températures que se trouve un potentiel d'énergie thermique intéressant à exploiter [1]. Cette énergie pourrait être employée dans le domaine croissant de l'Internet des Objets qui nécessite des capteurs autonomes à usage plus ou moins ponctuels et pouvant communiquer entre eux par onde radio. Les matériaux polymères conjugués sont des semi-conducteurs dont des propriétés de transport peuvent être facilement modifiées par dopage chimique. Leur mise en œuvre est également

hautement compatible avec des techniques d'impression bas coût et de grandes surfaces. Cette classe de matériau est bien adaptée pour les applications citées précédemment et pour la génération d'électricité à partir de micro-source d'énergie. La thermoélectricité est l'un des moyens envisagés pour alimenter certains appareils isolés de l'Internet des Objets.

Les objectifs fixés pour cette thèse sont l'amélioration des performances du PEDOT : OTf développé par N. Massonnet et la réalisation de modules thermoélectriques imprimés avec celui-ci. Le chapitre 2 présentera les moyens d'augmenter la conductivité électrique du PEDOT : OTf après synthèse sans devoir réaliser un post-traitement acide. Le chapitre 3 portera sur la synthèse de ce PEDOT : OTf avec une technique d'impression grande surface tout en préservant les performances atteintes avec la tournette. L'étude des performances thermoélectriques du PEDOT : OTf déposé par cette nouvelle technique sera discutée en détails. Finalement, le chapitre 4 présentera et discutera des résultats obtenus lors de l'intégration de ce matériau dans un module thermoélectrique bidimensionnel imprimé puis roulé.

II. Synthèse et propriétés thermoélectriques du PEDOT : OTf

Les travaux menés sur le PEDOT : OTf par N. Massonnet [5] ont permis d'atteindre une conductivité électrique supérieure à 2000 S.cm^{-1} . Mais cela est réalisé au prix d'un dopage primaire dans une solution d'acide sulfurique. La diminution du coefficient Seebeck après ce post-traitement acide limite l'augmentation du facteur de puissance à un peu moins de $10 \mu\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-2}$. Et sans ce dopage acide, la conductivité électrique du PEDOT : OTf en sortie de polymérisation est de 1200 S.cm^{-1} . Le PEDOT : PSS lorsqu'il est traité dans l'éthylène glycol (dopage secondaire) peut atteindre une conductivité électrique de 1000 S.cm^{-1} . La différence de conductivité électrique entre ces deux types de PEDOT est trop faible pour justifier l'emploi du PEDOT : OTf par rapport au PEDOT : PSS.

Un des premiers axes de recherche de cette thèse fut donc l'amélioration de la conductivité électrique du PEDOT : OTf. Ce chapitre décrira d'abord les conditions de synthèse à la tournette et les moyens de caractérisation nécessaire pour étudier les propriétés thermoélectriques du polymère conducteur. Par la suite, les modifications apportées à la solution oxydante, notamment par l'ajout de co-solvant, permettant d'améliorer la conductivité électrique seront présentées. Ces travaux ont été menés conjointement avec une autre doctorante du laboratoire, M. N. GUEYE, travaillant également sur les propriétés électriques du PEDOT : OTf.

L'optimisation de la conductivité électrique du polymère déposé à la tournette est nécessaire dans le cadre du développement d'une encre compatible avec une technique de mise en œuvre autre que la tournette. Cette future encre se doit d'avoir une certaine stabilité pour être utilisée dans de bonnes conditions. C'est pourquoi l'effet du temps de maturation de la solution oxydante une fois mélangé au monomère (EDOT) sur les propriétés électriques du PEDOT : OTf synthétisé sera également étudié.

1. Optimisation du PEDOT : OTf

A Conditions de synthèse et caractérisation du PEDOT : OTf par tournette

i Protocole expérimental

Comme cela a été présenté dans la partie bibliographique à la Figure I.24 et la Figure I.26, le PEDOT : OTf est un polymère conducteur obtenu par oxydation de l'EDOT par un sel de fer(III) dont l'anion, ici du trifluorométhanesulfonate (CF_3SO_3^-), sert également de contre-ion pour stabiliser le taux d'oxydation du polymère. Le polymère obtenu étant insoluble ou indispersable contrairement au PEDOT : PSS, l'enclenchement de la polymérisation doit se faire au dernier moment. La cinétique de polymérisation ne doit pas être trop rapide pour favoriser l'obtention d'un film homogène.

La synthèse se fait donc en trois étapes :

Premièrement, une solution d'éthanol absolue est préparée avec 20 % en masse de PEG-PPG-PEG dont la masse molaire moyenne en masse (M_w) est de 5800 g.mol^{-1} . Ce copolymère permet de garder le sel de fer dans un état solvaté afin d'éviter sa cristallisation lors du dépôt par tournette. La

solution est passée aux ultrasons pendant deux heures afin de solubiliser correctement le copolymère. Le sel de fer est ensuite ajouté dans un autre flacon afin d'obtenir une concentration de $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$ (126 g.L^{-1}). La solubilisation du sel de fer ($\text{Fe}(\text{OTf})_3$) est légèrement exothermique et se fait aisément. Néanmoins, la solution finale est encore passée aux ultrasons pendant deux heures afin d'éliminer tout agrégat mal solubilisé et de faciliter le mélange du copolymère et du sel de fer. La solution oxydante est finalement laissée à refroidir à température ambiante.

En second lieu, le monomère est ajouté dans la solution et sa concentration est fixée à $0,186 \text{ mol.L}^{-1}$. Le rapport molaire du sel de fer sur le monomère vaut 1,34 et est inférieur à ce qui est recommandé dans la littérature [4], [101]. Ce choix sera expliqué dans la sous-partie suivante. Une fois le monomère ajouté, la solution réactive est agitée aux ultrasons pendant 30 secondes puis agitée manuellement 10 secondes. Un volume de 0,25 mL de la solution est déposé à la tournette avec une vitesse de rotation de 4500 r.p.m (rotation par minute) pendant 30 secondes avec une accélération de $1000 \text{ r.p.m.s}^{-1}$. Le dépôt se fait sur un substrat en verre de $2,5 \times 2,5 \text{ cm}^2$ préalablement nettoyé à l'acétone puis à l'éthanol.

La troisième étape est celle de l'activation thermique de la polymérisation et du lavage du film. Quand le dépôt sort de la tournette, celui-ci est encore translucide avec une teinte orangée due aux ions Fe^{3+} . Le film est alors déposé sur une plaque chauffante à $70 \text{ }^\circ\text{C}$ durant 10 minutes à l'air libre. Le film gras orangé prend alors une teinte bleu vert signalant la formation du PEDOT en une dizaine de secondes (cf. spectre UV-Vis-PIR dans la Figure II.1). Le dépôt est ensuite immergé deux minutes dans un premier cristalliseur rempli d'éthanol absolu. Enfin une seconde étape d'immersion est réalisée de la même manière dans un autre cristalliseur rempli d'éthanol non contaminé afin de s'assurer visuellement que tout le sel de fer (II et III) et le copolymère à bloc aient bien été retirés du film. Le film nettoyé est finalement séché sur la plaque chauffante pendant 5 à 10 minutes à $70 \text{ }^\circ\text{C}$ également. Le dépôt a alors une teinte bleue plus ou moins foncée selon l'épaisseur déposée.

ii Caractérisation électrique, optique et thermoélectrique des échantillons

Les caractérisations commencent par la mesure de la résistance carrée moyenne. Celle-ci est mesurée en 5 points représentatifs de l'échantillon avec un appareil 4 pointes, ici un Loresta-EP MCP-T360 dont la tête est pourvue de 4 électrodes et dont la distance entre chaque pointe est de 1,5 mm. L'épaisseur est ensuite mesurée par AFM, modèle Innova de chez Bruker, sur des marches réalisées avec une lame de scalpel. En moyenne, trois balayages sur une surface entre 50×50 et $100 \times 100 \text{ } \mu\text{m}^2$ sont réalisés en différents points de l'échantillon. De chaque acquisition AFM est tirée une image qui est ensuite corrigée par le logiciel WSxM [126]. Ce dernier permet d'aplanir l'image et d'obtenir une mesure cohérente (cf. annexe C). Dans les cas où l'épaisseur est supérieure à $3 \text{ } \mu\text{m}$, c'est un profilomètre AlphaStep D-100 du fabricant KLA-Tencor qui est employé. A la différence de l'AFM, un profilomètre utilise la réponse mécanique du stylet en contact avec la surface de l'échantillon. L'épaisseur est mesurée en réalisant six profils par image. Les intervalles de profil correspondant au

PEDOT : OTf et au substrat sont moyennés car tous deux possèdent une certaine rugosité. C'est la moyenne mesurée sur ces profils qui est comptée dans le calcul de l'épaisseur finale. Pour le PEDOT : OTf déposé à la tournette, la rugosité est variable selon les échantillons. La rugosité moyenne quadratique RMS peut atteindre 27 nm mais elle est souvent inférieure à 10 nm. L'épaisseur finale est donc la moyenne de 18 mesures faites sur des profils représentatifs de l'échantillon. Comme indiqué à la Figure I.26, l'épaisseur se trouve entre 40 et 90 nm pour une résistance carrée pouvant varier entre 112 et 175 $\Omega.\square^{-1}$. Les conductivités électriques évoluent quant à elles entre 650 et 1450 $S.cm^{-1}$.

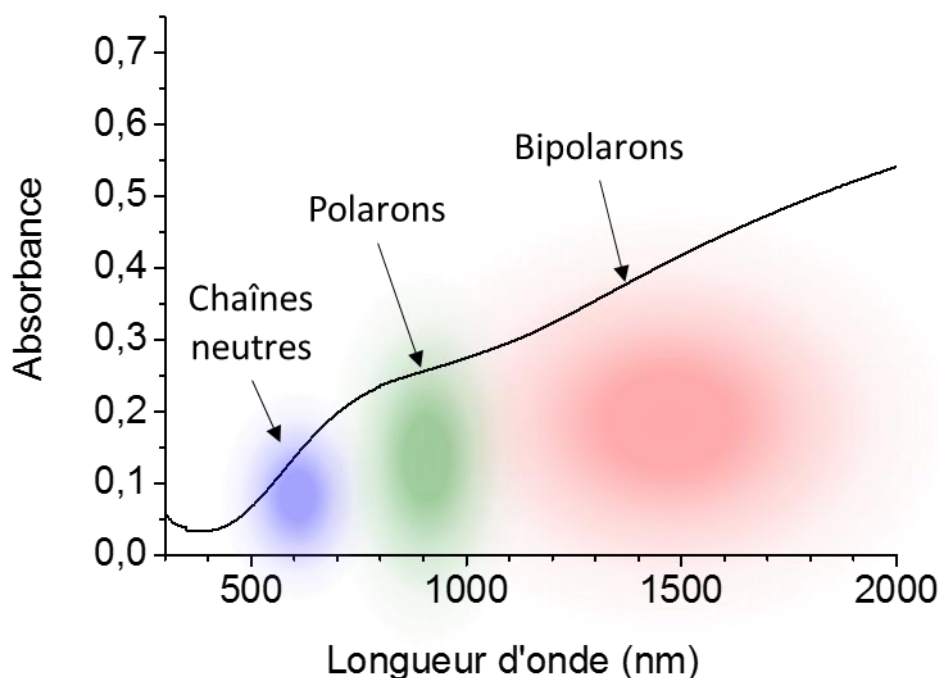


Figure II.1 : Spectre UV-Vis-PIR de 300 à 2000 nm d'un échantillon de PEDOT : OTf réalisés à la tournette (épaisseur : 64 ± 2 nm et conductivité électrique : 1093 ± 121 $S.cm^{-1}$).

Il est également possible de mesurer le spectre d'absorbance UV-Vis-PIR (proche infrarouge) de l'échantillon, entre 300 et 2000 nm, pour déterminer qualitativement l'état d'oxydation de l'échantillon. Pour une synthèse de PEDOT : OTf en milieu oxydant à la tournette, le spectre obtenu ressemble usuellement à celui de la Figure II.1 et au spectre déjà présenté dans la partie bibliographique (Figure I.15). Ce dernier est réalisé avec un spectromètre Cary 5000 de Varian (Agilent) en plaçant l'échantillon orthogonalement au faisceau lumineux. Ce dernier est comparé au même faisceau lumineux qui ne traverse qu'un substrat en verre identique à celui de l'échantillon afin de n'obtenir que le spectre d'absorbance du PEDOT : OTf. Dans ce dernier on peut distinguer les contributions suivantes :

- Les chaînes neutres avec une bande d'absorbance centrée vers 600 nm, soit environ 2 eV.
- Les polarons, dont le pic d'absorbance est centré à 900 nm, soit environ 1,38 eV.

Et enfin, pour les polymères fortement dopés, il est possible d'avoir une large bande bipolaronique s'étendant de 1200 à plus de 2000 nm soit des énergies inférieures à 0,62 eV. En fonction de l'épaisseur déposée, ce type de spectre peut varier en amplitude et en morphologie d'un échantillon à l'autre.

Pour cette thèse, la mesure du coefficient Seebeck a été réalisée avec un appareil commercial. La ZEM-3 d'ULVAC est conçue pour la mesure des propriétés thermoélectriques des matériaux massifs. Le principe de fonctionnement est illustré sur la Figure II.2 et le principe repose sur la mesure de la tension et de la température au même point à l'aide de deux thermocouples calibrés. Les difficultés résident dans le faible coefficient Seebeck du matériau étudié compris entre 15 et 20 $\mu\text{V.K}^{-1}$. De plus, il est nécessaire d'avoir des contacts métalliques pour assurer un bon contact ohmique et thermique entre les thermocouples de mesure et l'échantillon. Selon le type de thermocouple employé (de type R ou de type C), il est possible d'avoir des résultats différents dans le temps. Le pouvoir thermoélectrique des thermocouples de mesure après calibration peut par exemple varier à cause de l'oxydation. Une incertitude de $\pm 5 \mu\text{V.K}^{-1}$ sur la valeur du coefficient Seebeck absolu de l'échantillon peut mener à un gain ou une perte de l'ordre de 65,3 % ($\frac{2\Delta\alpha}{\alpha} + \frac{\Delta\alpha^2}{\alpha^2}$) sur le facteur de puissance final si le coefficient réel est de 17,5 $\mu\text{V.K}^{-1}$.

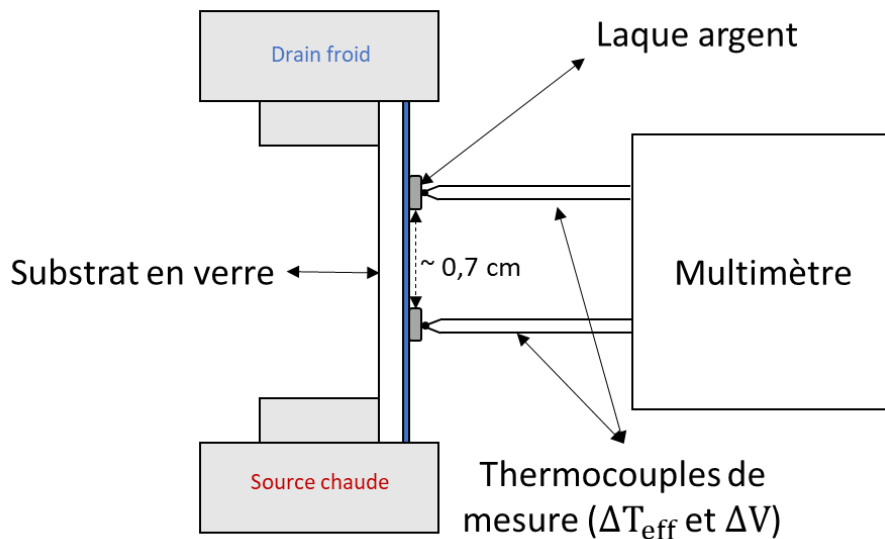


Figure II.2 : Schéma simplifié du fonctionnement de la ZEM-3

Pour pallier à ces éventuels dérives, des films minces métalliques de quelques nanomètres sur du polyimide (Kapton ®) et sur verre ont été réalisés par dépôt sous vide (PVD) afin de valider la bonne calibration des thermocouples utilisée par le logiciel d'analyse. Connaissant les valeurs absolues des coefficients Seebeck de l'or et du cuivre respectivement à 1,94 et 1,83 $\mu\text{V.K}^{-1}$ à 27 °C, ainsi que d'autres métaux pour différentes températures [18]. Il est relativement aisé de vérifier l'écart et les tendances des thermocouples en température. Avec des thermocouples de mesures adaptés pour des mesures proches de la température ambiante comme les type-R (jonction platine et d'un alliage de platine-rhodium à 13 %), les écarts entre les valeurs données par la littérature et le logiciel sont

inférieurs à $0,5 \mu\text{V.K}^{-1}$ en moyenne. Ce qui n'entraîne qu'une dérive maximale de 6 % sur le facteur de puissance final.

Pour la mesure de coefficient Seebeck, les échantillons sont découpés en rectangles de $1 \times 2 \text{ cm}^2$ pour pouvoir les rentrer dans la machine. Des contacts en laque d'argent les plus fins possibles sont déposés puis séchés à $40 \text{ }^\circ\text{C}$ sur plaque chauffante pendant quelques minutes. Les mesures sont réalisées sous atmosphère d'hélium à $-0,05 \text{ MPa}$ par rapport à la pression ambiante pour une bonne homogénéisation thermique. Cela protège aussi les thermocouples de l'oxydation. Le coefficient Seebeck est déduit en calculant la pente de la droite $\frac{\Delta V}{\Delta T}$ afin de supprimer toute contribution parasite au potentiel thermoélectrique. Dans le cas des matériaux à base de PEDOT : OTf, des mesures sont faites jusqu'à $110 \text{ }^\circ\text{C}$ seulement. Les gradients de température imposés entre la source chaude et le drain froid sont en général 5, 10, 15 et $20 \text{ }^\circ\text{C}$. Evidemment, les différences de température effectives (ΔT_{eff}) mesurées entre les deux thermocouples de mesures sont inférieures. Le ΔT_{eff} maximal atteint est de $3,3 \text{ }^\circ\text{C}$. Cette différence entre la différence de température appliquée entre le drain froid et la source chaude et celle mesurée entre les deux thermocouples s'explique par la grande conductivité thermique du substrat en verre. Les résultats bruts sont ensuite traités par le logiciel d'analyse qui calcule le pouvoir thermoélectrique absolu de l'échantillon en soustrayant celui des thermocouples à la température moyenne mesurée. Un logiciel associé à la machine ZEM-3 rend automatiquement les valeurs de coefficient Seebeck absolu de l'échantillon après avoir déduit celui des thermocouples de mesure. Le coefficient Seebeck absolu des thermocouples en fonction de la température est connu lors de la calibration de ces derniers avec un échantillon de référence qui est ici le constantan (un alliage de nickel et de cuivre).

B Effet de la formulation sur les performances thermoélectriques.

Dans cette sous-partie, les résultats du travail d'optimisation de la formulation de la solution oxydante vont être présentés. Les modifications apportées à la solution oxydante concernent le ratio de sel de fer et l'ajout de co-solvant.

i Rapport de sel de fer sur EDOT

Le rapport de quantité de matière entre le sel de fer et l'EDOT ajouté a été modifié par rapport aux travaux d'origines menés par N. Massonnet. Ce rapport a été abaissé de 2,67 à seulement 1,34 mole de $\text{Fe}(\text{OTf})_3$ pour une mole d'EDOT et ce contrairement à ce qui est recommandé dans littérature [4], [101]. Ce choix a été fait en comparant les conductivités électriques obtenues à trois ratios entre le sel de fer et l'EDOT dont les résultats sont présentés à la Figure II.3. En diminuant la quantité d'EDOT injecté dans la solution oxydante, trois ratios sont examinés : 0,33, 1,34 et 2,67. Ces ratios correspondent respectivement à 20, 5 et $2,5 \mu\text{L}$ d'EDOT ajouté dans les $0,25 \text{ mL}$ de solution oxydante utilisé à chaque dépôt à la tournette. Lorsque le ratio est inférieur à 1, la conductivité électrique est divisée par trois en comparaison des ratios à 1,34 et 2,67.

Il faut remarquer néanmoins que les conductivités électriques sont similaires entre les deux ratios 1,34 et 2,67. La légère diminution de l'épaisseur ne suffit pas pour compenser l'augmentation de la résistance carrée de l'un à l'autre. Pour rappel, dans la Figure I.24, il est nécessaire de consommer au moins deux moles de fer pour pouvoir assurer la polymérisation de l'EDOT. A cela, il faut également ajouter un excédent de 25 à 30 % molaire d'oxydant par molécule d'EDOT pour venir doper ce dernier. De façon inattendu, le ratio à 1,34 fonctionne aussi bien qu'à 2,67 et permet en plus de produire un film plus épais (cf. Figure II.3) sur lesquels la mesure d'épaisseur est plus fiable. C'est pourquoi ce ratio d'oxydant sur monomère de 1,34 a été conservé pour la suite de cette thèse.

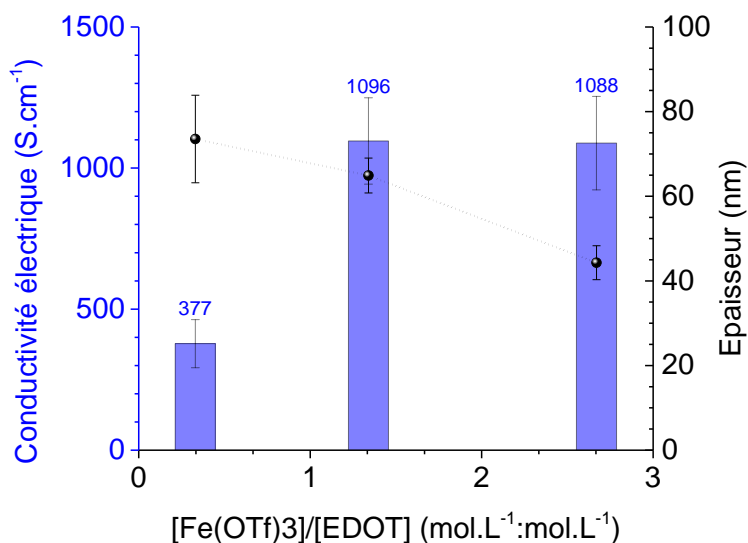


Figure II.3 : Evolution de la conductivité électrique (histogramme bleu) et de l'épaisseur (courbe noire pointillée) des couches de PEDOT : OTf déposés par tournette en fonction du ratio du sel de fer sur EDOT

Ce résultat bien que surprenant et contraire à la littérature n'ont pas pu être examinés en détails car n'étant pas l'objectif principal de cette thèse. Néanmoins, des examens complémentaires et plus exhaustives devront être menés pour comprendre l'origine de ces résultats expérimentaux, notamment sur la diminution de l'épaisseur avec le ratio. L'étude de la masse molaire du PEDOT : OTf produit à différents ratios molaire par spectrométrie de masse et la titration de l'EDOT non consommé permettraient de déterminer s'il existe une forme de propagation de la polymérisation sans l'action d'une molécule d'oxydant.

ii Ajout de co-solvant dans la solution oxydante

L'une des difficultés de la polymérisation en voie oxydante est de réussir à diminuer la cinétique de polymérisation. La stratégie la plus communément employée est l'usage de molécules coordonnantes. Plusieurs travaux ont déjà rapporté la synthèse de PEDOT : OTs avec de l'imidazole [127], de la pyridine [69], [128] et de la N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP) [129] dans la solution oxydante. Il est supposé que l'ajout de ces molécules coordonnantes a plusieurs conséquences. La première est la légère augmentation du pH du milieu due à la basicité des amines [130]–[132] qui va favoriser la déprotonation lors de l'étape d'association entre deux thiophènes (étape 2 de la Figure

I.24) [127], [128] et donc la croissance des chaînes. La seconde raison avancée dans la littérature est la diminution de la réactivité du sel de fer (III) par complexation du solvant de coordination avec l'oxydant. La conséquence est la diminution du potentiel d'oxydo-réduction avec l'ajout de ce type de base et l'oxydation du monomère devient ainsi plus difficile. Cette explication est justifiée dans les travaux de Y.-H. Ha [127] par des mesures d'électrochimie et l'observation d'un effet bathochrome sur le pic d'absorbance du $\text{Fe}(\text{OTf})_3$ initialement à 510 nm et qui se déplace vers 570 nm lors de l'ajout d'imidazole dans la solution oxydante. Ce dernier indique un changement dans la sphère de coordination du fer. La cinétique étant ralentie, il est alors plus facile pour les oligomères de PEDOT déjà formés de s'associer entre eux et de produire des chaînes plus longues et avec des longueurs de conjugaison d'autant plus importantes [127].

Dans l'optique d'améliorer la polymérisation et obtenir des films hautement conducteurs ($> 1500 \text{ S.cm}^{-1}$) sans diminuer le coefficient Seebeck, la stratégie est donc d'augmenter la longueur des chaînes pour favoriser le transport des charges sur des longueurs de conjugaison plus grandes. Pour cette thèse, deux solvants coordonnants ont été étudiés, la NMP et la pyridine.

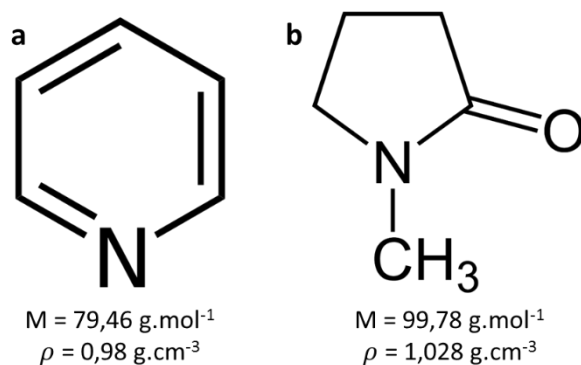


Figure II.4 : Structures de (a) la pyridine et de (b) la N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP)

Lors de la préparation de la solution oxydante, une solution de pyridine est préalablement préparée avec 20 % en masse de PEG-PPG-PEG. Une seconde solution avec la même proportion de copolymère est préparée dans l'éthanol. Ces deux solutions de pyridine et d'éthanol sont pesées en prenant en compte la proportion de copolymère. La dissolution du sel de fer et la préparation des films de PEDOT : OTf sont réalisées comme décrit précédemment. Une description plus détaillée de la préparation de la solution oxydante est donnée dans l'annexe A.

Différentes proportions de pyridine sont testées entre 0 et 5 %m dans la solution oxydante à 0,5, 1, 1,5, 2 et 3 %m. La Figure II.5 présente l'aspect des solutions oxydantes avec l'ajout progressif de pyridine, celles-ci deviennent visuellement de plus en plus sombres. Ce changement d'absorbance peut indiquer que le co-solvant interagit avec le sel de fer comme décrit dans [127]. Cette interaction se ressent sur les propriétés thermoélectriques du PEDOT : OTf comme le montre les résultats présentés dans la Figure II.6. Le premier graphe (a) suit l'évolution de la résistance carrée et de l'épaisseur des échantillons avec la proportion de pyridine. La résistance carrée et l'épaisseur chutent respectivement de 33 % et 29 % entre 1 et 3 %m de pyridine. Ce qui permet d'améliorer notablement

la conductivité de plus de 108 % pour atteindre 1640 S.cm^{-1} . La formulation contenant 5% m de pyridine n'ayant pas donné de films, la caractérisation des échantillons s'est arrêtée à 3 % m.

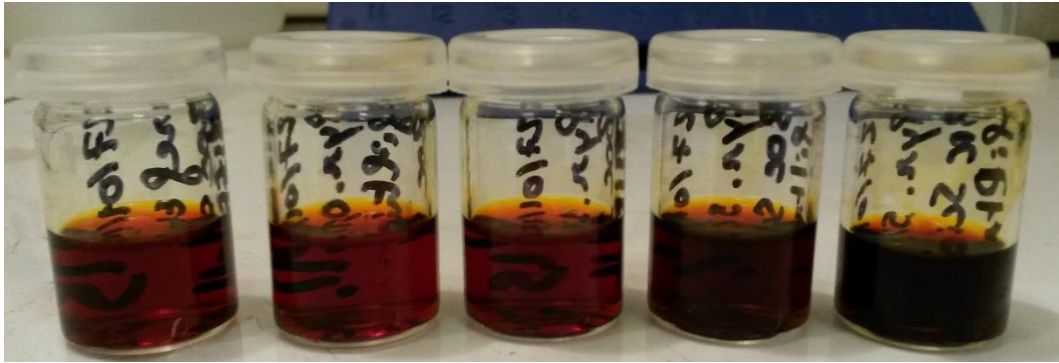


Figure II.5 : Aspects des solutions oxydantes pour la tournette ($[\text{Fe}(\text{OTf})_3] = 126 \text{ mg.mL}^{-1}$ et 20% m de PEG-PPG-PEG) avec l'ajout progressif de pyridine. De la gauche vers la droite, la proportion de co-solvant est de 0, 0,1, 1, 3 et 5 % m.

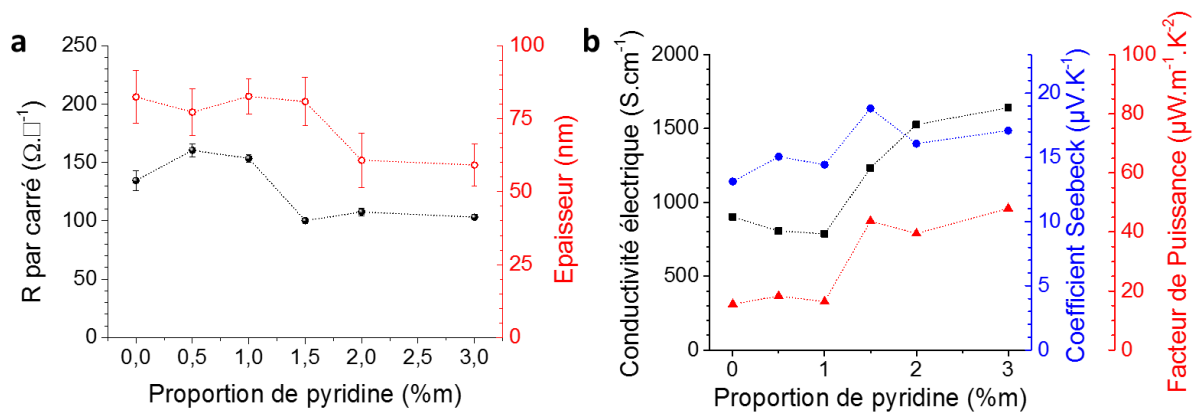


Figure II.6 : (a) Evolution de la résistance carrée (rond noir) et de l'épaisseur (rond creux rouge) des films de PEDOT : OTf déposé par tournette. (b) Evolution de la conductivité électrique (carré noir), du coefficient Seebeck (rond bleu) et du facteur de puissance (triangle rouge) de ces mêmes échantillons. Les barres d'erreurs ont été retirées pour plus de clarté.

En parallèle de l'augmentation de la conductivité électrique, le coefficient Seebeck progresse légèrement de $13 \mu\text{V.K}^{-1}$ à plus de $18 \mu\text{V.K}^{-1}$ à partir de 1,5 % m de pyridine. Le gain sur la conductivité électrique et la légère progression du coefficient Seebeck, permet d'atteindre un facteur de puissance de $48 \mu\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-2}$. Ce qui est supérieur au facteur de puissance atteint par le PEDOT : OTf sans ajout de co-solvant dont le facteur de puissance est de $36,5 \mu\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-2}$. Ce PEDOT : OTf synthétisé avec de la pyridine est même supérieur au PEDOT : OTf formulé sans co-solvant et après avoir subi un traitement à l'acide sulfurique (PEDOT : Sulf). Si la conductivité électrique du PEDOT : Sulf est plus élevée, le facteur de puissance de celui-ci n'est que de $42 \mu\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-2}$.

Les spectres UV-Vis-PIR des échantillons précédents sont présentés à la Figure II.7. L'absorbance est ici normalisée par l'épaisseur afin d'avoir une idée du taux d'absorbance par échantillon. Evidemment cela ne correspond pas au coefficient d'absorption mais cela permet néanmoins de comparer des échantillons ayant des épaisseurs différentes.

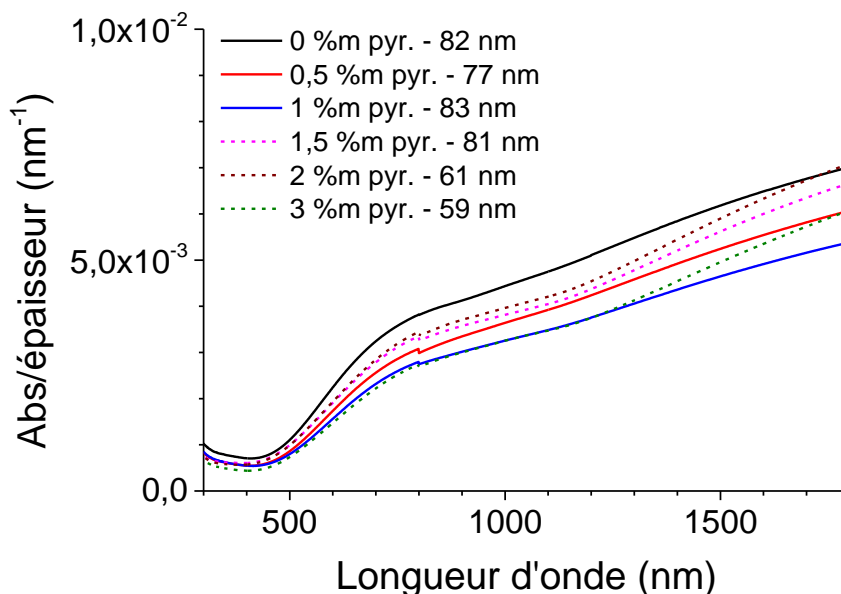


Figure II.7 : Absorbance normalisée par l'épaisseur des échantillons de PEDOT : OTf élaborés avec différentes proportions de pyridine. Les échantillons au-delà de 1 %m sont affichés en pointillés pour marquer la différence de morphologie des spectres. L'épaisseur de chaque échantillon est donnée en nanomètre.

Il existe peu de différence spectrale entre les échantillons, la seule différence notable est le changement de pente au début de la zone bipolaronique vers 1200 nm et qui apparaît au-delà de 1 %m de pyridine. Cela se traduit par une contribution de la bande bipolaronique plus importante. Par conséquent, le ratio d'absorbance entre 900 et 1700 nm (polaron sur bipolaron) diminue progressivement de 0,6 à 0,5 entre 0 et 3 %m de pyridine. Il est difficile d'affirmer que ces différences d'allure entre les spectres soient liées aux performances thermoélectriques des échantillons. Simplement, ils permettent d'observer que l'ajout de pyridine ne modifie pas de façon significative le taux de dopage (cf. Figure I.15 et [133]).

Ces bons résultats obtenus avec la solution oxydante contenant de la pyridine n'ont pas donné lieu à d'autres expériences. En parallèle de celles-ci, il a été observé que l'ajout de NMP dans la solution oxydante donnait de bien meilleurs résultats.

iii Effet de la NMP comme co-solvant

Comme la pyridine, la NMP a été étudiée comme co-solvant potentiel pour améliorer la conductivité électrique. La procédure est la même que pour la pyridine et cette étude a été conjointement menée avec une autre doctorante du laboratoire, Magatte GUEYE. Son travail concerne également le développement matériau du PEDOT : OTf. Les résultats obtenus en conductivité électrique et épaisseur sont présentés à la Figure II.8. La conductivité électrique augmente progressivement de 1100 à plus de 3525 S.cm⁻¹ entre 7 et 8 %m de NMP. Cette augmentation de la conductivité électrique s'accompagne en parallèle d'une baisse significative de l'épaisseur allant de 50 à moins de 10 nm entre 0 et 7 %m de NMP.

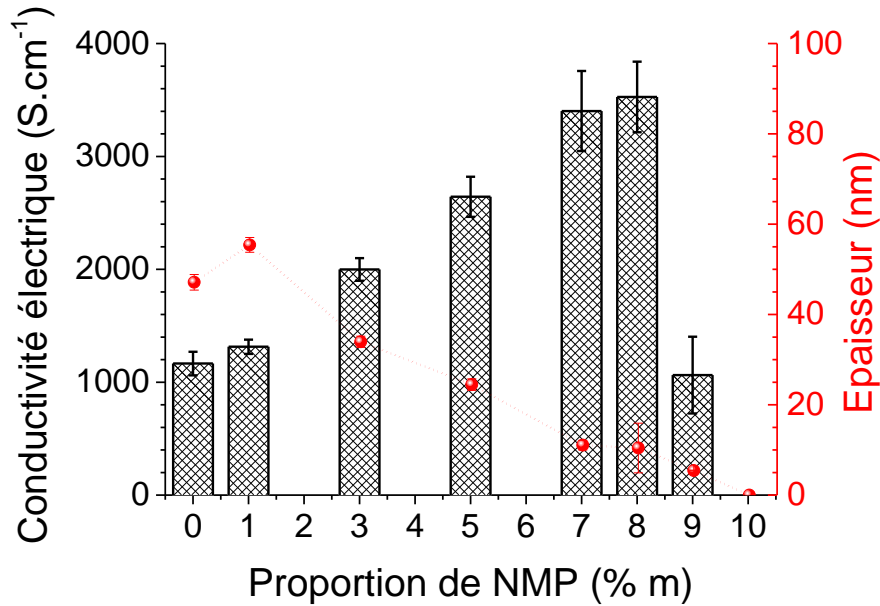


Figure II.8 : Evolution de la conductivité électrique (histogramme rayé) et de l'épaisseur (en rouge) du PEDOT : OTf préparé par tournette avec la proportion de NMP dans la solution oxydante.

En ce qui concerne les propriétés thermoélectriques, le coefficient Seebeck croît légèrement en passant de 17 à $22,4 \mu\text{V.K}^{-1}$ entre 0 et 8% m de NMP. Le facteur de puissance augmente ainsi jusqu'à $177 \mu\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-2}$.

Il a également été observé que la synthèse du PEDOT : OTf formulé avec de la NMP, nommé PEDOT : OTf-NMP, post-traité dans une solution d'acide sulfurique de 1 mol.L^{-1} (PEDOT : Sulf-NMP) voit sa conductivité électrique maximale atteindre $5400 \pm 400 \text{ S.cm}^{-1}$. Cependant l'amélioration de la conductivité électrique s'accompagne d'une baisse du coefficient Seebeck du PEDOT : Sulf-NMP aux alentours de $17 \mu\text{V.K}^{-1}$. *De facto*, le facteur de puissance est abaissé à $156 \mu\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-2}$. Par conséquent, le traitement acide ne sera pas exploité lors transfert de la synthèse du PEDOT : OTf à une technique de dépôt grande surface (cf. chapitre III).

Cette amélioration de la conductivité électrique s'explique évidemment pour les raisons expliqués auparavant avec l'ajout de pyridine dans la solution oxydante. Le ralentissement de la cinétique est d'ailleurs observable dans la solution oxydante après ajout du monomère. L'évolution de la polymérisation à température ambiante peut être suivie en spectrométrie UV-Vis-PIR. Lors de la formation de PEDOT : OTf, l'absorbance de la solution oxydante augmente comme illustré sur la Figure II.9. Cette augmentation est due à l'absorbance naturelle du PEDOT. Il est possible d'y observer qualitativement la différence de cinétique entre une solution oxydante contenant respectivement 0 et 5% m de NMP. A une absorbance de 5 , le détecteur du spectromètre sature et ne permet plus de suivre la réaction. La longueur d'onde choisie est de 750 nm car elle permet un suivi préférentiel du PEDOT puisqu'à cette longueur d'onde le monomère et le sel de fer n'absorbent pas.

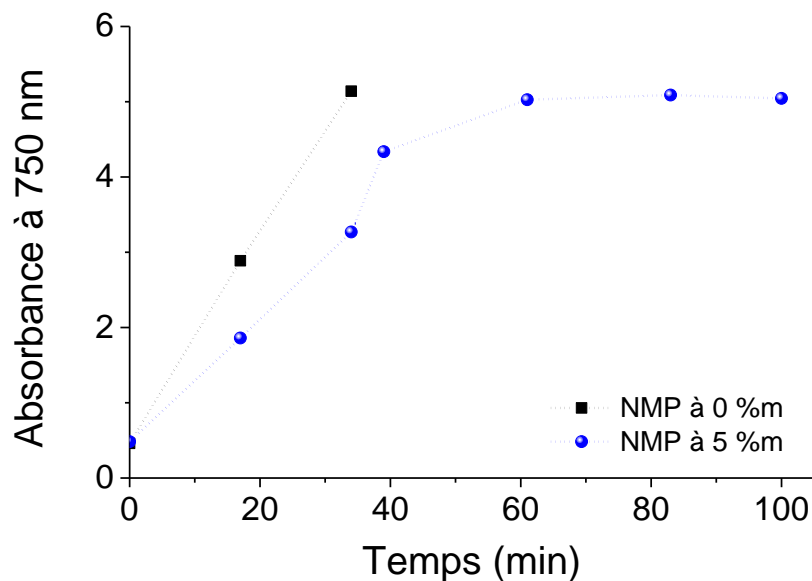


Figure II.9 : Evolution de l'absorbance à 750 nm d'une solution oxydante après ajout du monomère à $t = 0$ min ($T \sim 25$ °C).

Durant les 40 premières minutes, le gain en absorbance entre les deux formulations n'est pas la même. A 0 %m de NMP, l'absorbance atteint la limite du détecteur en 34 minutes alors qu'il faut entre 40 minutes et 60 minutes pour atteindre celle-ci avec la formulation contenant du co-solvant. Le suivi de l'absorbance de ces deux solutions réactives montre clairement une différence de cinétique de polymérisation. Celle-ci est plus lente dans la solution contenant du co-solvant NMP.

Cependant, ce ralentissement de la polymérisation ne permet pas de comprendre pourquoi la conductivité électrique est autant améliorée.

2. Caractérisations physico-chimiques du PEDOT : OTf optimisé

Afin de mieux comprendre l'effet de la NMP sur la conductivité électrique du PEDOT : OTf, des analyses chimiques par XPS et microstructurale par diffraction des rayons X aux grands angles (GIWAXS) ont été réalisées.

A Analyse chimique et structurale

i Taux de dopage (XPS)

La spectroscopie photoélectronique par rayons X permet de sonder les électrons de cœur des atomes en surface d'un échantillon à environ quelques dizaines d'Ångström de profondeur. Les spectres XPS des échantillons ont été réalisés à l'aide d'une machine VERSAPROBE-II utilisée avec un angle d'éjection des électrons de 45° permettant d'analyser jusqu'à 5 nm dans la couche de PEDOT. La déconvolution des pics est réalisée avec le logiciel Multipak de Physical Electronics. La Figure II.10 et la Figure II.11 présentent respectivement les spectres XPS de survol et S_{2p} des échantillons de PEDOT : OTf déposés sur silicium, préparés avec de la NMP et puis post-traité dans une solution d'acide sulfurique.

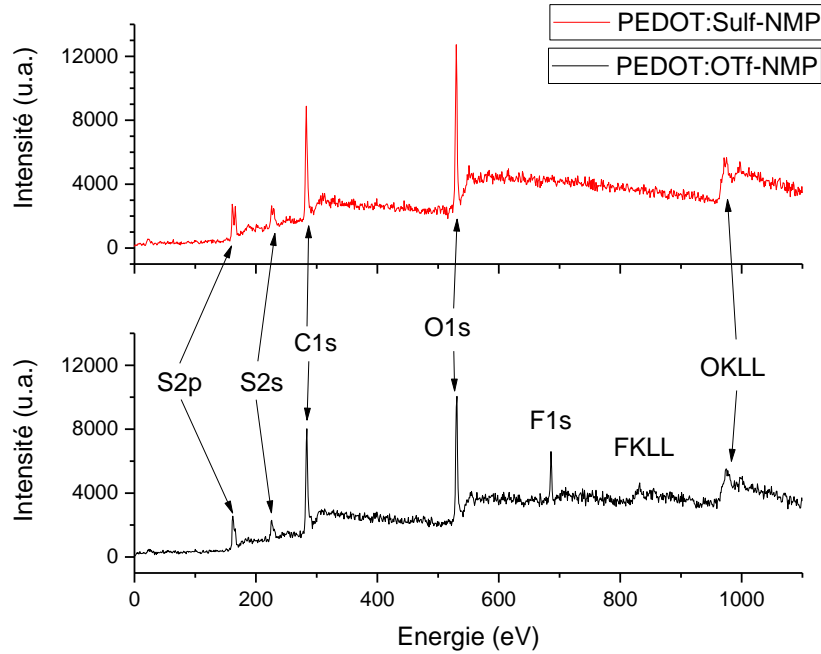


Figure II.10 : Spectres XPS de survol (a) du PEDOT : OTf-NMP et du PEDOT : Sulf-NMP

Comme cela a déjà été décrit par N. Massonnet [5], le spectre XPS du PEDOT : OTf confirme la présence du contre-ion OTf⁻ dans le film par le pic indexé F_{1s} à 690 eV. Cette contribution du fluor est considérablement réduite avec le traitement à l'acide sulfurique, pouvant signifier que la grande majorité des contre-ions OTf⁻ ont été retiré du film. Les principales contributions des éléments constituant le PEDOT indexées sur les spectres de survol de la Figure II.10 se trouvent pour des énergies centrées en moyenne à 166 et 225 eV pour le soufre, 284 eV pour le carbone et 532 eV pour l'oxygène présent dans le groupement éthylènedioxy (-O-CH₂-CH₂-O-) du polymère.

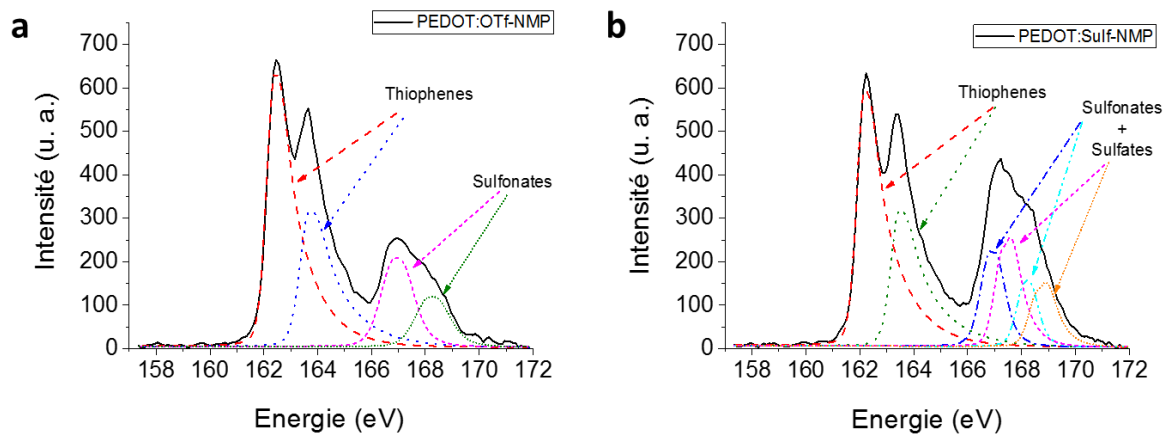


Figure II.11 : Spectres XPS entre 157 et 172 eV montrant les contributions des électrons 2p du soufre dans (a) le PEDOT : OTf-NMP et (b) le PEDOT : Sulf-NMP

L'énergie des électrons mesurée en XPS correspond à l'énergie de liaison de l'atome concerné et dépend de son environnement chimique. Plus ce dernier sera oxydé, plus son énergie de liaison sera élevée. Inversement pour le même atome avec un degré d'oxydation plus faible (état réduit), celui-ci aura une énergie de liaison plus faible. Dans le cas du PEDOT, cela permet de différencier les soufres

provenant du thiophène et des contre-ions sulfonates comme illustré sur les spectres XPS de la Figure II.11.

En supposant que la totalité des ions sulfonates ($R-SO_3^-$) et sulfates (SO_4^{2-}) (après dopage) participent au dopage du PEDOT : OTf-NMP ou : Sulf. Il est alors possible à partir de la déconvolution du signal XPS de déterminer le taux de dopage du polymère. Cela est permis en comparant l'aire des pics centrés à 162-164 et à 167 eV correspondant respectivement aux contributions S_{2p} du thiophène et au groupement sulfonate de l'OTf ou hydrogénosulfate (HSO_4^-). Pour le PEDOT : OTf-NMP, le taux de dopage est évalué à 26 %. Il s'agit d'une valeur assez proche obtenue pour le PEDOT : OTf sans co-solvant et dont le taux de dopage a été calculé aux alentours de 28 % [106].

Dans le cas d'un post-traitement acide, les spectres XPS centrés sur les énergies de la contribution S_{2p} confirment la substitution d'environ 75 % des ions trifluorométhanesulfonates par des ions hydrogénosulfates. Une analyse fine autour de 690 eV dans [134] montre que la contribution du fluor n'a pas totalement disparue même après traitement acide. L'augmentation de l'aire sous le pic vers 167-168 eV des contre-ions par rapport à celui du thiophène indique un taux de dopage de 39 %. Ce qui est également du même ordre de grandeur pour le PEDOT : OTf-Sulf sans ajout de co-solvant NMP. Le taux de dopage de celui-ci avait été évalué à 45 % [106].

L'étude XPS montre que l'ajout de NMP et le post-traitement à l'acide sulfurique n'ont pas le même effet. Dans le second cas, la principale raison de l'augmentation drastique de la conductivité électrique est le dopage primaire du PEDOT par substitution des contre-ions OTf puis par suroxydation des chaînes. A l'inverse, le co-solvant NMP ne modifie pas de façon prononcée le taux de dopage du polymère et qui est stabilisé entre 26 et 28 %.

ii Analyses structurales (GIWAXS et HRTEM)

La structure cristallographique du PEDOT : OTs polymérisé *in-situ* est connue depuis au moins 1999 avec les travaux de K. Aasmundtveit [107]. N. Massonnet a établi que le PEDOT : OTf avait la même structure cristallographique, celle-ci est illustrée sur la Figure II.12. Le PEDOT polymérisé *in-situ* a une structure orthorhombique. La maille contient 4 unités répétitives d'EDOT réparties équitablement entre deux chaînes de PEDOT différentes. Une molécule de dopant est intercalée entre ces deux chaînes, ce qui représente un dopage de 25 %. La distance « a » correspond à la distance lamellaire séparant les deux chaînes et vaut en principe 14 Å. La distance « b » est celle de l'empilement des orbitales π et vaut 6,8 Å ($2 \times 3,4$ Å). La distance « c » est celle de deux unités EDOT le long de la chaîne et qui est estimée à 7,8 Å ($2 \times 3,9$ Å). La littérature montre que l'agencement des zones cristallines du PEDOT dans les couches minces est fortement anisotropique. Plus précisément, elle correspond à la configuration sur la tranche (« edge-on ») telle qu'illustrée sur la Figure I.17. C'est-à-dire que les empilements lamellaires sont orthogonaux et les empilements π sont parallèles au plan du substrat.

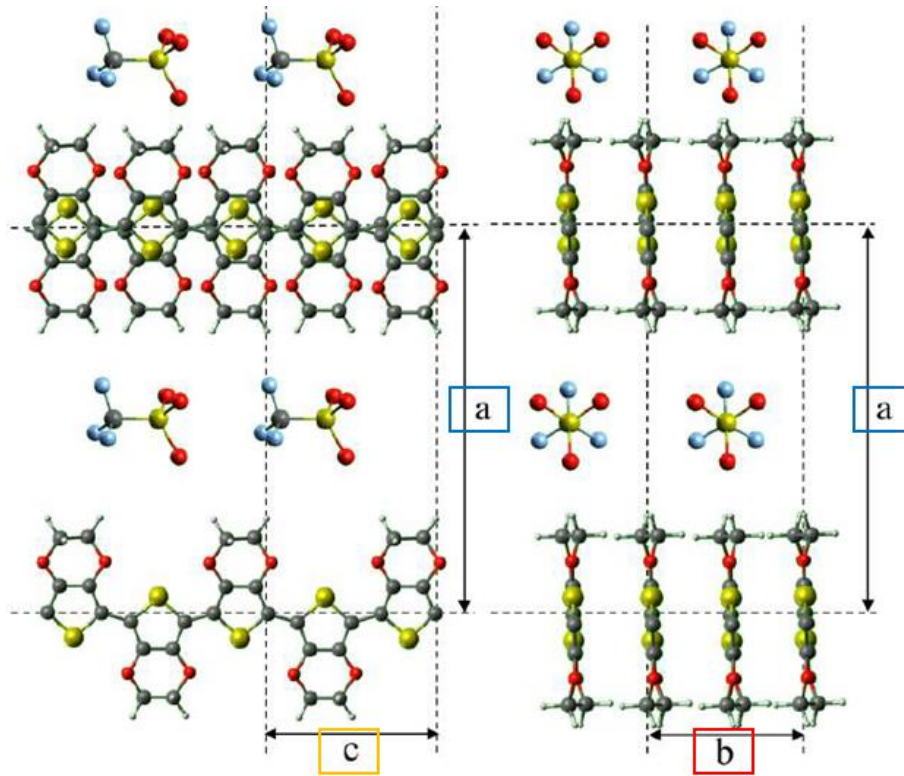


Figure II.12 : Schéma de la structure cristalline du PEDOT : OTf. La direction a ($h00$) est l'empilement lamellaire, b ($0k0$) est l'empilement des orbitales π et c ($00l$) est la distance le long de la chaîne du PEDOT. Dans la structure « edge-on ». Le substrat est orthogonal à la direction a. (image extraite de [5] et inspiré de la référence [107]).

Les expériences par diffraction de rayons X détectés aux grands angles et à incidence rasante (GIWAXS) sont réalisées par un diffractomètre Rigaku Smartlab équipé d'une anode en cuivre avec une énergie de faisceau fixée à 8 keV ($1,55 \text{ \AA}$). Les analyses et le traitement des diffractogrammes avec le logiciel Igor sont réalisés par le Service Général de Rayons X de l'Institut de Nanosciences et Cryogénie (INAC) du CEA de Grenoble. Ce diffractomètre est capable de détecter le faisceau diffracté dans le plan méridional (« Out-of-Plane », vecteur Q_z) ou dans le plan équatorial (« In-Plane », vecteur Q_x) du substrat. C'est-à-dire orthogonal ou parallèle au plan de ce dernier. Les détails des expériences GIWAXS se trouvent en annexe C.

Les analyses GIWAXS sont réalisés sur des films de PEDOT : OTf préparés par tournette avec et sans NMP. Le PEDOT : OTf-NMP après traitement dans la solution d'acide sulfurique, noté PEDOT : Sulf-NMP, est également analysé. Les différents diffractogrammes obtenus avec ces échantillons sont présentés à la Figure II.13. Dans le plan méridional, il est possible d'observer quatre pics à $0,46$, $0,9$, $1,35$ et $1,8 \text{ \AA}^{-1}$ soient respectivement $13,7$, $6,98$, $4,71$ et $3,49 \text{ \AA}$. Ces quatre pics sont respectivement le premier, le second, le troisième et le quatrième ordre de l'empilement lamellaire. Dans le plan équatorial, il n'y a qu'un seul pic centré à $1,83 \text{ \AA}^{-1}$ soit $3,43 \text{ \AA}$. Ce dernier correspond au deuxième ordre de la distance b (020). Le PEDOT : OTf synthétisé sans co-solvant NMP présente une bosse large centrée à $1,5 \text{ \AA}^{-1}$ ($4,19 \text{ \AA}$) dans le plan méridional. Cette bosse superposée avec les deux derniers pics à $1,35$ et $1,8 \text{ \AA}^{-1}$ est assignée à une phase amorphe. Celle-ci n'est quasiment plus visible dans les diffractogrammes du PEDOT : OTf-NMP et du PEDOT : Sulf-NMP. De manière générale,

les pics s'affinent entre le PEDOT : OTf et le PEDOT : OTf-NMP. Les mesures de largeur à mi-hauteur (FWHM) pour le premier pic à $0,46 \text{ \AA}^{-1}$ dans le plan méridional donnent respectivement $0,092$, $0,082$ et $0,081 \text{ \AA}^{-1}$ pour le PEDOT : OTf, le PEDOT : OTf-NMP et le PEDOT : Sulf-NMP. Cet affinement indique un ordre à plus grande distance.

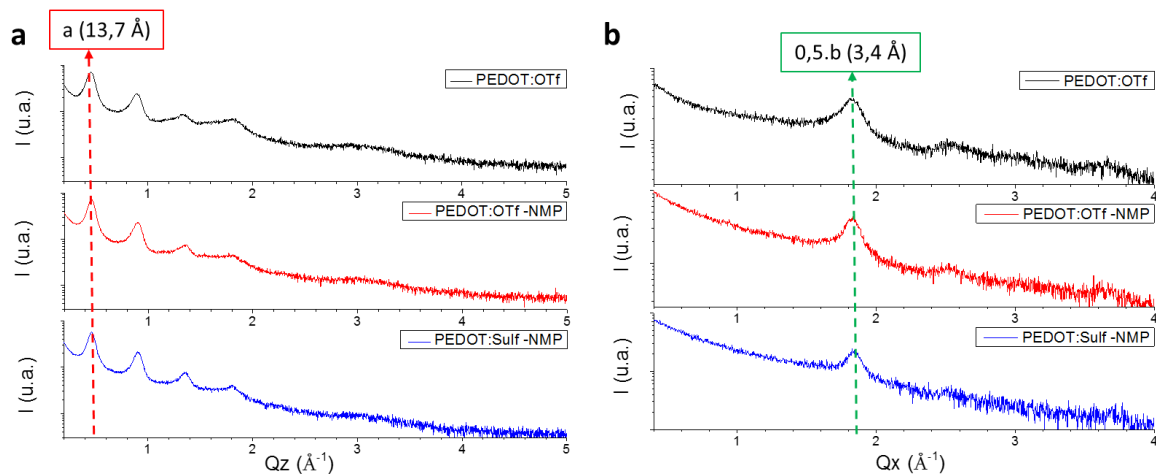


Figure II.13 : Profils d'intensité GIWAXS (a) dans le plan méridional (« Out of Plane ») et (b) le plan équatorial (« In-Plane ») du PEDOT : OTf préparé avec (courbe rouge) et sans (courbe noire) NMP et ainsi qu'un PEDOT : Sulf-NMP (courbe bleue). L'angle d'incidence des rayons X, ω , est de $0,2^\circ$ pour les diffractogrammes acquis dans le plan méridional.

Les distances caractéristiques de la maille cristallographique (a, b et c) sont légèrement modifiées lors de l'ajout de la NMP et après le post-traitement acide. L'empilement lamellaire évolue respectivement de $13,63$ à $13,51$ puis à $13,48 \text{ \AA}$ pour le PEDOT : OTf, le PEDOT : OTf-NMP puis le PEDOT : Sulf-NMP. De même pour l'empilement π , la distance diminue légèrement de $3,4$ à $3,38 \text{ \AA}$ entre le PEDOT : OTf avec ou sans NMP jusqu'au PEDOT : Sulf. La légère diminution des paramètres a et b indique une maille légèrement plus dense.

Le PEDOT : OTf est un matériau semi-cristallin partagé entre des zones amorphes et des cristallites ordonnées comme dans la Figure II.12. Il peut alors être intéressant d'estimer la taille de ces cristallites en employant la formule de Scherrer. En exploitant le FWHM des pics de diffraction, il est alors possible de remonter à la taille des cristallites le long de la direction du vecteur d'onde $\overrightarrow{Q_{hkl}} (= 2\pi/d_{hkl})$. Le détail du calcul est donné dans l'annexe C. Les incertitudes de mesure sur la taille des cristallites peuvent atteindre un peu plus de 13 % de la valeur de celle-ci. Le Tableau II.1 résume les tailles de cristallite calculées à partir des largeurs à mi-hauteur des pics extraites de la Figure II.13.

L'ajout progressif de NMP puis le post-traitement acide permet d'augmenter successivement la taille des cristallites de $1,5$ puis de 1 nm en moyenne le long de l'empilement lamellaire (100). Cependant, c'est une croissance anisotrope puisque dans le plan (bc), la taille des cristallites reste stable entre 4 et 5 nm . Il est clair qu'en plus de réduire les paramètres de maille, la NMP rend le matériau plus cristallin en permettant d'augmenter la taille des cristallites de 20% .

Tableau II.1: Résumé des tailles des cristallites au travers ou dans le plan d'analyse du PEDOT : OTf selon la formulation et le post-traitement

<i>Echantillon</i>	<i>L selon (100), i.e. a (nm)</i>	<i>L selon (020), i.e. b (nm)</i>
PEDOT : OTf	$7,5 \pm 1$	$4 \pm 0,5$
PEDOT : OTf-NMP	9 ± 1	$5 \pm 0,5$
PEDOT : Sulf-NMP	10 ± 1	$5 \pm 0,5$

Afin de confirmer ces résultats, l'analyse de ces couches par de la microscopie électronique en transmission haute résolution (HRTEM) a été réalisée. La Figure II.14 montre une des images prises lors de l'analyse d'un échantillon de PEDOT : OTf-NMP. Il y est possible de voir une cristallite dans le plan (bc) et séparés par des intervalles correspondant à la distance de l'empilement des orbitales π ($\sim 3,5 \text{ \AA}$). La taille des cristallites observées par HRTEM est dans l'ordre de grandeur de ce qui a été calculé à partir des pics de diffraction.

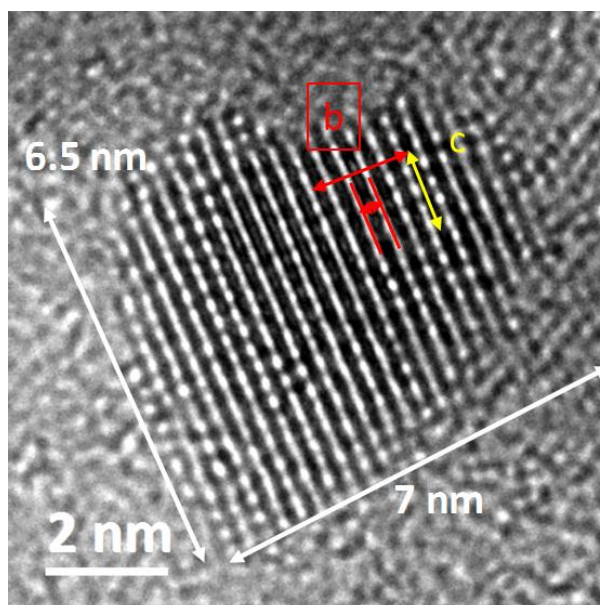


Figure II.14 : Image de microscope électronique haute-résolution (HRTEM) d'une cristallite de PEDOT : OTf-NMP. La distance entre les deux segments rouges marque l'empilement π , ici environ $3,46 \text{ \AA}$.

B Mécanismes de transport dans le PEDOT : OTf optimisé

Comme expliqué au chapitre bibliographique, le transport des charges dans un polymère conducteur est fortement dépendant de la température et cette dépendance évolue en fonction du dopage et du désordre dans ce dernier. C'est donc un outil intéressant pour discriminer les mécanismes de transports pouvant opérer en même temps dans un échantillon et comparer le comportement de ceux-ci avec le procédé de synthèse et le post-traitement.

i Mesure de transport à basses températures

Les mesures de transport se font dans un cryostat CF 1200D d'Oxford Instrument à flux dynamique d'hélium liquide. Cet instrument permet de balayer une large gamme de température de 3 à 350 K. Une fois déposés sur un substrat en verre de $2,5 \times 2,5 \text{ cm}^2$, les échantillons sont ensuite découpés en petits rectangles. Le film choisi pour la mesure est gratté mécaniquement pour se présenter sous la forme d'une piste conductrice aux dimensions connues comme illustré sur la Figure II.15. Sur cette piste, des contacts en or sont évaporés afin d'assurer un contact ohmique et permettre une mesure de la résistance quatre pointes la plus fiable possible. Cette méthode permet de remonter directement à l'évolution de la conductivité électrique ($\sigma(T)/\sigma(300 \text{ K}) = R(300 \text{ K})/R(T)$) en mesurant simplement la résistance de l'échantillon. Compte tenu des propriétés thermoélectriques des matériaux étudiés, des mesures de tension avec des courants électriques en sens inverse (« Current Reversal Method »⁹) sont réalisées à température ambiante et à basse température afin de s'assurer que les mesures de potentiel électrique ne soient pas affectées par un possible gradient de température dans l'échantillon. De plus, la résistance électrique n'est mesurée qu'une fois que les fluctuations de température dans l'enceinte du cryostat sont minimales aux plus proches d'un régime stationnaire.

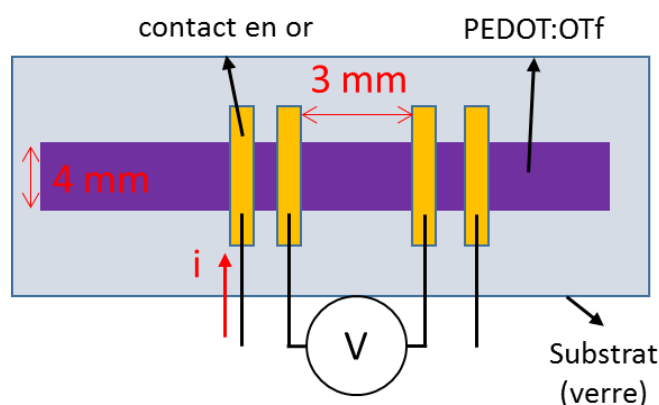


Figure II.15 : Principe de fonctionnement pour la mesure de transport. L'échantillon est posé sur l'extrémité d'une canne qui est ensuite insérée dans un cryostat cylindrique.

Quatre échantillons de PEDOT : OTf formulés avec et sans NMP puis post-traités avec une solution d'acide sulfurique ont été mesurés. Les résultats obtenus sont présentés à la Figure II.16. Les conductivités électriques diminuent lorsque la température s'abaisse comme attendu dans le cas d'un semi-conducteur. Cependant, celles-ci tendent vers des valeurs finies quand la température s'approche du zéro absolu (0 K). Pour les échantillons de PEDOT : OTf formulé avec et sans NMP, le ratio $\sigma(3\text{K})/\sigma(300\text{K})$ vaut respectivement 0,59 et 0,65. Après traitement acide, ce ratio monte à 0,78 à la fois pour le PEDOT : sulf et le PEDOT : Sulf-NMP. Ces échantillons ne peuvent pas être considérés comme des semi-conducteurs où la conduction électrique nécessite des charges excités thermiquement pour exister. Mais ils n'ont pas non plus le comportement d'un métal classique puisque leur

⁹ <https://www.tek.com/blog/low-resistance-measurement-sourcemeater-do-i-use-current-reversal-offset-compensation-or-delta-m>

conductivité électrique diminue lorsque la température baisse également. Ces échantillons de PEDOT : OTf ont un comportement de type métal amorphe.

En analysant la dérivée du logarithme de la conductivité électrique ou plus simplement l'énergie d'activation W , il est possible de constater que tous les échantillons sont du côté métallique de la transition métal-isolant. Cela se manifeste par une pente positive pour le W jusqu'à des températures comprises entre 50 et 70 K. Ensuite et jusqu'à la température ambiante, la pente du W devient fortement négative. Pour la totalité des échantillons, le W passe par zéro et devient négatif avant 400 K. Cela se traduit par un maximum de conductivité électrique pour les échantillons qui se trouvent respectivement à 285, 259, 241 et 251 K pour le PEDOT : OTf, le PEDOT : OTf-NMP, le PEDOT : Sulf et le PEDOT : Sulf-NMP.

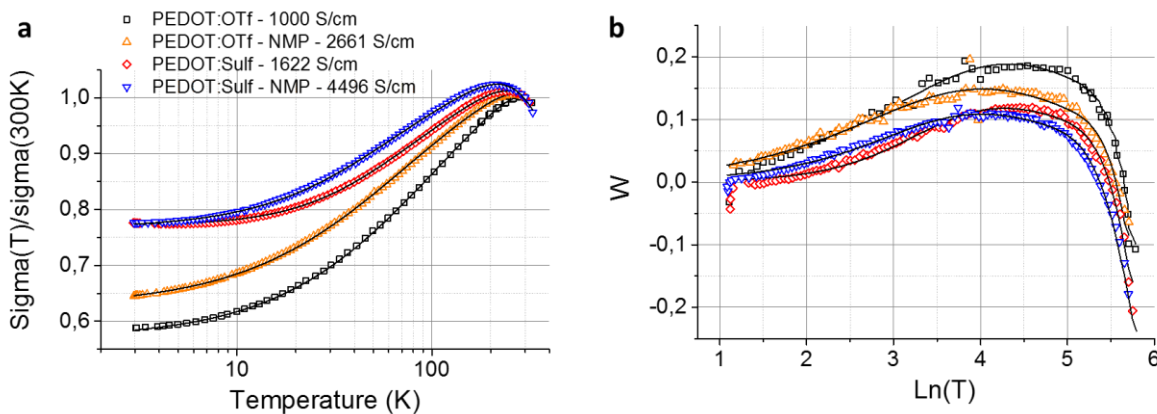


Figure II.16 : Evolution relative (a) de la conductivité électrique et (b) de l'énergie d'activation réduite W ($\frac{\partial \ln(\sigma(T))}{\partial \ln(T)}$) du PEDOT : OTf et : Sulf formulé avec et sans NMP en fonction de la température. Les conductivités électriques en légende sont celles mesurées à température ambiante (~ 300 K)

Chaque échantillon en fonction de sa conductivité électrique à température ambiante ne présente pas la même évolution de la conductivité avec la température, ni la même valeur de $\sigma(T \rightarrow 0 K)/\sigma(300K)$. Ce rapport est d'autant plus élevé que le maximum de conductivité électrique est atteint à basse température. Cela dénote que les échantillons PEDOT : Sulf et de PEDOT : Sulf-NMP ont un comportement métallique plus prononcé à cause de leur taux de dopage plus élevé.

L'apport de la NMP sur le transport du PEDOT : OTf est également sensible avec un ratio $\sigma(3K)/\sigma(300K)$ augmenté de plus de 8 % par rapport au PEDOT : OTf formulé sans co-solvant. Le PEDOT : OTf-NMP a un caractère métallique plus prononcé alors que le taux de dopage n'est pas plus élevé comme établi précédemment par la XPS. L'origine de l'amélioration de ce rapport avec l'ajout de NMP ne peut se comprendre qu'en calculant la contribution de chaque régime de transport dans l'échantillon.

ii Modèle hétérogène

La transition métal-isolant déterminée par le changement de pente de W se montre compatible avec un modèle hétérogène où chaque zone du PEDOT ne présente pas le même mécanisme de transport. Dans le cas des échantillons de PEDOT : OTf préparés par tournette avec et sans NMP puis

dopés avec de l'acide sulfurique, le modèle hétérogène le plus pertinent au vu des mesures de transport, DRX et XPS est le suivant :

$$\sigma(T) = \left(\rho_{1D\text{-m\u00e9tal}}(T) + \frac{1}{\sigma_{\text{Sheng}}(T) + \sigma_{\text{DM}}(T)} \right)^{-1} \quad (2.3)$$

$$\text{Avec } \sigma_{\text{Sheng}}(T) = \sigma_t \exp\left(-\frac{T_1}{T_0 + T}\right) \quad (2.4)$$

$$\text{Et } \sigma_{\text{DM}}(T) = \sigma_{\text{DM}} + mT^{1/2} + BT^{\frac{p}{2}} \quad (2.5)$$

Où le transport 1D-m\u00e9tal ($\sigma_{1D\text{-m\u00e9tal}}$) est celui des charges le long des cha\u00eenes de PEDOT dans les cristallites qui se trouve connect\u00e9es en s\u00e9rie avec deux m\u00e9canismes de transport en parall\u00e8le. Dont un correspondant au transport de type « m\u00e9tal d\u00e9sordonn\u00e9 » (σ_{DM}) et le second correspondant au transport de type Sheng (σ_{Sheng}) [50].

Ce dernier, d\u00e9crit dans l'\u00e9quation (2.4), assure le transfert des charges entre deux zones conductrices s\u00e9par\u00e9es par une mince zone isolante cr\u00e9ant ainsi une barri\u00e8re \u00e9nerg\u00e9tique. Les probabilit\u00e9s de sauts sont modifi\u00e9es par les fluctuations de tension activ\u00e9es par la temp\u00e9rature (« Fluctuation Induced Tunneling »). En l'absence d'\u00e9nergie thermique, le rapport \u00e0 l'int\u00e9rieur de l'exponentiel tend vers T_1/T_0 et d\u00e9termine le saut par effet tunnel minimal. Quand les zones isolantes forment des barri\u00e8res \u00e9nerg\u00e9tiques sup\u00e9rieures \u00e0 $k_B T$, le m\u00e9canisme de transport privil\u00e9gi\u00e9 est celui de sauts \u00e0 distance variable de type 1D (VRH 1D) dont l'exposant est \u00e9gal \u00e0 $1/2$ dans l'\u00e9quation (1.23). Quand les cristallites sont de tailles plus importantes et que les barri\u00e8res \u00e9nerg\u00e9tiques \u00e0 surmonter autorisent un effet par « Fluctuation Induced Tunneling », c'est l'expression (2.4) qui reprend le dessus. [49].

La composante σ_{DM} est le transport que l'on retrouve dans les m\u00e9taux d\u00e9sordonn\u00e9s [135], [136] o\u00f9 σ_0 est la conductivit\u00e9 de ce mode de transport au z\u00e9ro absolu. Le coefficient m r\u00e9sulte des interactions entre porteurs de charge. Et le troisi\u00e8me terme, $BT^{p/2}$, est une correction de σ_0 qui prend en compte les m\u00e9canismes de diffusion \u00e9lectron-phonon ou \u00e9lectron-\u00e9lectron dominants. Dans le mod\u00e8le pr\u00e9sent\u00e9 ici et au regard de l'\u00e9volution des autres contributions, la composante li\u00e9e au m\u00e9tal d\u00e9sordonn\u00e9 peut \u00eatre consid\u00e9r\u00e9e comme constante ($\sigma_{\text{DM}}(T) = \sigma_0$) [51].

Le circuit \u00e9quivalent associ\u00e9 \u00e0 ce mod\u00e8le h\u00e9t\u00e9rog\u00e8ne peut se visualiser comme dans la Figure II.17. C'est-\u00e0-dire des zones de conduction \u00e9lev\u00e9es correspondant au transport 1D-m\u00e9tal dans les cristallites et s\u00e9par\u00e9es par des zones amorphes de conduction plus faibles avec \u00e0 la fois un transport par effet tunnel (Sheng) en parall\u00e8le d'un m\u00e9tal d\u00e9sordonn\u00e9.

A l'aide d'un logiciel de calcul (Origin 9), il est permis de trouver les meilleurs param\u00e8tres de r\u00e9gression qui ajustent au mieux les points exp\u00e9rimentaux avec l'expression 2.3. Les courbes d'ajustements (en noirs) obtenues en utilisant ce mod\u00e8le h\u00e9t\u00e9rog\u00e8ne sont superpos\u00e9es aux r\u00e9sultats exp\u00e9rimentaux (points creux) dans la Figure II.16. Les valeurs des param\u00e8tres d'ajustement utilis\u00e9es se trouvent en annexe C.

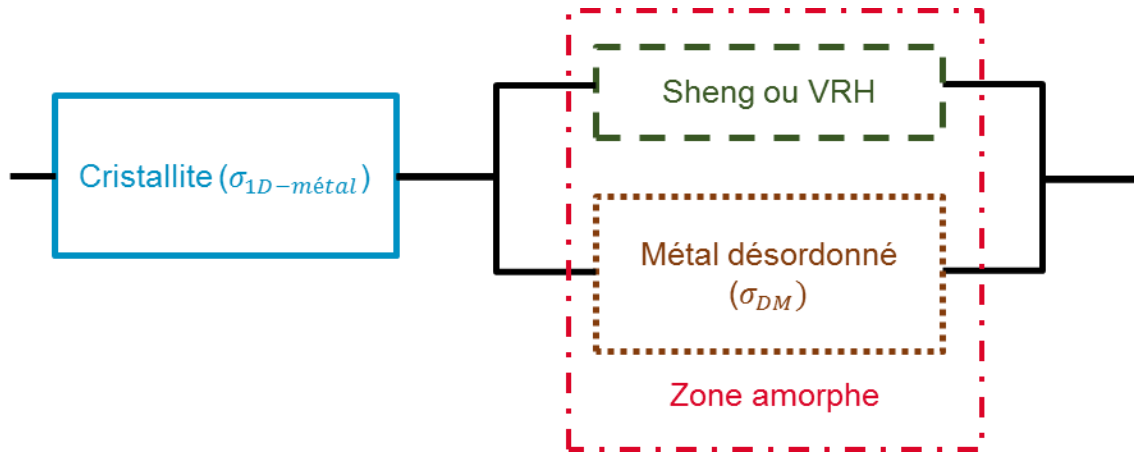


Figure II.17 : Circuit équivalent du modèle hétérogène appliqué pour les différents échantillons de PEDOT : OTf. Les parties du matériau correspondent à une ou plusieurs contributions.

Le Tableau II.2, montre les contributions de chaque mécanisme de transport dans le modèle hétérogène à 300 K et pour chaque type de PEDOT : OTf ou Sulf. Ainsi, l'ajout de la NMP permet d'améliorer grandement la conductivité dans la zone amorphe. Elle est responsable pour le PEDOT : OTf de plus de 97,4 % de la résistivité totale. De ce fait, la résistivité d'origine métallique ($\rho_{1D-métal}/\rho_{total}$) à 300 K progresse également après ajout de la NMP et après traitement acide car la résistivité globale de l'échantillon diminue plus que la résistivité provenant du comportement 1D-métal des cristallites. Il est à remarquer qu'avant ce post-traitement, c'est le transport de type métal désordonné qui tire vers le bas la conductivité totale. A l'inverse, après le post-traitement acide, c'est le transport par effet tunnel (Sheng) qui devient limitant. En valeur absolue, le transport de Sheng perd plus de la moitié de sa conductivité entre le PEDOT : OTf-NMP et le PEDOT : Sulf-NMP mais ceci est compensé par le gain sur σ_{DM} . Le transport 1D-métal est également affecté par le post-traitement acide avec une perte d'environ 6,4 % de la conductivité dans le cas du PEDOT : Sulf-NMP.

Tableau II.2 : Résumé des contributions de chaque mécanisme à la température ambiante (300 K). Les cellules grisées en rouge indiquent la principale contribution à la résistivité (σ^{-1}) et inversement en vert la contribution la moins résistive dans la partie amorphe.

<i>Echantillons</i>	$\frac{\sigma(3K)}{\sigma(300 K)}$	σ_{total} (300 K)	$\frac{\rho_{1D-m}}{\rho_{total}}$ (a)	$\sigma_{Amorphe}$ (300 K)	$\frac{\sigma_{métal désordonné}}{\sigma_{amorphe}}$ (a)	$\frac{\sigma_{métal désordonné}}{\sigma_{amorphe}}$ (a)
-	-	<i>S.cm⁻¹</i>	%	<i>S.cm⁻¹</i>	%	%
<i>PEDOT : OTf</i>	0,59	1000	2,6	1025	36,9	63,1
<i>: OTf-NMP</i>	0,65	2661	3,1	2742	32,6	67,4
<i>: Sulf</i>	0,78	1622	4,0	1687	74	26
<i>: Sulf-NMP</i>	0,78	4496	5,5	4744	71,2	28,8

a. Ratio calculé pour T = 300 K.

L'amélioration de la synthèse du PEDOT : OTf par ajout de la NMP permet d'améliorer toutes les contributions au modèle hétérogène. Au contraire, le traitement acide n'améliore que la conduction

de type métal désordonné au détriment des autres contributions. Comme montré lors de l'étude XPS, l'augmentation de la conductivité électrique est due à un dopage primaire par les ions HSO_4^- et qui se substituent aux contre-ions OTf^- . Les résultats de transport indiquent que ce dopage primaire a lieu majoritairement dans la phase amorphe [134].

3. Versatilité de la synthèse du PEDOT : OTf

Le passage de la synthèse du PEDOT : OTf d'une technique de dépôt de petite échelle et rapide à mettre en œuvre à une technique d'impression pose plusieurs questions. Une des interrogations essentielles est de savoir combien de temps est-il possible de manipuler la solution oxydante après l'ajout du monomère ? C'est-à-dire, s'il est possible de réaliser plusieurs dépôts de PEDOT : OTf à partir de la même solution réactive à $t_0 = 0$ min et $t_0 + \Delta t$ après ajout et obtenir les mêmes performances au moins au niveau de la conductivité électrique. C'est ce que l'expérience suivante se propose de vérifier.

Une solution oxydante sans co-solvant et contenant 20 %m de PEG-PPG-PEG est préparée en quantité suffisante afin de pouvoir préparer 7 échantillons à des temps après mélange des réactifs différents. Le temps maximal considéré comme suffisant pour être stable vis-à-vis d'une méthode de dépôt grande surface est au moins une heure d'utilisation après ajout du monomère. Le temps est fixé au moment où l'échantillon est posé sur la plaque chauffante pour activer la polymérisation. Les temps intermédiaires visés entre le premier dépôt et la 60^{ème} min sont 5, 10, 20, 30 et 45 min. Les résultats obtenus sont présentés à Figure II.18.

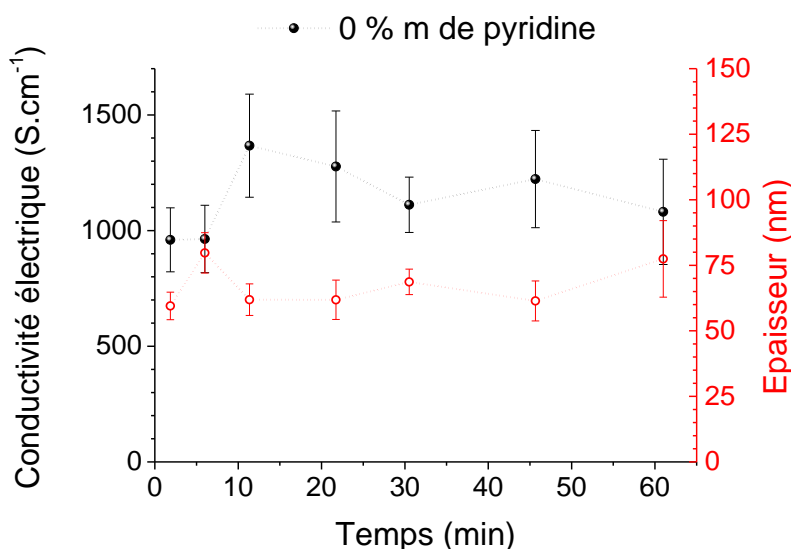


Figure II.18 : Evolution de la conductivité électrique (point noir) et de l'épaisseur (point rouge creux) des échantillons de PEDOT : OTf sans ajout de co-solvant à différents temps après ajout du monomère.

Les résultats montrent qu'il est tout à fait possible de synthétiser des films de PEDOT : OTf tout au long des 60 minutes. Les épaisseurs sont cloisonnées entre 60 et 80 nm, ce qui montre une certaine reproductibilité de la synthèse. Cependant, ces légères variations des épaisseurs d'un échantillon à l'autre sont suffisantes pour entraîner des variations de plus de $300 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ sur la

conductivité électrique. A ces ordres de grandeur, l'incertitude sur la mesure d'épaisseur est responsable de plus de 60 % de l'incertitude de la conductivité électrique. C'est ce qui peut expliquer en partie la disparité des conductivités électriques mesurées entre 950 et 1350 S.cm⁻¹.

La maturation de la solution oxydante réagissant avec l'EDOT entraîne l'apparition progressive d'agrégats. Ces derniers se retrouvent dans le dépôt final malgré le lavage par immersion dans l'éthanol absolu. La Figure II.19 montre l'évolution de la taille des agrégats entre 5 et 60 minutes après ajout du monomère.

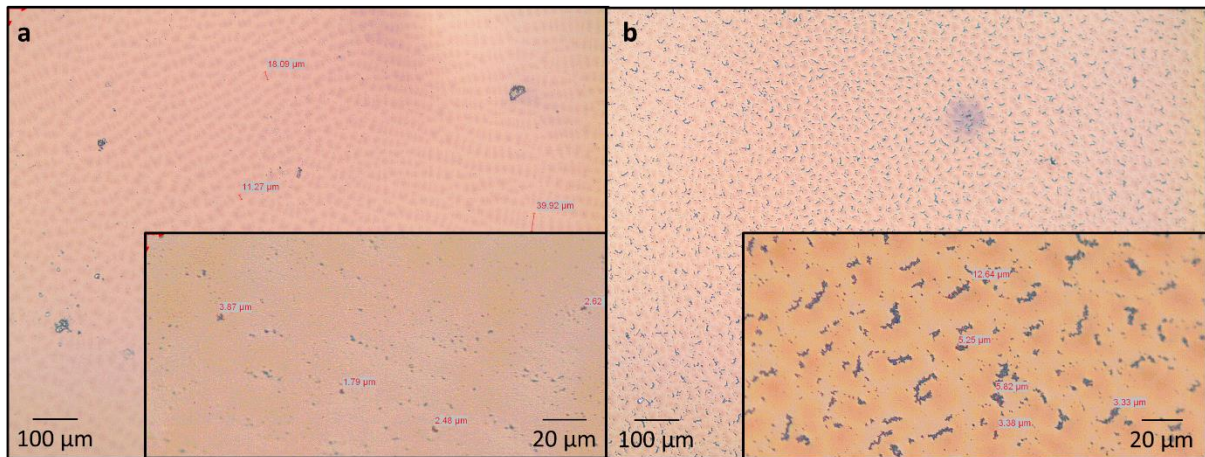


Figure II.19 : Photographies de microscope optique des échantillons de PEDOT : OTf sans co-solvant à (a) $\Delta t = 5$ et (b) 60 minutes. Le grossissement du microscope est respectivement de x10 et x50 pour l'image principale et le cadre dans le coin inférieur droit.

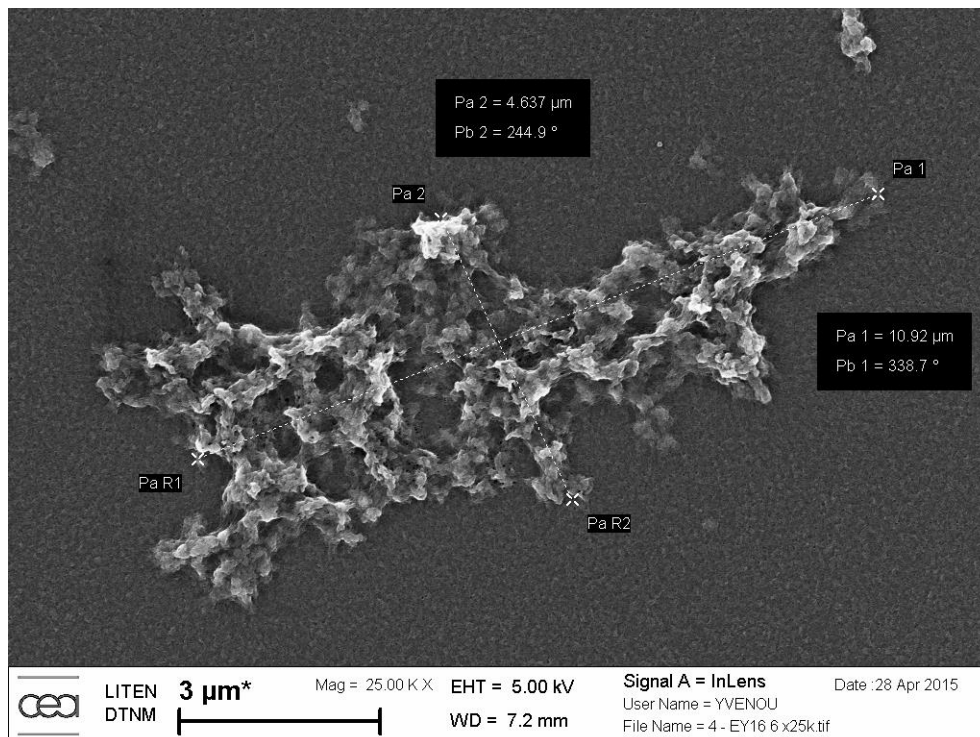


Figure II.20 : Image de microscope électronique à balayage d'un échantillon de PEDOT : OTf sans co-solvant à $\Delta t = 45$ min. L'agrégat est intégré dans le film de PEDOT : OTf.

En regardant ces agrégats au microscope électronique à balayage (MEB) (cf. Figure II.20), ces agrégats semblent faire partie intégrante de la couche principale. Ce qui explique pourquoi ils n'ont pas été retirés lors du lavage. Ces objets ne semblent pas affecter négativement la conductivité électrique des couches de PEDOT : OTf préparés à différents temps après mélange de la solution oxydante. Il semblerait même, que les meilleures conductivités électriques soient atteintes entre 10 et 20 min après ajout du monomère. Cependant, ces agrégats sont à éviter autant que possible car ils peuvent être une source de pollution pour le futur système de dépôt.

Ces résultats sont néanmoins encourageants et montrent que la synthèse du PEDOT : OTf peut être intégrés dans un système de dépôt plus complexe et plus long à mettre en œuvre sans pour autant affecter la conductivité électrique finale du matériau.

4. Conclusion du chapitre II

L'amélioration de la conductivité électrique sans une diminution du coefficient Seebeck a été permise grâce à l'utilisation de co-solvant comme la pyridine et la NMP. La NMP a permis d'atteindre des conductivités électriques record pour une polymérisation oxydante *in-situ* par tournette et en voie liquide. La meilleure conductivité atteinte étant aux alentours de 3600 S.cm^{-1} . Le principal effet de ce co-solvant est de ralentir la polymérisation.

Les études par XPS, GIWAXS et de conductivité à basse température ont permis de comparer l'effet de la NMP et du post-traitement acide sur les performances thermoélectriques du PEDOT : OTf. Il est à conclure qu'il vaut mieux privilégier une formulation de solution oxydante optimisée à base de NMP que de réaliser un post-traitement acide. Ce dernier ne fait que suroxyder le PEDOT en venant diminuer encore un peu plus le coefficient Seebeck. Au contraire, la NMP agit sur la synthèse comme un dopant secondaire similaire à l'éthylène glycol pour le PEDOT : PSS. Le taux de dopage n'est pas augmenté mais la conductivité électrique est améliorée vraisemblablement grâce à celle de la mobilité des charges. Ceci est prouvé indirectement via les mesures GIWAXS et de transport qui montrent une augmentation de la taille des cristallites et du transport dans la phase amorphe (Sheng et métal désordonné) avec l'ajout de ce co-solvant.

Maintenant que la synthèse du PEDOT : OTf a été optimisée et que la possibilité d'utiliser la solution réactive sans affecter la conductivité électrique a été prouvée, ce chapitre peut se clore. Le défi à présent est de réussir à transférer cette synthèse oxydante vers des techniques de dépôts autre que la tournette. Ce sera l'objet du prochain chapitre.

III. Mise en œuvre du PEDOT : OTf par pulvérisation liquide

1. Introduction

Le principal objectif de cette thèse est de développer la synthèse du PEDOT : OTf avec un système de dépôt capable de couvrir une grande surface et idéalement compatible avec un procédé de rouleau à rouleau (R2R). Le terme grande surface désigne ici au minimum la surface d'une feuille au format A4, ce qui représente environ $623,7 \text{ cm}^2$ (21 x 29,7). Les polymères conducteurs sont hautement compatibles avec une mise en œuvre bidimensionnelle (2D) (cf. étude bibliographique). Cependant, les propriétés thermoélectriques de ces matériaux restent encore faibles comparées aux matériaux inorganiques.

Ainsi comme illustré sur la Figure I.37, le succès du passage d'une mise en œuvre à une autre nécessite de respecter certaines contraintes. La première est que la mise en œuvre choisie doit préserver au mieux les performances thermoélectriques du matériau. La seconde contrainte est que la technique d'impression choisie doit permettre le dépôt de films épais ($> 1 \mu\text{m}$) afin de minimiser la résistance interne des modules imprimés. En effet, les thermocouples 2D imprimés auront *de facto* une résistance interne plus élevée que ceux produits dans un module tridimensionnelle (3D) classique. Celle-ci peut être diminuée de deux façons, soit en abaissant raisonnablement le rapport de forme des pistes conductrices (longueur sur largeur), noté L/W, au détriment du nombre de thermocouples imprimés sur la même surface. Soit en augmentant l'épaisseur du matériau actif déposée. Il s'agit donc également de choisir une technique de dépôt capable de déposer des épaisseurs de l'ordre du micromètre, bien supérieures à ce qui peut être déposé par tournette. Cependant, augmenter l'épaisseur peut avoir des conséquences inattendues sur les propriétés thermoélectriques du matériau si les conditions de dépôts sont mal maîtrisées.

Ce chapitre se divise donc en trois parties. La première explique le choix de la nébulisation comme technique de dépôt grande surface pour la synthèse du PEDOT : OTf. La seconde partie se concentre sur les paramètres machines puis sur la formulation de la solution oxydante optimisée au cours de cette thèse. Enfin, la dernière partie porte sur l'optimisation du procédé de dépôt nécessaire pour augmenter l'épaisseur du matériau sans en altérer les propriétés.

2. Evaluation des techniques de dépôt grande surface (~ format A4)

Pour cette thèse, deux techniques adaptées aux dépôts de polymères conducteurs comme le PEDOT : PSS ont été évaluées. Il s'agit de la sérigraphie et de la nébulisation ultrasonique. Ces deux techniques de dépôt disponibles dans le laboratoire sont toutes deux situées en salle blanche car ces machines sont dédiées à l'élaboration de composants d'électronique organique. Les deux sous-parties suivantes vont décrire les principales caractéristiques de ces deux équipements.

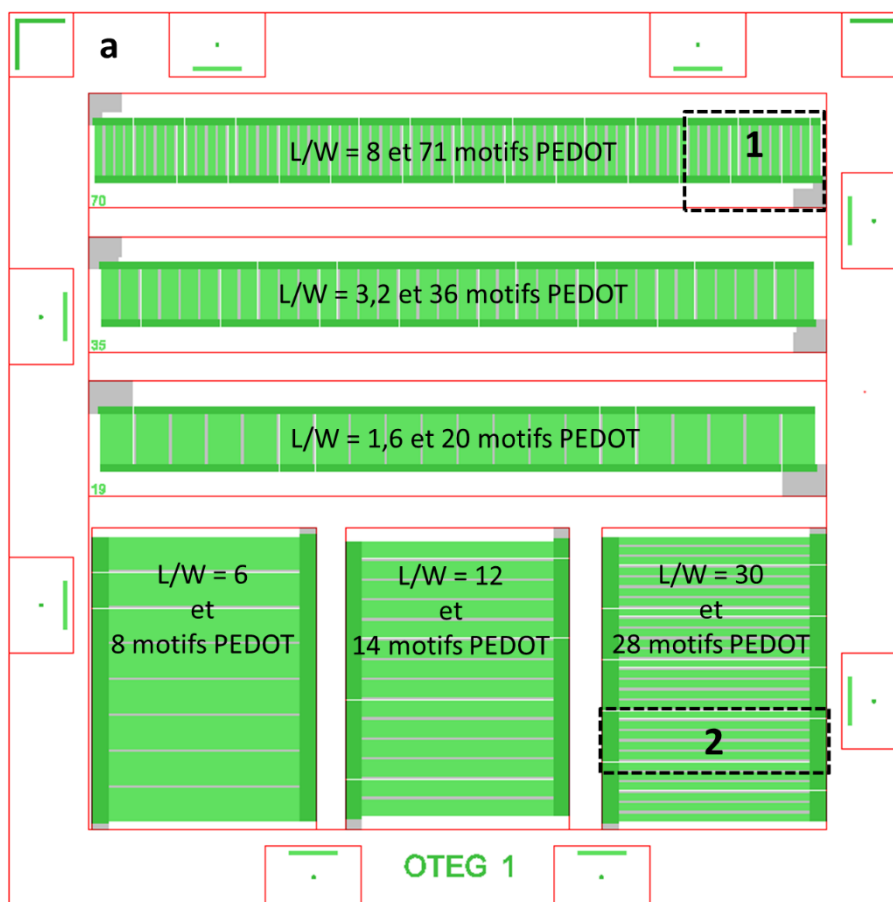
A La sérigraphie

La sérigraphie est une machine Ekra E5 semi-automatique dont les principaux paramètres comme la vitesse et la pression de la raclette sur l'écran du cadre ainsi que d'autres paramètres (vitesse

de séparation de l'écran du substrat, distance de hors-contact) sont paramétrable par ordinateur. Ce type de sérigraphie est employé notamment pour l'impression de pistes conductrices sur des cartes électroniques (PCB) et la fabrication de composants d'électronique organique.

Des essais avec une encre à base de PEDOT:PSS de la marque Heraeus (SV4) spécifiquement formulé pour des dépôts par sérigraphie ont été réalisés sur du poly(naphtalate d'éthylène) (PEN) de 125 μm d'épaisseur. Le PEN est un substrat flexible régulièrement utilisé en électronique organique car ce dernier possède une résistance chimique et thermique supérieure au polyéthylène téréphtalate (PET). Cette résistance thermique et chimique reste cependant inférieure à celle du polyimide, ce substrat est cependant moins coûteux comparé à ce dernier.

Deux masques de sérigraphie avec des motifs de modules thermoélectrique 2D ont été spécialement développés au début de cette thèse pour évaluer cette technique de dépôt. Le premier masque est pour le niveau d'encre à base de PEDOT:PSS. Le second niveau est pour le niveau d'encre argent (DUPONT 5064) également développée pour la sérigraphie. Dans ce cas, le niveau argent vient en substitution du matériau thermoélectrique de type-n. Le motif des modules thermoélectriques 2D sont présentés sur la Figure III.1.



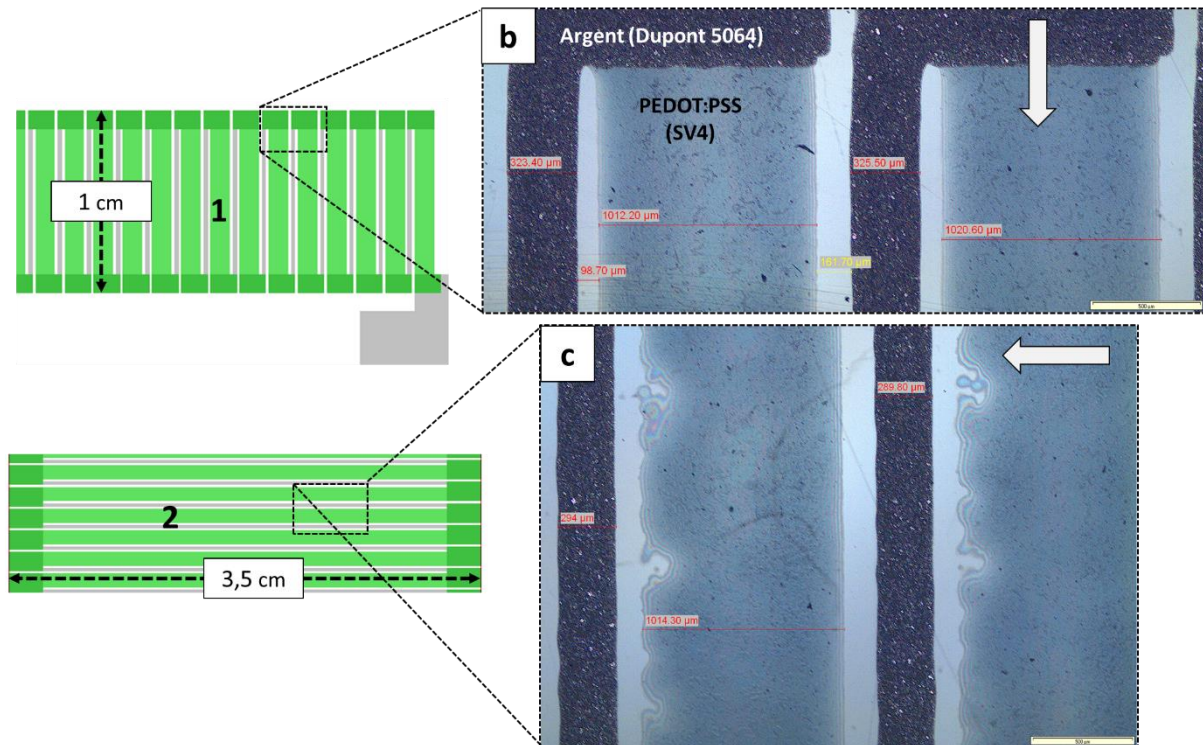


Figure III.1 : (a) Motifs des masques de sérigraphie des niveaux PEDOT (en vert) et argent (en gris). L/W représente le rapport de forme longueur sur largeur des pistes en PEDOT dans chaque module 2D. Photographie de microscope optique de deux jonctions argent ($n = 2$ passages) et PEDOT : PSS ($n = 5$ passages) (b) parallèles et (c) orthogonales au sens de déplacement de la raclette indiqué par les flèches blanches (grossissement $\times 4$).

Il y a deux catégories parmi les six modules présents sur les masques. Dans la première catégorie, les thermocouples font 1 cm de longueur et dont $2 \times 0,1$ cm pour former la zone de recouvrement entre le PEDOT et l'argent. La longueur des thermocouples est parallèle au déplacement de la raclette sur le masque. Parmi les trois modules de cette catégorie, le rapport de forme des motifs en PEDOT (L/W) sont de 8, 3,2 et 1,6. Cette diminution du rapport de forme doit permettre de d'abaisser fortement la résistance interne des modules. La longueur L des motifs de PEDOT vaut 0,8 cm. Evidemment, cette diminution du rapport de forme se fait au détriment du nombre de thermocouples. Dans la seconde catégorie, les thermocouples font 3,5 cm de longueur dont $2 \times 0,25$ cm pour le recouvrement du polymère et de l'argent et sont perpendiculaires au mouvement de la raclette. Pour cette catégorie, le rapport de forme des motifs de PEDOT est plus élevé allant de 30 à 12 puis à 6 avec une longueur L égale à 3 cm. L'espacement entre chaque motif de PEDOT et argent est de $200 \mu\text{m}$, les motifs argent font également $200 \mu\text{m}$ de largeur.

La différence d'orientation des thermocouples vis-à-vis de la raclette est de déterminer si cela peut affecter la résistance interne des modules. Il s'est révélé qu'il est préférable d'avoir la largeur des motifs perpendiculaires au sens de déplacement de la raclette. Ceci est illustré sur la Figure III.1.c où une partie de l'encre s'est retirée à certains endroits des motifs en PEDOT : PSS. Ce retrait apparaît malgré le traitement par plasma O_2 du substrat PEN pour améliorer la mouillabilité avec l'encre SV4. Ce retrait apparaît préférentiellement quand la raclette atteint la fin d'un motif et quelle que soit la

taille de ce dernier. Ce phénomène est moins gênant au niveau des jonctions PEDOT-argent que lorsqu'il apparaît le long du motif.

L'évolution de la résistance interne (R_i) des modules 2D à chaque passage de la raclette est décrite à la Figure III.2.a et b. La résistance interne des modules thermoélectriques est présentée en fonction de l'inverse du nombre de passages ou couches (n) afin de mettre en évidence une évolution linéaire. Ce comportement est présent quel que soit le module de la Figure III.1. La résistance interne de chaque module à chaque couche supplémentaire ($R_{i_{n+1}}$) suit une loi géométrique du type $R_{i_{n+1}} = R_{i_n} \frac{n}{n+1}$. Cela signifie que chaque couche déposée se comporte comme une résistance supplémentaire en parallèle par rapport aux précédentes. C'est une bonne indication que l'épaisseur déposée est bien reproductible et participe effectivement au transport du courant. En cinq passages de la raclette, une épaisseur de PEDOT : PSS de $1785 \pm 0,2$ nm est déposée ce qui représente environ 357 nm par couche.

La conductivité électrique peut-être retrouvée à partir d'une régression linéaire et des paramètres géométriques des modules. On obtient alors la relation suivante :

$$\sigma = \frac{L_{\text{totale}}}{e(n)W_{\text{PEDOT}}} \frac{1}{(R_{i_n} - R_{\text{Ag}})} \quad (3.1)$$

$$\text{et } R_{i_n} = \frac{R_{i_1} + k}{n} - k \quad (3.2)$$

Où L_{totale} et W_{PEDOT} sont respectivement la longueur totale et la largeur des motifs en PEDOT. Le paramètre $e(n)$ est l'épaisseur à la $n^{\text{ème}}$ couche et R_{Ag} est la contribution résistive des motifs en argent. Cette dernière est ici négligée car elle modifie peu les résultats. L'expression (3.2) est l'équation de régression linéaire qui permet de retrouver R_{i_n} en fonction du nombre de couches n . Le paramètre k est une constante d'ajustement. A partir de R_{i_1} (R_i à $n = 1$), il est possible de déterminer les valeurs de conductivités électriques trouvées pour le PEDOT : PSS dans le module final. Elles sont indiquées sur les graphes de la Figure III.2.

Le PEDOT : PSS déposé par sérigraphie a une conductivité électrique moyenne de $140 \pm 13 \text{ S.cm}^{-1}$. Ce qui est cohérent avec les données du fabricant qui annonce entre 200 et 350 $\Omega.\square^{-1}$ et l'épaisseur déposée en un passage de la raclette, soit environ 357 nm. Cette épaisseur peut être modifiée selon les paramètres de la machine comme la vitesse et la pression de la raclette sur l'écran de sérigraphie.

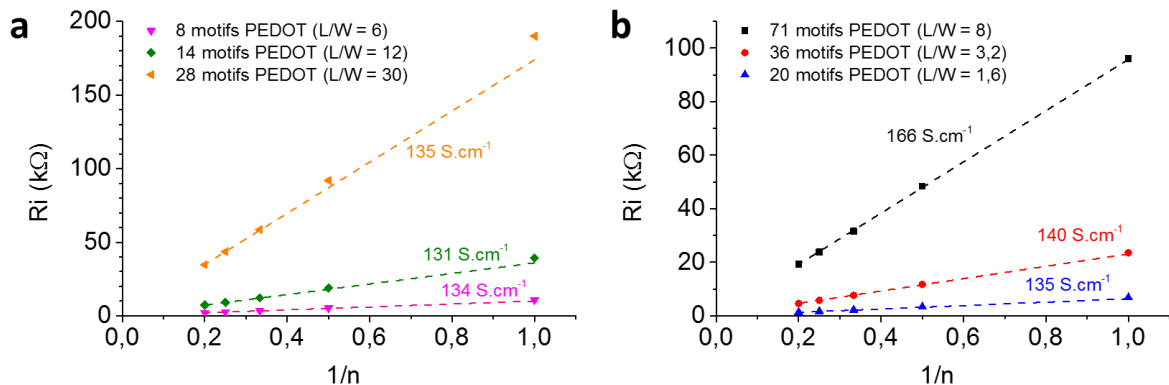


Figure III.2 : Evolution de la résistance interne (R_i) des modules thermoélectriques de la Figure III.1 (a) parallèles et (b) perpendiculaires au mouvement de la raclette. Les courbes en pointillés sont les résistances internes déterminées à partir des régressions linéaires effectuées sur les points expérimentaux avec l'expression (3.2).

Le dépôt de PEDOT : PSS formulé pour la sérigraphie est relativement aisé. Le post-traitement de ce matériau se limite à un recuit de 130 °C pendant 15 min entre chaque passage. Malgré ces résultats encourageants, la sérigraphie n'a pas été retenue pour la synthèse du PEDOT : OTf pour la raison suivante : la rhéologie de l'encre.

La solution oxydante employé pour la synthèse *in-situ* du PEDOT : OTf étant principalement composée d'éthanol à 80 %m au plus, elle ne possède pas les qualités rhéofluidifiantes nécessaire pour une encre de sérigraphie et ce malgré la présence de PEG-PPG-PEG. Même avec un maillage resserré de l'écran de sérigraphie qui ne laisserait passer l'encre qu'au passage de la raclette, rien ne garantit qu'une fois sur le substrat, les motifs en PEDOT se déforment. Notamment à cause d'un trop grand étalement ou au contraire des effets de retrait comme visible à la Figure III.1.c. Il aurait donc fallu modifier grandement la formulation de la solution oxydante en rajoutant des épaississants ou en augmentant la proportion de PEG-PPG-PEG par exemple, au risque de modifier les propriétés thermoélectriques finales du PEDOT : OTf synthétisé.

Néanmoins, ce n'est pas une technique à exclure entièrement. Il serait tout à fait envisageable d'adapter la formulation de la solution oxydante. Et la sérigraphie est une technique de dépôt largement employée dans le monde de l'électronique imprimé inorganique ou organique.

B Nébuliseur ultrasonique (spray)

i Présentation technique

La seconde technique de dépôt est un nébuliseur de la marque Sono-tek® dont le principe de fonctionnement est illustré à Figure III.3. La particularité de ces machines de nébulisation est de contenir un élément piézo-électrique intégré dans le corps de la buse. Celui-ci génère des ondes acoustiques longitudinales le long de la buse et atomise le liquide en microgouttelettes dont la distribution en tailles dépend de la fréquence du piézo-électrique. Plus la fréquence est élevée, plus les gouttes seront petites [137]. L'intérêt d'une nébulisation ultrasonique est d'avoir une large gamme de débit allant de quelques microlitres par seconde à plus de 300 mL.min⁻¹. Cela permet le cas échéant, d'économiser de la matière au contraire d'un système de nébulisation classique dans lequel le nuage de spray est créé par un gaz sous pression (air, argon ou diazote) et où il n'y a pratiquement aucun contrôle du débit.

Le nuage de gouttelettes est ensuite orienté grâce à de l'air comprimé et forme un cône de nébulisation. Avec une nébulisation ultrasonique, la taille d'un tel cône dépend principalement du type de surface au niveau de la buse et de la hauteur de celle-ci par rapport au substrat. Pour un cône large, entre 5 et 7,5 cm de diamètre, il faut privilégier une surface conique. Pour des cônes de taille plus réduites, une surface de buse plate comme illustré à la Figure III.3.b est le plus adaptée. Des cônes

compris entre 0,5 et 1 mm de diamètre sont accessibles lorsque la surface de la buse est très petite et qu'un fin flux d'air focalise le nuage de nébulisation.

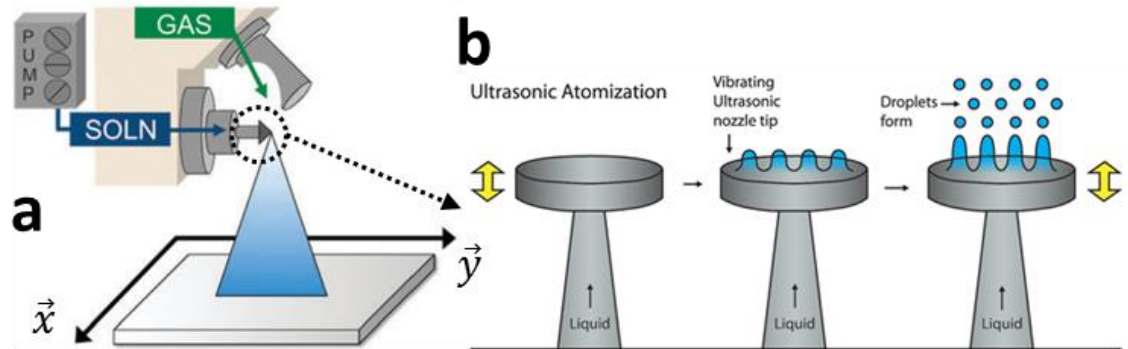


Figure III.3 : (a) Principe de fonctionnement général du spray ultrasonique Sono-tek®. A droite, détails de l'atomisation ultrasonique pour venir former des gouttes micrométriques sur la buse. Images adaptées de [137] et de sono-tek.com.

Le nébuliseur employé ici est du type de la Figure III.3.a avec une surface de buse plate de la Figure III.3.b dont la fréquence du piézo-électrique est de 48 kHz. Le tout est intégré dans un bâti fermé et ventilé afin d'aspirer les gouttes en suspension et ainsi protéger l'opérateur. Le substrat repose sur une plaque chauffante et aspirante d'environ 30x30 cm² pour fixer ce dernier lors du passage de la buse. Le mouvement de la buse est assuré par un bras robotisé capable de se déplacer dans les trois dimensions (x, y et z). Le liquide est contenu dans une seringue disposé sur un pousse-seringue qui permet de contrôler très précisément le débit. Pour cette étude, la hauteur et le débit sont conservés constant tout au long du dépôt.

Le dépôt d'une couche homogène se fait par deux balayages successifs de la surface à déposer. Les balayages se font par des allers et retours le long de la direction \vec{x} lors du premier et puis le long de \vec{y} lors du second balayage. Entre chaque aller et retour, la distance est incrémentée entre 4 et 5 mm dans la direction \vec{y} au premier puis le long de la direction \vec{x} au second balayage. Cette distance de séparation reste plus petite que le diamètre du cône du nuage de nébulisation et assure ainsi un recouvrement total. Ce type de dépôt en passage croisé est la quantité minimale de liquide à déposer sur le substrat pour obtenir une couche homogène (cf. détails dans l'annexe B). Il faut cependant faire plusieurs passages croisés ou couches pour vraiment recouvrir efficacement le substrat et éliminer certains effets comme le « coffee ring ».

ii Evaluation de la nébulisation ultrasonique avec du PEDOT : PSS

Des dépôts d'une dispersion aqueuse de PEDOT : PSS de la marque Heraeus (PH1000) sur verre ont été réalisés afin de vérifier que les conditions de dépôts en spray soient pertinentes pour le dépôt de PEDOT : OTf. Ce qui est évalué ici c'est l'influence du nombre de couches sur les propriétés électriques du matériau et l'évolution de celle-ci avec l'épaisseur déposée.

Afin d'économiser, fluidifier et améliorer la mouillabilité de la dispersion de PEDOT : PSS sur le substrat en verre, la solution de PH1000 est formulée avec 75 % en volume d'isopropanol. Les conditions de dépôt par ordre d'importance décroissante sont les suivantes :

- Distance entre la buse et le substrat : 8 cm
- Température de la plaque chauffante-aspirante : 90 °C
- Vitesse de balayage : 50 mm.s⁻¹
- Débit du liquide : 0,75 mL.min⁻¹ (de même importance que la vitesse de balayage)
- Puissance du piézo-électrique : 2 W à 48 kHz
- Intervalle entre chaque aller et retour : 5 mm

L'évaluation de la nébulisation comme technique de dépôt avec le PEDOT : PSS doit permettre de vérifier si d'une part l'épaisseur déposée altère les propriétés électriques de ce dernier. Et d'autre part, s'il est possible de combiner des post-traitements secondaire et/ou primaire pour augmenter la conductivité électrique du PEDOT : PSS nébulisée.

Plusieurs échantillons sont préparés avec différents nombre de passages croisés. Pour la suite, un passage croisé correspondra à une couche déposée. Les résultats obtenus sur l'épaisseur et la conductivité électriques pour 1, 2, 4, 6, 8 et 20 couches sont présentés respectivement à la Figure III.4.a et b. Chaque échantillon subit ensuite un dopage secondaire par immersion dans l'éthylène glycol (EG) puis un second dopage primaire/secondaire dans une solution aqueuse d'acide sulfurique concentrée à 10 mol.L⁻¹. Sur le principe, le dopage EG et acide sont réalisés quasiment de la même manière. Il s'agit d'immerger l'échantillon dans un cristalliseur rempli d'éthylène glycol (EG) pendant 30 min. Celui-ci est ensuite rincé à l'éthanol et finalement recuit à 130 °C pendant 30 min. Pour le traitement acide, il n'y a pas de rinçage à l'eau dé-ionisé (DI) et le recuit se fait à 160 °C.

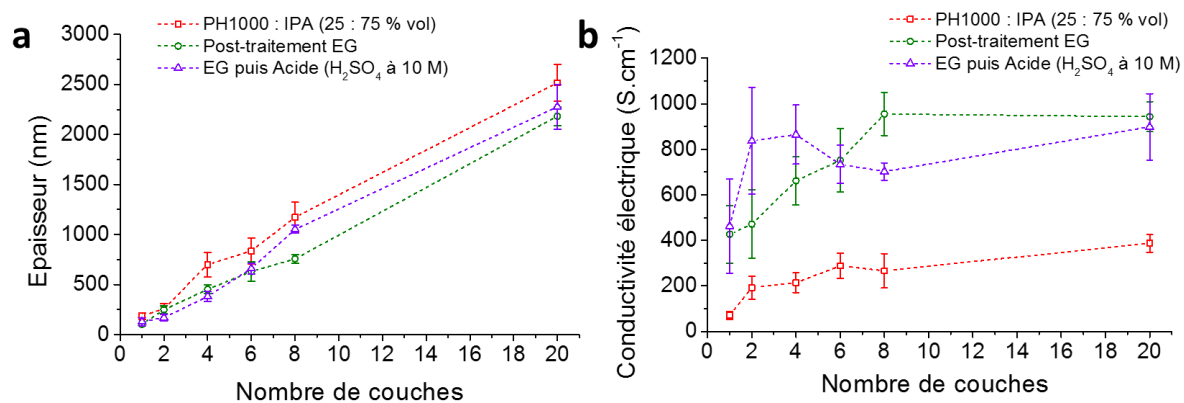


Figure III.4 : (a) Epaisseur et (b) conductivité électrique du PH1000 (carré creux en rouge) formulé en fonction du nombre de couches nébulisées. Ces mêmes échantillons sont ensuite post-traités dans l'éthylène glycol (EG) (rond creux vert) puis traités une seconde fois dans une solution d'acide sulfurique à 10 mol.L⁻¹ (triangle creux violet).

Même si elle est sensiblement plus irrégulière qu'en sérigraphie, l'épaisseur déposée à chaque couche est reproductible avec 131 nm par couche avant le premier post-traitement. Après le post-traitement dans l'éthylène glycol, l'épaisseur diminue avec le retrait d'une partie du PSS en excès. La diminution des épaisseurs est dispersée. Plus l'épaisseur initiale est importante, plus la perte d'épaisseur après le premier post-traitement sera importante. Cela va de 4 % seulement à 2 couches à plus de 45 % d'épaisseur perdue à 8 couches de PEDOT : PSS nébulisé. Cependant, l'épaisseur moyenne par couche après le dopage secondaire est abaissée jusqu'à 107 nm. Enfin, après le second

post-traitement à l'acide sulfurique, les mesures d'épaisseurs rendent des résultats contre-intuitifs. Au-delà de 4 couches, les épaisseurs augmentent après le second dopage. L'épaisseur par couche remonte alors à 115 nm. Ce dernier résultat est incohérent puisqu'après chaque traitement, il ne peut y avoir qu'un retrait de matière. Entre 8 et 20 couches déposées par nébulisation et après post-traitements, les films de PEDOT : PSS sont supérieures à 1 μm et ont tendances à se détacher du substrat lors de l'immersion. Après rinçage et recuit sur la plaque chauffante, les films présentent de nombreux replis comme ceux visibles à la Figure III.5. Ces replis sont susceptibles de fausser la mesure d'épaisseur malgré les précautions prises pour ne pas mesurer en ces endroits.

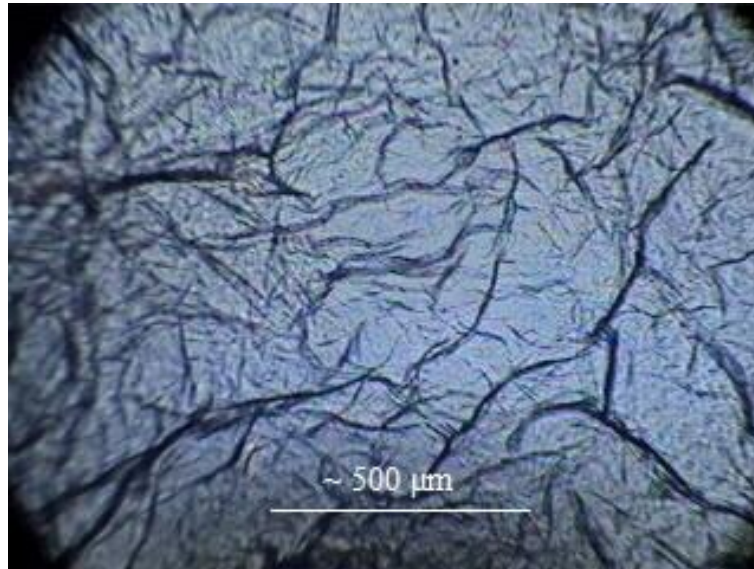


Figure III.5 : Photographie de microscope optique de 20 couches de PEDOT : PSS obtenues par nébulisation après les post-traitements EG et acide (grossissement x10).

Ces variations d'épaisseurs ont évidemment un impact sur la conductivité électrique des dépôts produits par nébulisation. D'abord que cela soit avant ou après les étapes de post-traitement, la conductivité électrique n'est pas constante avec le nombre de couches pulvérisées. Avant post-traitement, celle-ci augmente brusquement entre la première et la seconde couche de 71 à 192 $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Enfin, entre 4 et 20 couches, la conductivité augmente plus doucement de 214 à 387 $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. De la même façon, après le traitement EG, la conductivité augmente progressivement de 430 pour venir se stabiliser aux alentours de 1000 $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Le second traitement acide se montre plus efficace pour les couches inférieures à 1 μm avec des conductivités électriques qui se stabilisent plutôt entre 800 et 900 $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Cependant le second traitement détériore la conductivité électrique au-delà de six couches déposées.

La légère diminution de la conductivité électrique avant et après traitement acide pour les fortes épaisseurs ($> 500 \text{ nm}$) peut s'expliquer par les replis des films qui viennent modifier l'épaisseur mesurée. Après le second post-traitement, l'épaisseur est augmentée alors que la résistance carrée reste quasiment constante. L'épaisseur et la résistance carrée ne diminuent que pour les échantillons dont les épaisseurs se trouvent entre 100 et 400 nm. Cette inefficacité du traitement acide pour les fortes

épaisseurs peut signifier que l'acide sulfurique ne pénètre pas en profondeur. Car le PEDOT : PSS est rendu plus dense et plus hydrophobe après le premier traitement EG et le retrait du PSS excédentaire. Il n'y a donc pas de gain sur la conductivité électrique car l'acide ne peut pas retirer plus de PSS que ce qui a déjà été retiré par l'EG.

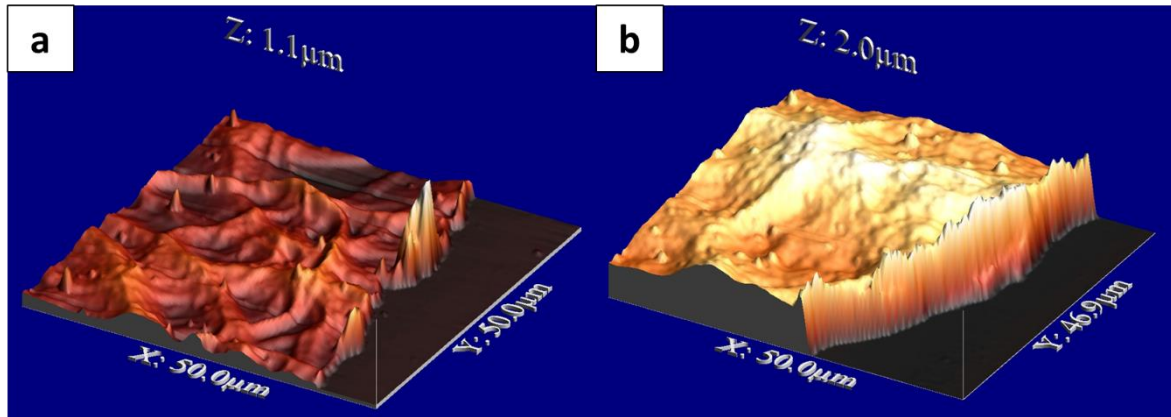


Figure III.6 : Marches de PEDOT : PSS nébulisé pour (a) 1 et (b) 8 couches avant les post-traitements EG et acide obtenues par AFM. Le substrat en verre est pris comme référence plane.

La raison de l'augmentation progressive de la conductivité électrique avec le nombre de passages croisés par nébulisation peut s'expliquer facilement au travers des images 3D obtenues par AFM sur la Figure III.6. Sur ces images sont représentées des profils de marche pour des échantillons avec 1 et 8 couches. Lorsqu'une seule couche est déposée, le dépôt n'est pas homogène et présente une forte rugosité ($R_{\text{rms}} = 72 \text{ nm}$) alors que l'épaisseur moyenne est inférieure à 190 nm. Cette rugosité est vraisemblablement due à la répartition inhomogène des particules de PEDOT : PSS lors de l'évaporation du solvant. C'est le phénomène de halo de café (« coffee ring ») comme décrit dans la partie bibliographique. Les crêtes visibles sur l'image de la Figure III.6.a peuvent monter jusqu'à 300 nm alors que le centre de ces « cratères » peuvent descendre en dessous de 20 nm. Cette hétérogénéité dans la morphologie du film est susceptible de rendre la conduction électrique moins optimisée que pour un film mince homogène de même épaisseur moyenne. Surtout si le matériau est hétérogène et présente de fortes résistances de contact entre les différentes phases du PEDOT : PSS [138]. Ainsi entre 1 et 2 passages croisés, la résistance carrée du PEDOT : PSS aurait un comportement similaire à un réseau de nanofils métalliques. Dans un réseau de nanofils, la résistance carrée diminue d'autant plus que le nombre de jonctions entre nanofils augmente [139]. Dans le cas du PEDOT : PSS, le recouvrement entre les gouttelettes serait similaire aux jonctions d'un réseau percolant. Plus celle-ci sont nombreuses, plus le transport électrique est optimisé. Cet effet de percolation disparaît quand la proportion de la rugosité sur l'épaisseur (cf. Figure III.7.a et annexe B) devient négligeable ($< 10 \%$). Cela signifierait que la conductivité électrique du PEDOT : PSS est réellement optimisée entre 8 et 20 couches nébulisées soit environ 390 S.cm^{-1} lorsque les couches successives déposées par nébulisation permettent de « combler » les creux de PEDOT : PSS.

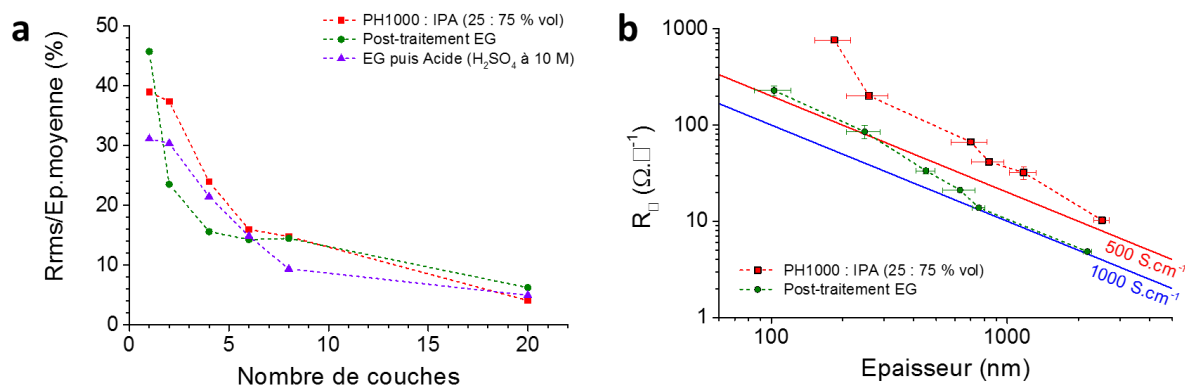


Figure III.7 : (a) Evolution de la proportion de la rugosité moyenne quadratique (Rrms) sur l'épaisseur moyenne des échantillons de PEDOT : PSS en fonction du nombre de couches. (b) Evolution de la résistance carrée en fonction de l'épaisseur des échantillons de PEDOT : PSS avant (carré rouge) et après traitement EG (rond vert). Le second post-traitement acide a été enlevé pour préserver la clarté du graphe. Les courbes rouge et bleu représentent l'évolution du R_{\square} en fonction de l'épaisseur dans le cas de matériaux homogènes ayant respectivement une conductivité électrique de 500 et 1000 S.cm⁻¹.

Cette interprétation est supportée par le graphe de la Figure III.7.b où la résistance carrée des échantillons est représentée en fonction de l'épaisseur avec une double échelle logarithmique. Si la conductivité électrique était constante, la résistance carrée diminuerait selon les courbes rouge et bleu qui représentent des matériaux homogènes ayant des conductivités électriques respectives de 500 et 1000 S.cm⁻¹. Pour les échantillons de PH1000 brute, la résistance carrée chute trop rapidement par rapport à l'épaisseur déposée entre la première et la seconde couche. Cette chute rapide s'estompe avec le nombre de passages croisés pouvant indiquer une optimisation du transport électrique. Le post-traitement dans l'EG a pour effet d'atténuer ce décalage aux petites épaisseurs. Cette optimisation est probablement due au changement de conformation des chaînes à la suite d'un dopage secondaire et dont la conséquence est un meilleur transport interchaînes [92], [140]. Par rapport aux échantillons bruts, ce dopage secondaire permet de réduire à la fois la résistance carrée globale et l'épaisseur et par conséquent d'améliorer la conductivité électrique.

Les expériences menées avec le PH1000 montrent qu'il existe un intervalle d'épaisseur pouvant être déposé par nébulisation. A trop faible épaisseur, soit à une couche déposée, la rugosité est telle que cela peut en affecter la résistance globale de l'échantillon. Vraisemblablement ceci est causé par la rugosité importante des films minces issue de l'accumulation de matière sur les bords des gouttelettes lors de l'évaporation du solvant. Au contraire, si l'épaisseur se situe entre 2 et 3 μm, le film de PEDOT peut mal adhérer au substrat et s'abîmer lors des différents post-traitements. Ce qui *in fine*, détériore également la conduction électrique.

Le dépôt par nébulisation ultrasonique se montre pertinent pour produire de nombreux échantillons facilement et rapidement avec une bonne reproductibilité tant au niveau aspect que par la quantité déposée. Cependant, s'il y a moins de restriction qu'en sérigraphie, la nébulisation peut mener à des résultats inférieurs si les conditions de dépôt ne sont pas bien maîtrisées. Ainsi, le principal défi avec la pulvérisation est d'obtenir une couche homogène afin de ne pas avoir de détérioration de la

résistance carrée. Connaissant, les conditions de dépôt du PEDOT : PSS, il est maintenant envisageable de travailler sur le dépôt de PEDOT : OTf par pulvérisation en voie liquide. C'est ce qui va être décrit dans la partie suivante.

3. Amélioration de la conductivité électrique du PEDOT : OTf

A la différence des expériences précédentes, le dépôt de PEDOT : OTf par nébulisation implique la pulvérisation d'une solution réactive. Il faut donc bien maîtriser les paramètres de dépôt pour obtenir un film homogène. Cette partie se divise en deux sous-parties, la première porte sur le choix des paramètres machines pertinents pour obtenir un dépôt homogène. Et la seconde partie portera sur l'optimisation de la formulation. L'étude de ces paramètres de formulation sera l'occasion de mettre en évidence les différences de performance entre la méthode de dépôt par nébulisation et par tournette.

A Paramètres de pulvérisation

Cette sous-partie présente les premières étapes du passage de la synthèse oxydante du PEDOT : OTf de la tournette au dépôt par pulvérisation ultrasonique. Ces premières expériences avaient pour objectif de déterminer les meilleurs paramètres machine possibles pour assurer un dépôt le plus homogène possible. Elles ont été réalisées sans l'ajout de NMP dont la quantité optimale sera réévaluée plus loin dans ce chapitre. Ce qui au vu des résultats obtenus précédemment avec le PEDOT : PSS est un critère important pour obtenir un film le plus conducteur possible. Parmi les paramètres déjà listés précédemment, les plus pertinents sont la distance entre la buse et le substrat (H) et la température de la plaque chauffante lors du dépôt ($T_{\text{dépôt}}$).

La préparation de la solution oxydante ainsi que le procédé de dépôt sont détaillés dans les annexes A et B. Avant dépôt, le monomère et la solution oxydante sont mélangés vigoureusement pendant 30 à 40 secondes. Cette solution réactive est ensuite nébulisée sur un substrat en verre chauffé sur la plaque chauffante et aspirante du nébuliseur. Les substrats sont préalablement nettoyés par de l'éthanol absolu. L'activation du substrat par un traitement plasma O_2 n'est pas nécessaire pour améliorer l'adhérence du PEDOT : OTf sur ce dernier. Après avoir réalisé le nombre de couches désirées, les dépôts sont immédiatement placés sur une plaque chauffante à 70 °C pendant encore 10 minutes pour activer la polymérisation. Par la suite, les films sont rincés deux fois par immersion dans un cristalliseur d'éthanol absolu. Les films sont finalement séchés sur la même plaque chauffante à 70 °C pendant 10 minutes. Pour atténuer l'impact des agrégats observés lors d'une longue maturation de la solution réactive, telle que ceux observés dans le chapitre 2, les essais ont été entamés avec une solution oxydante dont la concentration en oxydant est divisée par 10. La concentration en sel fer est de 12,6 mg.mL⁻¹ et la proportion massique du PEG-PPG-PEG est abaissée à 3 %m. Le ratio molaire oxydant sur monomère est gardé constante à 1,34.

La distance buse-substrat et la température de la plaque chauffante-aspirante lors du dépôt sont les paramètres pouvant faire la différence entre un dépôt continu et un film principalement composé de gouttelettes comme visibles sur la Figure III.8 et la Figure III.9. Dans ces expériences, un des deux paramètres est fixé puis le second est varié afin d'en étudier l'influence. La distance buse-substrat est comprise entre 3 et 11 cm pour une température de dépôt fixée à 65 °C. Des échantillons sont ensuite préparés à des températures de dépôts comprises entre 40 et 70 °C à une distance fixe de $H = 8$ cm. Pour la température, celle-ci reste inférieure ou égale à la température d'activation de la polymérisation (70 °C) mais doit permettre l'évaporation progressive du solvant, soit une température minimale de 40 °C.

Les photographies montrent que l'homogénéité des échantillons s'améliore avec la hauteur et la température du dépôt. A l'extrême opposé avec des hauteurs et des températures respectivement inférieures à 8 cm et 65 °C, les gouttelettes du nuage de nébulisation venant se poser sur le substrat coalescent et forment un réseau de gouttes sur le substrat dans lequel l'EDOT polymérise. Le résultat final est un film de PEDOT : OTf ne recouvrant pas entièrement la surface du substrat et forme un film discontinu.

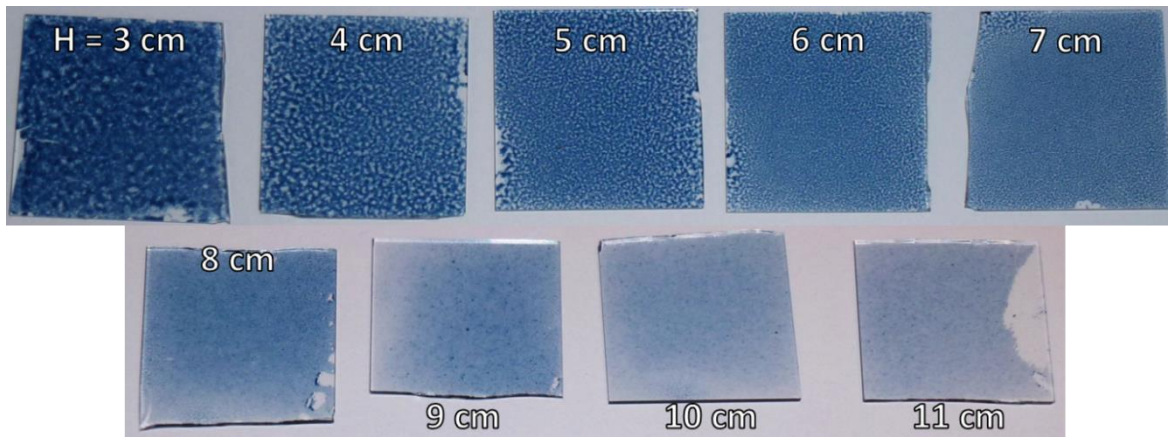


Figure III.8 : Photographie des dépôts de 3 couches de PEDOT : OTf déposées par pulvérisation ultrasonique pour différentes distances entre la buse et le substrat. Formulation : $[\text{Fe}(\text{OTf})_3] = 12,6 \text{ mg.ml}^{-1}$, PEG-PPG-PEG à 3 % m et $[\text{Fe}(\text{OTf})_3]/[\text{EDOT}] = 1,34$. Conditions de dépôt : $T_{\text{dépôt}} = 65 \text{ °C}$, vitesse de balayage et débit de la solution sont respectivement fixés à 50 mm.s^{-1} et à $0,75 \text{ mL.min}^{-1}$.

Lorsque la distance entre la buse et le substrat augmente, l'aspect discontinu des échantillons diminue pour former un film plus homogène au-delà de 7 cm. Plus cette distance est importante plus le cône de nébulisation (cf. Figure III.3.a) s'élargit et la densité de gouttes (et donc de solvant) diminue pour une même surface. Par conséquent, le solvant s'évapore plus rapidement avec une meilleure répartition des gouttes sur la surface sans coalescence de celles-ci. L'évaporation est d'autant plus facilitée que le flux d'air comprimé froid permettant de plaquer le nuage de nébulisation sur le substrat perd en force avec l'augmentation de la hauteur.

Cette vitesse d'évaporation a également son importance lorsque la température de dépôt est modifiée. De façon similaire, un apport supplémentaire d'énergie thermique permet d'accélérer l'évaporation et les films de PEDOT : OTf présentent un aspect plus homogène. C'est ce qui est

observé sur la Figure III.9. Comme la quantité de solvant sur le substrat est la même entre chaque échantillon et comme la distance entre la buse et le substrat reste inchangée, c'est la vitesse d'évaporation qui modifie l'aspect des films de PEDOT : OTf. Plus celle-ci est rapide, moins le solvant a le temps de coalescer et le contenu de la solution oxydante est mieux réparti sur l'ensemble du substrat.

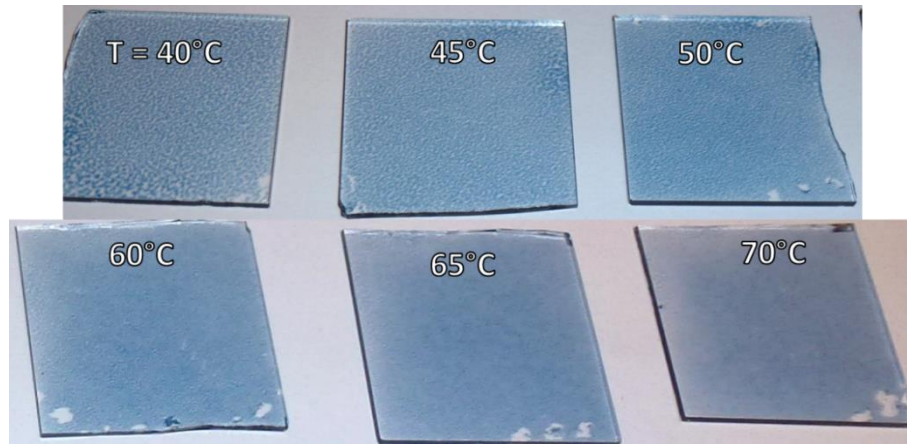


Figure III.9 : Photographie des dépôts de 3 couches de PEDOT : OTf déposées par pulvérisation ultrasonique pour différentes température de dépôt. Formulation : $[\text{Fe}(\text{OTf})_3] = 12,6 \text{ mg.ml}^{-1}$, PEG-PPG-PEG à 3 % m et $[\text{Fe}(\text{OTf})_3]/[\text{EDOT}] = 1,34$. Conditions de dépôt : $H = 8 \text{ cm}$, vitesse de balayage et débit de la solution sont fixés à 50 mm.s^{-1} et à $0,75 \text{ mL.min}^{-1}$ respectivement.

Entre ces deux paramètres, l'aspect des films de PEDOT : OTf est nettement plus sensible aux variations de distance entre la buse et le substrat qu'à la température de dépôt. A l'égal d'une couche déposée de PEDOT : PSS, le PEDOT : OTf présente de grande variation d'épaisseur pour un film déposé avec une distance $H = 6 \text{ cm}$. Les épaisseurs moyennes entre les zones très claires (i.e. peu de matière) et très foncées peuvent varier entre 20 et 241 nm.

Cela a donc une influence notable sur les résistances carrées des échantillons qui sont présentées sur la Figure III.10. Du fait de l'aspect discontinu et donc de l'épaisseur des films, il n'est pas raisonnable de calculer des conductivités électriques. Cependant, la variation de la résistance carrée permet d'avoir une idée de l'évolution de la conductivité électrique à couches égales pour différentes conditions de dépôt.

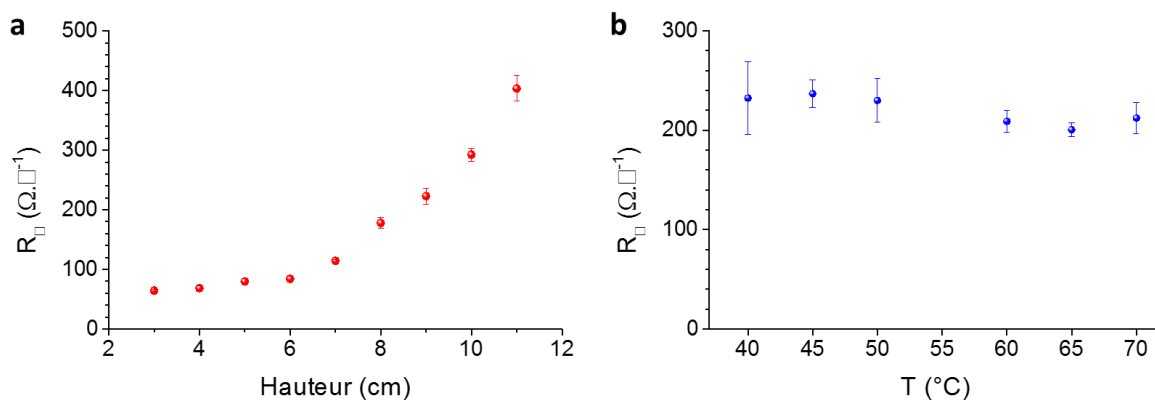


Figure III.10 : Evolution de la résistance carrée des échantillons de PEDOT : OTf présentés précédemment en fonction de (a) de la hauteur entre la buse et le substrat (Figure III.8) et (b) de la température de la plaque chauffante dans l'habitacle du nébuliseur (Figure III.9)

Lorsque la distance entre la buse et le substrat dépasse les 6 cm, la résistance carrée augmente et dépasse les $100 \Omega \cdot \square^{-1}$ pour finir à plus de $400 \Omega \cdot \square^{-1}$ à 11 cm. Ce qui représente une augmentation supérieure à 37 % au-delà d'une distance de 6 cm. En dessous de celle-ci, la résistance carrée n'a qu'une croissance de 9,5 % à chaque incrémentation de la distance buse-substrat. Par opposition, la résistance carrée reste assez stable avec la température mais elle peut néanmoins varier entre 240 et $200 \Omega \cdot \square^{-1}$ de 40 à 70 °C avec une résistance carrée minimale à 65 °C.

La résistance carrée est proportionnelle à la quantité de matériau actif (i.e. épaisseur) déposée et donc à la densité de microgouttelettes par unité de surface. Ainsi malgré la dégradation visuelle des films de PEDOT : OTf à des distances inférieures à 7 cm, celles-ci ont des résistances carrées plus optimisées car l'épaisseur déposée est légèrement plus grande à chaque couche. Lorsque la distance augmente, une plus grande quantité de solvant est perdue à côté du substrat. Cette quantité perdue est d'autant plus importante que le diamètre du cône de nébulisation est grand.

La température de dépôt quant à elle améliore légèrement la résistance carrée d'une dizaine de pour cent quand la température passe de 40 à 65 °C. Ceci est vraisemblablement à mettre sur le compte d'une évaporation plus rapide du solvant permettant d'obtenir un dépôt où le PEDOT : OTf est mieux réparti. A l'égal du PEDOT : PSS quand le nombre de couche augmente et que le polymère est mieux réparti à la surface, la résistance carrée diminue avec l'augmentation de la température car le dépôt est plus homogène.

Au regard de ces résultats, les conditions optimales de nébulisation pour la synthèse de PEDOT : OTf est un équilibre entre une distance buse-substrat suffisamment importante pour recouvrir de façon optimale le substrat et une résistance carrée par passage croisé la plus faible possible. Ainsi la distance entre la buse et le substrat doit être la plus petite possible pour que la quantité de matière déposée à chaque couche soit suffisante et ne détériore pas la résistance globale. Le bon compromis trouvé est une hauteur de 8 cm et une température relativement élevée de 70 °C. Les futurs résultats présentés dans cette thèse seront donc pour des dépôts réalisés avec ces conditions de hauteur et de température.

Les autres paramètres liés à la machine de nébulisation ultrasonique comme la puissance du piézo-électrique n'ont pas montré de réelle influence sur l'aspect des dépôts entre 2 et 8 W. La puissance étant réglée en fonction de la plus ou moins grande présence d'agrégat. Le débit et la vitesse de balayage ont quant à eux été conservés constants soit $0,75 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ et $50 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$. La distance d'incrémentatation entre chaque aller et retour est légèrement abaissée de 5 à 4 mm.

B Formulation de la solution oxydante

Les expériences précédentes ont montré que l'aspect des films a pu être amélioré avec une solution oxydante diluée 10 fois grâce à l'optimisation de la hauteur et de la température de dépôt. Il

faut cependant réaliser plus de trois couches pour obtenir un film homogène. La conductivité électrique varie alors entre 400 et 450 S.cm⁻¹ pour un dépôt entre 8 et 10 couches. Comme avec le PEDOT : PSS, cette conductivité électrique s'améliore avec le nombre de passages croisés. Cependant, ces conductivités électriques sont en-deçà de ce qui peut être obtenues par tournette. Cela s'explique principalement par la faible quantité de PEDOT déposée à chaque couche que cela soit avec du PEDOT : PSS ou du PEDOT : OTf.

Cette sous-partie va donc présenter les tentatives d'optimisation de la formulation en jouant dans un premier temps sur la concentration en sel de fer. Puis dans un deuxième temps, l'influence de la proportion du co-solvant NMP dans la solution oxydante sera étudiée pour optimiser les performances thermoélectriques du PEDOT : OTf nébulisé.

i Concentration en sel de fer

Cette section se propose de discuter l'influence de la concentration en Fe(OTf)₃ dans la solution oxydante et indirectement celle du PEG-PPG-PEG sur la polymérisation de l'EDOT. En diminuant la concentration en sel de fer, la cinétique de polymérisation est ralentie et doit permettre de gagner du temps sur l'emploi de la solution oxydante avant l'apparition des agrégats. Cependant, comme montré précédemment, il faut alors réaliser un plus grand nombre de couche pour former un film homogène. La détermination d'une concentration optimale en oxydant repose sur un délicat équilibre entre la nécessité d'une plus forte concentration et en même temps limiter la formation d'agrégats dans la solution réactive. Ces agrégats sont à éviter car ils sont potentiellement nuisibles pour la machine de dépôt et ne participent pas à une conduction homogène du courant dans le film. A chaque modification de la concentration, la proportion massique de PEG-PPG-PEG est modifiée proportionnellement par rapport à la quantité maximale de 20 % en masse.

En faisant varier la concentration de Fe(OTf)₃ dans la solution entre 12,6 et 126 mg.mL⁻¹, il est possible de modifier grandement la quantité de matière par couche déposée. Comme vu précédemment avec le PEDOT : PSS, la conductivité électrique est susceptible d'évoluer avec l'épaisseur. Afin de rendre les résultats de conductivité électrique comparables entre les différentes formulations, il est nécessaire de compenser le facteur de dilution par un nombre de couches similaire. Les facteurs de dilution testés sont 1, 2, 5 et 10. Ainsi pour chaque formulation, il faut réaliser autant de couches pour obtenir une épaisseur similaire. Et c'est ce qui est assez bien vérifié à la Figure III.11 par le trait noir en pointillé où les épaisseurs à 1, 2, 5 et 10 couches déposés pour 12,6, 25, 63 et 126 mg.mL⁻¹ de sel de fer ont respectivement des épaisseurs de 600 nm en moyenne.

Cependant, il est possible d'observer pour les échantillons aux nombres équivalents de couches une épaisseur finale plus importante à 126 mg.mL⁻¹ qu'à 12,6 mg.mL⁻¹ avec respectivement 936 nm contre 548 nm en moyenne. Cette augmentation de l'épaisseur moyenne avec celle de la concentration en oxydant s'accompagne également d'un plus grand écart-type entre les échantillons, respectivement ± 226 et ± 27 nm pour 1 et 10 couches. L'origine de cet accroissement de l'épaisseur

peut venir de deux contributions. La première possibilité est l'augmentation de la densité de PEDOT : OTf par millilitre de solution. La seconde est la plus grande proportion de PEG-PPG-PEG présent dans la solution oxydante. Celle-ci pourrait rester piégée dans le film même après nettoyage. La solution oxydante étant plus concentrée, la plus grande proportion de PEG-PPG-PEG serait sans doute plus difficile à retirer lors du rinçage des films dans l'éthanol pour les solutions les plus concentrées. Cette contribution sera discutée plus en détail dans la dernière sous-partie de ce chapitre sur l'optimisation du procédé de dépôt.

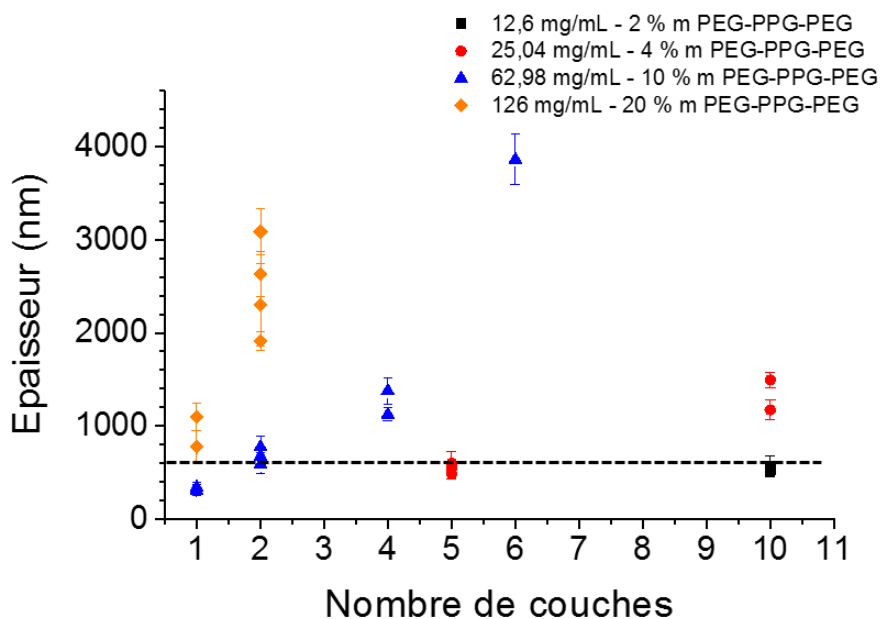


Figure III.11 : Evolution de l'épaisseur des films de PEDOT : OTf obtenus par nébulisation en fonction du nombre de couches (passages croisés) pour différentes concentration en $\text{Fe}(\text{OTf})_3$ et de PEG-PPG-PEG. Le trait noir en pointillé indique approximativement l'épaisseur obtenue pour un nombre de passages croisés équivalent, environ 600 nm.

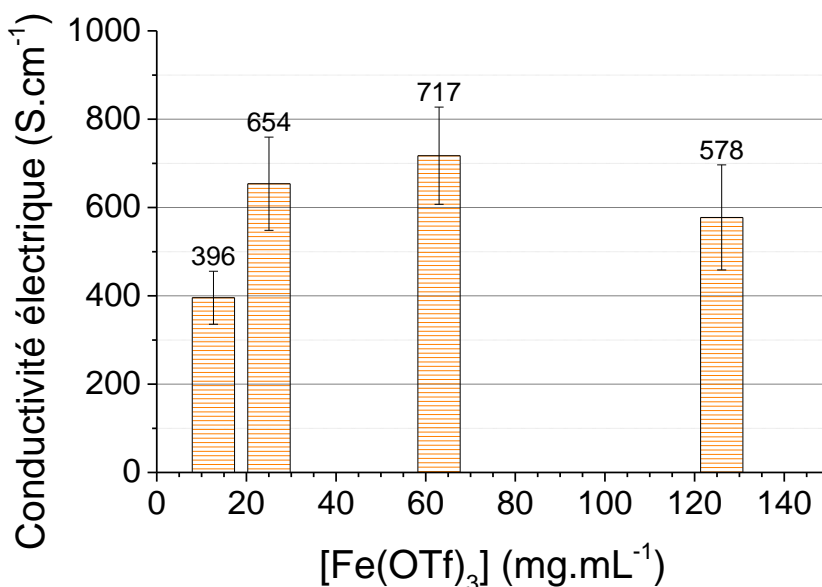


Figure III.12 : Conductivité électrique moyenne à passage croisé équivalent des échantillons de PEDOT : OTf obtenus par nébulisation en fonction de la concentration massique en $\text{Fe}(\text{OTf})_3$.

Les conductivités électriques obtenues pour des couches équivalentes sont présentées à la Figure III.12. L'augmentation de la concentration permet effectivement d'atteindre des conductivités électriques supérieures à ce qui étaient obtenues dans la sous-partie précédente avec une conductivité électrique maximale de 717 S.cm^{-1} pour une concentration de 63 mg.mL^{-1} en $\text{Fe}(\text{OTf})_3$.

L'amélioration de la conductivité électrique pour cette concentration particulière peut s'expliquer pour deux raisons et qui sont supportées dans la Figure III.13 et la Figure III.14.

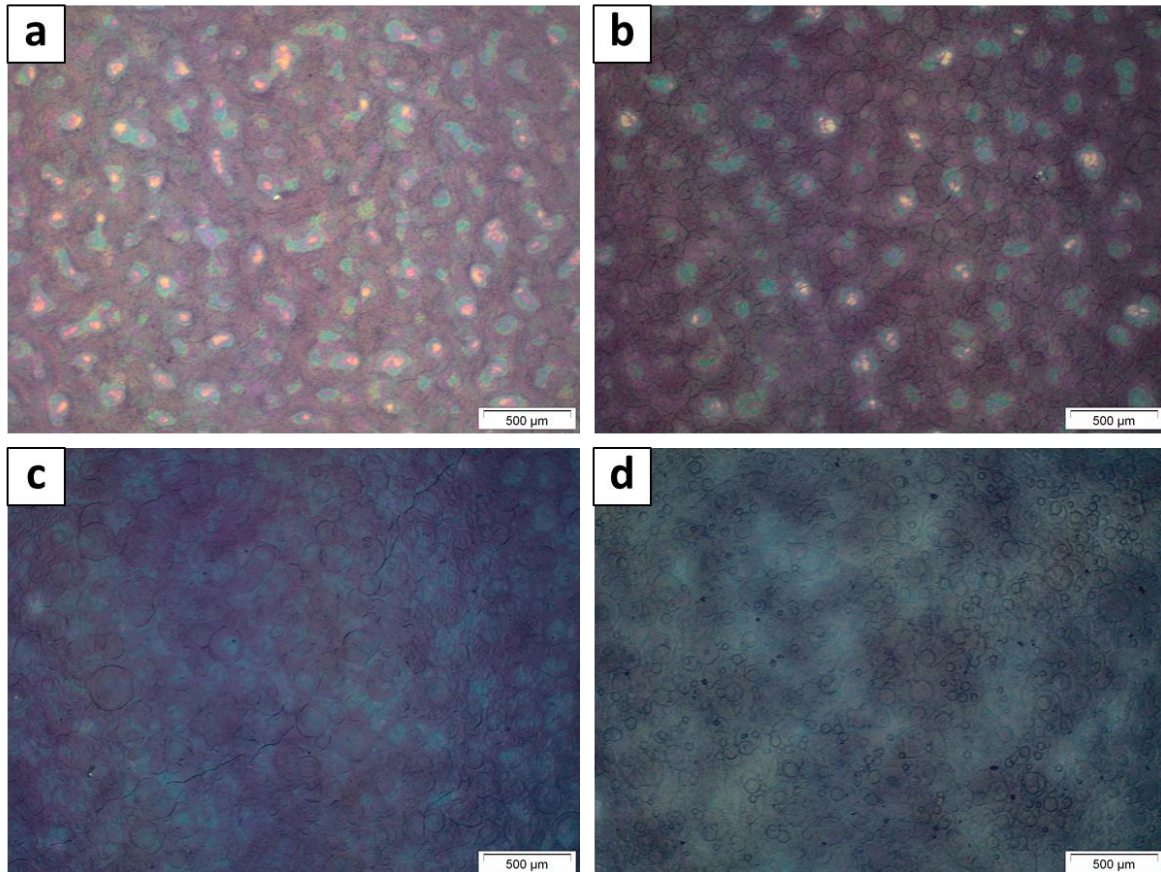


Figure III.13 : Photographie de microscope optique des échantillons de PEDOT : OTf obtenus par nébulisation avec (a) $12,6 \text{ mg.mL}^{-1}$ en 10 couches, (b) 25 mg.mL^{-1} en 5 couches, (c) 63 mg.mL^{-1} en 2 couches et (d) 126 mg.mL^{-1} en 1 couche (grossissement x4).

Au microscope optique (Figure III.13), il est possible de voir sur les échantillons issus de formulation avec des facteurs de dilution inférieurs à 5 de nombreuses tâches claires pouvant être identifiées comme des zones moins épaisses. Des mesures AFM confirment que ces zones claires s'élèvent à moins de 314 nm alors que l'épaisseur moyenne se trouve à 550 nm pour des concentrations à $12,6 \text{ mg.mL}^{-1}$. Comme précédemment, ces zones moins concentrées en matériau conducteur peuvent accroître la résistance de l'échantillon. À l'inverse, les échantillons issus de formulations avec des facteurs de dilution supérieurs à 5 ont une surface relativement homogène au microscope optique. Néanmoins, au-delà de 63 mg.mL^{-1} la conductivité électrique semble se dégrader. Cette fois-ci, non pas à cause d'un manque de matière et de la présence de « trous » dans le film mais plutôt parce que la couche étudiée contiendrait plus de PEG-PPG-PEG non nettoyé et des agrégats de PEDOT.

Les spectres UV-Vis-PIR de la Figure III.14 pour des échantillons avec des épaisseurs équivalentes ont des absorbances normalisées par l'épaisseur plus importantes lorsque la concentration en $\text{Fe}(\text{OTf})_3$ augmente. La disparition de ces zones claires de plus faible épaisseur permet une absorbance plus importante des dépôts plus homogènes et se traduit par une densité plus importante de la fraction de PEDOT : OTf sur l'ensemble du dépôt. Déterminer la contribution liée à un meilleur recouvrement de la surface et celle liée à la fraction de PEDOT : OTf dans le film n'est cependant pas évident à discriminer.

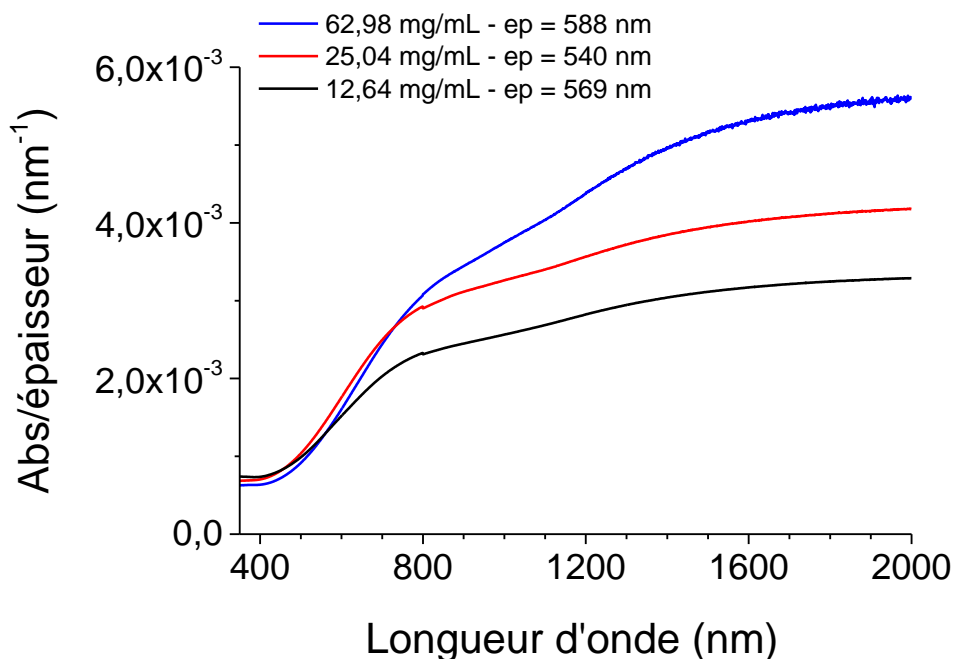


Figure III.14 : Evolution de l'absorbance normalisée des échantillons de PEDOT : OTf à 12,6, 25 et 63 mg.mL^{-1} d'oxydant et déposés par nébulisation. L'échantillon synthétisé avec 126 mg.mL^{-1} n'a pas pu être passé en spectrométrie UV-Vis-PIR à cause de son opacité.

Dans tous les cas, la modification de la quantité d'oxydant permet d'optimiser la résistance carrée sans affecter l'épaisseur à condition de moduler correctement le nombre de couches déposées. La formulation standard ainsi retenue pour la suite des travaux de thèse est une solution oxydante contenant 63 mg.mL^{-1} de $\text{Fe}(\text{OTf})_3$ et 10 % en masse de PEG-PPG-PEG.

ii Ajout de la NMP dans la solution oxydante

Le dernier paramètre étudié pour optimiser la formulation est l'ajout progressif de la NMP selon le même protocole qu'au chapitre 2.

Les performances thermoélectriques obtenues sont présentées sur la Figure III.15. De la même manière que les dépôts réalisés par tournette, la conductivité électrique est multipliée par plus de 3,8 en passant de 714 à 2753 S.cm^{-1} entre 0 et 5 % m de NMP pour des échantillons de PEDOT : OTf déposés en deux couches. Les coefficients Seebeck varient peu avec l'ajout progressif de NMP. Ce dernier est stabilisé entre 15,5 et 20 $\mu\text{V.K}^{-1}$. La conséquence directe est un facteur de puissance ($\alpha^2\sigma$) qui augmente proportionnellement avec la conductivité électrique. Ce dernier passe de 17 à

111 $\mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ entre 0 et 5% m de NMP. Finalement, au-delà de 6 % m de NMP dans la solution oxydante, la conductivité électrique se dégrade fortement devenant inférieure à 400 $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Cela se ressent immédiatement sur le facteur de puissance dont la valeur ne dépasse pas les 10 $\mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$.

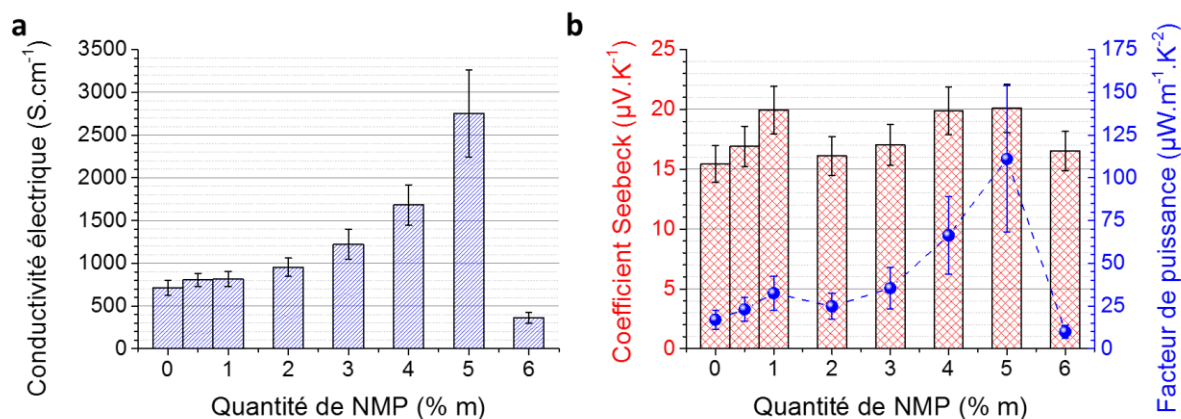


Figure III.15 : Evolution (a) de la conductivité électrique, (b) du coefficient Seebeck (histogrammes rouges) et du facteur de puissance (courbe bleue) de deux couches de PEDOT : OTf nébulisées.

La Figure III.16 montre l'aspect macroscopique des dépôts de PEDOT : OTf obtenus par nébulisation avec l'ajout progressif de la NMP dans la solution oxydante. Contrairement aux échantillons de la Figure III.8 et de la Figure III.9, ceux-ci ont des aspects plus uniformes avec moins de défauts macroscopiques. Lorsque la quantité de NMP augmente, les échantillons sont également de plus en plus translucides. Notamment parce que la quantité de PEDOT : OTf déposée décroît. Au-delà de l'optimum de 5 % m de NMP, la polymérisation est si inhibée qu'il est nécessaire de déposer trois couches pour observer une teinte bleutée sur les substrats. A 7 % m, il n'y a plus de film conducteur.

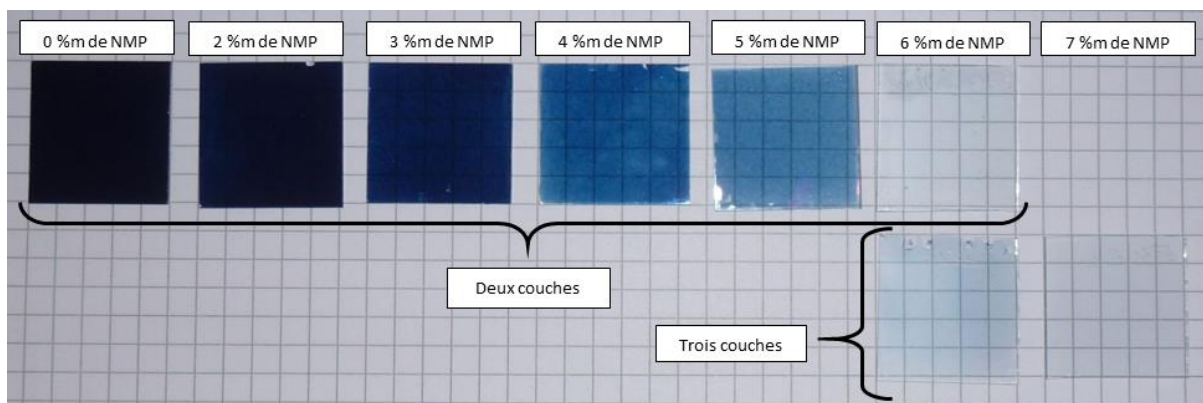


Figure III.16 : Photographie des échantillons de PEDOT : OTf élaborés par deux ou trois couches nébulisées avec l'ajout progressif de la quantité NMP dans la solution oxydante.

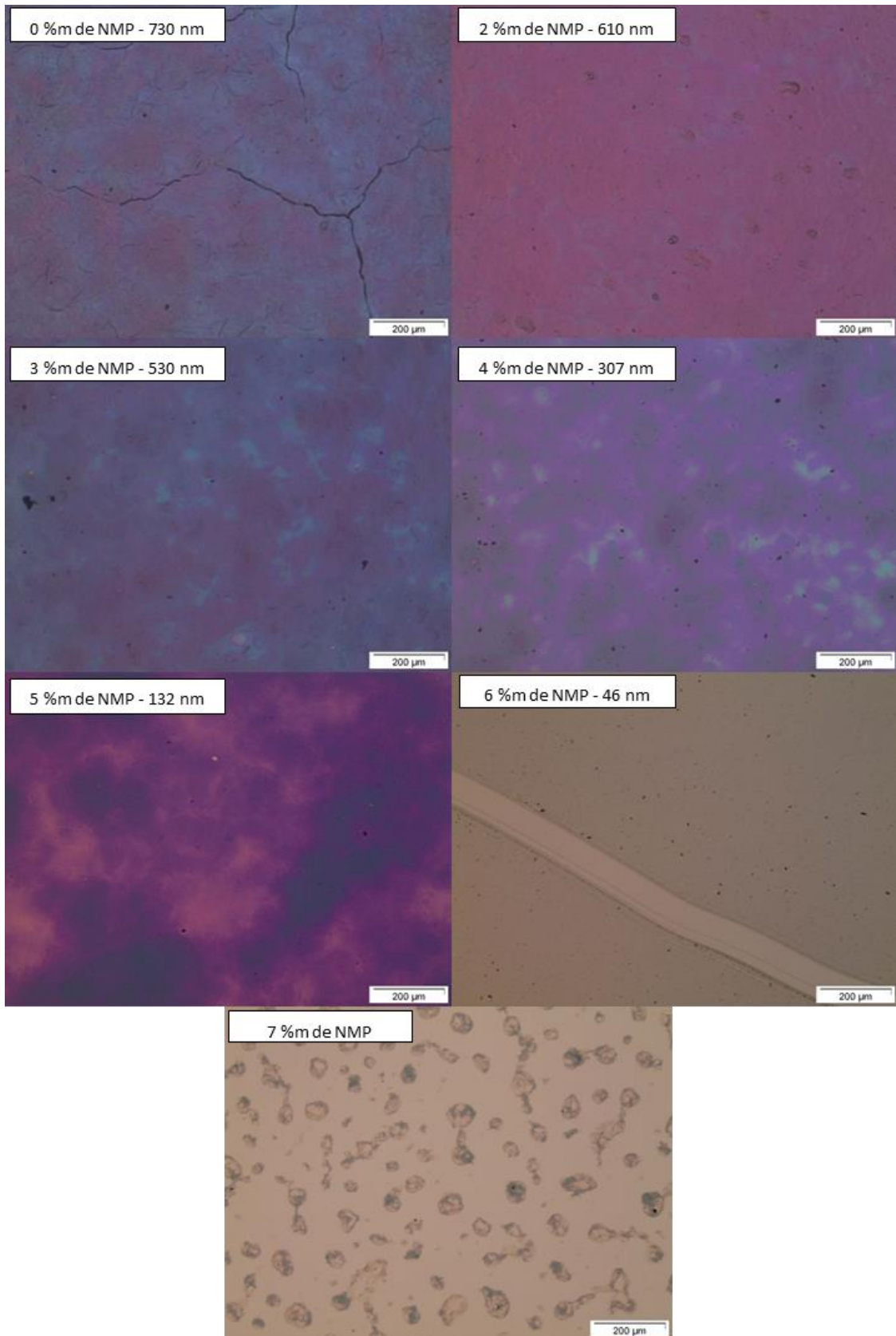


Figure III.17 : Photographie de microscope optique de films de deux couches PEDOT : OTf déposées par nébulisation. L'échantillon à 7 %m de NMP a reçu trois couches.

L'observation des échantillons au microscope optique (voir Figure III.17), montre que le PEDOT : OTf formulé sans la NMP présente de légers replis comme ceux précédemment visible sur

les dépôts épais de PEDOT : PSS (8 passages croisés). Ces replis apparaissent généralement à partir d'une épaisseur de 700 nm après un post-traitement liquide à l'éthylène glycol pour le PEDOT : PSS et à l'éthanol absolu pour le PEDOT : OTf. Au-dessus de 500 nm, les films sont plus homogènes et sombres. A partir de 3 %m (500-130 nm) des zones claires apparaissent signifiant la présence de zones moins riches en PEDOT. A 5 %m de NMP (132 nm), ces zones claires sont majoritaires. Au-delà de l'optimum à 6 %m de NMP, les films sont translucides avec un aspect gras bleuté. Et finalement, à 7%_m de NMP il n'y a que des îlots de PEDOT : OTf non connectés entre eux, ce qui explique l'absence de conduction.

Ces résultats expérimentaux montrent l'importance de la formulation de la solution oxydante pour la nébulisation ultrasonique. L'ajout de la NMP se montre d'une part crucial pour optimiser la conductivité électrique du PEDOT : OTf nébulisé. Et d'autre part, la modulation de la quantité de NMP permet d'obtenir en deux couches, des épaisseurs comprises entre 130 et 800 nm avec des niveaux de transparences variés. Finalement, l'ajout de la NMP à quelque pour cent en masse permet d'utiliser la solution oxydante plus longtemps en limitant la présence des agrégats dans les capillaires du nébuliseur. A 0 % en masse, la solution oxydante orangée devient très foncée au bout de 20 minutes. Alors qu'à 5 % en masse, les premiers agrégats n'apparaissent qu'au bout de 20 et 30 minutes avec une solution oxydante ne devenant sombre qu'après une heure d'utilisation.

Afin de mieux comprendre les résultats obtenus avec l'ajout de la NMP, les échantillons ont été caractérisés par trois techniques d'analyses déjà présentées dans l'étude bibliographique. La première est la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) par une méthode de réflexion totale atténuée (ATR) pour déterminer l'influence de la NMP sur la chimie du PEDOT. La cristallinité et la microstructure du PEDOT sont étudiées par diffraction de rayon X à incidence rasante et mesurées aux grands angles (GIWAXS). Finalement, la troisième caractérisation est la mesure de la résistance électrique des échantillons de 3 à 300 K. Cette dernière permettra de mettre en évidence les régimes de transport limitants à l'œuvre dans ces échantillons dont les conductivités électriques évoluent de 350 à 2750 S.cm⁻¹.

iii Etudes FTIR-ATR

Les films de deux ou trois couches de PEDOT : OTf nébulisées avec différentes quantité de NMP sont analysés par FTIR-ATR. La machine employée est un Vertex 70 de Bruker avec un cristal ATR en germanium conçu pour une monoréflexion dont le nombre d'onde de coupure est de 575 cm⁻¹. La source d'excitation est un laser He-Ne dont la longueur d'onde est à 632,8 nm. Les échantillons sont légèrement plaqués face dépôt contre le cristal ATR pour éviter de trop écraser les films surtout quand ils sont épais (> 500 nm). Les films de PEDOT : OTf sont analysés dans les conditions suivantes :

- Spectre final moyenné par au moins 64 acquisitions,
- Résolution de 2 cm⁻¹,

- Acquisition entre 4000 et 650 cm^{-1} ,
- Spectre de référence : air

Les spectres obtenus sont présentés dans la Figure III.18 entre 1700 et 650 cm^{-1} et sont décalés pour tous commencer à la même transmittance lorsque le nombre d'onde est de 1700 cm^{-1} . Aucun pic liés à des élongations de liaison OH liés ou de CH_2 pouvant provenir d'une contamination en eau des films et du groupement éthylènedioxy du PEDOT n'est visible entre 4000 et 1700 cm^{-1} . Le Tableau III.1 assigne les pics observés sur l'intervalle d'intérêt en se basant sur des travaux portant sur le PEDOT électropolymérisé et sur les complexes et acide à base de trifluorométhanesulfonate.

Les distances de pénétration de l'onde évanescente vont de 400 à 1050 nm entre 1700 et 500 cm^{-1} (détail du calcul en annexe C). Malgré ces fortes distances de pénétration des longueurs d'onde d'intérêts, aucun pic lié au substrat en verre n'a été détecté (voir également annexe C).

Les spectres FTIR-ATR des échantillons de PEDOT : OTf nébulisés présentent une douzaine de pics entre 1700 et 650 cm^{-1} avec des intensités relativement faibles. Le pic le plus intense à 1062 cm^{-1} a une intensité relative à peine 1,7 fois supérieure à la ligne de base pour l'échantillon préparé avec 5 %m de NMP. La faible intensité peut s'expliquer par la ligne de base qui n'est pas constante. L'intensité de celle-ci croît vers les faibles nombres d'onde. Il est probable que cela soit lié au polymère lui-même car en réalisant des spectres en transmission avec des échantillons de PEDOT : OTf déposés par tournette sur du silicium, la ligne de base reste similaire. Idem lorsque des spectres sont réalisés sur des films de PEDOT : OTf plus épais où la distance de pénétration ne dépasse pas l'épaisseur du film de PEDOT : OTf. Pour résumer, le substrat n'a pas d'influence sur l'aspect des spectres FTIR-ATR.

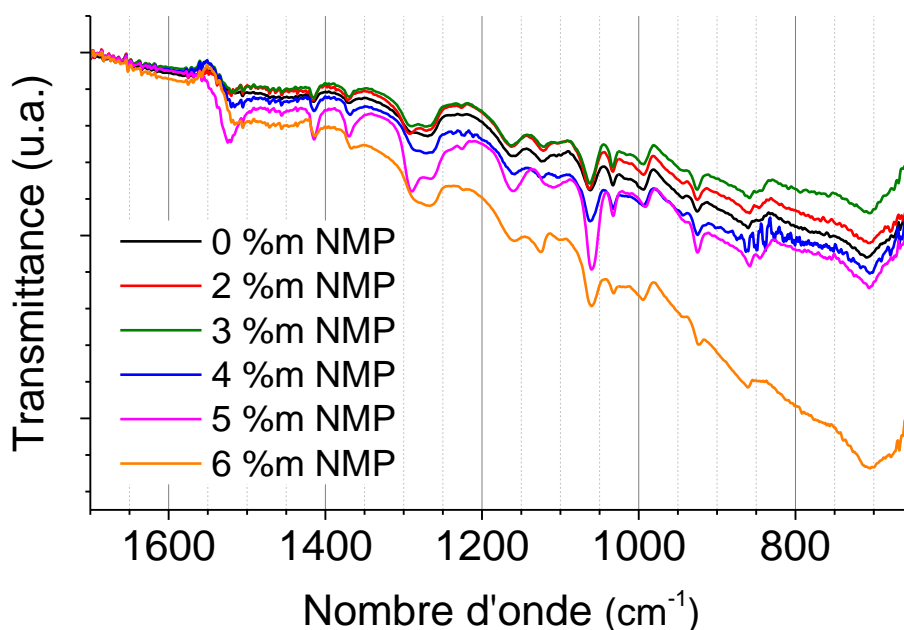
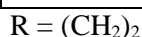


Figure III.18 : Spectres FTIR-ATR des films de PEDOT : OTf déposés par nébulisation pour différentes quantités de NMP dans la solution oxydante ($\text{Fe}(\text{OTf})_3$ à 63 $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ et PEG-PPG-PEG à 10 %m). Tous les échantillons ont reçus deux couches excepté celui avec 6 %m de NMP qui en a reçu trois.

Malgré la faiblesse des intensités, il a été possible d'assigner les pics observés sur les spectres des échantillons « minces » (deux couches). Les pics liés aux élongations des liaisons C=C du thiophène sont bien présents entre 1525 et 1370 cm^{-1} . Il est d'ailleurs possible d'observer l'élongation (ν) des liaisons C-S-C du thiophène à 925 cm^{-1} et possiblement la déformation dans le plan (δ) de ceux-ci à 706 cm^{-1} . Les vibrations correspondant au contre-ion comme le groupement sulfonate ($-\text{SO}_3$) et trifluorométhyle ($-\text{CF}_3$) se trouvent entre 1278 et 1162 cm^{-1} . La gamme de nombre d'onde entre 1150 et 990 cm^{-1} se montre assez délicate à interpréter mais il est clair que c'est là que se trouvent les diverses élongations du groupement éthylènedioxy ($-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-$). Le pic à 994 cm^{-1} peut être associé à un des modes de vibration des déformations dans la chaîne polymère lorsque celui-ci est dopé comme il en sera discuté dans la sous-partie suivante.

Tableau III.1 : Attribution des pics observés en FTIR-ATR. La nomenclature des vibrations est la suivante : élongation (ν), déformation dans le plan (δ), symétrique (s) ou asymétrique (as). Le « ? » indique une attribution incertaine.

<i>Nombre d'onde (cm^{-1})</i>	<i>Attributions</i>	<i>Références</i>
1522	ν_{as} C=C thiophène	[141]–[143]
1415	ν_{s} C=C thiophène	[141], [142]
1370	ν C-C thiophène	[55], [141], [142]
1278	ν_{as} SO_3	[144], [145]
1226	ν_{s} CF_3	[145], [146]
1162	ν_{s} SO_3	[144], [145]
1123	ν -O-R-O-	[55]
1062	ν C-O-C	[55], [141], [144]
1033	ν -O-R-O-	[55], [141]
994	Dopage	[55], [142]
925	ν C-S-C	[55], [141]
858	δ O-C-C	[141]
706	δ (C-S-C) _{cycle} ?	[55]



En superposant les spectres pour pouvoir les comparer plus facilement, il est possible d'observer qu'avec l'ajout graduel de la NMP, les spectres de PEDOT : OTf sont légèrement mieux résolus avec des pics plus fins et plus intenses. Ce qui est surtout vrai pour le PEDOT : OTf le plus conducteur synthétisé avec 5%*m* de NMP. Cet affinement irait dans le sens d'une meilleure cristallinité selon F. ELY [113] en comparant les spectres FTIR-ATR de films de PEDOT : PSS déposés également par nébulisation ultrasonique et par pulvérisation classique.

Excepté la meilleure résolution des pics du PEDOT avec l'ajout progressif de la NMP sur les spectres FTIR, il n'y a pas de modification chimique observée. Le matériau n'est pas altéré chimiquement y compris pour les pics liés au dopage. Ce qui évolue sensiblement, c'est justement la ligne de base plus intense lorsque la quantité de NMP est au-delà l'optimum. Et il ne s'agit pas de l'extension de la bande bipolaronique sinon elle se présenterait sous la forme d'une bande large allant

de 4000 à 2000 cm^{-1} comme cela a déjà été observé sur des films de PEDOT dopés par électrochimie [55]. Aucun autre exemple de déformation spectrale similaire à celui observé ici n'a été retrouvé dans la littérature pour les polymères conducteurs.

iv Etude GIWAXS

Les échantillons de PEDOT : OTf ont également été étudiés par diffraction de rayons X dans les mêmes conditions que les échantillons de PEDOT : OTf réalisés à la tournette avec la machine Rigaku Smartlab (voir chapitre 2 et annexe C). Les diffractogrammes dans le plan méridional (« Out-Of-Plane ») et équatorial (« In-Plane ») sont présentés dans la Figure III.19.

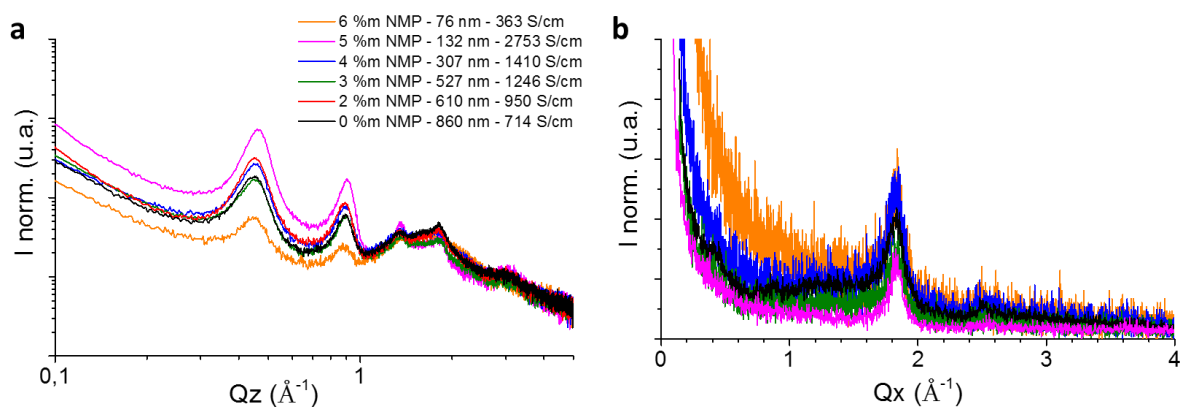


Figure III.19 : Diffractogrammes dans le plan (a) méridional Q_z et (b) équatorial Q_x des échantillons de deux couches de PEDOT : OTf nébulisées avec différentes quantités de NMP dans la solution oxydante.

Les diffractogrammes sont similaires à ceux des échantillons de PEDOT : OTf synthétisés à la tournette avec la même structure cristalline orthorhombique et organisés selon une structure « edge-on ». La distance lamellaire du premier (100) et du second (200) ordre à 13,77 Å ($0,46 \text{ \AA}^{-1}$) et 6,96 Å ($0,9 \text{ \AA}^{-1}$) sont bien visibles dans le plan méridional. Les troisième et quatrième ordres sont également visibles à 4,63 Å ($1,36 \text{ \AA}^{-1}$) et 3,43 Å ($1,83 \text{ \AA}^{-1}$). Mais ceux-ci sont partiellement cachés par une contribution amorphe centrée à 3,6 Å ($1,75 \text{ \AA}^{-1}$) et s'étalant en moyenne de 1 à 2,5 \AA^{-1} . La distance des interactions π - π est détectée dans le plan équatorial à la valeur de 3,44 Å ($1,83 \text{ \AA}^{-1}$). Il est également possible d'observer un pic très peu intense vers 2,46 Å ($2,55 \text{ \AA}^{-1}$) qui serait vraisemblablement le troisième ordre de la distance EDOT-EDOT (003) [134] et dont la distance unitaire (001) vaut en principe 7,8 Å [147].

A la différence des diffractogrammes des échantillons de PEDOT : OTf-NMP préparés par tournette, il est possible de voir une forte contribution amorphe. Son intensité est relativement constante d'un échantillon à l'autre.

Malgré cette contribution amorphe, il est possible de déterminer la taille des cristallites dans l'épaisseur du film à l'aide de la formule de Scherrer. Il faut cependant préciser qu'à cause de la bande amorphe entre 1 et 2,5 \AA^{-1} , la précision sur la régression linéaire avec la formule de Scherrer est considérablement réduite car il n'y a que deux largeurs à mi-hauteur à exploiter sur les diffractogrammes (voir détails du calcul en annexe C). Néanmoins, l'histogramme de la Figure III.20

permet d'avoir un ordre de grandeur de la taille des cristallites en fonction de la proportion de NMP. Il est à remarquer que les valeurs obtenues sont cohérentes avec ce qui a été obtenu précédemment à la tournette.

Les tailles de cristallites sont comprises entre 6 et 11 nm avec une incertitude de 3 nm en moyenne. L'apport de la NMP permet d'améliorer légèrement cette valeur entre 0 et 5 % m en passant de 7 à 11 nm. Du fait de la forte incertitude des mesures, il est raisonnable de considérer ces tailles comme quasiment constantes et assez proches. La légère augmentation de la taille des cristallites n'est donc pas la principale raison de la meilleure conductivité électrique des échantillons élaborés par nébulisation lors de l'ajout de la NMP dans la solution oxydante.

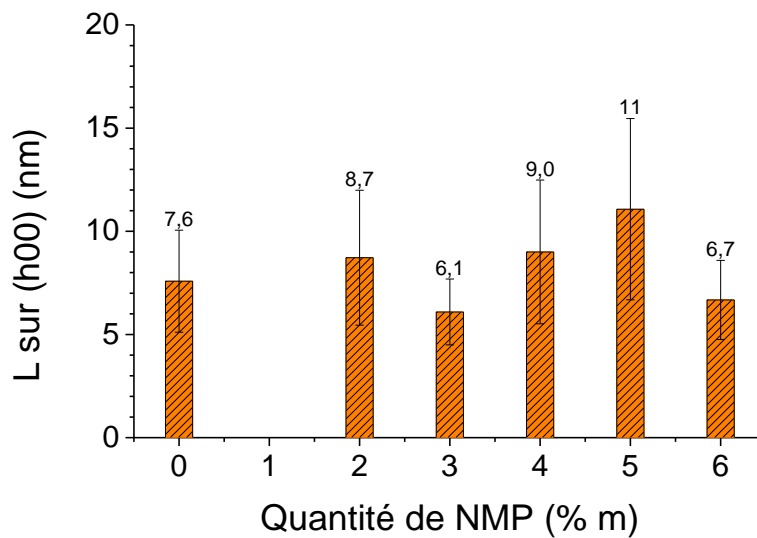


Figure III.20 : Estimation de la taille des cristallites dans le plan méridional (« Out-Of-Plane ») des échantillons de PEDOT : OTf nébulisés.

v Etude des mécanismes de transport

La dernière étude réalisée sur les échantillons de PEDOT : OTf nébulisés et synthétisés avec différentes quantités de NMP est la mesure de la conductivité en fonction de la température. Ces mesures sont réalisées dans les mêmes conditions que pour les échantillons de PEDOT : OTf préparés par tournette. L'évolution de la conductivité électrique ($\sigma(T)/\sigma(300\text{ K})$) et l'énergie d'activation réduite, W , sont respectivement présentées dans la Figure III.21a et b.

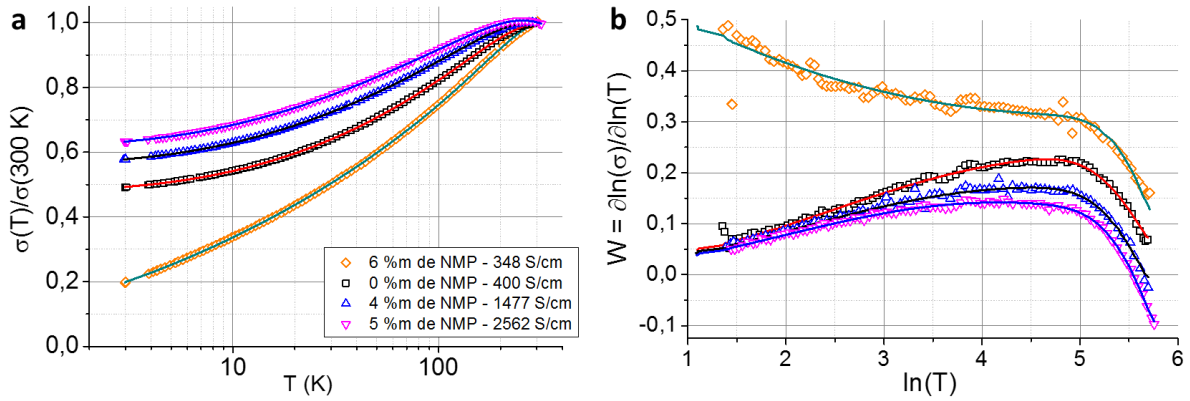


Figure III.21 : (a) Evolution du ratio de la conductivité électrique et (b) de l'énergie d'activation réduite (W) (points creux) en fonction de la température pour des échantillons de PEDOT : OTf nébulisés avec différentes quantités de NMP (2 couches chacun). Les courbes pleines sont les résultats de régression en utilisant l'équation 3.3 dans le cas d'un VRH 3D.

Tous les échantillons ont leur conductivité électrique qui diminue avec la température. Cependant, cette décroissance n'est pas égale entre les échantillons et contrairement à des semi-conducteurs classiques la conductivité est non nulle quand $T \rightarrow 0$ pour les échantillons de 0 à 6 % m de NMP. Les ratios des conductivités électriques entre 3 et 300 K varient respectivement de 0,5 à 0,63 quand la proportion de la NMP varie de 0 à 5 % m puis ce ratio diminue brusquement à 0,2 à 6 % m. Ce ratio des conductivités est d'autant plus élevé (proche de 1) que la conductivité électrique à température ambiante des échantillons est élevée. De façon égale, les échantillons de PEDOT : OTf préparés par tournette suivent la même évolution lorsqu'ils sont synthétisés sans et avec de la NMP à 7-8 % m dans la solution oxydante.

Cet effet de la NMP sur le transport se ressent d'ailleurs sur l'énergie d'activation réduite des échantillons. Tous se trouvent du côté métallique de la transition métal-isolant excepté l'échantillon à 6 % m de NMP. Sa courbe de W ayant une pente négative quelle que soit la température, ce qui est le signe d'un transport principalement de semi-conducteur. Pour les autres échantillons, le changement de pente de $W(T)$ se fait plus tardivement que pour les échantillons tournette, vers 64 K au plus bas en température au lieu de 55 K précédemment. L'échantillon synthétisé avec 5 % m de NMP présente le caractère métallique le plus prononcé de la série analysée. La pente et le signe W deviennent négatifs respectivement à 64 et 254 K. Pour les autres échantillons, ces changements se font à plus haute température.

L'expression du modèle hétérogène utilisée ici pour ajuster les points expérimentaux est la suivante :

$$\sigma(T)^{-1} = \rho(T) = \rho_{1D-m} \exp\left(-\frac{T_m}{T}\right) + \left(\sigma_0 \exp\left(-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{1+d}}\right) + \sigma_{DM} + mT^{\frac{1}{2}}\right)^{-1} \quad (3.3)$$

Cette expression est du même type que l'équation 2.3 du chapitre II. Le modèle hétérogène est ce qui permet de mieux rendre compte de l'évolution de la conductivité électrique des échantillons

avec la température. Le modèle hétérogène employé ici comporte un transport de type 1D-métal en série ($\rho_{1D-m} \exp\left(-\frac{T_m}{T}\right)$) avec deux régimes de transport en parallèle :

- Un transport par saut à distance variable ($\sigma_0 \exp\left(-\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{1+d}}$)
- Un transport de type métal désordonné ($\sigma_{DM} + mT^{\frac{1}{2}}$)

A la différence des échantillons préparés par tournette, le transport de Sheng est substitué par une conduction thermiquement activée par saut à distance variable (VRH). Cette substitution est nécessaire car l'utilisation d'un transport par effet tunnel au travers d'une barrière isolante (« Fluctuation Induced Tunneling ») tel défini par Sheng [50] n'a pas permis d'obtenir des paramètres de régression satisfaisants. De plus, il est justifié que lorsque les barrières de potentiel sont trop grandes par rapport à l'énergie thermique disponible. Le transport devient vraisemblablement de type VRH avec un exposant égal à $\frac{1}{2}$; c'est-à-dire par un transport par sauts unidimensionnels ($d = 1$) le long des chaînes pour relier deux îlots conducteurs [49]. Sur les échantillons analysés, lorsque d est fixé à 1 ou à 3, les régressions se sont montrées quasiment équivalentes en appliquant l'équation 3.3. Lorsque l'exposant $\gamma = \frac{1}{1+d}$ est laissé libre entre 0,25 et 1, l'exposant γ moyen rendu est de 0,3 ce qui est assez proche d'un transport par sauts bidimensionnels (2D) mais cela semble peu probable au vu de la morphologie microscopique du PEDOT : OTf. Il est tout à fait possible que la dimensionnalité du transport par VRH change avec la température. C'est déjà ce qui a été proposé également par Klafter et Sheng [148], [149]. Ils ont suggéré que du fait de la dispersion en taille des grains dans les métaux, il serait possible d'observer un comportement de VRH 3D à très basse température puis activé thermiquement selon un exposant $\frac{1}{2}$ (1D).

En plus de la substitution du transport de type Sheng par du VRH, il a fallu par ailleurs prendre en compte les variations en température du transport de type métal désordonné (équation 2.5). Seul le second terme, $mT^{1/2}$, lié aux interactions électron-électron a été ajouté en plus du terme constant σ_{DM} . Le dernier terme correspondant à la localisation faible des fonction d'ondes des électrons (« weak localization » [136]), $BT^{p/2}$, est quant à lui négligé pour plusieurs raisons :

- A cause du nombre important de paramètres : 9 au lieu de 7.
- Au manque de points à très basse température entre 1 et 5.
- Et enfin parce qu'à haute température les variations du VRH sont plus importantes que celles de $BT^{p/2}$ et celle-ci peut être négligée.

Néanmoins, pour des futurs travaux sur le PEDOT : OTf, il serait intéressant de réaliser des mesures de magnétoconductance en commençant à des températures plus basses. Cela permettrait d'obtenir plus de précisions sur les paramètres correctifs d'interaction et de localisation des électrons dans ce régime de transport.

Prendre en compte les variations liées aux interactions électron-électron permet de gagner en précision sur les points à basse température. Les paramètres déduits des courbes d'ajustement de la Figure III.21 se trouvent en annexe C. Les propriétés de transport des échantillons sont résumées dans le Tableau III.2.

Tableau III.2 : Tableaux résumant les propriétés de transport des échantillons de PEDOT : OTf deux couches obtenues par nébulisation et pour différentes quantités de NMP. Le premier tableau donne les propriétés de transport dans le cas d'un VRH 3D, le second pour le cas d'un VRH 1D. Les cellules grisées en vert indiquent les échantillons présentant un ratio $\frac{m}{\sigma_{DM}}$ négatif et rouge lorsque ce dernier est positif.

<i>NMP</i>	<i>Epaisseur</i>	$\sigma(300\text{ K})$	$\frac{\sigma(3\text{K})}{\sigma(300\text{ K})}$	$\frac{\rho_{1D-m}}{\rho_{total}} (a)$	$\frac{\sigma_{VRH3D}}{\sigma_{amorphe}} (a)$	T_0	$\frac{m}{\sigma_{DM}}$
% m	nm	$S.cm^{-1}$	-	%	%	K	$.10^{-2} K^{-1/2}$
0	1276	400	0,49	5,8	47,4	2092	1,12
4	243	1477	0,578	5,5	55,6	1314	-0,943
5	132	2562	0,634	4,9	64,6	1106	-2,33
6	76	348	0,2	5	53	41,8	+ ∞

<i>NMP</i>	<i>Epaisseur</i>	$\sigma(300\text{ K})$	$\frac{\sigma(3\text{K})}{\sigma(300\text{ K})}$	$\frac{\rho_{1D-m}}{\rho_{total}} (a)$	$\frac{\sigma_{VRH1D}}{\sigma_{amorphe}} (a)$	T_0	$\frac{m}{\sigma_{DM}}$
% m	nm	$S.cm^{-1}$	-	%	%	K	$.10^{-2} K^{-1/2}$
0	1276	400	0,49	6,9	15,9	101	5,98
4	243	1477	0,578	7,5	18,2	62	3,7
5	132	2562	0,634	7,15	22,8	53	2,17
6	76	348	0,2	8,9	28,1	5,2	174

a. Ratio calculé pour $T = 300\text{ K}$

Pour le cas VRH 3D, il en ressort que la résistivité provenant des cristallites (quasi-1D-métal) n'est responsable en moyenne que de 5,3 % de la résistivité totale dans les films à température ambiante. Elle n'évolue presque pas avec la proportion de NMP. Ce qui est cohérent avec les mesures de diffraction des rayons X où les variations de taille des cristallites sont trop faibles pour justifier la totalité de l'amélioration de la conductivité électrique. Comme expliqué dans le chapitre 2 sur la partie transport, la conductivité électrique globale est améliorée car les régimes de transport exprimés dans la zone amorphe sont optimisés. Avec l'ajout progressif de la NMP, il y a une meilleure répartition de la conduction entre le transport par saut et celui du métal désordonné. Dans les échantillons entre 4 et 5 % m de NMP, le VRH 3D est responsable respectivement de 55,6 et 64,6 % de la conductivité dans la zone amorphe. A 6 % m de NMP, la conductivité est dégradée notamment parce que le transport du régime de type métal désordonné a une composante constante nulle ou alors très faible respectivement pour le cas 3D ou 1D. Par ailleurs, quel que soit la dimensionnalité du mode de transport par saut à distance variable (1D ou 3D), il faut également remarquer que le rapport m/σ_{DM} diminue lorsque la conductivité augmente. Ce qui signifie que les échantillons s'éloignent de plus en plus de la transition métal-isolant pour aller vers un régime de transport de plus en plus métallique [136].

Les résultats du Tableau III.2 sur le régime de type métal désordonné donnent deux arguments en faveur d'un VRH 3D et qui a été reporté par Ahlskog et Menon [136]. Premièrement, les résultats expérimentaux obtenus avec des polymères conducteurs de type métallique avec des chaînes non alignées montrent qu'expérimentalement un changement de signe pour le rapport m/σ_{DM} se produit pour un ratio de résistivité ($\rho(3\text{ K})/\rho(300\text{ K})$) aux alentours de 2,3. Or dans le cas VRH 1D, ce changement de signe se ferait probablement pour un ratio de résistivité de 1,3 au lieu de 1,9 dans un cas de VRH 3D. Le second argument est que le facteur $m \propto [\frac{4}{3} - \frac{3}{2}\gamma F_{\sigma}]$ a un signe dépendant principalement du facteur de Hartree F_{σ} et du paramètre γ lié à la structure électronique. Le produit de ces deux paramètres est connu pour être sensible au désordre du matériau [135]. Ainsi le facteur m doit devenir négatif quand les échantillons sont de plus en plus métalliques à cause du paramètre d'interaction ($\gamma F_{\sigma} > 0$) qui augmente [135], [136], [150]. Ce n'est pas ce qui est obtenue lorsque les régressions sont réalisées avec un transport de type VRH 1D. Dans ce dernier cas, les régressions rendent le paramètre d'interaction (γF_{σ}) toujours plus petit en magnitude puisque m croît positivement (voir annexe C). A l'inverse pour le cas VRH 3D, les régressions donnent un facteur m initialement positif devenant négatif lorsque le PEDOT : OTf est synthétisé avec 4 %m de NMP ($\rho(3\text{ K})/\rho(300\text{ K}) < 2,3$). C'est en principe ce qui doit se produire lorsque des échantillons quittent le régime isolant pour devenir métalliques. Par ailleurs, ce facteur m remonte lorsque l'optimum en NMP est dépassé et que la conductivité électrique à température ambiante se dégrade.

vi Discussion des résultats obtenus sur les films minces nébulisés

Les analyses par FTIR, DRX et transport sur les films minces de PEDOT : OTf obtenus par nébulisation permettent de comprendre un peu mieux l'augmentation de la conductivité électrique lors de l'ajout progressif de la NMP jusqu'à 5 %m dans la solution oxydante. Cette augmentation est principalement due à l'optimisation des régimes de transport dans la zone amorphe. L'absence d'une augmentation du pic lié au dopage à 994 cm^{-1} en FTIR et la stabilité du coefficient Seebeck indiquent qu'il n'y a ni suroxydation, ni une réduction trop importante du matériau. La légère diminution de la contribution amorphe en DRX centrée à $1,75\text{ \AA}^{-1}$ et l'augmentation en amplitude du facteur m (i.e. de γF_{σ}) dans l'équation 2.5 et 3.3 est vraisemblablement liée à une meilleure organisation globale de la phase amorphe. Le second point est que l'ajout progressif de la NMP dans la solution oxydante réduit l'épaisseur du polymère déposé et permet au passage un meilleur nettoyage des films. Par conséquent, il serait normal d'obtenir un transport interchaînes plus efficace en l'absence de sous-produit isolant comme le PEG-PPG-PEG. Cependant, la présence de sous-produits de la réaction ou composés issus de la solution oxydante ($\text{Fe}(\text{OTf})_3$, copolymère à bloc, EDOT et NMP) n'a pas été détecté en FTIR pour ces échantillons minces.

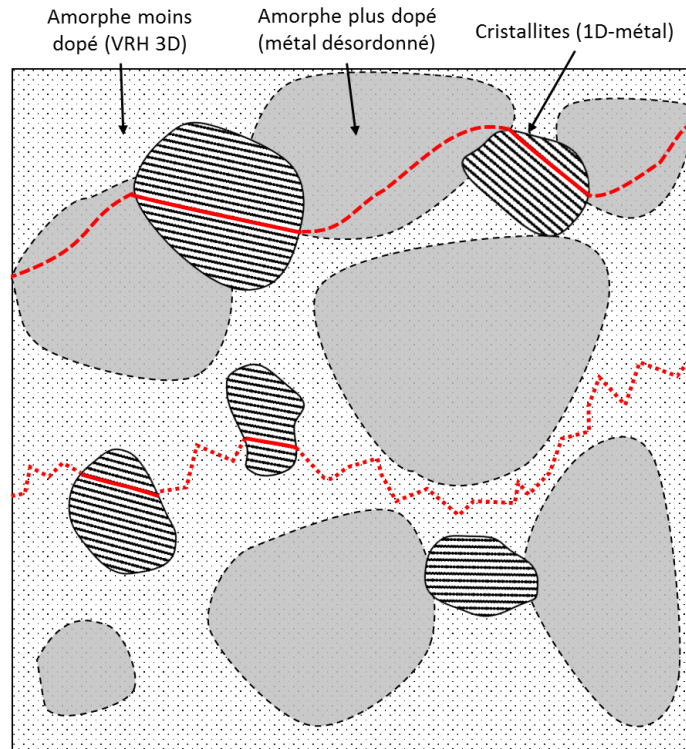


Figure III.22 : Proposition de représentation du modèle hétérogène employé dans les films nébulisés de PEDOT : OTf. Les deux trajectoires rouges sont les probables parcours des porteurs de charge dans les différentes zones. Une étant dédiée aux régimes de transport délocalisé (1D-métal et métal désordonné) et la seconde aux régimes localisés (VRH3D ou 1D)

D'après Zuppiroli [151], les matériaux polymères fortement dopés peuvent présenter des groupements de polarons (« polaronic cluster ») et de bipolarons dans lesquels ces porteurs de charge peuvent s'étendre d'une chaîne à une autre plutôt que sur une chaîne unique. Ceci est permis par la proximité des contre-ions capable de stabiliser ces bipolarons transverses. Ces (bi)polarons répartis entre deux chaînes sont vraisemblablement ce qui permet d'optimiser le transport interchaînes avec un régime adiabatique. La concentration des dopants dans le film peut varier localement, créant ainsi des zones plus ou moins dopées. Le transport dans ces zones moins dopées est moins efficace et doit alors être activé thermiquement (VRH). C'est ce qui pourrait être respectivement à l'origine du transport de type métal désordonné et du transport VRH dans les zones de type agrégats de (bi)polarons et les zones amorphes moins dopées telles que représentées sur la Figure III.22. Les fluctuations des régimes de transports seraient ainsi dues principalement à la répartition plus ou moins homogène des dopants dans le film et à la capacité à créer des (bi)polarons transverses. Ainsi à l'approche du régime métallique de 0 à 5 %m de NMP, la répartition des dopants serait de plus en plus homogène avec des agrégats de (bi)polarons et des cristallites en série étendus sur l'ensemble du film. Ce qui expliquerait la conductivité électrique non nulle quand $T \rightarrow 0$ K. Ces agrégats de (bi)polarons seraient d'autant plus homogènes et grands que σ_{DM} l'est également. La meilleure répartition des dopants permet également aux phases amorphes avec un régime VRH de s'améliorer. Sachant que dans ce dernier, la température d'activation T_0 vaut approximativement $16/k_B N(E_F) L_{loc}^3$ [49] et que la température d'activation T_0 diminue de moitié entre 0 et 5 %m de NMP. Cela peut signifier que soit la densité d'état localisé au

niveau de Fermi ($N(E_F)$) ainsi que la longueur de localisation (L_{loc}) des états accessibles pour le transport par saut sont plus élevés. Ce qui va dans le sens d'une homogénéisation des états accessibles pour le transport et donc par extension d'une meilleure répartition des dopants dans le matériau.

Ce qu'implique le modèle hétérogène employé ici (équation 3.3) est qu'il y a coexistence à la fois de porteurs de charge localisés (VRH) et délocalisés (métal désordonné) dans la même phase amorphe. De futures expériences devront mettre un peu plus à l'épreuve cette représentation. La réduction (électro)chimique d'échantillon de PEDOT : OTf nébulisé devrait permettre d'obtenir plus d'informations sur la contribution VRH dans la phase amorphe. Car avec la baisse de la quantité de porteur de charge, les échantillons devraient passer d'un régime métallique à isolant en passant par un régime critique où le W est constant. Le croisement de ces informations avec les propriétés thermoélectriques devraient pouvoir donner des pistes sur ce que doit avoir un bon matériau organique thermoélectrique.

Si l'on s'en tient à ces premiers résultats, il est clair que dans le cas des matériaux similaires aux PEDOT : OTf, le transport des charges dans la phase désordonnée est critique pour obtenir de bons facteurs de puissance ($>100 \mu W \cdot m^{-1} K^{-2}$). Dans les exemples précédents, cela arrive lorsque la contribution VRH et métal désordonné ont respectivement un pré-facteur σ_0 et un terme constant σ_{DM} élevé.

4. Influence de la mise en œuvre sur les propriétés du polymère

A la suite des études menées sur les paramètres de pulvérisation et de formulation, il reste encore à déterminer l'impact du procédé sur les dépôts. Ce dernier ne concerne pas les paramètres dépendant de la machine comme la température et la distance entre la buse et le substrat. Il s'agit en réalité d'identifier les étapes du dépôt susceptibles de nuire aux performances d'une part et les solutions à envisager pour les résoudre d'autre part. Cela à son importance, car s'il est aisé d'avoir des bonnes performances sur des couches entre 100 et 300 nm sur une surface de $2,5 \times 2,5 \text{ cm}^2$, il peut en être tout à fait autrement sur une surface plus grande ($> 500 \text{ cm}^2$) et pour des épaisseurs plus élevées.

A Propriétés thermoélectriques en fonction de la méthode de dépôt

i Comparaison des performances thermoélectriques selon deux méthodes de dépôt

Jusqu'à présent, les dépôts de PEDOT : OTf produits avec le nébuliseur ultrasonique étaient constitués de deux à trois couches en réalisant le même nombre de passages croisés au-dessus du substrat. Ces passages croisés sont réalisés en continue. Une fois ceux-ci achevés, l'échantillon est placé sur une plaque chauffante pour activer la polymérisation. L'échantillon est finalement nettoyé deux fois deux minutes minimum dans un cristalliseur rempli d'éthanol absolu. Ce type de couches continues est noté « c.c. » et correspondait au terme « couche » précédemment employé. Une autre alternative pour réaliser le dépôt est de faire polymériser le film puis de le rincer tous les deux

passages croisés. Le procédé s'opère ainsi jusqu'à atteindre le nombre de couches désirées. Cette méthode est nommée dépôt empilé et notée « c.e. ».

Avec les expériences précédentes, il a été ponctuellement remarqué qu'au-delà de deux passages croisés il arrivait que la conductivité électrique des films se détériore. Des expériences ont donc été réalisées afin de déterminer l'influence de la méthode de dépôt sur les propriétés thermoélectriques des films de PEDOT : OTf nébulisés sans et avec 5 % m de NMP entre 1 et 8 passages croisés. Les résultats sont présentés à la Figure III.23 et la Figure III.24.

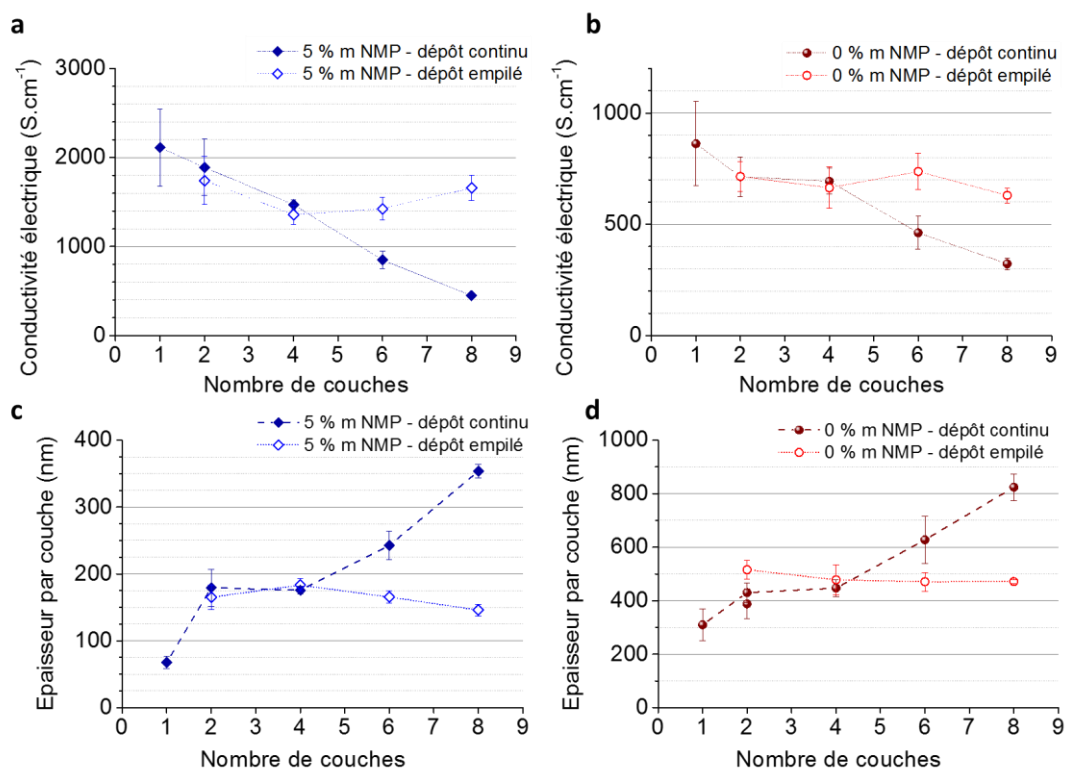


Figure III.23 : Evolution de (a), (b) la conductivité électrique et (c), (d) de l'épaisseur déposée à chaque couche en fonction du nombre de passages croisés. Il s'agit de films de PEDOT : OTf synthétisés avec 0 (ronds rouges) et 5 % m de NMP (losanges bleus) déposés selon deux méthodes de dépôt différentes, une continue (points pleins) et une empilée (points creux).

Les Figure III.23.a et b permet de constater que le dépôt par couche continue (c.c.) entraîne la diminution de la conductivité électrique avec le nombre de passages croisés. Celle-ci passe respectivement de 860 à moins de 350 $S \cdot cm^{-1}$ entre 1 et 8 c.c. pour la formulation avec 0 % m de NMP. Dans la seconde formulation avec 5 % m de NMP, la diminution de la conductivité électrique est plus importante en passant de 2110 à 450 $S \cdot cm^{-1}$ entre 1 et 8 c.c. A l'inverse, la méthode de dépôt empilé (c.e.) réduit cette baisse à 5 % par rapport à la conductivité électrique initiale entre 1 et 8 c.e. pour la formulation contenant du co-solvant NMP. Après une légère baisse, celle-ci se stabilise à 1658 $S \cdot cm^{-1}$ entre 4 et 8 c.e. De même, la conductivité électrique des couches empilées de PEDOT : OTf sans co-solvant se stabilise vers 630 $S \cdot cm^{-1}$, ce qui représente une diminution d'un peu moins de 12 % de la conductivité électrique initiale qui est à 714 $S \cdot cm^{-1}$ pour 2 c.c.

Quelle que soit la formulation, la méthode de dépôt continu entraîne une baisse conséquente de la conductivité électrique. La principale raison de cette dégradation est illustrée dans la Figure III.23.c et d. Il s'agit de l'augmentation brusque de la quantité de matière déposée au-delà de 4 c.c. Cette augmentation brusque de la quantité de matière déposée par couche est indépendante de la formulation employée. En principe, la machine de spray doit déposer la même épaisseur à chaque passage croisé. Or après 4 c.c, celle-ci dépasse les 160 nm par couche pour monter jusqu'à plus de 350 nm par couche à 8 c.c dans le cas d'une formulation contenant 5 %m de NMP. L'épaisseur finale obtenue représente l'équivalent de plus de 17 passages croisés d'un film avec 2 c.c. alors que le film n'en a reçu que 8. Le comportement est le même pour la formulation sans NMP, où le film à 8 c.c. représente plus de 15 passages croisés d'un film mince à 2 c.c. A l'inverse, l'évolution de l'épaisseur par couche est stable quel que soit le nombre de passages croisés pour une méthode de dépôt empilé.

En plus des variations anormales des épaisseurs pour la méthode de dépôt continu, la résistance carrée des échantillons au-delà de 4 c.c. est également affectée. Celle-ci décroît moins rapidement que ce qui peut être observé pour les films équivalent obtenus avec la méthode de dépôt empilé. A 6 et 8 c.c pour la formulation contenant de la NMP, il y a respectivement une augmentation de 14 et 52 % de la résistance carrée comparés aux films avec 6 et 8 c.e. De façon similaire, la résistance carrée est légèrement plus grande pour les dépôts continus préparés sans NMP mais cette augmentation est moindre.

Quoiqu'il en soit, l'augmentation anormale de l'épaisseur déposée et dans une moindre mesure celle de la résistance carrée lorsque le nombre de passages croisés augmente sont les principaux facteurs de la dégradation de la conductivité électrique.

En parallèle de cette dégradation de la conduction électrique, le coefficient Seebeck est également affecté négativement par ces évolutions mais de façon plus légère comme illustré à la Figure III.24.a. Cette fois-ci, quelle que soit la méthode de dépôt continu ou empilé, le coefficient Seebeck est en moyenne moins élevé quand l'épaisseur augmente. Cette diminution du coefficient Seebeck est plus forte pour la formulation contenant de la NMP avec une perte comprise respectivement entre 17 et 6 % pour la méthode continue et empilée. A l'inverse, pour les films de PEDOT : OTf issus d'une formulation sans co-solvant, le coefficient Seebeck reste globalement stable mais en-dessous de $16 \mu\text{V.K}^{-1}$ sauf pour l'échantillon avec 2 c.e. (1+1 c.c.) et 1 c.c qui sont respectivement à $18,2$ et $22,4 \mu\text{V.K}^{-1}$.

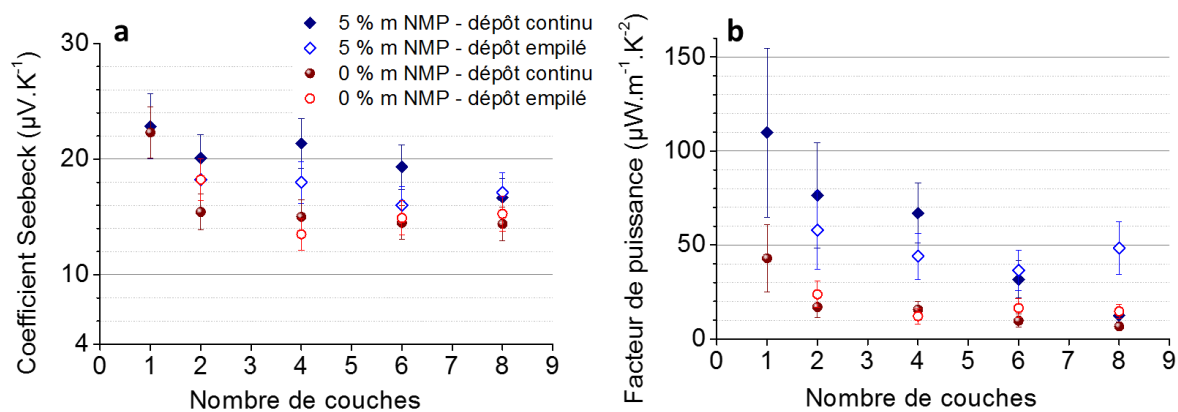


Figure III.24 : (a) Coefficient Seebeck et (b) facteur de puissance en fonction du nombre de passage croisé des échantillons de PEDOT : OTf nébulisés avec 0 (ronds rouges) et 5 %m de NMP (losanges bleus) pour différentes méthode de dépôt (idem qu'à la Figure III.23)

La conséquence pour le facteur de puissance ($\alpha^2 \sigma$) est globalement une forte diminution de ce dernier qui passe de plus de 100 à moins de 15 $\mu W \cdot m^{-1} \cdot K^{-2}$ entre 1 et 8 c.c. pour le PEDOT : OTf formulé avec 5 %m de NMP. Le facteur de puissance est plus stable pour les échantillons de même formulation mais déposés avec une méthode de dépôt empilé. Celui-ci ne décroît qu'entre 58 et 36 $\mu W \cdot m^{-1} \cdot K^{-2}$ entre 2 et 8 c.e. Le facteur de puissance des dépôts empilés est initialement moins élevé que celui des dépôts continu à cause du coefficient Seebeck plus faible. Cependant, avec ce procédé alternatif, lorsque le nombre de couches augmente ce coefficient Seebeck diminué est compensé par la plus grande stabilité de la conductivité électrique.

ii Post-traitements

Au vu des résultats précédent, la méthode de dépôt a une influence importante sur l'épaisseur déposée et également sur les propriétés thermoélectriques. La différence d'épaisseur déposée est la principale source de dégradation de la conductivité électrique. A 8 c.c, la différence d'épaisseur est pratiquement responsable de 66 % de l'écart de conductivité avec la 8 c.e. Une explication possible de ce surcroît d'épaisseur serait la présence résiduelle de copolymère PEG-PPG-PEG dans le film. Ce copolymère électriquement isolant serait mal lavé du film et ferait augmenter l'épaisseur sans participer à la conduction électrique. Cette hypothèse est corroborée par l'aspect plus mâ et la texture plus grasse des échantillons les plus épais à 8 c.c que leurs équivalents à 8 c.e (cf. annexe B).

Afin de vérifier cette hypothèse mais aussi pour trouver un moyen de nettoyer correctement les films de PEDOT : OTf épais, des expériences visant à choisir un meilleur solvant pour l'étape de nettoyage sont réalisés. Les échantillons utilisés ici sont des films de PEDOT : OTf synthétisés avec 5 % m de NMP et regroupés en deux groupes de 2 et 8 c.c. A la fin de la polymérisation de chaque échantillon, un premier solvant différent de l'éthanol de nettoyage est testé. Le second et dernier nettoyage est réalisé dans l'éthanol absolu afin de retirer le premier solvant et un minimum de précurseurs de la solution réactive. Ces lavages sont réalisés de la même façon que pour les

échantillons précédents, c'est-à-dire deux fois deux minutes dans un premier puis un second cristalliseur.

En plus du solvant initial, l'éthanol, les nouveaux solvants testés sont le méthanol, l'isopropanol, la NMP et l'eau dé-ionisé (EDI). Le choix de ces solvants s'est basé sur des tests qualitatifs de solubilisation du PEG-PPG-PEG avec ces solvants. Les meilleurs solvants dans la liste précédente étant le méthanol et l'éthanol suivi par la NMP et l'isopropanol. Finalement, le moins bon solvant de cette liste est l'eau DI. Les résultats obtenus sur la résistance carrée et l'épaisseur des deux groupes des échantillons de 2 et 8 c.c. sont présentés à la Figure III.25.

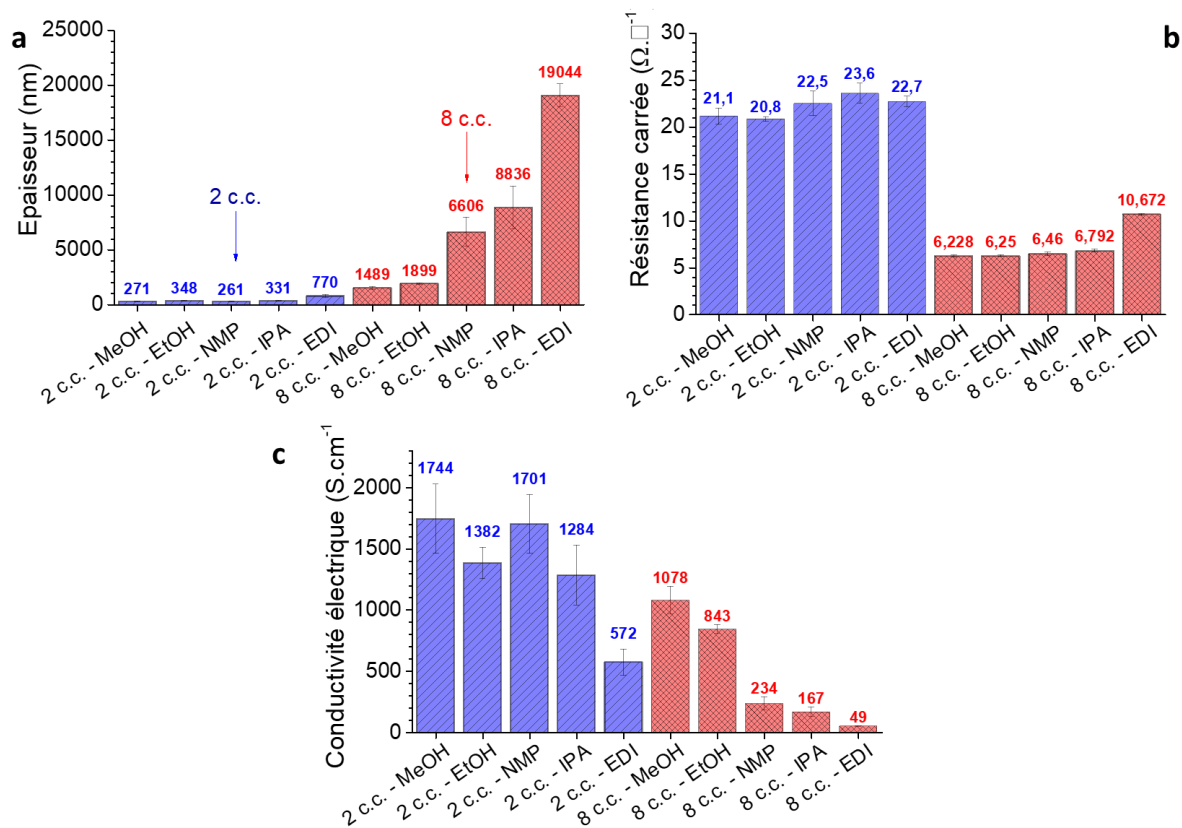


Figure III.25 : Evolution de (a) l'épaisseur, (b) de la résistance carrée et (c) de la conductivité électrique des échantillons de PEDOT : OTf formulés avec 5 %m de NMP et déposés à 2 et 8 c.c. mais nettoyés avec cinq solvants différents : NMP, méthanol (MeOH), éthanol (EtOH), isopropanol (IPA) et eau dé-ionisée (EDI).

En première analyses des résultats obtenus, pour les échantillons de deux couches continues de PEDOT : OTf, les épaisseurs ne varient qu'entre 250 et 350 nm pour tous les solvants exceptés pour l'échantillon traité par de l'eau DI. Ce dernier présente une épaisseur de 770 nm, soit une surépaisseur de plus de 420 nm comparée à l'échantillon avec l'épaisseur la plus proche pour le groupe de 2 c.c. Néanmoins, cela reste homogène comparé aux résultats obtenus sur les échantillons à 8 c.c. où les épaisseurs varient de 1,49 μm à plus de 8,8 μm entre le méthanol et l'isopropanol et jusqu'à plus de 19 μm pour l'échantillon nettoyé dans l'eau DI. En ce qui concerne la résistance carrée des échantillons entre les deux groupes de 2 et 8 c.c, celle-ci est assez homogène pour tous les solvants. Soit respectivement une résistance carrée moyenne de 22,1 et 6,4 $\Omega \cdot \square^{-1}$ pour les groupes d'échantillons de 2 et 8 c.c. La seule exception est encore l'eau DI à 8 c.c. pour qui la résistance carrée

est de $10,7 \Omega.\square^{-1}$, soit une valeur supérieure de 62 % à la valeur moyenne du groupe de 8 c.c. La conséquence pour la conductivité électrique est donc une conductivité électrique qui varie entre 1700 et un peu moins de 1400 S.cm^{-1} pour les échantillons avec 2 c.c. en excluant l'eau DI. Pour le groupe de 8 c.c., celle-ci décroît d'à peine 1000 à moins de 200 S.cm^{-1} pour les échantillons nettoyés dans le méthanol, l'éthanol, la NMP et l'isopropanol. Les échantillons nettoyés dans l'eau DI ont la conductivité électrique la plus faible de leur groupe à cause de leur surépaisseur et de leur plus grande résistance carrée comparées à la moyenne.

La plus grande conductivité électrique obtenue avec le groupe de 8 c.c. est celui où le méthanol est utilisé comme premier solvant. Celui-ci atteint les 1078 S.cm^{-1} car il présente l'épaisseur et la résistance carrée la plus faible de ce groupe. Afin de vérifier que le méthanol est effectivement un bon solvant de nettoyage pour les films après polymérisation, des post-traitements avec ce solvant ont été réalisés avec les échantillons épais initialement nettoyés avec le méthanol, la NMP et l'IPA. Ce post-traitement consiste à laisser ces échantillons immerger plus longtemps, au moins 10 minutes, dans un cristalliseur rempli de méthanol. Ces échantillons ont été ensuite recuits à $120 \text{ }^\circ\text{C}$.

Les résultats obtenus pour ces échantillons post-traités correspondent aux carrés creux et bleus de la Figure III.26.a. Dans cette figure, le graphe présente la résistance carrée des échantillons en fonction de leur épaisseur avec une double échelle logarithmique. Cela permet de visualiser en une fois les variations de la résistance carrée et de l'épaisseur et donc de la conductivité électrique. Les échantillons avant post-traitement y sont également représentés à titre de comparaison. Tous les échantillons avant post-traitement ont des conductivités électriques allant de 1078 (MeOH) à moins 170 S.cm^{-1} (IPA). Après le post-traitement dans le méthanol, les trois échantillons concernés ont quasiment la même conductivité électrique moyenne de 1257 S.cm^{-1} et des épaisseurs abaissées à moins de 1150 nm alors que la résistance carrée moyenne n'augmente que légèrement de 6,4 à $7,15 \Omega.\square^{-1}$.

La Figure III.26.b montre un effet inattendu de la présence de cette surépaisseur qui est la diminution progressive du coefficient Seebeck lorsque celle-ci augmente pour le groupe de 8 c.c. Le pouvoir thermoélectrique atteint son plus bas niveau avec l'échantillon traité par de l'eau DI qui devient inférieur à $12 \mu\text{V.K}^{-1}$. Le post-traitement dans le méthanol des échantillons précédents a également un effet sur le coefficient Seebeck. Celui-ci augmente après le post-traitement y compris pour l'échantillon initialement nettoyé avec le méthanol.

La conséquence de ces résultats est que le facteur de puissance est alors multiplié par plus 10 dans le cas de l'IPA et de la NMP pour se situer finalement à 36 et $52,7 \mu\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-2}$. Le gain de 44 % sur le facteur de puissance est plus modeste pour l'échantillon épais nettoyé initialement avec le méthanol.

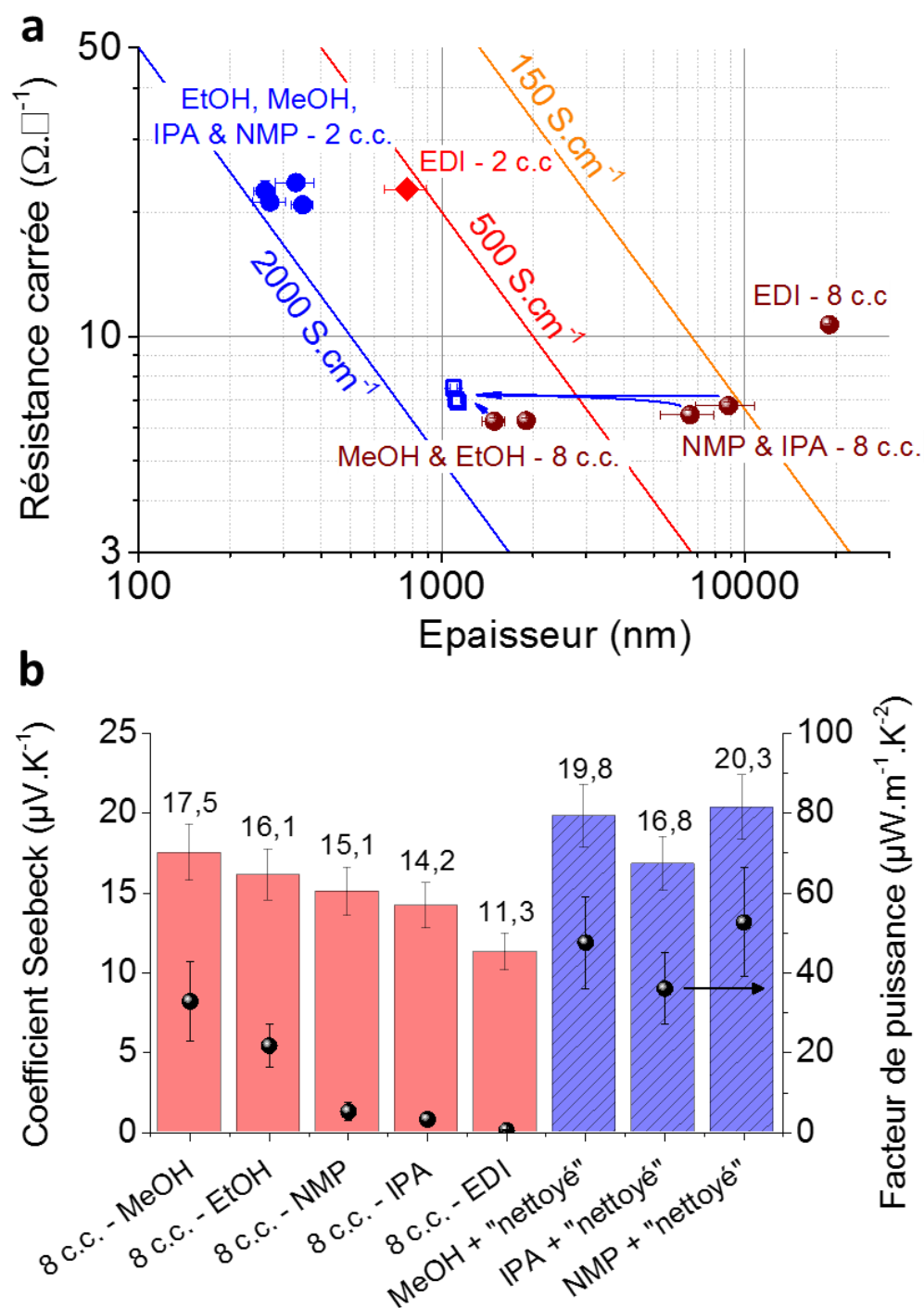


Figure III.26 : (a) Suivi de la résistance carrée en fonction de l'épaisseur des échantillons de PEDOT : OTf formulés avec 5 %m de NMP pour 2 (ronds bleus et losange rouge) et 8 c.c. (ronds rouge bordeaux). Les flèches et les carrés creux bleus indiquent l'effet du post-traitement sur les échantillons 8 c.c. initialement nettoyés dans le méthanol, la NMP et l'IPA. Les trois courbes orange, rouge et bleu sont respectivement des courbes d'iso-conductivité électrique pour 150, 500 et 2000 $S \cdot cm^{-1}$. (b) Coefficient Seebeck et facteur de puissance (ronds noir) des mêmes échantillons 8 c.c pour les différents solvants testés avant (histogrammes rouges) et après le post-traitement prolongé dans le méthanol (histogrammes bleus).

Ces différents résultats indiquent que le choix du solvant pour l'étape de nettoyage après activation de la polymérisation est déterminant pour optimiser les propriétés thermoélectriques des films de PEDOT : OTf avec 8 c.c. La surépaisseur des échantillons épais est d'autant plus importante que le solvant employé solubilise mal le copolymère. Cette surépaisseur en plus d'abaisser la

conductivité électrique semble également jouer un rôle sur le transport. Les résistances carrée et le pouvoir thermoélectriques des échantillons en sont d'autant plus dégradés que la surépaisseur est importante.

B Caractérisations physico-chimiques

L'évolution des propriétés thermoélectriques à forte épaisseur et après post-traitement posent un certain nombre de questions. Mise à part quelques exemples rarement reproduits dans la littérature [59], [152], il est anormal de voir le coefficient Seebeck et la conductivité électrique augmenter de façon concomitante. Quel est l'impact réel de cette phase isolante de PEG-PPG-PEG sur la conductivité électrique et le pouvoir thermoélectrique du PEDOT : OTf ? Est-ce qu'il s'agit simplement d'une phase principalement isolante en parallèle de la phase conductrice principale ou est-ce plus complexe ? Dans cette sous-partie, les résultats issus de caractérisations similaires à celles menés dans la sous-partie précédente à savoir de la spectroscopie FTIR, UV-Vis-PIR, GIWAX et transport seront présentés.

i Etude spectroscopique

Contrairement aux expériences précédentes sur la formulation, les spectres FTIR et UV-Vis-PIR ont permis de révéler des transformations notables sur les différents échantillons.

D'abord sur la méthode de dépôt continu ou empilé, la Figure III.27.a et b montrent les spectres FTIR des échantillons lorsque le nombre de couches passe de 2 à 8.

Pour la méthode de dépôt empilé (c.e.), les spectres sont identiques lorsque l'épaisseur augmente. A chaque couche empilée supplémentaire le film de PEDOT : OTf reste stable d'un point de vue chimique. A l'inverse, les spectres FTIR-ATR des dépôts continus présentent des modifications graduelles lorsque l'épaisseur augmente. Ces modifications sont concomitantes avec la dégradation de la conductivité électrique et de la surépaisseur mesurée à la Figure III.23.

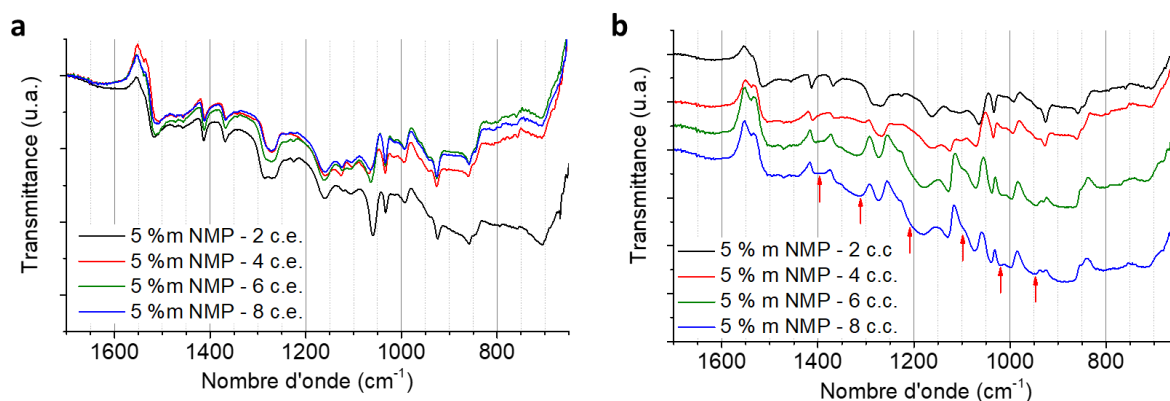


Figure III.27 : Spectres FTIR-ATR des échantillons de PEDOT : OTf nébulisés pour différentes méthodes de dépôt (a) empilé (c.e.) et (b) continu (c.c.). Les flèches rouges indiquent les modifications de pics associés au sur-dopage. Les spectres sont soit artificiellement regroupés pour démarrer à la même valeur de transmittance à 1700 cm^{-1} , soit volontairement séparés pour aider à la visualisation.

Les principales modifications annotées par des flèches rouges sont les suivantes :

- Les deux pics des elongations symétriques et asymétriques C=C du thiophène sont remplacés par un pic large et moyen centré à 1394 cm^{-1} .
- Une bosse centrée à 1317 cm^{-1} apparaît à proximité de l'elongation asymétrique du groupement sulfonate.
- Deux épaulements s'étalant en direction des grands nombres d'onde apparaissent vers 1200 et 1100 cm^{-1} .
- Un pic situé à 1018 cm^{-1} et un épaulement large entre 950 cm^{-1} et 984 cm^{-1} apparaissent.

Il est à noter que pour les spectres des échantillons épais, aucun pics liés aux autres sous-produits de la solution oxydante comme le $\text{Fe}(\text{OTf})_3$ et la NMP n'ont été détectés (cf. annexe C). Ces composés auraient donné lieu à des pics supplémentaires différents de ceux recensés ici. Si la présence du copolymère dans les films de PEDOT : OTf est plus que probable d'un point de vue visuel (voir annexe B) et des mesures AFM ou profilomètre. Sa présence en spectroscopie IR n'est pas évidente à déterminer. Il y a bien la présence de pics d'elongation des groupements méthyle et CH_2 entre 3000 et 2900 cm^{-1} mais la vibration lié au groupement éthylènedioxy dans ce copolymère qui est normalement très intense à 1105 cm^{-1} (cf. annexe C), est quasiment absente dans les spectres de films épais. Un pic situé à 1130 cm^{-1} et dont l'amplitude augmente avec le nombre de passages croisés continus pourrait être associé à une des nombreuses elongations C-O-C du PEG-PPG-PEG entre 1150 et 1030 cm^{-1} . Cependant, ce pic est également présent sur les spectres de dépôts empilés de PEDOT : OTf et parfois sur les spectres de couches minces (cf. Figure III.18). D'autres analyses complémentaires sur des synthèses de films de PEDOT : OTf nébulisé sans PEG-PPG-PEG seront peut-être à envisager pour confirmer l'attribution de ces modifications.

Quoiqu'il en soit, les modifications observées pour les échantillons continus se retrouvent également très bien dans les spectres des échantillons épais (8 c.c.) et nettoyés avec différents solvants dans la Figure III.28. Elles sont d'ailleurs d'autant plus importantes que la surépaisseur mesurée est importante.

Le post-traitement dans le méthanol change également le spectre FTIR de ces échantillons « nettoyés » comme cela est montré avec l'exemple du film initialement nettoyé par de l'IPA à la Figure III.28.b. Après le post-traitement, le spectre (courbe rouge gras) devient très similaire à celui d'un film de PEDOT : OTf de couche mince (courbe bleu).

La formation de polarons et de bipolarons lors du dopage dans les polymères conducteurs entraîne l'apparition de nouveaux modes de vibration en spectroscopie IR. En se basant sur les travaux de Kim [153], de Kvarnström [55] et Louarn [142], les modifications citées précédemment ont pu être indexés assez facilement comme étant des modes de translation des bipolarons (notés T) et d'un mode supplémentaire dit « localisé » (noté A_4 dans [153]). D'autres pics plus incertains sont probablement liés aux déformations du cycle thiophène et modifiés lors du dopage. Eventuellement, il peut s'agir de

la vibration du squelette du PEG-PPG-PEG. Le Tableau III.3 résume les différentes interprétations concernant les attributions.

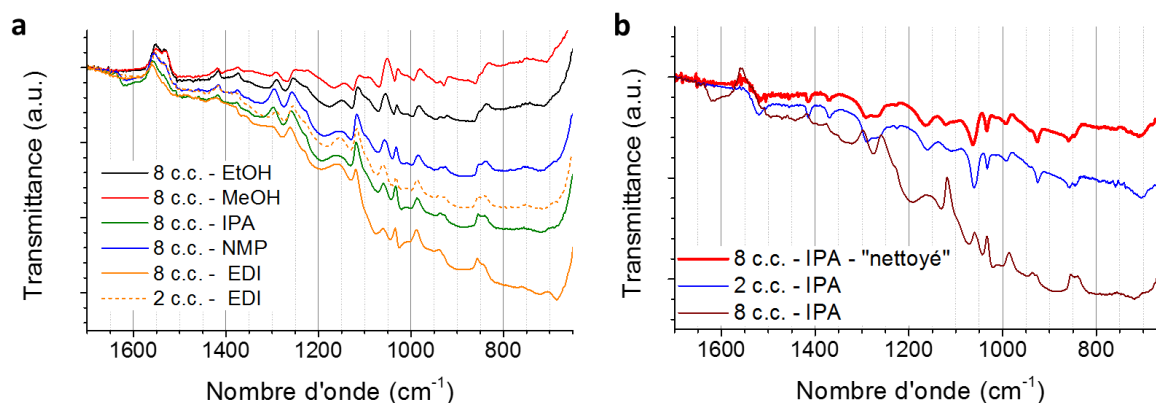


Figure III.28 : Spectres FTIR-ATR des échantillons de PEDOT : OTf nébulisés avec 5 % m de NMP en (a) 8 couches continues et nettoyés avec différents solvants et (b) après post-traitement (courbe rouge grasse) pour l'échantillon traité initialement avec l'isopropanol. Ce dernier est comparé avec le même échantillon avec 2 c.c (courbe bleu). Les spectres sont artificiellement superposés pour démarrer à la même transmittance à 1700 cm^{-1} .

Tableau III.3 : Attribution probable des modifications apparaissant sur les spectres de PEDOT : OTf épais présentant une surépaisseur. (P123 = PEG-PPG-PEG)

<i>Nombre d'onde (cm^{-1})</i>	<i>Attributions</i>	<i>Références</i>
1394	A ₄	[153]
1317	T ₄	[55], [142], [153]
1200	T ₃	
1130	ν (C-O-C) PEDOT / P123?	[55] / annexe C
1100 (épaulement)	T ₂	[55], [142], [153]
1018	δ (C-S-C) _{cycle} / squelette P123?	[55], [142] / annexe C
962 (épaulement)	Squelette P123	[154] / annexe C
950	T ₁	[55], [142], [153]

Un autre effet de cette phase isolante est le décalage des spectres UV-Vis-PIR vers les faibles énergies comme illustré à la Figure III.29. Les spectres analysés sont ceux des films de PEDOT : OTf minces avec deux couches continues car à 8 c.c. l'absorbance est trop intense pour le capteur du spectrophotomètre UV-Vis-PIR. Le spectre de l'échantillon de PEDOT : OTf mince nettoyé dans l'eau DI présente un spectre différent des autres couches minces dont la conductivité électrique est plus élevée. Les différences spectrales se présentent par une diminution importante de la bande polaronique entre 750 et 1100 nm et une augmentation de la bande bipolaronique au-delà de 1600 nm. Pour rappel, cet échantillon mince nettoyé dans l'eau DI présente une surépaisseur de plus de 420 nm comparé aux mêmes échantillons minces initialement bien « nettoyés » (MeOH, EtOH, NMP et IPA). Ces différences au niveau des spectres UV-Vis-PIR sont assez proches de ce qui peut être observé avec le PEDOT : PSS avant et après un dopage secondaire dans l'éthylène glycol. Après le post-traitement dans l'éthylène glycol, le spectre du PEDOT : PSS s'étend vers la zone polaronique (faible longueur

d'onde). Ces modifications spectrales ont aussi été observés dans la littérature sur des films de PEDOT : PSS également traité dans l'éthylène glycol [155].

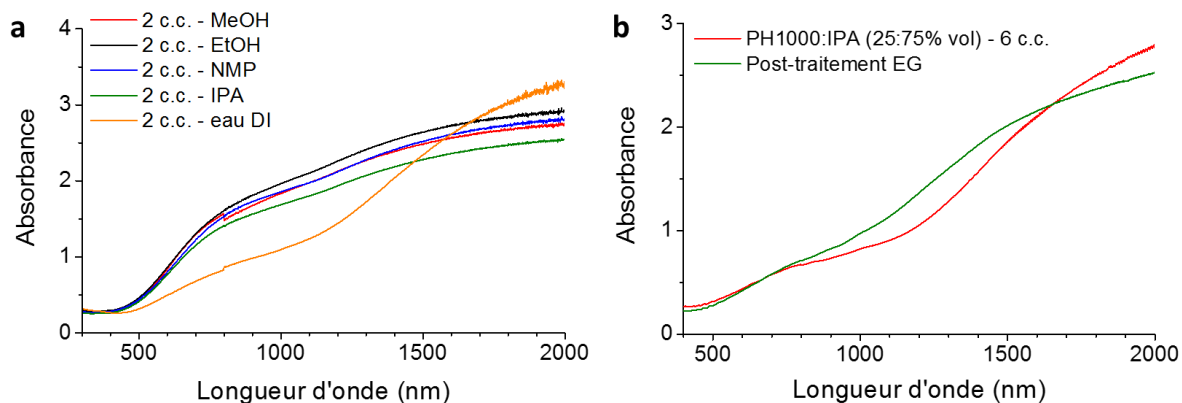


Figure III.29 : Spectres UV-Vis-PIR brutes (non normalisés par l'épaisseur) entre 400 et 2000 nm de (a) films de PEDOT : OTf 2 c.c. nettoyés avec différents solvants et (b) des films de PEDOT : PSS (PH1000) nébulisés en 6 c.c. avant et après post-traitement dans l'éthylène glycol (EG)

D'après Ouyang et Alemu [92], [140], le dopage secondaire sur le PEDOT : PSS change la conformation des chaînes. Initialement regroupés en îlots entourés d'une coquille de PSS isolante, celles-ci prennent une conformation étendue favorisant les interactions entre chaînes à la suite du retrait du PSS en excès. Cette linéarisation des chaînes se traduit par une augmentation de la conductivité qui passe d'un régime de transport de type VRH à un régime critique (proche de la transition métal-isolant) [5] avec des charges plus délocalisées comme cela est mesuré par résonance paramagnétique électronique (spin nul) [92] liés à la formation de bipolarons ou de couple de polarons [39].

Au vu de ces résultats préliminaires, le PEDOT : OTf subit des transformations notables en spectroscopie IR et UV-Vis-PIR avant et après nettoyage dont la conséquence est une meilleure conductivité électrique et un coefficient Seebeck optimisé.

ii Etude GIWAXS

L'impact de la mise en forme a également été étudié par diffraction des rayons X en incidence rasante et détecté aux grands angles. Les échantillons étudiés sont deux films de 8 couches dont le premier a été réalisé par une méthode continue et le second par une méthode empilée. Ces deux films épais sont comparés avec un film mince (deux couches) déjà étudiés précédemment. Les diffractogrammes dans le plan méridional et équatorial sont présentés à la Figure III.30.

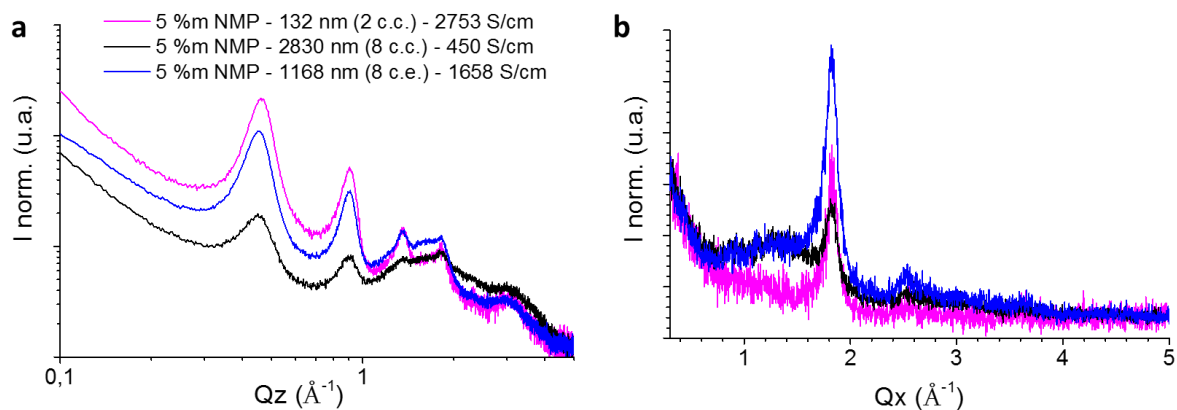


Figure III.30 : Diffractogrammes dans le plan (a) méridional (« Out-Of-Plane ») et (b) équatorial (« In-Plane ») des films de PEDOT : OTf nébulisés en 8 couches continus (courbe noire) et 8 couches empilées (courbe bleue).

Dans le plan méridional, il est possible de constater des différences d'intensité importante entre le film empilée et continu. Les largeurs à mi-hauteur déterminés sur les pics dans le plan méridional à $0,45$ et $0,9 \text{ \AA}^{-1}$ sont utilisées pour extraire la taille des cristallites avec la formule de Scherrer. A cause de la forte contribution amorphe entre 1 et 4 \AA^{-1} , les tailles calculées sont entachées d'une forte incertitude et sont données à titre d'information. Le long de l'empilement lamellaire, les cristallites font respectivement $8,5 \pm 2,6$ et $6,4 \pm 2,1$ nm pour le film avec les couches empilées et continus. Pour le film de PEDOT : OTf aux couches empilées, la taille des cristallites est proche à ce qui a été obtenu avec 4 \% m de NMP en film mince (2 c.c.). Alors que dans le cas des 8 c.c. présentant une forte surépaisseur, la taille des cristallites est dans la fourchette basse de ce qui avait été obtenus en 2 c.c et plus précisément au niveau du PEDOT : OTf formulé avec 6 \% m de NMP (cf. Figure III.20).

Les conclusions sont quasiment similaires pour le pic de l'empilement π à $1,83 \text{ \AA}^{-1}$ dans le plan équatorial du film. L'aire sous le pic (sur les diffractogrammes bruts) est environ 2,4 fois plus grande pour un dépôt empilé que son équivalent continu. Les seuls points communs entre ces deux échantillons, c'est la présence d'une bande large amorphe qui s'étend de $0,7$ jusqu'à plus de $2,1 \text{ \AA}^{-1}$ ($8,8$ à 3 \AA) qui ne s'observe pratiquement pas sur le diffractogramme équivalent d'une couche mince (2 c.c). Finalement, le pic à $2,52 \text{ \AA}^{-1}$ ($2,49 \text{ \AA}$) dans le plan équatorial est quant à lui également plus intense pour les films épais alors qu'il est à peine visible pour un film mince. Ce pic avait été attribué à la distance (003) soit le troisième ordre de la distance de deux unités EDOT sur la même chaîne polymère [134].

La méthode de dépôt empilé permet clairement de préserver l'organisation cristalline lorsque le nombre de passage croisé augmente. Il est possible d'observer visuellement une différence de taux de cristallinité (ratio d'aire des pics cristallins sur celle de la contribution amorphe) qui est plus faible dans le cas du film de 8 c.c comparé au film de 8 c.e. Néanmoins, la proportion de phase amorphe à 8 passages croisés semble plus forte quelle que soit la méthode de dépôt. Cela peut s'expliquer par la

forte épaisseur des échantillons où la diffusion sera plus forte dans celles-ci contrairement aux couches minces.

Au moment de l'écriture de ces lignes, des expériences de GIWAXS sont en cours sur des échantillons épais (8 c.c.) ayant subi un post-traitement dans le méthanol. Cela permettra de confirmer si le post-traitement en plus d'enlever cette surépaisseur de PEG-PPG-PEG permet d'augmenter la taille des cristallites.

Au vu des résultats GIWAXS, il est plus que probable que la présence de la phase isolante de copolymère soit à l'origine de la dégradation de la cristallinité dans les couches déposées en continu.

iii Etude des mécanismes de transport

La dernière étude est donc l'examen des régimes de transport dans un échantillon épais (8 c.c.) avec une conductivité électrique fortement affectée uniquement, c'est-à-dire avec deux lavages de deux minutes dans l'éthanol absolu. L'objectif est d'étudier l'impact du nettoyage sur les mécanismes de transport dans le PEDOT : OTf. Ainsi, cet échantillon est comparé avec deux films minces (2 c.c.) de PEDOT : OTf déjà étudié précédemment formulés avec 0 et 5 %m de co-solvant.

La Figure III.31 présente les résultats obtenus pour un film de PEDOT : OTf avec 8 c.c. contenant une proportion importante de surépaisseur non nettoyée. Le Tableau III.4 résume les principales propriétés de transport de l'échantillon épais sans post-traitement dans le méthanol et comparés avec les échantillons minces à 0 et 5 %m de NMP précédemment étudié. Le modèle employé est toujours celui du modèle hétérogène avec un régime VRH3D et celui d'un métal désordonné en parallèle avec un régime quasi 1D-métal en série (équation 3.2). Les paramètres d'ajustement sont donnés en annexe C.

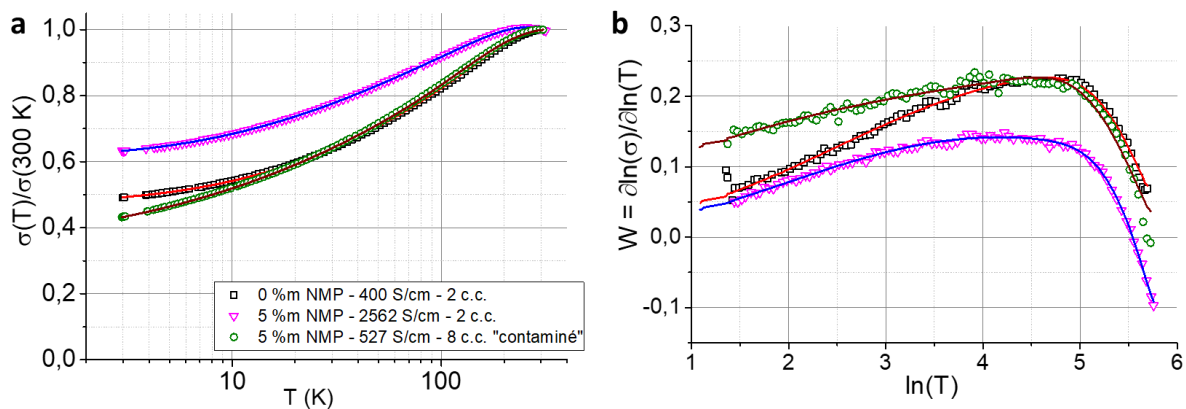


Figure III.31 : Evolution de (a) la conductivité relative et (b) de l'énergie réduite d'activation (W) en fonction de la température pour un échantillon de PEDOT : OTf avec 8 c.c. (ronds rouges creux) comparé aux films minces obtenus avec 0 et 5% de NMP.

En première lecture graphique de la courbe de transport de l'échantillon épais non optimisé, celui-ci a une conductivité dégradée avec un ratio de conductivité entre 3 et 300 K légèrement inférieur au film mince de PEDOT : OTf formulé sans co-solvant, soit 0,43 contre presque 0,5.

Cela se ressent d'ailleurs sur l'énergie d'activation réduite pour l'échantillon épais qui est sensiblement plus élevée que son équivalent de 5 %m à 2 c.c. quelle que soit la température. Celui-ci reste néanmoins du côté métallique de la transition métal-isolant. Le changement de pente de W est réalisé à plus haute température et se produit à 94 K au lieu de 65 K environ pour l'équivalent à 2 passages croisés. Cela signifie que la contribution résistive du transport quasi 1D-métal ($W(T) = -\frac{T_m}{T}$) commence à se faire ressentir à plus haute température à cause de l'augmentation de la résistivité des régimes VRH et métal désordonné de la zone amorphe. Entre l'échantillon 2 et celui de 8 c.c. formulé avec la même quantité de NMP, la conductivité VRH 3D à 300 K (176 S.cm^{-1}) est quasiment divisée par 10 et la conductivité due au métal désordonné (955 S.cm^{-1}) est quant à elle divisée par 2,4. La conductivité à 300 K dans les zones cristallines (6341 S.cm^{-1}) n'est pas en reste puisqu'elle est également divisée par 8,3. Le gain progressif sur la conduction dans la zone amorphe par ajout de co-solvant est en grande partie perdu puisque le régime de type métal désordonné revient à un niveau de PEDOT : OTf sans co-solvant et de type 6 %m de NMP pour le transport VRH. Quelle que soit la température, la conductivité électrique est principalement soutenue par le transport de type métal désordonné. Celui-ci représente presque 70 % de la conduction de la phase amorphe à température ambiante. Ce qui est d'ailleurs du même ordre de grandeur que pour l'échantillon de PEDOT : Sulf-NMP dans le Tableau II.2. A l'opposé pour les couches minces, la conduction par saut devient supérieure à celle du métal désordonné entre 115 (5 %m de NMP) et 421 K (0 et 6 %m de NMP).

Tableau III.4 : Résumé des propriétés de transport des échantillons de PEDOT : OTf nébulisés en deux couches pour 0 et 5 %m de NMP en plus de l'échantillon à 5 %m de NMP avec 8 couches continues sans post-traitement (« mal lavé »).

Type de dépôt	NMP	Epaisseur	$\sigma(300 \text{ K})$	$\frac{\sigma(300 \text{ K})}{\sigma(300 \text{ K})}$	$\frac{\rho_{1D-m}}{\rho_{total}}$ (a)	$\frac{\sigma_{VRH3D}}{\sigma_{amorphe}}$ (a)	T_0	$\frac{m}{\sigma_{DM}}$
-	% m	nm	S.cm^{-1}	-	%	%	K	$\cdot 10^{-2} \text{ K}^{-1/2}$
2 c.c.	0	1276	400	0,49	5,8	47,4	2092	1,12
	5	132	2562	0,63	4,9	64,6	1106	-2,33
8 c.c.	5	2030	527	0,43	8,3	30,7	175	7,04

a. Ratio calculé pour $T = 300 \text{ K}$

La présence de la phase de copolymère a un donc un impact non négligeable sur le transport et la principale dégradation s'opère donc sur le transport VRH. Ce qui est cohérent avec les mesures DRX qui indiquent un plus grand désordre. Ainsi, malgré la faible valeur de T_0 (175 K) impliquant en principe une énergie d'activation moindre, la capacité de conduction par le transport par saut de distance variable est réduite à cause du pré-facteur, σ_0 , plus faible (voir paramètres d'ajustement à l'annexe C). Dans les systèmes désordonnés, la conduction est similaire à un réseau percolant de résistances variées. La résistance totale d'un tel système va dépendre de la conductance critique des jonctions capables de former un sous-réseau critique efficace excluant de faits les plus résistifs [156]. Par conséquent, la diminution du pré-facteur dans les échantillons avec 8 c.c. contaminés avec une

phase isolante est probablement le signe d'un « mauvais » sous-réseau critique provoqué par la présence de PEG-PPG-PEG.

C Discussion des résultats

i Influence de la phase de copolymère sur les propriétés thermoélectriques

Les différentes analyses précédentes corroborent certains résultats de propriétés thermoélectriques obtenus sur les films de PEDOT : OTf réalisés selon différentes méthodes de dépôt. Les mesures spectrales indiquent à la fois une modification de l'environnement chimique et physique des chaînes de PEDOT lié à la présence de la surépaisseur dans les films. Au vu de l'analyse visuelle et de certains spectres FTIR-ATR des échantillons épais, cette surépaisseur serait principalement composée de PEG-PPG-PEG.

Cette phase, étant principalement isolante, la conductivité électrique n'est pas optimisée comme sur les couches minces. Principalement à cause de l'épaisseur mesurée, si une certaine partie de celle-ci ne participe pas à la conduction à cause du copolymère isolant, il faut alors plus de matière pour atteindre la même résistance carrée. Ensuite, cette phase isolante de copolymère n'agit pas comme une simple résistance en parallèle à la principale phase conductrice. Elle affecte également le transport des charges comme observé par la diminution des contributions des régimes de transport dans les phases amorphes et cristallines. Cela peut facilement s'expliquer par les clichés GIWAXS qui présentent des pics cristallins moins intenses et plus larges. La contribution amorphe est également plus intense dans le cas d'un film épais contenant cette surépaisseur.

Enfin, le dernier effet observé par cette phase secondaire est la baisse du coefficient Seebeck lorsque l'épaisseur augmente quelle que soit la méthode de dépôt. La chute est par contre plus forte lorsqu'un « mauvais » solvant de nettoyage est employé comme de l'eau DI. Elle est d'autant plus importante que la quantité de PEG-PPG-PEG retenue est importante, en passant de 17,5 à 11,3 $\mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$. L'origine de cette baisse est attribuée à la suroxydation de la phase principale de PEDOT : OTf qui s'observe assez bien en spectroscopie FTIR avec des pics normalement associés aux déformations des chaînes dues aux bipolarons. Il peut s'agir d'une suroxydation locale des chaînes de PEDOT due au sel de fer piégé dans le film et mélangé avec le copolymère. Des analyses dispersives en énergie des rayons X (EDX) au MEB devrait permettre de vérifier la présence de sel de fer sur des échantillons contaminés.

ii De l'importance du nettoyage

Lorsqu'un post-traitement dans le méthanol est réalisé sur des échantillons fortement contaminés, toutes les caractéristiques d'un dopage secondaire sont réunies. Le retrait de la phase de PEG-PPG-PEG diminue l'épaisseur et permet une forte augmentation de la conductivité électrique sans suroxydation du matériau contrairement au cas d'un traitement à l'acide sulfurique. Dans les

échantillons empilés, les petits lavages intermédiaires évitent d'avoir une surépaisseur dans les films. L'absence de copolymère à bloc préserve la cristallinité par rapport aux échantillons minces.

Le post-traitement au méthanol se double également d'une légère réduction qui permet au coefficient Seebeck de revenir à des valeurs proches de $20 \mu\text{V.K}^{-1}$. Cet effet s'observe bien sur les spectres FTIR où les pics liés au sur-dopage disparaissent pour laisser place à un spectre de PEDOT : OTf de couche mince. Enfin, les spectres UV-Vis-PIR ont des absorbances étendues à la fois sur la zone polaronique (750-1250 nm) et bipolaronique (1250-2000 nm) lorsque les films sont correctement nettoyés. Dans le cas de films de PEDOT : PSS et OTf contenant du PSS ou du PEG-PPG-PEG en excès, les spectres UV-Vis-PIR ont une contribution bipolaronique plus importante au détriment de la bande polaronique. Ces différences spectrales en UV-Vis-PIR montreraient que la présence ou l'absence de copolymère pourraient être le reflet de la conformation des chaînes de PEDOT dans les films. Lors de la synthèse du PEDOT : OTf, il serait très vraisemblable que cet excès de copolymère agisse comme le PSS en isolant localement les chaînes de PEDOT : OTf fortement oxydées et désordonnées (« coil conformation »). Si la phase de copolymère est correctement éliminée par un bon lavage lors d'un post-traitement ou à la suite de multiple lavages dans le cas d'un dépôt empilé, la configuration des chaînes changeant au profit d'un meilleur alignement (linéarisation) et d'une meilleure interconnection entre elles. Cette conformation est appelée chaîne étendue (« extended conformation »). Cela permettrait également d'expliquer l'affinement du pic de l'empilement des orbitales π dans le cas d'un dépôt empilé comparé à un dépôt continu. N. Massonnet avait observé qu'après un dopage secondaire du PEDOT : PSS, le pic à $1,82 \text{ \AA}^{-1}$ augmente et s'affine. Cela avait été interprété comme une plus grande interaction des orbitales π du PEDOT et attribuée à la linéarisation des chaînes [5].

Bien que les spectres UV-Vis-PIR et GIWAXS semblent indiquer un effet similaire à ce qui est rencontré lors d'un dopage secondaire après le nettoyage des films de PEDOT : OTf présentant une surépaisseur. Il serait nécessaire de réaliser d'autres expériences comme de la résonance paramagnétique électronique pour suivre l'évolution de la population de polarons et de bipolarons. La spectroscopie RAMAN permettrait également de déterminer un changement de conformation des chaînes comme montré par Ouyang et d'autres [57], [92]. Dans le cas du PEDOT : PSS, le changement de conformation se traduit par un affinement et un décalage vers le rouge de la vibration $C_{\alpha}=C_{\beta}$ du PEDOT centré à 1420 cm^{-1} . Cette transformation dénote une conversion d'une configuration benzoïque vers quinoïde (voir étude bibliographique).

Le procédé de dépôt d'un film de PEDOT : OTf est donc un équilibre entre la vitesse de préparation, préservation de l'intégrité dans le cas d'un dépôt continu et les performances du film dans le cas empilé. Si le dépôt de couches empilées permet de remplir le dernier critère, il s'avère moins bon pour respecter les deux premiers. Effectivement, la polymérisation et le nettoyage intermédiaire des couches permettent de maintenir la conductivité mais des replis apparaissent au fur et à mesure.

Une bonne alternative est donc un nettoyage/post-traitement plus long avec un meilleur solvant capable de bien solubiliser le PEG-PPG-PPG comme le méthanol.

5. Conclusion du chapitre III

Ce chapitre avait pour objectif de démontrer la faisabilité de la synthèse de PEDOT : OTf par une méthode de dépôt alternative à celle par tournette. Pour cela, deux techniques d'impression déjà utilisées dans le domaine de l'électronique organique ont été étudiées : la sérigraphie et la pulvérisation ultrasonique en voie liquide. Si la première technique se montre performante pour imprimer des motifs fins, elle s'est finalement révélée moins pratique à l'usage. De plus, la sérigraphie nécessite la formulation d'une encre rhéofluidifiante. Au contraire, la nébulisation permet d'utiliser directement la solution oxydante déjà formulée pour la tournette.

Les différents essais en PEDOT : PSS ou en PEDOT : OTf ont montré qu'il est nécessaire de réaliser des couches les plus homogènes possibles pour obtenir de bonnes propriétés électriques. La réalisation de couches homogènes a été réalisée en ajustant correctement les paramètres de la machine comme la distance buse-substrat et la température respectivement fixées à 8 cm et 70 °C. Puis en divisant par deux la concentration en oxydant et la proportion de PEG-PPG-PEG, il a été possible d'obtenir des films homogènes avec des conductivités électriques entre 600 et 700 S.cm⁻¹.

Un travail important a été réalisé pour améliorer la conductivité électrique des échantillons préparés par pulvérisation, notamment en ajoutant de la N-méthyl-2-pyrrolydone comme co-solvant. Ce co-solvant, à 5 % en masse dans la solution oxydante a permis d'atteindre une conductivité maximale de 2750 S.cm⁻¹ pour une épaisseur de 132 nm. En moyenne, les conductivités électriques fluctuent entre 1700 et 2000 S.cm⁻¹. Le facteur de puissance est quant à lui supérieur à 60 μW.m⁻¹.K⁻², jusqu'à 111 μW.m⁻¹.K⁻² au maximum grâce à un coefficient Seebeck variant entre 17 et 20 μV.K⁻¹. Cette amélioration des propriétés électriques s'explique par l'amélioration du caractère métallique des échantillons avec un W plus faible et dont la pente est positive à basse température. Cette augmentation du caractère métallique est notamment due à la meilleure cristallinité des échantillons mais surtout à une meilleure conduction interchaînes dans les phases amorphes. L'optimisation de la conductivité interchaînes provient de l'absence de PEG-PPG-PEG qui est plus facilement éliminé dans une couche mince à 5 % en masse de NMP que dans une couche plus épaisse obtenue lorsque la solution oxydante n'a pas de co-solvant.

La méthode de dépôt a mis en évidence que la conductivité électrique pouvait fortement diminuer avec le nombre de couche. Avec une méthode de dépôt continu, les films présentent une surépaisseur isolante de plus en plus importante avec le nombre de couches déposées. Cette phase isolante augmente lorsque le nettoyage des films est mal réalisé ou qu'un mauvais solvant est employé. De plus, elle a des conséquences inattendues en diminuant le coefficient Seebeck. Cette décroissance du pouvoir thermoélectrique serait vraisemblablement causée par un sur-dopage local des chaînes de PEDOT par du sel de fer piégé avec le copolymère. Afin de retrouver des performances de

films minces, les meilleures solutions trouvées sont soit de réaliser des dépôts successifs avec des étapes de polymérisation et de lavage intermédiaires, soit en réalisant un post-traitement long dans un bon solvant pour le PEG-PPG-PEG comme le méthanol. Cette dernière alternative permet de gagner du temps mais ne permet pas de retrouver les fortes conductivités électriques initiales obtenues sur des couches plus minces. Cependant, il est possible d'atteindre des facteurs de puissances proches de $50 \mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ grâce à la légère amélioration du coefficient Seebeck. Ceci est vraisemblablement causé par le léger dédopage du PEDOT : OTf durant le post-traitement et déjà observé récemment avec le PEDOT : OTs [62].

Finalement, il existe des marges de progressions pour améliorer cette étape de nettoyage avec par exemple un temps d'immersion plus long, en diminuant la proportion ou la masse molaire du PEG-PPG-PEG pour en faciliter son extraction.

Ces retours d'expérience seront utiles pour la création de modules thermoélectriques imprimés qui sera le sujet du prochain chapitre.

IV. Elaboration et évaluation de modules thermoélectriques imprimés et flexibles

1. Introduction

Comme montré précédemment, le procédé de dépôt par pulvérisation ultrasonique est compatible avec la polymérisation *in-situ* d'un PEDOT hautement conducteur. De plus, cette technique d'impression autorise des dépôts sur des surfaces aussi grandes que des feuilles A4 permettant l'intégration rapide de plusieurs centaines de thermocouples bidimensionnels (2D). Ce qui n'est pas sans intérêt pour l'utilisation du PEDOT : OTf comme matériau thermoélectrique.

Un matériau actif possédant un petit coefficient Seebeck mais dont la conductivité électrique est élevée est à même de générer de la puissance à conditions d'additionner un très grand nombre de thermocouples en série. C'est ce que montre l'équation 1.26 où la puissance maximale d'un générateur thermoélectrique vaut $P_{u \max} = (n\alpha_{TC}^2 \Delta T^2) / (4R_{TC})$ où α_{TC} et R_{TC} sont respectivement le coefficient Seebeck et la résistance interne d'un thermocouple et n étant leur nombre dans le module. La puissance maximale utile sera proportionnelle à n à conditions de ne pas avoir d'autre contribution parasite comme une forte résistance de contact. Il faut également s'assurer qu'il n'y ait aucun dommage sur un seul des thermocouples sinon le module devient inutile. Ainsi une méthode de dépôt grande surface comme la pulvérisation ultrasonique est pertinente si elle est capable d'imprimer des films relativement épais pour en diminuer la résistance. C'est pourquoi dans le chapitre 3, l'effort a été porté sur la minimisation de la perte de conductivité électrique et du coefficient Seebeck avec le nombre de passages croisés.

Ce chapitre présente l'importance de la géométrie, notamment le choix de l'architecture. L'influence du dimensionnement des motifs PEDOT sur les performances ainsi que le choix du support sur la mise en œuvre seront étudiés avec des modules thermoélectriques à base de PEDOT : PSS puis de PEDOT : OTf. Enfin, l'exemple d'intégration de PEDOT : OTf dans un module de grande taille sera présenté.

2. Evaluation de la géométrie

A Choix d'architecture

L'architecture choisie pour tester la mise en œuvre grande surface du PEDOT : OTf est celle présentée à la Figure I.32. Il s'agit d'un module comportant des thermocouples 2D imprimés sur un substrat souple. Ceux-ci une fois imprimés peuvent être roulés sur eux-mêmes sous la forme d'un cylindre. Ces modules imprimés puis roulés s'utilisent comme des modules tridimensionnels avec le gradient de température parallèle à la hauteur du cylindre. Cette architecture offre de nombreux avantages, notamment celui d'être facile à réaliser et d'intégrer un très grand nombre de thermocouples dans un volume similaire à celui d'une pile usuelle. Son seul inconvénient est qu'il perd toute forme de flexibilité. Les performances de ce type de module seront testés dans un premier temps avec du PEDOT : PSS puis avec du PEDOT : OTf nébulisé comme matériaux de type-p. Le

matériau de type-n est ici remplacé par de l'argent qui n'est présent que pour assurer un contact électrique entre les motifs de PEDOT.

L'intérêt de l'impression de thermocouples 2D est qu'elle peut s'adapter assez facilement aux contraintes particulières des gradients de température à exploiter. Ainsi d'autres conceptions alternatives, comme celles présentées dans la partie 3 de l'étude bibliographique, seraient tout à fait pertinentes en fonction des situations rencontrées.

B Conception des pochoirs

Afin de réaliser un prototype de module thermoélectrique contenant un certain nombre de thermocouples (> 100), il est nécessaire de connaître le dimensionnement idéal des motifs en PEDOT. Ce dimensionnement doit permettre d'optimiser la résistance interne des modules tout en limitant la surface à imprimer. Optimiser la surface permet à la fois un gain de temps et de solution oxydante à consommer. Une façon d'y parvenir est de déterminer la puissance générée par unité de surface. Cette densité de puissance a été définie à l'équation 1.27 dans la partie 3 de l'étude bibliographique et nommée facteur de puissance surfacique. Elle a pour expression $FP_S = \alpha_{pn}^2 / (4 R_{TC} S_{TC})$. Le FP_S peut facilement se retrouver à partir du module entier en connaissant la surface totale de ce dernier ($S_m = n S_{TC}$), la résistance interne ($n R_{TC}$) et le pouvoir thermoélectrique ($n \alpha_{pn}$) du module. Le FP_S s'exprime en $W.K^{-2}.m^{-2}$. Cette normalisation permet ainsi de comparer les modules les uns aux autres en prenant en compte la performance des matériaux mais également l'optimisation géométrique du module.

Pour cette étude deux pochoirs ont été conçus et testés. Le premier pochoir contient cinq modules avec un nombre de thermocouples et des tailles de motifs différents. Le second pochoir de grande taille contenant 312 thermocouples avec une taille de motif unique a été conçu pour réaliser des prototypes de modules roulés pouvant générer une puissance d'au moins $1 \mu W$ avec un gradient de température inférieur à $50^\circ C$. Les schémas de ces pochoirs se trouvent à la Figure IV.1.

Dans le premier pochoir, la surface totale de chaque module évolue entre $14,7$ et $15,3 \text{ cm}^2$ mais le rapport de forme (longueur sur largeur) des pistes de PEDOT et donc le nombre de thermocouples pour la même surface diffèrent d'un module à l'autre. La taille des motifs métalliques en argent se substituant au matériau de type-n est gardée constante. La largeur des motifs en argent vaut $0,2 \text{ cm}$. Les largeurs des motifs du matériau de type-p (en vert sur le plan du pochoir) valent respectivement $0,15$, $0,25$, $0,5$, 1 et $1,4 \text{ cm}$. La longueur de ces mêmes pistes en PEDOT et en argent est de 1 cm à laquelle s'ajoute $2 \times 0,2 \text{ cm}$ pour les jonctions entre le PEDOT et le métal. La séparation entre chaque piste est de $0,1 \text{ cm}$. Comme sur les masques de sérigraphie du chapitre précédent, une piste supplémentaire en PEDOT est ajoutée à l'extrémité du module pour former un demi-thermocouple. Cela permet de réduire la contribution thermoélectrique de l'argent nébulisé car ce dernier a un coefficient Seebeck de même signe que celui du PEDOT : OTf (cf. équation 1.1).

Le second pochoir a été réalisé plus tardivement, une fois que le rapport de forme optimal pour le PEDOT : OTf ait été estimé comme il en sera discuté dans la partie suivante (voir également

annexe D). Celui-ci possède les mêmes caractéristiques que le premier pochoir pour la géométrie des thermocouples. La largeur des motifs en PEDOT est de 0,8 cm pour un rapport de forme de 1,25. Le nombre de thermocouples a été fixé à 312 car il avait été estimé qu'il serait possible de générer environ 1 μW avec un pochoir complet en appliquant un gradient de température compris entre 30 et 40 $^{\circ}\text{C}$, soit respectivement une densité de puissance entre 11,8 et 21 $\text{nW}\cdot\text{K}^{-2}\cdot\text{m}^{-2}$.

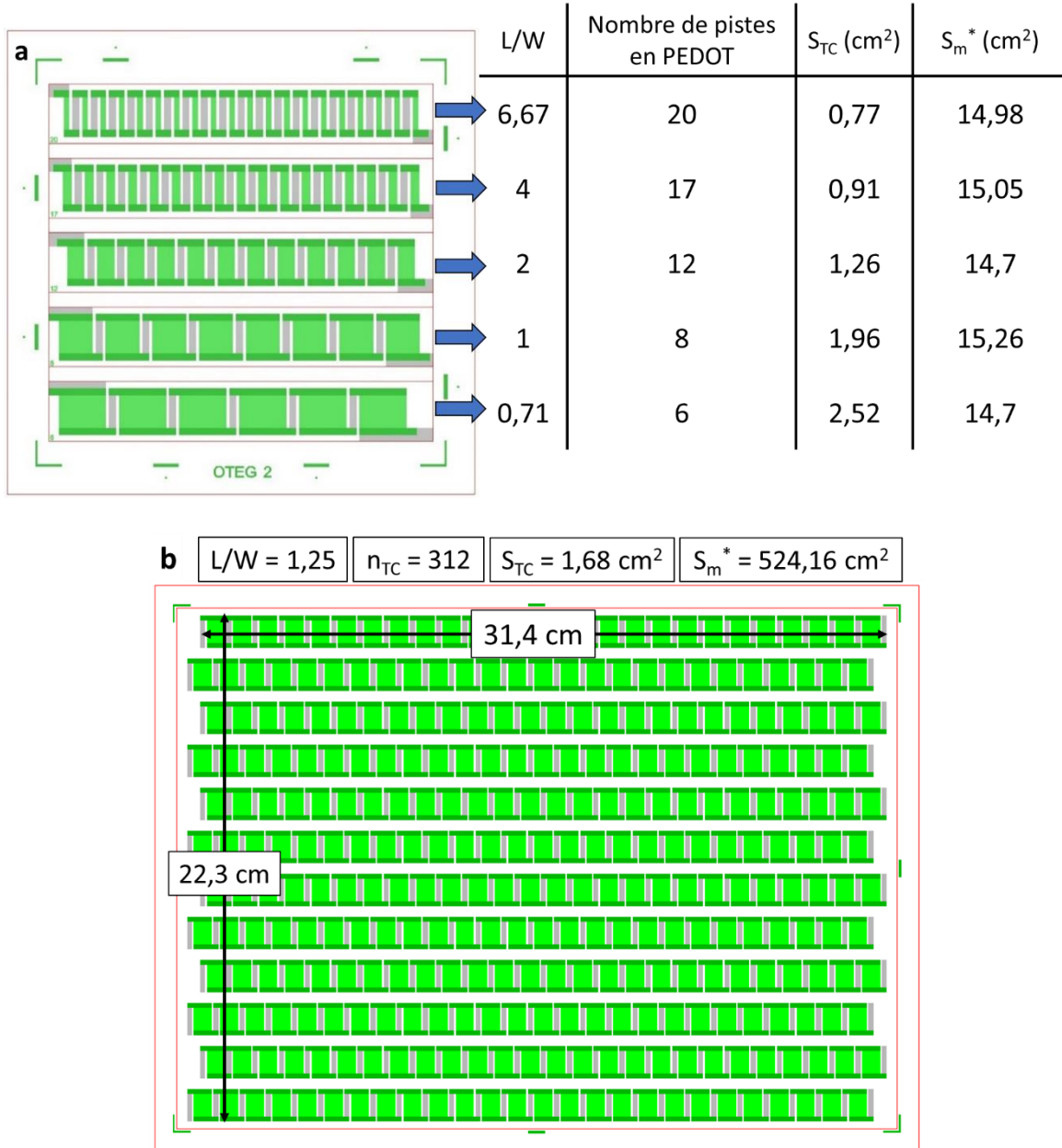


Figure IV.1 : (a) Motifs pour le pochoir des niveaux PEDOT (vert) et métallique (gris). La première colonne du tableau L/W représente le rapport longueur sur largeur des motifs de PEDOT. (b) Le second pochoir emploie une conception similaire au premier pochoir mais avec un rapport de forme unique de 1,25 et contenant au total 26x12 thermocouples. * La surface du module (S_m) ne prend en compte que la surface occupée par les thermocouples. La séparation entre chaque ligne de module n'est pas comptée lors du calcul de celle-ci.

3. Retour d'expérience des premiers modules imprimés

La méthode de mise en œuvre par pulvérisation développée au chapitre 3 a permis l'élaboration de modules thermoélectriques d'abord à base de PEDOT : PSS puis de PEDOT : OTf.

Les progrès apportés par l'optimisation de la formulation et par la méthode de dépôt ont été implémenté au fur et à mesure dans les modules imprimés.

A Choix du matériau support

Plusieurs contraintes s'appliquent aux choix du substrat dont le rôle est de servir de support aux modules thermoélectriques. Trois critères sont importants pour le choix d'un substrat, il s'agit de la finesse, de la résistance thermique et chimique.

Le substrat doit être idéalement le plus fin possible pour faciliter l'enroulement du module sous la forme d'un cylindre. Cependant, cela ne doit pas pour autant rendre le module trop difficile à manipuler à cause du faible poids du module. D'ailleurs, un substrat trop fin peut avoir une résistance chimique et thermique amoindries. Lorsque des substrats en polymère comme le PEN ou le PET sont soumis à une contrainte thermique ou chimique trop importante, ceux-ci peuvent soit se déformer de façon irréversible, soit se détruire plus ou moins entièrement. C'est ce qui peut arriver par exemple au PEN lors d'un long traitement dans une solution d'acide sulfurique concentrée.

Idéalement, le substrat doit présenter une excellente résistance mécanique, thermique et chimique afin de ne pas être restreint sur les différents post-traitements possibles pour améliorer la performance des matériaux imprimés. Les premiers modules testés à base de PEDOT : PSS (PH1000 : IPA à 25 :75 %vol) ont été réalisés sur des substrats en PEN comme pour les premiers modules produit par sérigraphie. La Figure IV.2.b montre la flexibilité naturelle du PEN pour différentes épaisseurs, ici 125, 25 et 12 μm . Il est intéressant de prendre un substrat fin pour réaliser des modules enroulés avec un diamètre interne faible. Cependant, le rayon de courbure du cylindre peut créer des contraintes mécaniques sur les matériaux conducteurs qui pourraient diminuer la résistance interne du module.

Les modules imprimés avec du PEDOT : PSS ont des résistances allant de 154 Ω à 12,4 k Ω lorsque le rapport L/W augmente. Ces modules ont été utilisés pour étudier l'impact de l'enroulement sur la résistance interne des modules. La résistance est mesurée à chaque tour comme illustré à la Figure IV.3.a. Les résultats obtenus sont présentés à la Figure IV.3.b. La résistance interne des modules sur du PEN de 125 μm augmente progressivement à chaque tour supplémentaire du cylindre. L'augmentation maximale de la résistance interne reste cependant inférieure à 1,5 % de la résistance initiale alors que les diamètres atteints sont inférieurs à 8 mm. Cela représente dans le cas du module le plus résistif (20 motifs de PEDOT) moins de 620 Ω supplémentaire.

Il a été remarqué qu'entre les deux matériaux, c'est l'encre argent qui s'abîme le plus rapidement lors de la manipulation des modules. Tandis que le PEDOT : PSS accommode bien les contraintes imposées. Cela s'explique facilement par la différence d'épaisseur des pistes en argent ayant des épaisseurs de plus de 15 μm contre 1,2 μm pour les pistes en PEDOT : PSS.

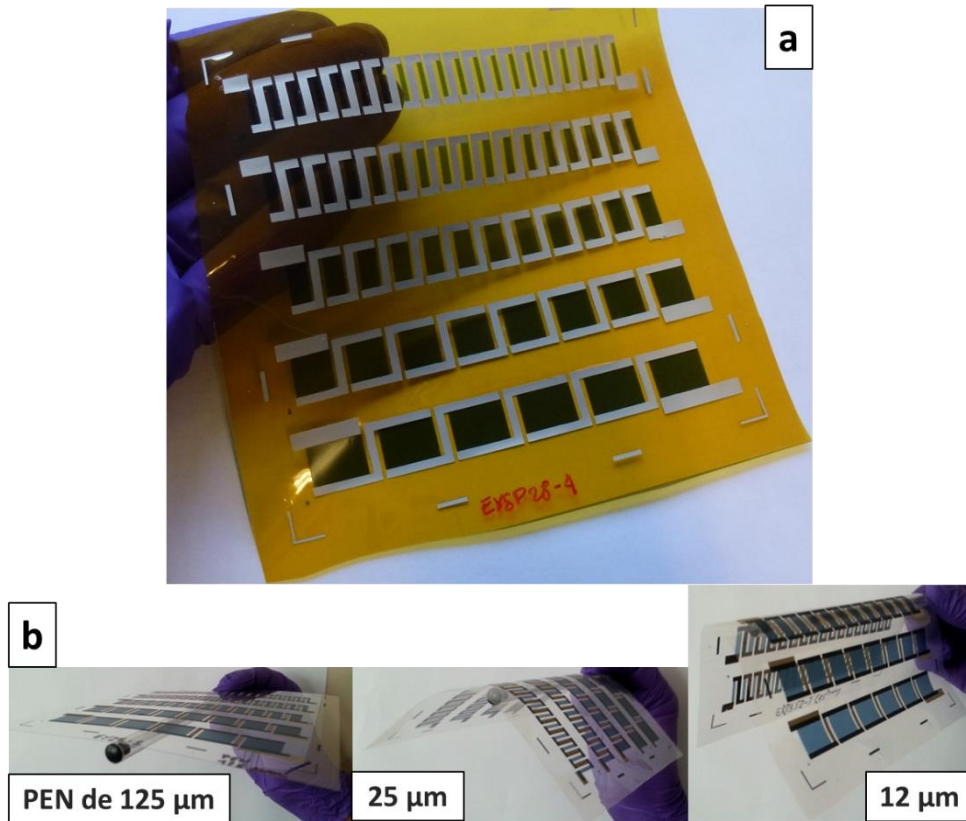


Figure IV.2 : (a) Exemple de modules 2D de PEDOT : PSS et d'argent nébulisés sur polyimide (Kapton®) de 25 µm d'épaisseur. (b) Trois modules à base de PEDOT : PSS (8 passages croisés) imprimés sur des substrats PEN de différentes épaisseurs.

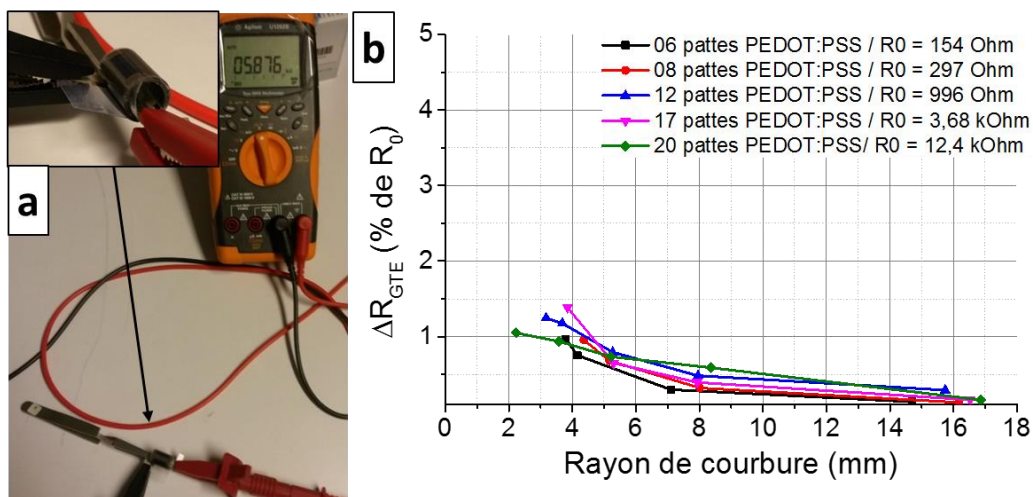


Figure IV.3 : (a) Principe de mesure de la résistance interne des modules avec le nombre de tours. La mesure du diamètre interne du cylindre permet de montrer (b) l'évolution de la résistance interne avec le rayon de courbure pour des modules imprimés sur un substrat PEN de 125 µm d'épaisseur.

C'est un polyimide de 25 µm d'épaisseur (Kapton® 100 HN) qui a finalement été choisi comme substrat. Le polyimide a plusieurs avantages, notamment celui d'avoir une bonne résistance thermique et chimique. Cela limite moins les possibilités de post-traitement thermique (>130 °C) ou liquide (dopage secondaire ou primaire). Il existe des grades de polyimide plus fins mais dont l'accès

est restreint. Néanmoins la flexibilité d'un substrat de 25 μm d'épaisseur est amplement suffisante pour cette étude.

B Evaluation de la puissance d'un module 2D

Les bancs de mesures disponibles au laboratoire n'étant pas adaptés pour des modules bidimensionnels, un banc de mesure pour connaître la puissance exacte des modules thermoélectriques produit a été mis en place. La disposition est illustrée à Figure IV.4. La source chaude provient d'un bloc chauffant, alimenté par un générateur de courant continu. Au niveau des jonctions froides, la chaleur est évacuée par un réservoir métallique dans lequel circule de l'eau de ville préservant la température du bloc froid constamment inférieure à 23 °C. La thermalisation homogène des jonctions est possible grâce aux plaques de cuivre prenant en sandwich le module thermoélectrique. Ce dernier est isolé électriquement des plaques de cuivre par une feuille en polyimide. Les modules sont testés à plat afin de connaître au mieux la température réelle de part et d'autre du module. Cinq thermocouples sont utilisés pour connaître le gradient de température. Trois sont positionnés du côté de la source chaude dont deux aux extrémités et un au centre du dispositif. Les deux derniers sont situés du côté du drain froid au centre du module. Le positionnement du côté de la source chaude permet de mesurer les possibles disparités en température le long du générateur thermoélectrique ($\sim 10\text{ cm}$). Du côté du drain froid, la température est plus homogène. La mesure de la température se fait avec les thermocouples de contrôle qui sont reliés à un boîtier permettant l'enregistrement de la température sur un ordinateur (TC-08 USB LOGGER de Pico Technology).

Le gradient de température maximal pouvant être testé est aux environs de 85 °C. Au-delà, il devient difficile d'homogénéiser la température le long du module. L'écart-type de la température moyenne mesurée du côté de la source chaude avec les trois thermocouples de mesure est au maximum de 1,9 % quand le gradient est maximal. L'écart entre les trois thermocouples de mesure du côté chaud diminue avec le gradient de température.

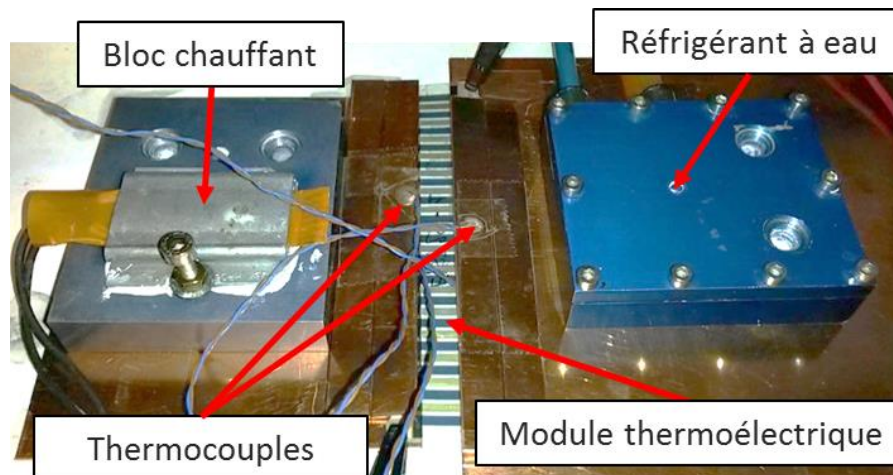


Figure IV.4 : Banc de mesure de la puissance thermoélectrique

Le module thermoélectrique imprimé est relié à un multimètre Agilent 34410A permettant de mesurer soit la tension directement en sortie du module (V_{OC}), soit la tension aux bornes d'une résistance de charge variable ($V_c = R_c \cdot I_c$). Grâce aux équations 1.10 et 1.15, il est ainsi possible d'extraire la puissance utile (P_u) et la puissance utile maximale théorique ($P_{u \max}$) du générateur. Un exemple d'utilisation est présenté Figure IV.5.

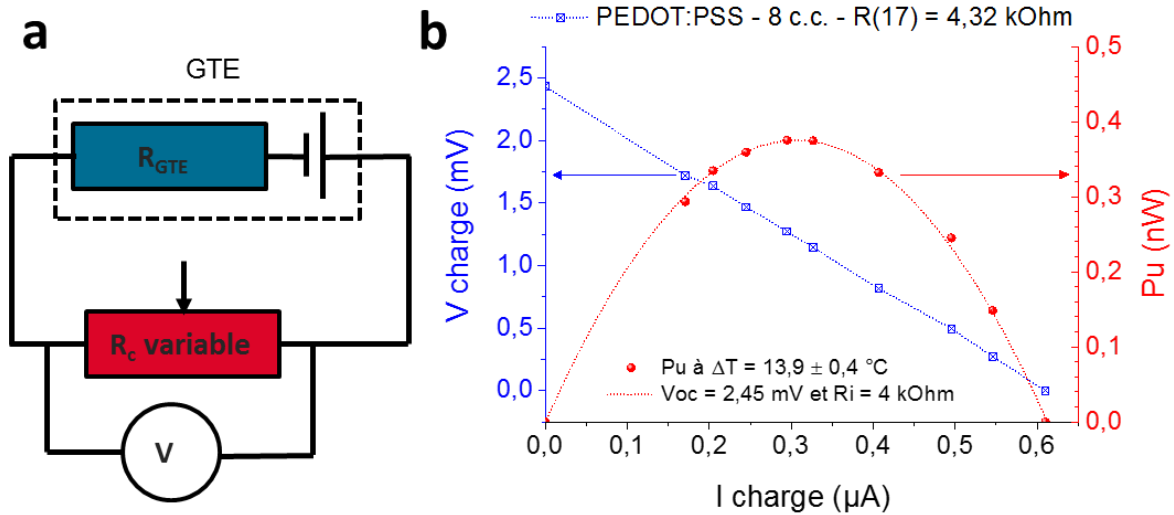


Figure IV.5 : (a) Schéma du montage pour mesurer (b) la réponse électrique (courbe bleue), le P_u expérimental (ronds rouges) et théorique (pointillé rouge) d'un module imprimé par pulvérisation contenant 17 pistes de PEDOT : PSS (8 c.c.) soumis à un gradient thermique de 14 °C. Dans cet exemple, la tension thermoélectrique du module est faible car l'encre argent n'a pas été recuit (voir annexe D), le coefficient Seebeck du PEDOT : PSS et de l'argent sont respectivement ici d'environ 15,1 $\mu\text{V.K}^{-1}$ et 5 $\mu\text{V.K}^{-1}$.

Dans cet exemple, les paramètres d'ajustement obtenus avec la mesure de la puissance expérimental ($V_{OC} = 2,45$ mV et $R_i = 4$ k Ω) sont cohérents avec les paramètres expérimentaux ($V_{OC} = 2,43$ mV et $R_i = 4,321$ k Ω) aux vues des fluctuations de température et les faibles valeurs de tension mesurées. C'est pourquoi, la puissance des modules est calculée avec l'équation 1.26 déjà vu dans la partie 3 de l'étude bibliographique :

$$P_{u \max} = \frac{V_{OC}^2}{4R_i}$$

C Comparaison des performances

La Figure IV.6 montre un exemple de l'estimation de la puissance utile maximale fournie par un module imprimé à base de PEDOT : OTf nébulisé avec 5 %m de NMP et en 4 couches empilées (cf. partie 4 du chapitre 3). La tension mesurée est celle directement donnée par le module thermoélectrique en circuit ouvert (V_{oc}). Le pouvoir thermoélectrique du module donne en moyenne 131,4 $\mu\text{V.K}^{-1}$ pour un gradient de température appliqué allant de 84 à 8 °C. Ce qui représente pour ce module composé de 9 thermocouples PEDOT : OTf-argent environ 14,6 $\mu\text{V.K}^{-1}$. En tenant compte de la contribution thermoélectrique de l'argent mesurée à la ZEM-3 qui est 2,3 $\mu\text{V.K}^{-1}$, le coefficient Seebeck estimé est alors de 16,9 $\mu\text{V.K}^{-1}$ pour le PEDOT. Ce qui est tout à fait dans l'ordre de grandeur attendu pour ce dernier. Connaissant la résistance interne de ce module qui est ici de 167,4 Ω et en

utilisant l'expression 1.26 la puissance maximale utile du module peut être estimée. Celle-ci varie entre 1,8 et 173,3 nW quand le gradient de température augmente. Connaissant les dimensions géométriques des thermocouples, il est alors possible de donner la densité du facteur de puissance du module (FPs) telle que définie par l'équation 1.28. Pour cet exemple, le module présente une densité de puissance de $16,5 \text{ nW.m}^{-2}.\text{K}^{-2}$ pour une surface donnée de $15,12 \text{ cm}^2$ ($9 \times 1,68 \text{ cm}^2$).

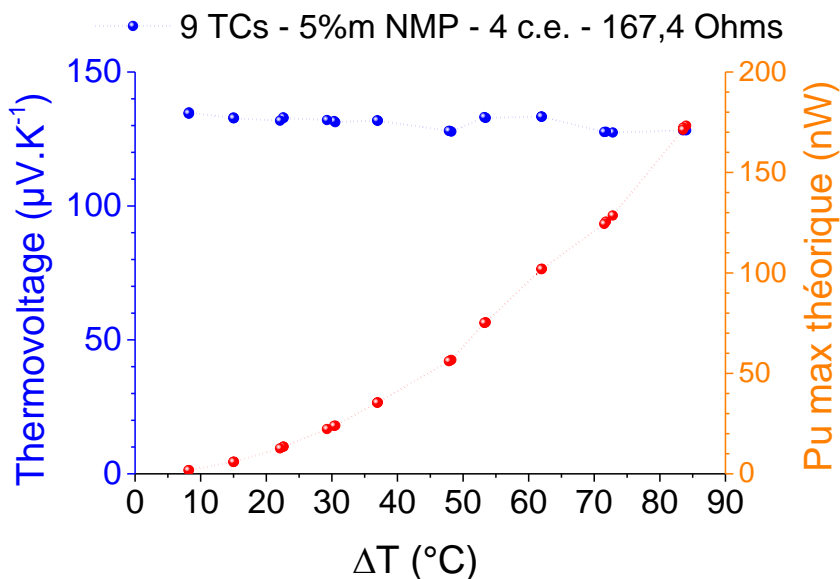


Figure IV.6 : Réponse thermoélectrique et puissance maximale (équation 1.26) en fonction du gradient de température sur un module imprimé contenant 9 thermocouples (TCs) dont le rapport de forme des pistes en PEDOT vaut 1,25. La solution oxydante nébulisée contient 63 mg.mL^{-1} de sel de fer et 5 % m de NMP. Le dépôt est réalisé en 4 couches empilées.

En se basant sur cette méthode, le FPs des modules testés pendant la thèse sont données à la Figure IV.7. Les facteurs de puissance surfacique sont représentés en fonction du rapport de forme (L/W) des motifs en PEDOT des modules concernés. Trois types de PEDOT ont été testé à différents rapport de forme, d'abord le PEDOT : PSS nébulisé et n'ayant pas subi de dopage secondaire dans l'éthylène glycol. Ensuite deux séries de PEDOT : OTf non optimisés, à savoir une solution oxydante ne contenant pas de co-solvant et avec une concentration en oxydant de 126 mg.mL^{-1} . Le dernier PEDOT : OTf nébulisé testé comprend toute les améliorations apportées par le chapitre 3, à savoir une concentration en oxydant de 63 mg.mL^{-1} , une proportion de 5 % en masse de NMP dans la solution et un dépôt de quatre couches empilées.

Les résultats obtenus montrent que les FPs sont effectivement sensibles à la géométrie des motifs. Le facteur de puissance surfacique augmente avec la diminution du rapport de forme pour atteindre un L/W optimal situé entre 1 et 2 dans le cas des modules à base de PEDOT : OTf non optimisé et d'argent. En dessous de $L/W = 1$, le gain apporté sur la résistance interne en employant des motifs plus larges que long nécessite trop de surface pour permettre à la densité de puissance de progresser.

Le FPs se montre encore plus sensible aux variations de performances du PEDOT nébulisé. Le passage du PEDOT : PSS (non post-traité dans l'éthylène glycol) au PEDOT : OTf permet un gain de

plus de 45 % pour le même rapport de forme $L/W = 1$. Les deux séries de modules élaborées avec du PEDOT : OTf non optimisé (triangle rouge et bleu) ne sont pas équivalentes. La différence de coefficient Seebeck et de résistance carrée qui passent respectivement de 15,9 à 17,3 $\mu\text{V.K}^{-1}$ et de 12,6 à 10,9 $\Omega.\square^{-1}$ permettent un gain de 40 % sur les FP avec le même rapport de forme ($L/W = 1$).

La Figure IV.7 met en lumière deux choses :

1. L'optimisation de la géométrie des motifs imprimés permet d'avoir une densité de facteur de puissance plus que doublée quand le rapport de forme évolue de 6,67 à 2 (cf. pochoir de la Figure IV.1.a).
2. En employant la même formulation, il est possible d'avoir des FP sensiblement différents. Les écarts de coefficient Seebeck et de résistance carrée obtenus au final dans le module en sont les principales causes.

Il est donc important de réaliser des dépôts à la fois épais et homogènes pour au moins minimiser les écarts potentiels dus au coefficient Seebeck final. Celui-ci étant susceptible de varier légèrement d'une synthèse à l'autre.

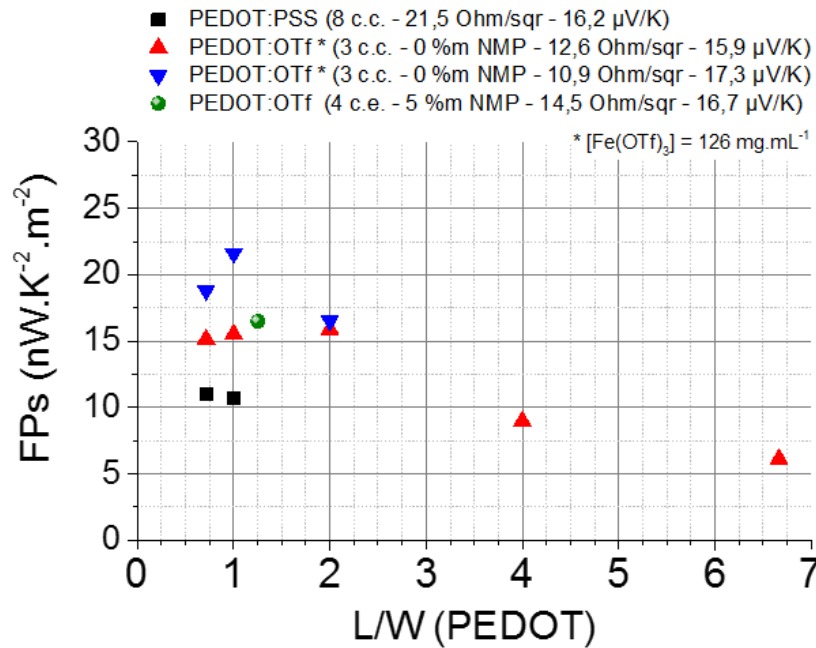


Figure IV.7 : Evolution du FPs (équation 1.28) des modules similaire à ceux présenté à la Figure IV.1 en fonction du rapport de forme des pistes de PEDOT. * Deux synthèses similaires de PEDOT : OTf nébulisé avec 126 mg.mL⁻¹ de sel de fer dans la solution oxydante contrairement au dernier module (rond vert) nébulisé avec 63 mg.mL⁻¹.

Des calculs théoriques en prenant compte le coefficient Seebeck des thermocouples ($\sim 14,4 \mu\text{V.K}^{-1}$) et la résistance carrée des motifs de PEDOT : OTf optimisé et argent ($\sim 0,34 \Omega.\square^{-1}$) ont montré que les meilleurs performances se trouvent à un rapport de forme de 1,25. Ainsi pour des dépôts comprenant 4 couches empilées, il est en principe possible d'atteindre un FPs de 18,1 nW.K⁻².m⁻² (cf. annexe D). En fonction de la configuration du module comme l'écartement entre motifs PEDOT et argent et la longueur des motifs, le FPs maximal est modifié.

Le module dont les performances sont présentées sur la Figure IV.6 contient 9 thermocouples imprimés avec une formulation et une méthode de dépôt de PEDOT : OTf optimisé (4 c.e.). Les résistances carrées estimées par mesures deux pointes sur les motifs de type-p indiquent une conductivité électrique de 1061 S.cm^{-1} . Tandis que les échantillons sur verre obtenus avec la même solution oxydante ont plutôt une conductivité électrique de 1512 S.cm^{-1} . Cet écart pourrait être lié d'une part à la taille des modules eux-mêmes et par conséquent au temps de pulvérisation nécessaire pour réaliser l'intégralité des passages croisés. Sur le grand pochoir de la Figure IV.1.b, le temps pour réaliser un passage croisé sur l'ensemble du module peut prendre plus de 13 minutes. Logiquement, cela peut induire des temps de recuit effectifs différents pour chaque thermocouple (> 10 minutes minimum). La conductivité électrique du PEDOT sur module peut également être dégradée par le temps de maturation de la solution oxydante dans le capillaire pendant ces longs dépôts. Des agrégats sont alors susceptibles d'apparaître et peuvent être retirés du film lors du nettoyage dans le méthanol et entraîner des écarts d'épaisseur d'un motif de PEDOT à l'autre. Ecart en épaisseur qui n'ont pas pu être vérifié à cause de la difficulté de réaliser des mesures AFM sur du polyimide fin.

C'est donc les mesures d'épaisseur sur verre qui ont été gardé pour estimer les conductivités électriques sur module. Ces écarts de conductivité électrique entre les dépôts de PEDOT : OTf sur verre et sur module sont résumés dans le Tableau IV.1. Celui-ci indique également le nombre de passages croisés empilés (c.e.) nécessaire pour atteindre des résistances carrées comprises entre 8 et $20 \Omega.\square^{-1}$ selon le type de formulation de solutions oxydantes et du type de support (verre ou module). Ces valeurs de résistances carrées sont adaptées pour le module contenant 312 thermocouples de la Figure IV.1b.

Tableau IV.1 : Corrélation entre l'épaisseur et le nombre de passages croisés empilés (c.e.) nécessaire pour atteindre des résistances carrée entre 20 et $8 \Omega.\square^{-1}$ selon la formulation de la solution oxydante.

<i>NMP (%m)</i>	<i>Support</i>	$\sigma (\text{S.cm}^{-1})$	$R_{\square} (\Omega.\square^{-1})$	<i>Epaisseur (nm)</i>	<i>Nombre de c.e.</i>
0	verre/module	500	20	1000	2-3
			8	2500	6
5	module	~ 1000	20	500	3
			8	1250	7-8
5	verre	2000	20	250	1-2
			8	650	4

Cet écart de conductivité électrique pour la formulation à 5 % m de NMP, n'a pas été observé pour le PEDOT : OTf préparé sans co-solvant. Cet écart ne semble pas modifier les épaisseurs par couche qui ont été prise respectivement à 470 et 164 nm pour chaque passage croisé. La conséquence est que cela relativise l'emploi de la NMP. Le Tableau IV.1 montre qu'il est quasiment indifférent d'utiliser une solution oxydante optimisée ou non avec de la NMP pour atteindre une résistance carrée équivalente. Néanmoins, la NMP reste toujours pertinente pour la nébulisation car elle permet

d'utiliser la solution oxydante plus longtemps (cf. chapitre 2) et réduit également la quantité de PEG-PPG-PEG piégé dans la couche de PEDOT : OTf (cf. chapitre 3).

De futurs travaux doivent encore approfondir l'origine des déviations possibles et notamment comment stabiliser la résistance carrée des motifs en PEDOT : OTf. Une solution à envisager est de diminuer la taille des futurs pochoirs et de multiplier la production de petits modules avec une vitesse de réalisation plus rapide. Il est plus facile de garantir une meilleure homogénéité des dépôts sur une surface plus réduite.

D Stabilité des modules

Le suivi du vieillissement a été fait en mesurant ponctuellement la résistance interne des modules (R_{GTE} ou R_i), des thermocouples (R_{TC}) et des motifs en PEDOT : OTf (R_{PEDOT}). La résistance des pistes en argent (R_{Ag}) et des jonctions sont déterminées en soustrayant R_{TC} et R_{PEDOT} . La résistance de contact entre le PEDOT et l'argent est comprise dans la mesure de la résistance des motifs en PEDOT puisque la mesure deux pointes utilise les motifs en argent comme électrode de contact. L'évolution de la résistance interne, de R_{TC} et de R_{Ag} sont présentés à la Figure IV.8 et Figure IV.9.

La résistance électrique des modules à base de PEDOT : OTf non optimisé de la Figure IV.7 a été mesuré ponctuellement sur une période de 5 mois. Les modules ont été entreposés sans précaution particulière.

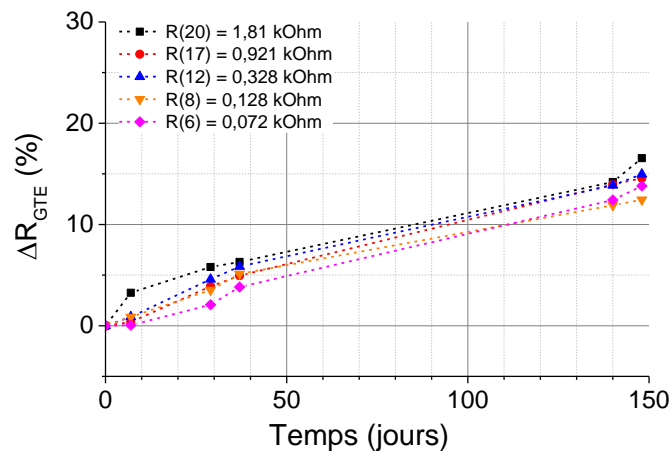


Figure IV.8 : Suivi de la résistance interne des modules du premier pochoir (Figure IV.1.a) en PEDOT : OTf (126 mg.mL^{-1} de sel de fer, 0 %m de NMP et nébulisé en 3 couches continues) en fonction du temps. Le numéro entre parenthèse indique le nombre de motifs PEDOT et donc le module correspondant.

Sans stress extérieur, les résistances internes évoluent de façon homogène et quasi linéairement. Cela représente environ une croissance de $2,8 \pm 0,2$ % tous les 30 jours par rapport à la résistance interne à t_0 . Ainsi après 150 jours, la résistance des modules n'a augmenté au plus que de 16,5 % pour le module vieillissant le plus rapidement (20 pistes en PEDOT : OTf).

La principale contribution au vieillissement de la résistance interne des modules peut se comprendre en examinant les courbes de la Figure IV.9. Les pistes en argent ont tendance à avoir une conductivité constante sur l'échelle de temps de la mesure. Au contraire, les motifs en PEDOT : OTf

perdent autant en conductivité électrique que les modules gagnent en résistance interne, avec une perte de conduction de -15 % en moyenne au bout de 150 jours.

Ainsi, il est clair que la principale faiblesse des modules thermoélectriques à base de polymères conducteurs est le vieillissement prématuré de ces derniers dans les thermocouples. Ainsi, en mesurant la puissance maximale utile d'un des modules âgé de 238 jours diminue. Ce module contenant 8 motifs de PEDOT : OTf dont la résistance passe de $R_{i0} = 0,128 \text{ k}\Omega$ à un $R_{i0+238} = 0,150 \text{ k}\Omega$ voit sa densité de puissance abaissée de plus de 35 % en passant de $15,9$ à $10,2 \text{ nW}\cdot\text{K}^{-2}\cdot\text{m}^{-2}$. Cette diminution de la densité de puissance est bien plus importante que ce que peut laisser présager l'augmentation de la résistance (-14 %). Cela s'explique simplement par la diminution de la tension thermoélectrique du module qui passe de $110,8 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ à seulement $96,4 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$, ce qui représente une baisse de 13 % de celle-ci.

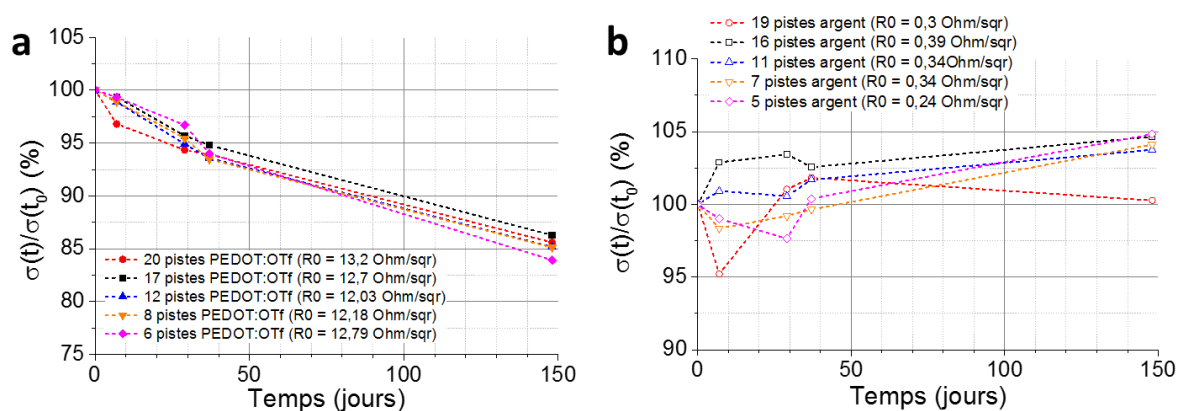


Figure IV.9 : Evolution de la conductivité en fonction du temps des motifs (a) en PEDOT : OTf et (b) en argent nébulisés.

Ainsi, la diminution de la conduction du PEDOT : OTf s'accompagne également d'une diminution de la tension thermoélectrique du module. L'abaissement de celle-ci n'est pas négligeable pour le module puisque la puissance se comporte au carré de la tension générée. La chute de tension est attribuable au polymère conducteur puisque c'est ce dernier qui vieillit le plus rapidement.

Des études sont menées actuellement par une des doctorantes du laboratoire, M. N. GUEYE dans le laboratoire sur les mécanismes de vieillissement du PEDOT : OTf et les moyens de le contrer. Il s'agit évidemment d'un sujet d'importance quel que soit l'application du PEDOT : OTf en électronique organique. L'amélioration de la stabilité du PEDOT : OTf passera également par le choix et la maîtrise d'une encapsulation efficace.

4. Du module bidimensionnel au module tridimensionnel

La dernière partie de ce chapitre porte sur la réalisation d'un module thermoélectrique tridimensionnel à base de PEDOT : OTf et d'argent nébulisés.

A Impression de motifs en PEDOT : OTf et d'argent

L'impression des motifs en PEDOT est le premier niveau qui est réalisé sur le substrat en polyimide pour au moins deux raisons. La première est qu'il est plus pertinent de protéger les motifs en PEDOT par une couche barrière en argent au niveau des jonctions. Et la seconde raison est tout simplement d'ordre pratique. Il est plus aisé de nettoyer la surface du substrat avec un chiffon imbibé d'éthanol ou de réaliser un traitement plasma finish O₂ quand la surface du substrat est vierge. En ce qui concerne le traitement plasma, celui-ci n'est pas nécessaire pour les dépôts sur verre mais peut se révéler utile pour les dépôts sur des substrats hydrophobes.

La préparation et le dépôt de la solution oxydante sont décrites dans le chapitre 3 et dans les annexes A et B. Il est nécessaire de préparer aux moins 40 mL de solution oxydante pour réaliser les quatre passages croisés et obtenir le dépôt présenté à la Figure IV.10.b. Ce dernier a été réalisé en quatre passages croisés empilés qui implique donc un recuit et un nettoyage intermédiaire après deux passages croisés.

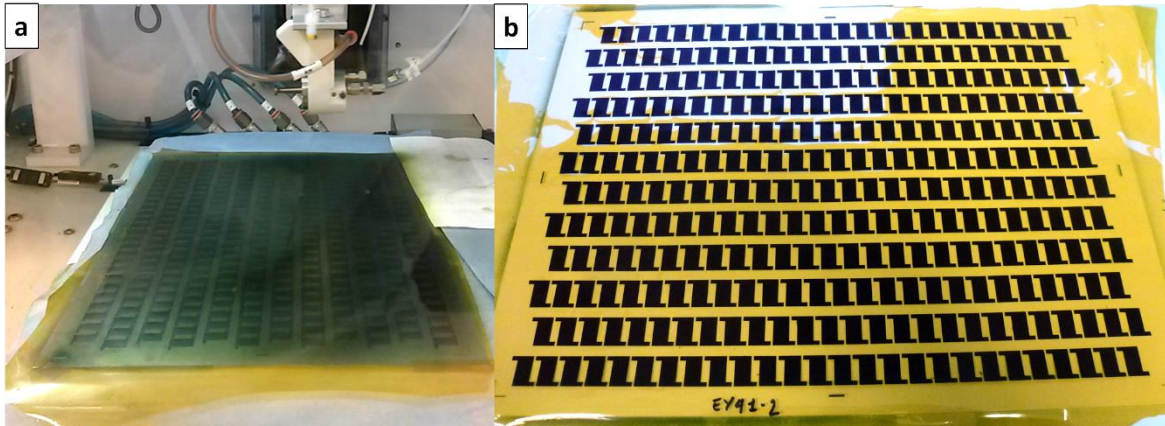


Figure IV.10 : (a) Illustration du dépôt par nébulisation d'une solution oxydante sur un substrat en polyimide de 25 µm et son pochoir. La sole est chauffée à 70° C permettant l'évaporation et la polymérisation du monomère avec le sel de fer dans le film déposé par nébulisation. Le pochoir est fixé grâce à un support ferromagnétique souple (magnet) sous les papiers essuie-tout. (b) Résultat final après 4 couches croisées empilés.

Une fois, le premier niveau de PEDOT : OTf polymérisé et correctement nettoyé dans le méthanol, le dépôt d'encre argent est réalisé (plus de détails dans l'annexe D). Le dépôt est ensuite recuit dans une étuve à 130 °C pendant 30 minutes après chaque couche. L'utilisation du dépôt par nébulisation pour le niveau argent offre une certaine souplesse d'emploi. Cependant, pour un procédé industriel, l'utilisation de la sérigraphie serait plus adaptée.

B Assemblage du module final

Une fois le niveau argent réalisé, il est possible de passer à l'étape de connexion des lignes de thermocouple. Le processus est assez simple. Chaque ligne du substrat tel que présenté à la Figure IV.11 est découpés en une bandelette individuelle. Ces bandelettes sont ensuite connectées physiquement et électriquement entre elles tout simplement avec du scotch Kapton® et de la laque argent au niveau des pistes métalliques.

La longue bandelette produite mesure 1,89 m lorsque l'on assemble 6 lignes du module de 312 thermocouples. Cette bandelette est ensuite enroulée autour d'un tuteur d'un diamètre intérieur de 5 mm. Après une cinquantaine de tours, le module tient dans un cylindre de 1,26 cm de diamètre pour une hauteur inférieure à 1,6 cm. Le volume du cylindre est de $1,94 \text{ cm}^3$. La densité de puissance théorique du module à plat a été calculée aux alentours de $16,5 \text{ nW.K}^{-2}.\text{m}^2$ à partir des 9 thermocouples provenant du cadre bleu de la Figure IV.11.a. Ce dernier permet de déterminer une densité de puissance volumique de $0,223 \text{ nW.K}^{-2}.\text{cm}^{-3}$.

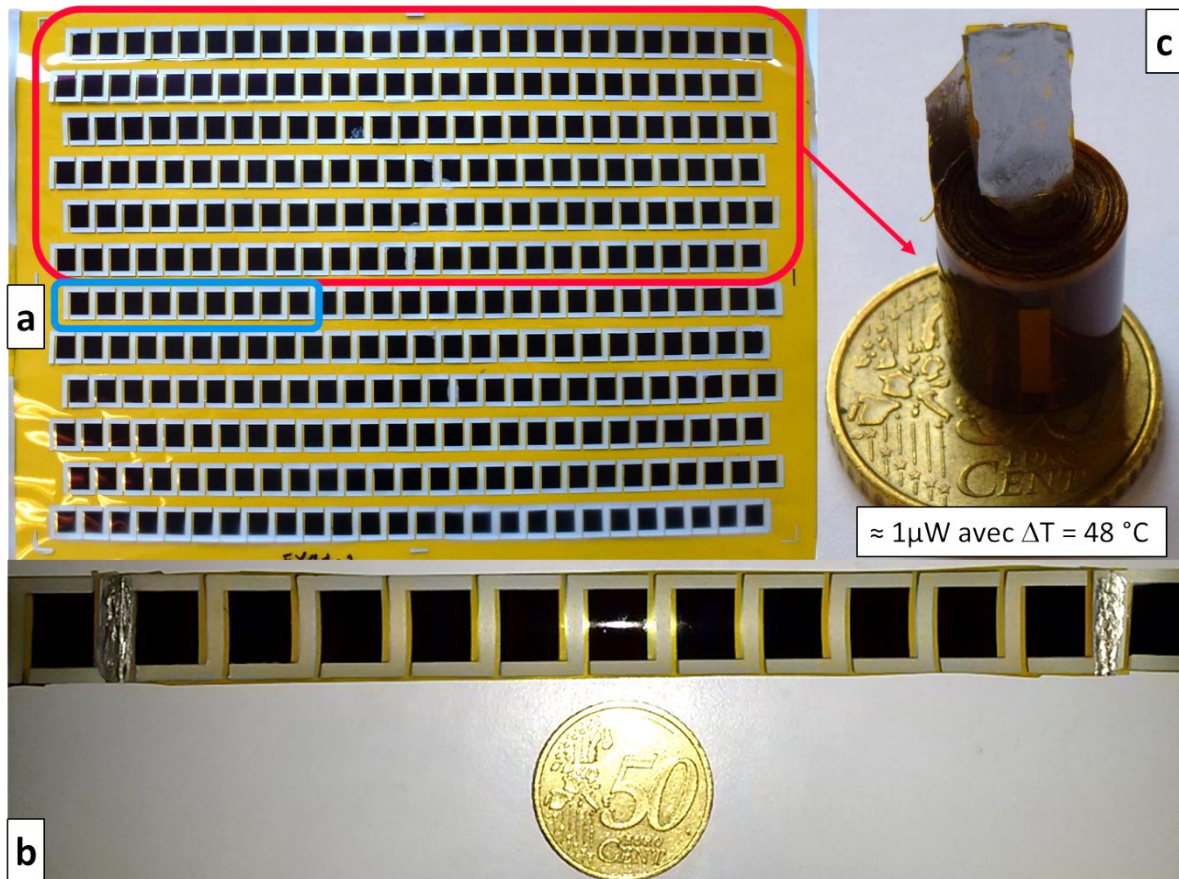


Figure IV.11 : Photographies (a) du support polyimide une fois les niveaux PEDOT et argent réalisés. (b) Détails des connexions entre les lignes de thermocouples. (c) Module thermoélectrique imprimés une fois assemblé et enroulé. Celui-ci contient 6 sur 12 lignes du substrat imprimé (cadre rouge), soit 156 thermocouples. S'il était possible d'imposer un gradient de température de $48 \text{ }^\circ\text{C}$, celui-ci pourrait générer environ $1 \mu\text{W}$ crête pour une résistance de charge théorique de $2,9 \text{ k}\Omega$. Le cadre bleu indique les 9 thermocouples employés pour l'étude sur le banc de puissance de la Figure IV.7.

Ce module a été placé sur une plaque chauffante dans la configuration telle qu'illustrée à la Figure IV.12. La tension à circuit ouvert du module augmente rapidement lorsque la plaque chauffe pour atteindre sa température de consigne. En fixant la température de la plaque chauffante à plus de $130 \text{ }^\circ\text{C}$, il a été possible d'atteindre une tension de circuit ouvert de $65,5 \text{ mV}$. Ce qui représente une puissance crête maximale de $0,367 \mu\text{W}$. Le tout pour un gradient de température moyen de $29,3 \text{ }^\circ\text{C}$ vu par les 156 thermocouples. Cependant, ce gradient de température n'a pas pu être stabilisé et la tension chute assez rapidement à cause de la thermalisation progressive du module.

Cette expérience a permis de tester en parallèle la fiabilité des mesures faites sur le banc de mesure. Sachant que la tension thermoélectrique théorique du module est de $2,25 \text{ mV.K}^{-1}$ ($\alpha_{TC} = 14,4 \text{ } \mu\text{V.K}^{-1}$ et $n_{TC} = 156$) selon les données de la Figure IV.7, le gradient de température estimé est alors de $6,81 \text{ K}$ ($V_{OC} = 15,287 \text{ mV}$).

D'après la densité de puissance théorique, la puissance utile maximale du module doit se trouver aux alentours de 20 nW ($0,223 \times 1,94 \times 6,81^2$) Ce qui est quasiment identique à la puissance mesurée en direct sur la Figure IV.12 qui est estimé à $20,1 \text{ nW}$ à partir de la tension V_{OC} et de la résistance interne mesurée à $2,9 \text{ k}\Omega$.



Figure IV.12 : Mesure de la tension thermoélectrique du module de $2,9 \text{ k}\Omega$ en conditions réelles avec comme source de chaleur la plaque chauffante fixée à $50 \text{ }^\circ\text{C}$. Au moment du cliché, le voltmètre affiche $15,287 \text{ mV}$, ce qui représenterait environ $20,1 \text{ nW}$ aux bornes d'une résistance de charge de $2,9 \text{ k}\Omega$.

Cette expérience met en évidence que les contacts thermiques entre la source chaude et le drain froid ne sont pas optimisés. Cela limite le gradient de température qui peut être appliqué dans les thermocouples du module. La résistance thermique interne du module est également trop petite et ne permet pas de maintenir un gradient de température très longtemps. Cela pourrait être résolu en remplaçant les contacts en argent par un matériau de type-n avec une faible conductivité thermique et en utilisant de la pâte thermique pour améliorer le transfert thermique aux niveaux des jonctions chaudes et froides.

5. Conclusion du chapitre IV

Ce chapitre a pu mettre en évidence comment les expériences acquises lors du transfert de la synthèse du PEDOT : OTf par nébulisation ultrasonique a permis de concevoir et réaliser des modules thermoélectriques imprimés et fonctionnels.

Les points clés à retenir sont que l'optimisation géométrique des thermocouples permet d'économiser le nombre de thermocouples et la surface à imprimer en répartissant mieux le polymère conducteur entre chaque motif.

Le second point clé est la disparité qui existe entre des modules et des formulations *a priori* identiques. Ces écarts de performances entre module similaire avec le même matériau peuvent s'expliquer d'une part par la variabilité du coefficient Seebeck du PEDOT : OTf synthétisé qui peut facilement varier entre 15 et 17,5 $\mu\text{V.K}^{-1}$. Et d'autre part, par les écarts de résistance interne des thermocouples d'un module à l'autre. Ces écarts ont été obtenus justement sur des films de PEDOT : OTf où l'étape de nettoyage n'était pas forcément bien maîtrisée. Des variations de dopage d'un module à l'autre ont alors pu apparaître puisque la puissance générée par les modules évolue avec le carré de la tension thermoélectrique. Ces résultats mettent en valeur l'importance clé du retrait du PEG-PPG-PEG piégé dans le film de polymère conducteur pour l'optimisation de propriétés thermoélectriques. De futures réalisations et évaluations de modules imprimés des modèles présentés dans ce chapitre permettront d'en savoir plus.

Le troisième point est qu'en plus d'optimiser la géométrie des motifs imprimés, le choix d'une bonne architecture est crucial pour à la fois maximiser et maintenir le gradient de température. Les défis de la thermoélectricité organique ne pourront être résolus que par la conception intelligente de module et l'amélioration des propriétés thermoélectriques des matériaux actifs et en particulier celui du facteur de puissance.

Une architecture alternative plus innovante mettant en avant l'impression des matériaux actifs a été imaginée pendant la thèse. Cependant, elle n'a pas pu être évaluée par manque de temps et du savoir-faire nécessaire. Cette architecture alternative prévoyait d'utiliser des isolants thermiques entre chaque jonction PEDOT et argent imprimée entre le côté chaud et froid. La principale innovation de cette architecture est la possibilité d'imprimer recto-verso des thermocouples sur un substrat souple. Les thermocouples au recto et au verso auraient été ensuite connectés entre eux grâce à un thermocouple de transition tel que présenté à Figure IV.13.c.

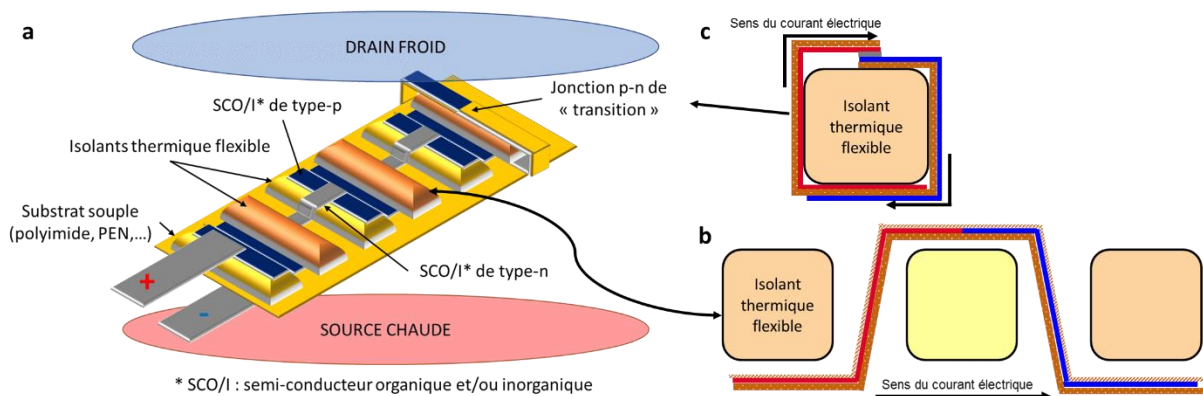


Figure IV.13 : (a) Schéma principe d'un module thermoélectrique imprimé dans lequel la structure 2D devient 3D grâce (b) à la présence d'isolants thermique flexible. Ceux-ci sont placés entre les jonctions chaudes et froides des thermocouples

imprimés. Le schéma (c) présente le principe du thermocouple de « transition » permettant de connecter les thermocouples du côté recto et verso.

Ce type d'architecture serait pertinent pour des matériaux thermoélectriques imprimés plus performants que ceux présentés dans cette thèse avec au moins un matériau de type-n fonctionnel. La densité de thermocouples est moindre que dans le module roulé précédent. Cependant, la flexibilité est potentiellement préservée, ce qui peut être avantageux dans le cas où la source de chaleur provient d'une surface non plane comme le poignet d'une personne ou l'extérieur d'une canalisation. A noter, que l'impression de thermocouples au recto et verso du substrat est tout à fait envisageable avec le module roulé cylindrique à condition d'encapsuler ces derniers pour éviter tout court-circuit.

Conclusion générale

Le travail présenté dans cette thèse a nécessité à la fois une compréhension théorique et pratique des propriétés physico-chimiques et thermoélectriques des polymères conducteurs et plus particulièrement celles du PEDOT. Cette approche est utile pour sélectionner une technique et des procédés de mise en œuvre adaptés pour l'impression de modules thermoélectriques de grandes tailles et tout en préservant les propriétés intrinsèques des matériaux actifs.

Le chapitre bibliographique a permis de faire un état des lieux sur les phénomènes thermoélectriques ainsi que les contraintes et les enjeux liés à ceux-ci. Un grand nombre de processus de la vie quotidienne conduisent à la création de flux de chaleur résiduels et responsables d'une surconsommation d'énergie primaire. Ces sources de chaleur ne sont pour l'instant pas exploitables à cause de leur faible température chaude. Au niveau mondial, il est estimé qu'environ 63 % de ces flux se trouvent à des températures inférieures à 100 °C [1]. La thermoélectricité permet justement la conversion directe d'un flux de chaleur en courant électrique grâce à l'effet Seebeck.

Le matériau thermoélectrique idéal est caractérisé par le terme de « phonon-glass electron-crystal » [23]. C'est-à-dire un matériau dans lequel les électrons ont une mobilité aussi grande que possible et où le réseau cristallin est suffisamment anisotrope (désordonné) pour permettre la diffusion des phonons et diminuer ainsi la conductivité thermique totale du matériau (λ). Ce qui est recherché dans l'effet thermoélectrique, c'est que le transport de chaleur soit réalisé par les porteurs de charge comme les électrons et les trous dans les conducteurs électriques. Pour cela, la concentration en porteur de charges doit être correctement maîtrisée. Le transport d'entropie par porteur de charge (i.e. le coefficient Seebeck (α)) doit être maximal sans pour autant diminuer la conductivité électrique (σ) du matériau qui sera proportionnelle à cette concentration. Ces trois paramètres permettent de caractériser la performance thermoélectrique d'un matériau dans un seul et même paramètre appelé le facteur de mérite ($Z\bar{T} = \frac{\alpha^2\sigma}{\lambda}\bar{T}$). Plus le facteur de mérite est élevé, meilleures sont les performances et le rendement du module thermoélectrique.

L'archétype des bons matériaux thermoélectriques pour la température ambiante sont les alliages à base de tellure de bismuth (Bi_2Te_3). Ce matériau inorganique possède un excellent coefficient Seebeck ($> 200 \mu\text{V.K}^{-1}$) et dont la structure cristallographique fortement anisotrope lui permet de limiter la conductivité thermique liée aux phonons (λ_p). Cependant, le coût des matières premières, l'élaboration ainsi que la toxicité de ces alliages sont des facteurs limitant la démocratisation de la thermoélectricité pour la production d'électricité à partir de micro-sources d'énergie.

C'est pourquoi depuis une quinzaine d'années, une nouvelle branche de la thermoélectricité est apparue au travers de l'utilisation de matériaux conducteurs organiques. Les polymères et molécules conjuguées sont à l'origine d'une nouvelle classe de semi-conducteurs. Leurs principaux attraits sont l'abondance des matières premières, la facilité du dopage et de la mise en œuvre par des techniques d'impression grande surface. Les polymères conducteurs sont intéressants pour des

applications thermoélectriques car leur structure semi-cristalline leur confère des conductivités thermiques intrinsèques typiquement inférieures à $1 \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-1}$.

Un des matériaux les plus étudiés dans ce domaine est le poly(3,4-éthylènedioxythiophène) ou PEDOT. Comparé aux autres polymères conducteurs, ce dernier a une bonne stabilité environnementale et une conductivité intrinsèque élevée. De plus, sa mise en œuvre est facilitée lorsqu'il est associé à un contre-ion hydrophile comme le polystyrènesulfonate (PSS). Le PEDOT est un excellent candidat pour être au moins la brique élémentaire d'un futur semi-conducteur de type-p thermoélectrique plus complexe [15], [37].

C'est donc ce polymère conjugué qui a été choisi pour le travail de cette thèse dont l'objectif principal est le passage de la synthèse *in-situ* par tournette d'un PEDOT en couche mince à une technique d'impression comme la sérigraphie ou la nébulisation (spray). La forte conductivité intrinsèque d'environ 1200 S.cm^{-1} de ce PEDOT provient de la faible gêne stérique de son contre-ion, le trifluorométhanesulfonate (OTf) permettant à la fois un fort dopage compris entre 25 et 30 % et une meilleure organisation microstructurale contrairement au PEDOT : PSS comme cela a été clairement caractérisé ailleurs [5], [106].

Le second chapitre a présenté une méthode permettant d'améliorer un peu plus la conductivité intrinsèque après polymérisation de ce PEDOT : OTf développé au sein du laboratoire. La principale contrainte étant de ne pas augmenter la concentration en porteur de charge comme au travers d'un dopage primaire et dont la conséquence est d'abaisser le coefficient Seebeck du PEDOT. Après un post-traitement acide (dopage primaire), le coefficient Seebeck du PEDOT : OTf initialement à $17 \mu\text{V.K}^{-1}$ décroît jusqu'à $13,6 \mu\text{V.K}^{-1}$. A l'inverse de ce dopage primaire, l'optimisation alternative étudiée dans cette thèse est basée sur l'ajout d'un co-solvant venant se coordonner sur le sel de fer, $\text{Fe}(\text{OTf})_3$. Ce dernier est employé comme oxydant pour la polymérisation de l'EDOT. Le co-solvant en interagissant avec le $\text{Fe}(\text{OTf})_3$ modifie son potentiel d'oxydo-réduction. Il s'observe alors un ralentissement de la cinétique de polymérisation et permet *in fine* d'obtenir des chaînes et une longueur de conjugaison plus longue selon [127]. Parmi les co-solvants testés, les meilleurs résultats ont été obtenus avec la N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP). Le PEDOT : OTf polymérisé avec 7 à 8 % en masse de NMP dans la solution oxydante donne un matériau avec une conductivité électrique maximale de 3500 S.cm^{-1} lorsqu'il est déposé par tournette. Ce dernier peut atteindre plus de 5000 S.cm^{-1} lorsqu'il est ensuite post-traité dans de l'acide sulfurique [134]. Les analyses GIWAXS indiquent que l'ajout de NMP permet d'augmenter la taille des cristallites de 7 à 10 nm dans le plan méridional (In-plane). Dans cette direction, il s'agit de l'empilement lamellaire des chaînes de PEDOT de la structure « edge-on ». En parallèle de cette augmentation, le coefficient Seebeck est légèrement amélioré jusqu'à $22,4 \mu\text{V.K}^{-1}$. Ce qui indique une amélioration de la mobilité des porteurs de charges grâce à une meilleure conductivité interchaînes. Des mesures de conductivité électrique faites jusqu'à 3 K et des analyses GIWAXS le confirment. Il ressort de ces analyses que le co-solvant permet

d'améliorer à la fois la conductivité électrique dans les cristallites et dans la phase amorphe. Le transport des charges dans cette phase amorphe est ce qui limite la conductivité électrique du PEDOT puisque la conductivité délocalisée intrachaîne (1D-métal) dans les cristallites est de loin très supérieure. La phase amorphe présente à la fois une conduction de type métal désordonné en parallèle d'un transport par effet tunnel tel que décrit par P. Sheng [50] (de type semi-conducteur). Ce dernier correspond au transport d'une zone granulaire à une autre au travers d'une barrière isolante. L'optimisation de ce régime de transport est à l'origine de l'amélioration du transport dans la phase amorphe du PEDOT : OTf. En comparaison, un dopage primaire dans de l'acide sulfurique ne permet d'améliorer que la phase amorphe ayant un régime de type métal désordonné au détriment du régime 1D-métal et celui de type Sheng. Ce qui est cohérent avec la baisse du coefficient Seebeck lors du dopage et indique que la zone principalement affectée est la phase amorphe [134].

Le ralentissement de la cinétique et l'amélioration de la conductivité de 1200 à 3500 S.cm^{-1} tout en optimisant légèrement le coefficient Seebeck de 17 à $22,4 \mu\text{V.K}^{-1}$ permet d'augmenter fortement le facteur de puissance du PEDOT : OTf de 35 à $177 \mu\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-2}$. A titre de comparaison, les meilleurs facteurs de puissance atteints respectivement avec le PEDOT : PSS post-traité dans l'éthylène glycol et le PEDOT : OTs réduit par des vapeurs de TDAE sont 469 et $324 \mu\text{W} .\text{m}^{-1}.\text{K}^{-2}$ [58], [59]. Les résultats obtenus restent ainsi inférieurs à ce qui a été atteints par ailleurs. Mais le facteur de puissance du PEDOT : OTf formulé avec de la NMP est obtenus directement après polymérisation. Il reste donc encore des marges de manœuvre pour optimiser ce dernier.

Le chapitre 3 s'est donc logiquement concentré sur le transfert de ce PEDOT : OTf vers une technique d'impression grande surface et sur un support de préférence flexible. Les deux techniques évaluées pendant la thèse sont la sérigraphie et la pulvérisation ultrasonique. Chacune des deux techniques possèdent ses avantages et ses inconvénients. La première permet l'impression de motifs extrêmement résolus avec des espacements entre motifs égaux à $2 \mu\text{m}$. Cependant, la seconde technique consomme moins d'encre et autorise l'emploi d'une solution réactionnelle fluide. C'est donc la seconde technique qui a été retenue pour le changement de mise en œuvre

Le passage de la synthèse du PEDOT de la tournette vers la pulvérisation ultrasonique s'est fait en trois phases. Chaque phase a permis d'améliorer successivement la conductivité électrique initialement d'environ 400 S.cm^{-1} jusqu'à 2750 S.cm^{-1} pour le meilleur dépôt. La conductivité électrique des films préparés avec 5% en masse de NMP varie entre 1700 et 2000 S.cm^{-1} .

La première phase fut le réglage des paramètres machine comme la distance entre la buse et le substrat et la température de la plaque chauffante lors du dépôt. Ces deux paramètres sont importants pour obtenir des dépôts homogènes. Une distance moyenne de 8 cm et une température de dépôt au niveau de la température de polymérisation à $70 \text{ }^\circ\text{C}$ permettent un dépôt optimal. La seconde phase fut l'amélioration de la formulation de la solution oxydante, notamment la concentration en sel de fer et la proportion de co-solvant NMP. Une concentration d'oxydant et une proportion de PEG-PPG-PEG

divisées par deux permettent d'atteindre des conductivités électriques entre 600 et 700 S.cm⁻¹. L'ajout progressif de la NMP de 0 à 5 % en masse dans la solution oxydante a permis d'atteindre des conductivités électriques supérieures à 2000 S.cm⁻¹. Les mesures GIWAXS et de transport donnent les mêmes tendances à ce qui a été observé précédemment à la tournette. C'est-à-dire une légère augmentation de la taille des cristallites et un transport dans la phase amorphe considérablement amélioré. Les échantillons ont un comportement de plus en plus métallique mais sans diminution du coefficient Seebeck. La principale différence avec les échantillons préparés par tournette est la substitution du transport de type Sheng par un transport par saut de distance variable (VRH). Ce dernier ayant vraisemblablement un caractère tridimensionnel (VRH 3D). Ce changement laisse penser que la barrière énergétique entre la phase cristalline ou les amas (bi)polaroniques [151] est trop importante pour autoriser un transport de type Sheng.

La dernière phase d'optimisation du dépôt est le procédé lui-même. Il a été constaté qu'en multipliant les couches déposées sans réaliser des lavages intermédiaires ou en employant un mauvais solvant pour retirer les sous-produits de la polymérisation, la conductivité électrique et le coefficient Seebeck peuvent être fortement dégradés. La principale source de dégradation étant la phase amorphe de copolymère à bloc PEG-PPG-PEG isolant et piégé dans le film. Ce dernier a initialement pour rôle d'empêcher la cristallisation du sel de fer lors de la polymérisation. Le surcroît d'épaisseur lié à la présence de ce copolymère ne permet pas à la conductivité électrique d'être optimisée. Elle a également un impact sur le transport des charges dans le film. Lorsque ceux-ci ont une conductivité électrique dégradée, la contribution VRH dans la phase amorphe l'est également fortement. La conduction n'est plus assurée que par le transport de type métal désordonné. La baisse du coefficient Seebeck s'explique quant à elle par une suroxydation du matériau lié vraisemblablement à la présence d'oxydant résiduel dans le film. Les observations spectroscopiques infrarouges présentent des pics uniquement observés dans les polymères conducteurs fortement dopés. La contribution du transport de type métal désordonné à 300 K dans ce type de film « contaminé » est équivalente à celle dans un PEDOT : Sulf-NMP préparé par tournette.

Les deux moyens trouvés pour atténuer fortement ces effets de suroxydation et de contamination par le copolymère dans le film ont le même effet indirect. Ils permettent de nettoyer correctement le film épais de PEDOT : OTf nébulisé. Le premier moyen découvert est un dépôt de couches avec une méthode « empilée ». Toutes les deux couches continues, un recuit et un nettoyage court sont réalisés. La seconde solution est de choisir un meilleur solvant de nettoyage que l'éthanol. Les meilleurs résultats sont obtenus avec le méthanol. Lorsqu'il est employé sur des films épais déposés par une méthode « continue » et avec une immersion plus longue (10 min au lieu de 2 min), les conductivités électriques remontent à plus de 1250 S.cm⁻¹. Une longue immersion permet également un léger dédopage et permet de remonter le coefficient Seebeck vers des valeurs comprises entre 16,5 et 20 $\mu\text{V.K}^{-1}$. Cet effet permet de maintenir le facteur de puissance vers 60 $\mu\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-2}$. Ces longs traitements dans le méthanol doivent encore être étudiés plus en détails. Mais il semblerait que

l'étape de nettoyage soit similaire au traitement du PEDOT : PSS dans l'éthylène glycol dont le principal effet est d'enlever l'excédent de PSS et permet une meilleure connexion interchaînes.

Les expériences acquises dans le chapitre 3, notamment sur la préservation des propriétés thermoélectriques du PEDOT : OTf lorsque l'épaisseur augmente a permis d'envisager l'élaboration et l'évaluation de modules thermoélectriques imprimés dans le chapitre 4.

Un des critères de performance pour l'élaboration de module est la densité de puissance générée par unité de surface imprimée. Des modules contenant des thermocouples avec des rapports de forme (longueur sur largeur) différents a permis de constater l'importance du dimensionnement de ceux-ci. L'objectif derrière ce dimensionnement est de répartir au mieux le semi-conducteur organique entre chaque thermocouple en optimisant à la fois la résistance interne et la surface occupée. Grâce à un meilleur dimensionnement, il a été possible de multiplier par plus de deux la densité de puissance surfacique en passant de 6,1 à 16,5 nW.K⁻².m⁻². Ces densités de puissance restent encore éloignées de ce qui peut être atteint avec un module basé sur un mélange de P3HT et de NTCs nébulisé (type-p) dont le facteur de puissance surfacique est estimé à 270 nW.m⁻².K⁻² [79].

L'élaboration de modules a permis de constater que malgré un dépôt et une formulation optimisée, la synthèse du PEDOT : OTf présente une certaine variabilité. Principalement au niveau de la conductivité électrique estimée et du coefficient Seebeck mesuré sur les modules. Cette variabilité est d'autant plus importante que la puissance générée évolue avec le carré de ce dernier.

Le principal avantage de la pulvérisation ultra-sonique est qu'elle a permis d'élaborer un module thermoélectrique contenant plus de 150 thermocouples sur une surface de plus de 262 cm². Ce module une fois achevé est contenu dans un cylindre de moins de 2 cm³ et avec la possibilité de générer 1 μW avec une différence de température de 48 °C. La puissance des modules produits dans cette thèse peut encore être améliorée par la substitution de l'argent d'abord par du nickel puis ensuite par un vrai matériau thermoélectrique organique de type-n comme des hybrides à base de polymères de coordination [157]. L'optimisation de l'architecture des modules permettra également d'améliorer les performances. Les architectures choisies doivent être à la fois capable de préserver au mieux le gradient de température tout en autorisant une forte densité de thermocouples.

La première thèse sur le thème des polymères conducteurs réalisée dans le laboratoire entre 2011 et 2014 avait débouché sur la synthèse du PEDOT : OTf à la tournette et la découverte de ses propriétés thermoélectriques avant et après traitement acide [5]. Cette thèse a permis d'étendre la fonctionnalité du PEDOT : OTf en rendant son dépôt possible par pulvérisation. Cette technique s'est montrée appropriée pour réaliser des modules imprimés et flexibles de grandes tailles.

Il reste cependant quelques défis à surmonter pour aboutir à un module thermoélectrique organique à la fois fonctionnel et suffisamment bas coût pour permettre la diffusion de cette technologie :

- Le plus important est d'atteindre un facteur de puissance avec des matériaux de type-p et de type-n suffisamment élevé ($> 100 \mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$). Ces facteurs de puissances ne doivent pas être altérés par la mise en œuvre.
- Le second point est qu'un travail en amont doit être réalisé pour adapter l'architecture au gradient de température à exploiter. Par exemple, une architecture radiale sera plus pertinente pour exploiter le gradient de température issu d'une canalisation [124]. Alors qu'un module bidimensionnel roulé sera plus adapté pour une petite surface plane. Pour des surfaces plus complexes, un module équivalent à ce qui est proposé à la fin du chapitre 4 pourrait se montrer plus pertinent.
- Le dernier défi reste le vieillissement des matériaux organiques. Leur encapsulation après dépôt est inévitable afin de les protéger de toute agression extérieure. Et elle doit être prise en compte lors de la conception du module.

D'un point de vue pratique, les résultats obtenus durant cette thèse pourront être pertinent pour d'autres applications comme les OLED et les électrodes transparentes. A l'opposé, le coefficient Seebeck étant un paramètre sensible à la structure électronique et au niveau de Fermi des semi-conducteurs. Cela en fait un outil de caractérisation utile pour comprendre les mécanismes de transport dans les polymères conducteurs [17].

Méthodes expérimentales

A. Préparation de la solution oxydante

Cette première annexe détaille la préparation de la solution oxydante et notamment comment le co-solvant est ajouté sans pour autant modifier la proportion de copolymère PEG-PPG-PEG. Cette technique reste valable quelle que soit la méthode de dépôt, tournette ou nébulisation. Seules les quantités à préparer changent.

La préparation de la solution oxydante se fait en trois ou en deux grandes étapes selon que du co-solvant est ajouté ou non :

- 1) La première étape consiste à préparer deux solutions de PEG-PPG-PEG ($M_w = 5800 \text{ g.mol}^{-1}$). Une solution préparée dans l'éthanol et la seconde dans le co-solvant (pyridine ou NMP). La proportion en masse de PEG-PPG-PEG dans ces deux solutions est celle de la proportion finale dans la solution oxydante, soit 10 ou 20 %m. Pour cela, un bécher est placé au bain-Marie dans de l'eau chauffée à 70 °C pour faire fondre le copolymère. Un agitateur magnétique permet d'homogénéiser le copolymère fondu. Une fois que ce celui-ci est bien fluide, une partie est prélevée avec une pipette Pasteur et pesée dans un flacon. Cette étape de bain-Marie est utile pour peser avec précision le copolymère qui a la viscosité du miel à température ambiante et elle facilite la solubilisation de ce dernier dans l'éthanol. L'éthanol ou le co-solvant est ensuite pesé en proportion (90 ou 80 % de la masse finale). Le flacon est ensuite laissé deux heures aux ultra-sons.
- 2) Les solutions de PEG-PPG-PEG dans l'éthanol et le co-solvant nommées respectivement solution 1 et 2, sont mélangées dans un flacon propre pour atteindre la bonne proportion de NMP dans la solution finale. Quelle que soit les quantités de solution 1 et 2 prélevées, la proportion de copolymère ne change pas. Connaissant la proportion de copolymère dans la solution 2, il est possible de connaître la masse de l'une à prélever en fixant la seconde puisque :

$$\%m_{\text{NMP}} = \frac{m_{\text{sol2}}(100 - \%m_{\text{PEG-PPG-PEG}})}{m_{\text{sol1}} + m_{\text{sol2}}}$$

Où $\%m_{\text{NMP}}$ est la proportion en masse de NMP et $\%m_{\text{PEG-PPG-PEG}}$ la proportion de copolymère dans la solution 2. Il est préférable de commencer par peser la solution 2 car comme le co-solvant est le composant minoritaire, le moindre excès ou défaut est plus facilement rattrapé en ajustant la quantité de solution 1. Le mélange des solutions 1 et 2 (solution 3) se fait aisément. Elle est ensuite laissée une heure aux ultra-sons pour bien solubiliser le copolymère.

- 3) Dans un quatrième flacon propre, le sel de fer est pesé de telle sorte à obtenir respectivement 126 ou 63 mg.mL^{-1} dans la solution finale pour le dépôt par tournette ou par pulvérisation. Comme la solubilisation de l'oxydant dans le mélange éthanol,

copolymère et NMP est exothermique, il peut être nécessaire de placer le flacon contenant le sel de fer dans un bain d'eau glacée. La solution 3 est laissée à refroidir jusqu'à température ambiante avant de la verser progressivement avec une seringue graduée. Afin d'éliminer toute forme d'agrégats, la solution oxydante est laissée aux ultrasons deux heures encore.

La concentration molaire en oxydant peut varier entre 0,25 et 0,225 mol.L⁻¹ dans le premier cas et 0,125 et 0,112 mol.L⁻¹ dans le second cas à cause de la pureté affichée par Sigma Aldrich qui annonce une pureté supérieure à 90 %. Cette incertitude est prise en compte plus tard en ajustant la quantité de monomère dont la pureté est de 97 %.

B. Dépôt par pulvérisation

Cette annexe revient en détails sur les étapes pratique de pulvérisation et le fonctionnement de la machine Sono-tek[®] au travers des exemples de dépôt de PEDOT : PSS et de PEDOT : OTf.

1. Description et préparation du dépôt.

La machine de pulvérisation ultrasonique se présente tel qu'illustré dans la Figure B. 1. La solution à nébuliser est prélevée dans une seringue Hamilton de 25 mL en verre avec un piston en polytetrafluoroéthylène.

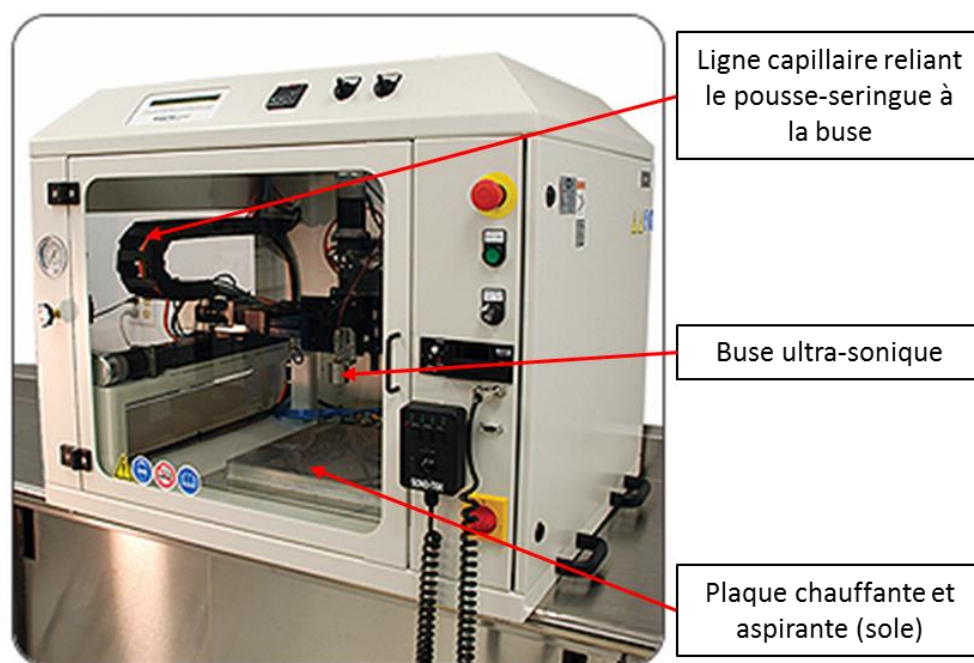


Figure B. 1 : Dispositif de pulvérisation ultrasonique (image tirée de sono-tek.com)

Dans le cas du PEDOT : OTf, l'EDOT est préalablement ajouté à la solution oxydante. La solution réactive est ensuite agitée manuellement pendant 30 à 40 secondes. La seringue est ensuite installée sur un pousse-seringue sur lequel le débit souhaité est indiqué. Finalement, le programme de dépôt peut être lancé depuis l'ordinateur de contrôle.

Pour éviter qu'un volume « mort » ne soit perdu dans le capillaire de la machine quand la seringue vient à s'épuiser, il est possible de remplir la seringue avec un autre solvant (e.g. l'éthanol). Ce solvant sert de piston pour la solution réactive. Un bulle d'air entre les deux solutions évite le mélange des deux liquides. Pour information, le capillaire reliant la seringue à la buse peut contenir un volume de 10 mL. Ce qui représente au moins 18 passages croisés pour une surface de 12,9 cm² (2 verres de 2,5x2,5 cm²).

2. Couche continue

Un programme préétabli dans le logiciel de commande permet de réaliser le dépôt selon les paramètres indiqués dans la thèse. Afin de recouvrir la surface de manière homogène et éviter des effets de bord, le dépôt se fait selon un motif croisé appelé passage croisé tel qu'illustré dans la Figure B. 2 Ce passage croisé est le dépôt minimal réalisé. Il est possible de ne faire qu'un seul passage sur les deux mais alors le dépôt sera trop fin comparé aux irrégularités obtenues par nébulisation. Le dépôt par pulvérisation n'est pas adapté pour déposer une couche mince et homogène inférieure à 100 nm.

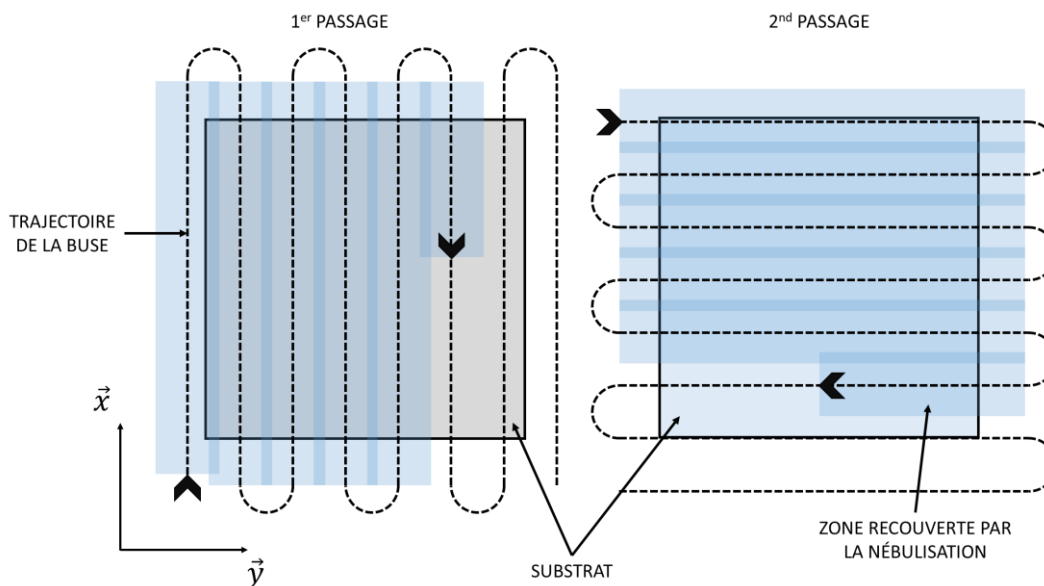


Figure B. 2 : Schéma explicatif du procédé de dépôt par passage croisé correspondant à une couche continue (1 c.c.)

Avec ce dépôt par passage croisé, l'épaisseur s'incrémente de façon régulière comme montré dans le cas du PEDOT : PSS dans la partie 1 du chapitre 3.

3. Rugosité et aspect des échantillons obtenus par nébulisation

Comme expliqué dans la section 1.B.ii du chapitre 3, la proportion de la rugosité (R_{rms}) par rapport à l'épaisseur du film mesurée par AFM diminue avec le nombre de couches. Cette proportion passe de 40 % à moins 10 % entre 1 et 20 passages croisés dans le cas du PEDOT : PSS. En complément, la Figure B. 3 montre l'évolution de la rugosité des films de PEDOT : PSS en fonction du nombre de couches avant et après post-traitement dans l'éthylène glycol puis dans l'acide sulfurique. Cette rugosité augmente avec l'augmentation globale de l'épaisseur mais elle devient

négligeable par rapport à celle-ci. Il est à remarquer qu'après le post-traitement dans l'éthylène glycol, la rugosité diminue. En parallèle, les films de PEDOT : PSS dopés dans l'éthylène glycol sont densifiés. Cette densification associée à la baisse de cette rugosité explique l'optimisation de la conductivité électrique des échantillons après le dopage secondaire. Optimisation qui peut être associée à une meilleure conductivité interchaînes [5], [92].

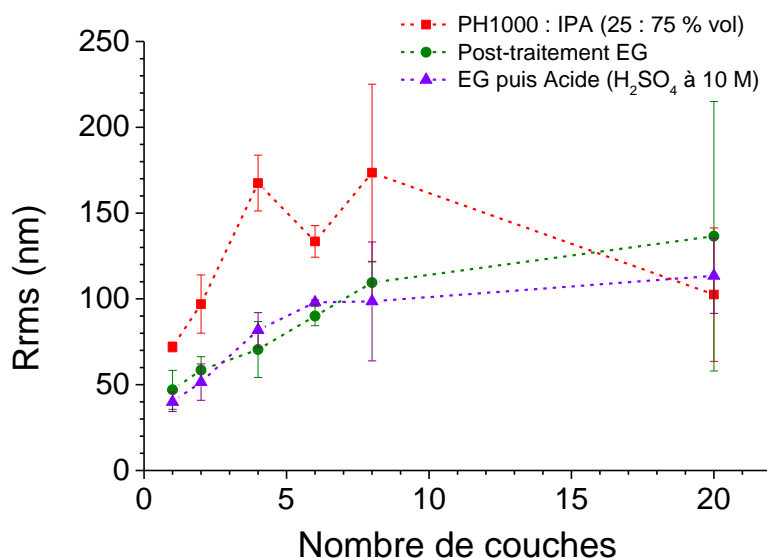


Figure B. 3 : Evolution de la rugosité en fonction du nombre de couche de PEDOT : PSS déposé par nébulisation puis après traitement dans l'éthylène glycol (EG) suivi d'un traitement dans l'acide sulfurique.

Les photographies de la Figure B. 4.a et b présentent l'aspect des films de PEDOT : OTf avant et après nettoyage dans un cristalliseur rempli de méthanol. Avant l'étape de nettoyage, le film présente un aspect gras bleu orangé dû à la matrice de copolymère servant de support de polymérisation pour l'EDOT. Cet aspect gras est d'autant plus marqué que le nombre de couches déposées est important et que le solvant employé solubilise mal le copolymère. Ce qui est le cas de l'échantillon de PEDOT : OTf épais immergé dans l'isopropanol présenté dans la Figure B. 4.c. Celui-ci à un aspect gras similaire à l'échantillon avant nettoyage.

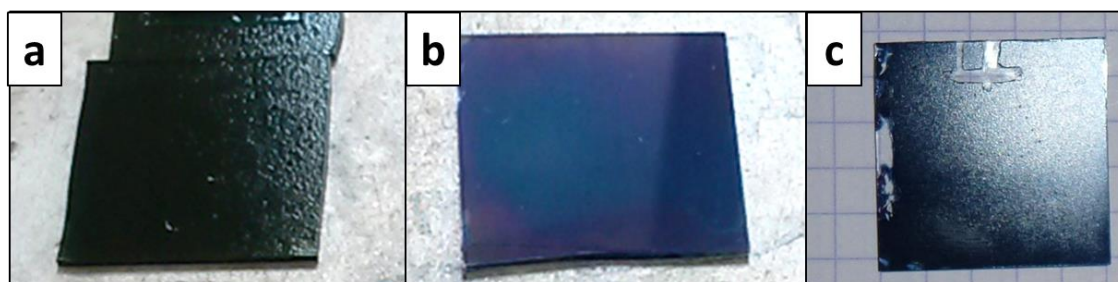


Figure B. 4 : Aspect des films de PEDOT : OTf avec 6 c.c. (a) avant et (b) après nettoyage dans le méthanol. L'échantillon (c) est le PEDOT : OTf avec 8 c.c. traité dans l'IPA (i.e. « contaminé »).

Ainsi, même si la présence du copolymère est difficile à déterminer en spectroscopie IR, visuellement il y a peu de doute sur la présence de PEG-PPG-PPG dans un film épais de PEDOT : OTf nébulisé. Il s'agit d'une confirmation visuelle que le nettoyage est une étape plus critique que laissaient supposer les premières études à la tournette et les dépôts minces par

nébulisation. Le choix du solvant est d'ailleurs crucial pour les performances (voir partie 4 du chapitre 3).

C. Caractérisation des échantillons

Cette annexe présente les paramètres d'analyse employés pour la caractérisation des dépôts, notamment la mesure en AFM, de FTIR-ATR, de GIWAXS et de transport à basses températures.

1. AFM

La mesure d'épaisseur, indispensable pour calculer la conductivité électrique des échantillons, est réalisée avec un AFM modèle Innova du fabricant Bruker en mode tapping. La pointe de l'AFM n'étant jamais tout à fait perpendiculaire à la surface de l'échantillon, l'image peut présenter une pente qui empêche une mesure correcte de l'épaisseur. Le logiciel WSxM [126] permet de réaliser une correction de l'image en deux étapes telles qu'illustrées à la Figure C. 1.

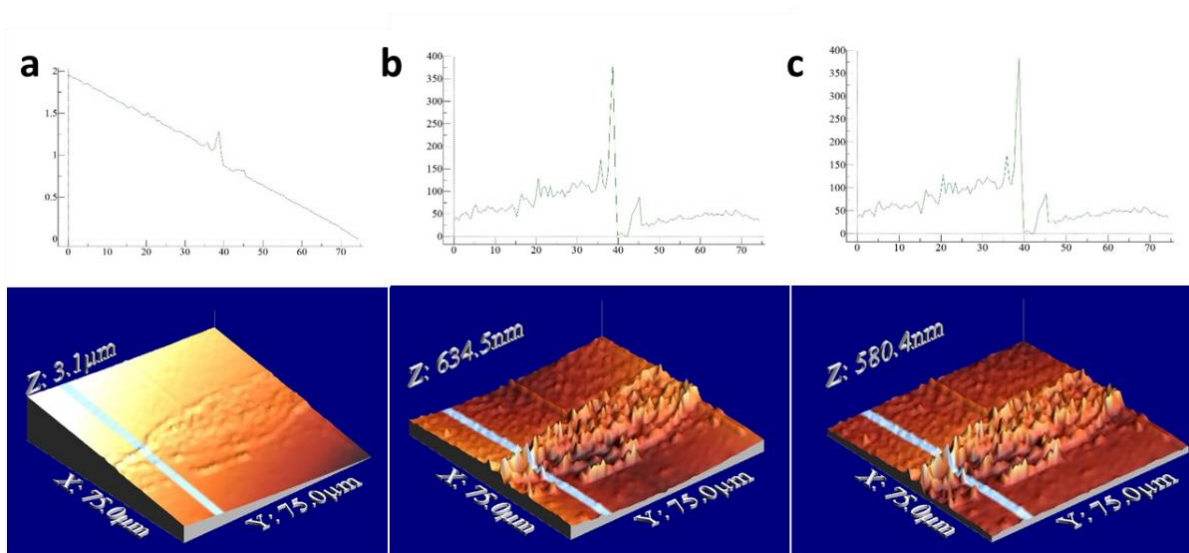


Figure C. 1 : Profils et images 3D AFM de PEDOT : OTf (2 c.c. avec 5 %m de NMP de 132 nm) (a) brutes, (b) après traitement « local plane » et (c) après aplanissement en prenant comme référence le substrat.

Malgré ces différentes corrections, les mesures d'épaisseur sur les profils 1D peuvent se montrer difficiles à interpréter à cause de la rugosité naturelle de l'échantillon et des irrégularités du balayage de la pointe AFM. C'est pour cela que pour la majorité des échantillons au moins trois acquisitions sont réalisées. A partir de ces acquisitions, 6 profils d'épaisseurs représentatifs sont extraites. Les échantillons avec plus de deux couches continues (>300 nm) sont plus simples à mesurer car la proportion de la rugosité des échantillons diminue avec l'épaisseur.

2. FTIR-ATR

i. Influence du substrat

En méthode de réflectance totale atténuée (ATR), la distance de pénétration, d_p , en fonction de la longueur d'onde dans le matériau peut être calculée dans le cas d'une mono-réflexion du faisceau IR. Cette distance de pénétration s'exprime de la façon suivante :

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi(n_{\text{ATR}}^2 \sin^2 \theta - n^2)^{\frac{1}{2}}} \quad (\text{C.1})$$

Où λ est la longueur d'onde du nombre d'onde correspondant, θ l'angle d'incidence du faisceau, n_{ATR} et n étant respectivement l'indice de réfraction du cristal ATR (ici du germanium) et de l'échantillon. Le cristal de germanium a un indice de réfraction égale à 4. L'indice de réfraction du PEDOT : PSS possède des propriétés de biréfringence à cause de son organisation microstructurale sur les chaînes (« edge-on ») [158]. Selon L. A. A. Pettersson, l'indice de réfraction ordinaire, n_{\parallel} , et extraordinaire, n_{\perp} , tendent vers 1,5 et 1,1 vers les grande longueurs d'onde ($\lambda > 1600$ nm). En extrapolant ces valeurs pour le PEDOT : OTf, il est possible de tracer la d_p pour les deux indices de réfraction en fonction du nombre d'onde. Cette distance augmente logiquement de 1700 à 650 cm^{-1} , cette distance varie entre 400 et 1000 nm maximum comme illustré à la Figure C. 2.a.

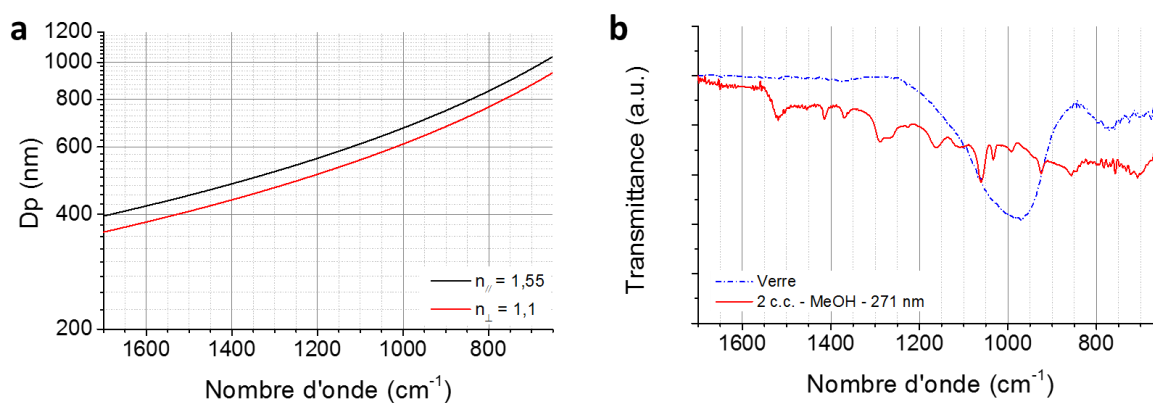


Figure C. 2 : (a) Distance parcourue par le rayonnement IR dans le matériau à chaque nombre d'onde à partir des indices données dans [158] et en prenant un angle d'incidence $\theta = 45^\circ$. (b) Comparaison d'un spectre FTIR-ATR d'un substrat en verre et d'un échantillon de PEDOT : OTf d'une épaisseur de 271 nm (2 couches continues).

Ainsi, il est clair que toute la couche polymère est sondée pour les films minces avec deux couches continues (130-350 nm). Néanmoins, le substrat ne semble pas perturber la mesure comme montré sur le spectre de la Figure C. 2b. Le verre présente une vibration large centrée à 1000 cm^{-1} . Celle-ci n'est pas observée dans le spectre des échantillons minces. Le substrat ne permet donc pas d'expliquer l'origine de la forte absorbance observée pour la ligne de base, lorsque le PEDOT : OTf est contaminée avec du PEG-PPG-PEG. Dans un film épais de PEDOT : OTf, la d_p est inférieure à l'épaisseur des échantillons concernés puisque dès 6 c.c. à 5 %m de NMP, l'épaisseur du film est généralement supérieure à 1 μm .

ii. Spectres entre 4000 et 1700 cm^{-1}

Les spectres FTIR-ATR dans le chapitre 3 sont présentés entre 1700 et 650 cm^{-1} car aucun autre pic n'est observable entre 4000 et 1700 cm^{-1} comme illustré sur la Figure C. 3 pour des échantillons de PEDOT : OTf nébulisés et comportant deux couches continues.

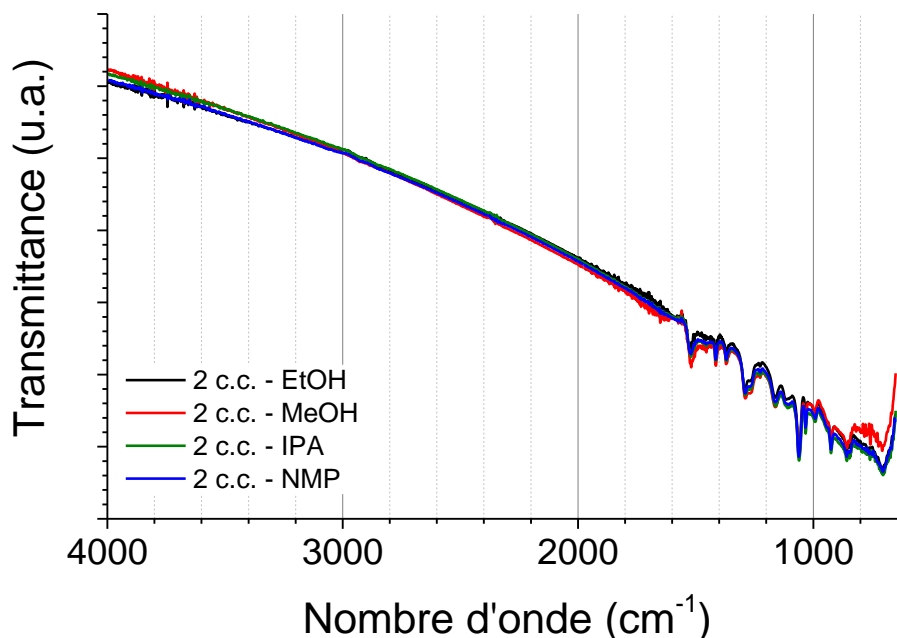


Figure C. 3 : Spectres FTIR-ATR pour des PEDOT : OTf avec 5 %m de NMP, 2 c.c. et nettoyés avec différents solvants (cf. partie 4 du chapitre 3). La

La Figure C. 4 présente les spectres FTIR-ATR de PEDOT : OTf de 2, 8 et 10 couches continues respectivement à 2753 , 450 et 239 S.cm^{-1} . Ces spectres sont comparés à celui du copolymère PEG-PPG-PEG. S'il ne semble pas y avoir de pic directement en commun entre 1700 et 650 cm^{-1} car trop peu intense ou « noyé » par les pics associés au PEDOT. La présence du copolymère est légèrement perceptible entre 3000 et 2800 cm^{-1} . Dans cette gamme de nombre d'onde se trouve les vibrations d'élongation ν des CH_3 , CH_2 et CH . Ces vibrations étant assez faibles sur les spectres du PEDOT : OTf épais, elles sont localisées par des flèches rouges sur la Figure C. 4.b.

Ces pics liés aux vibrations du squelette du copolymère sont présents presque systématiquement dans les films présentant une surépaisseur et avec une conductivité électrique dégradée.

En ce qui concerne les autres polluants éventuels, comme le co-solvant NMP et le $\text{Fe}(\text{OTf})_3$, les pics caractéristiques et intenses de ces composés n'ont pas été observés (cf. Figure C. 5).

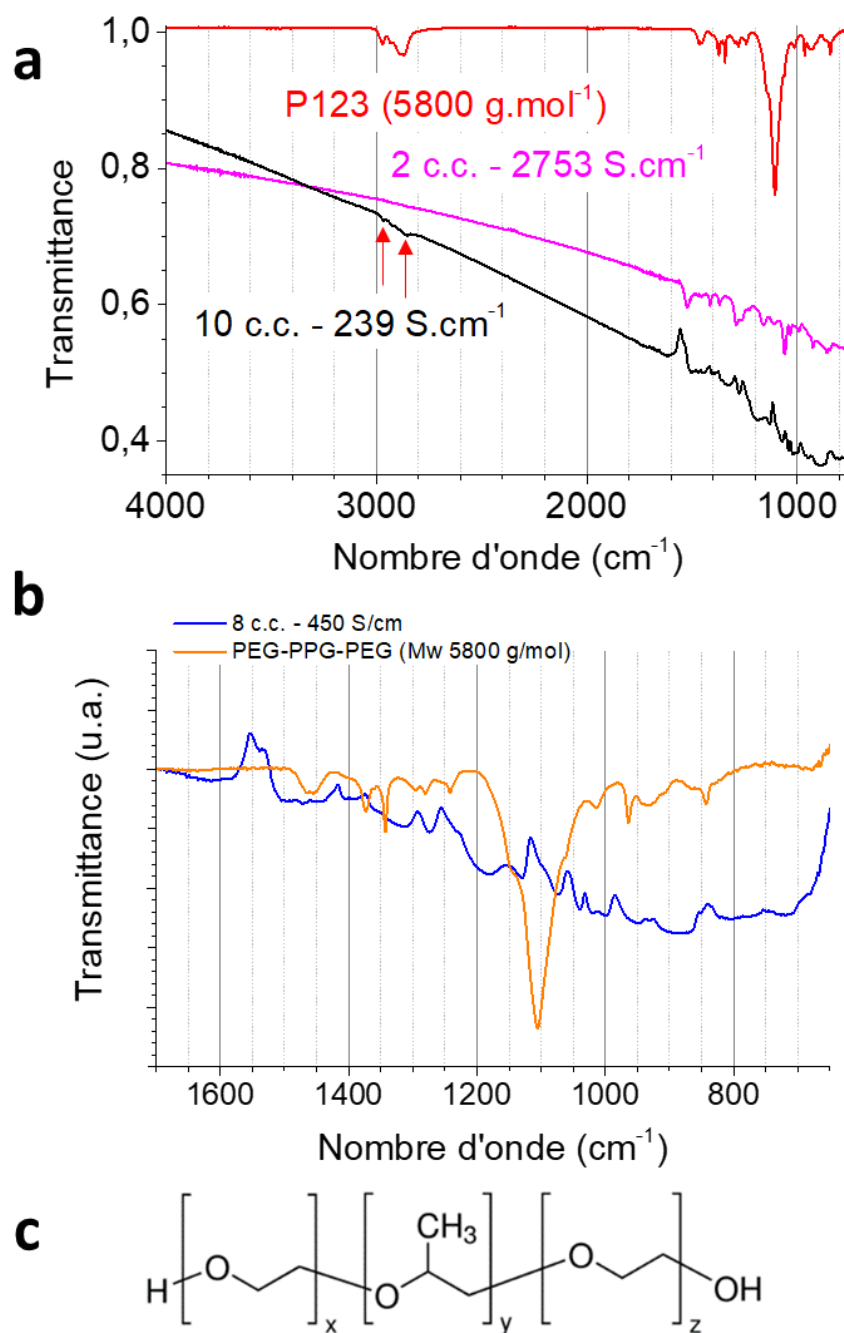


Figure C. 4 : Spectres FTIR-ATR de films de PEDOT : OTf avec (a) 2 et 10 c.c. respectivement sur un intervalle de 4000 à 650 cm^{-1} , (b) PEDOT : OTf avec 8 c.c. entre 1700 et 650 cm^{-1} . Le spectre du PEG-PPG-PEG, dont la structure est représentée en (c), est également présenté dans chacun des deux graphes pour comparaison. La transmittance des spectres du premier graphe est représenté sans modifications quelconques.

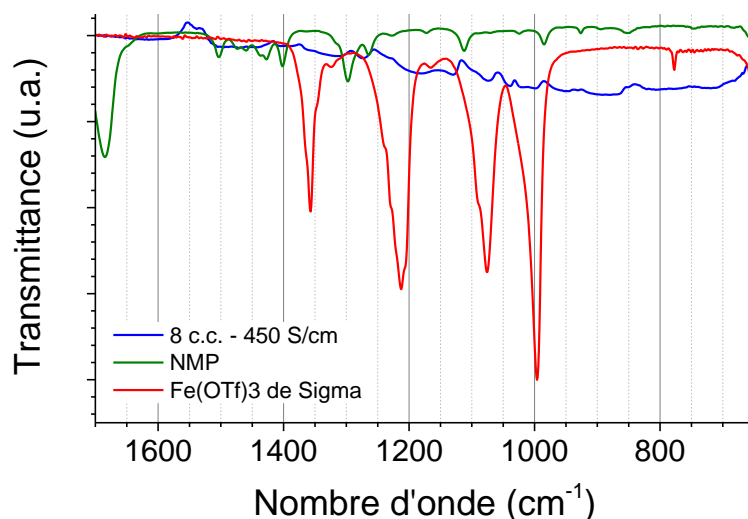


Figure C. 5 : Spectres FTIR-ATR de la NMP et du sel de fer à l'état solide comparés au spectre d'un échantillon de PEDOT : OTf épais et avec une conductivité électrique dégradée.

3. GIWAXS

i. Influence de l'angle d'incidence

Les mesures de diffraction de rayons X (GIWAXS) ont été réalisées avec une machine Rigaku Smartlab dont l'intérieur est présenté sur la Figure C. 6. Cette machine permet l'acquisition de profil d'intensité dans le plan méridional (« Out-Of-Plane ») et dans le plan équatorial (« In-Plane ») avec des angles d'incidences ω faibles, typiquement inférieurs à $0,5^\circ$ pour l'analyse du PEDOT. L'intérêt d'avoir une configuration d'incidence rasante est d'obtenir un meilleur signal du matériau à analyser lorsque celui-ci est déposé en couche mince. La section efficace sondée pour le matériau est alors augmentée et évite d'avoir une contribution amorphe trop importante du substrat.

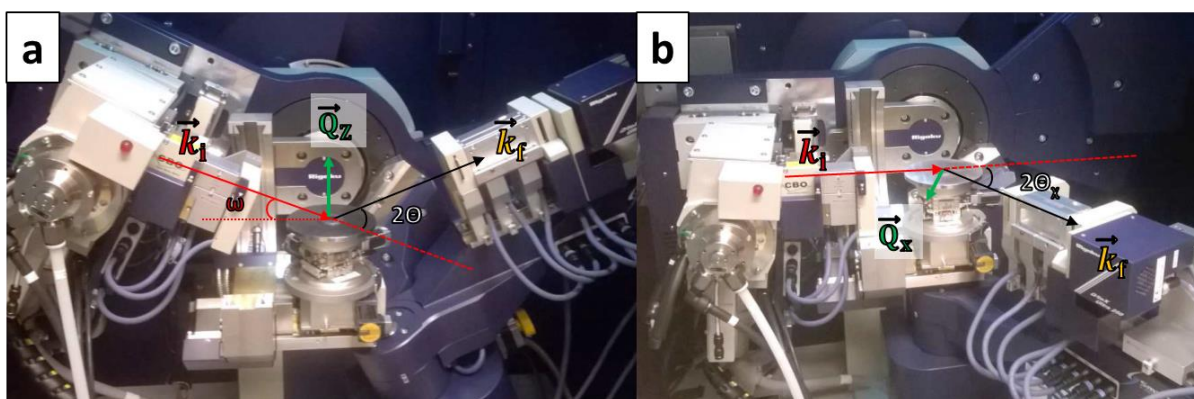


Figure C. 6 : Intérieur de la chambre d'analyse de la machine Rigaku Smartlab lors de l'acquisition dans le plan (a) méridional (« Out-Of-Plane ») et (b) Equatorial (« In-Plane »). Le vecteur de diffusion \vec{Q} est la différence entre les vecteurs d'onde k_f et k_i .

La Figure C. 7 présente les diffractogrammes d'un même échantillon mais analysé avec différents ω pour le faisceau de rayons X (« rocking curve »). Il est à remarquer que les profils d'intensités sont grandement modifiés par ce paramètre. Lorsque l'angle d'incidence ω est en-dessous

de $0,1^\circ$, le signal est très faible mis à part une petite déformation vers $0,46 \text{ \AA}^{-1}$. Inversement, lorsque l'angle devient trop important, typiquement au-dessus de $0,25^\circ$, l'intensité diminue de nouveau. Dans l'exemple présenté ci-dessous, le meilleur angle se trouve vers $0,225^\circ$. Cet angle optimal peut différer d'un échantillon à l'autre. Ces variations d'intensités s'expliquent par la légère déviation d'orientation de l'empilement lamellaire (100) dans les cristallites du matériau. Cet empilement n'est pas parfaitement parallèle au plan méridional.

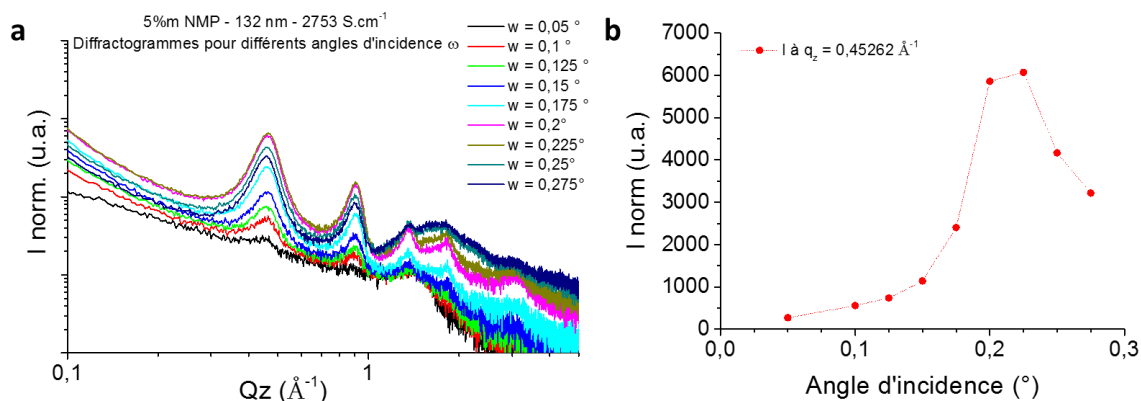


Figure C. 7 : Evolution des diffractogrammes GIWAXS du PEDOT : OTf préparés avec 5 % m de NMP en 2 c.c. pour différents angles d'incidence ω du faisceau.

ii. Extraction de la taille des cristallites

La taille des cristallites (L) et la déformation (ϵ) sont extraites grâce aux largeurs à mi-hauteur (FWHM) des pics de diffraction. Ces paramètres sont reliés par la formule suivante:

$$\text{FWHM}_{2\theta}(\theta) = \epsilon \tan(\theta) + \frac{K\lambda}{L \cos(\theta)} \quad (\text{C.2})$$

$$\text{Où } \epsilon = 4 \cdot \frac{\langle d - \langle d \rangle \rangle}{\langle d \rangle} \quad (\text{C.3})$$

Dans le premier terme, ϵ est l'écart relatif par rapport à un cristal parfait (« strain » en anglais) avec $\langle d \rangle$ représentant la distance moyenne caractéristique sondée. Plus ϵ est proche 0, moins il y a de variation de distance dans la maille cristalline du matériau analysé. Dans le second terme, K est le facteur de forme de Scherrer proche de l'unité, λ est la longueur d'onde du faisceau de rayon X et L est la taille de la cristallite. Pour connaître précisément la largeur à mi-hauteur des pics, il est nécessaire d'ajuster la ligne de base par un polynôme et chaque pic de diffraction est simulé avec une fonction Voigt modifié (pseudo-Voigt). Cette fonction est le produit de convolution d'une fonction Gaussienne et d'une Lorentzienne. Une fois les largeurs à mi-hauteur extraites, L et ϵ sont calculés en réalisant une régression linéaire à partir de l'équation C.2. Ainsi, plus il y a de pics liés aux différents ordres d'une même distance cristalline, plus la précision sur la taille des cristallites sera grande. C'est pour cela que dans les films de PEDOT : OTf nébulisés avec différentes proportions de NMP, la taille des cristallites peut être considérée comme équivalente car les écarts ne sont pas significatifs (cf. partie 3 du chapitre 3).

La Figure C. 8 illustre le résultat d'ajustement des pics de diffraction dans le plan méridional d'un film de PEDOT : OTf obtenu par nébulisation. C'est à partir de ces ajustements de pic que les largeurs à mi-hauteur sont extraites.

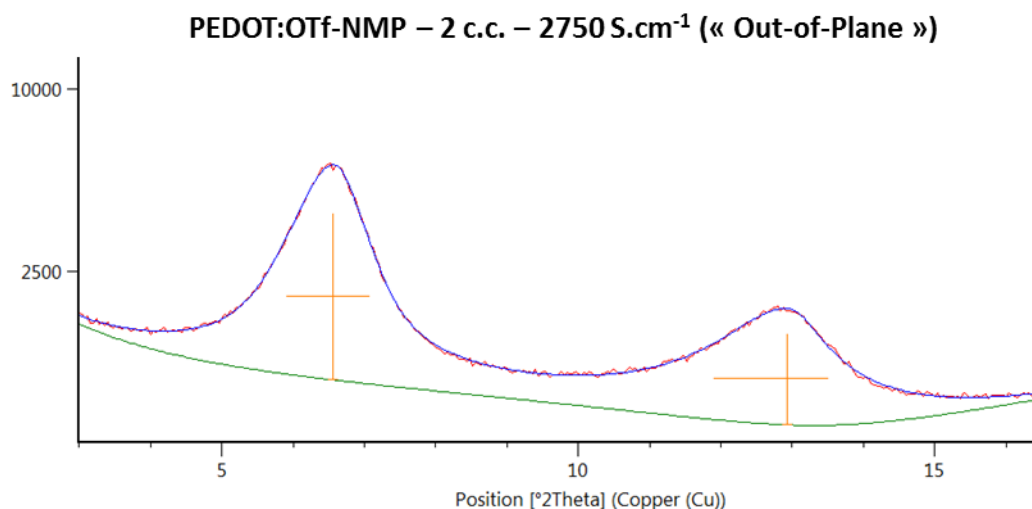


Figure C. 8 : Ajustement des pics de diffraction dans le plan méridional avec une fonction de pseudo-Voigt (courbe bleue) et de la ligne de base par un polynôme (courbe verte) sur un échantillon de deux couches de PEDOT : OTf nébulisées.

4. Mesure de transport

Dans cette sous-partie de l'annexe C, les différents paramètres de régression trouvés pour simuler les points expérimentaux des mesures de transport avec la température sont résumés dans le Tableau C. 1, le Tableau C. 2 et le

Tableau C. 3.

Le premier tableau résume les paramètres de transport obtenu pour les échantillons de PEDOT : OTf déposés à la tournette. Les échantillons analysés sont des films de PEDOT : OTf formulés avec et sans co-solvant NMP dans la solution oxydante. Cette dernière permet d'augmenter drastiquement la conductivité électrique à température ambiante. Elle a également un impact non négligeable sur les paramètres de transport.

Pour rappel, les paramètres de régression pour les dépôts de PEDOT : OTf préparés par tournette s'intègrent dans une expression de la conductivité électrique en fonction de la température en suivant un modèle hétérogène. Ce modèle hétérogène s'écrit de la façon suivante (cf. sous-partie 2.B du chapitre 2) :

$$\sigma(T) = \left(\frac{1}{\sigma_{1D-m}} \exp\left(-\frac{T_m}{T}\right) + \frac{1}{\sigma_{Sheng}(T) + \sigma_{DM}(T)} \right)^{-1} \quad (C.4)$$

$$\text{Avec } \sigma_{Sheng}(T) = \sigma_t \exp\left(-\frac{T_1}{T_0+T}\right) \quad (C.5)$$

$$\text{Et } \sigma_{DM}(T) = \sigma_{DM} \quad (C.6)$$

Tableau C. 1 : Résumé des paramètres d'ajustement des courbes de conductivité basse température des échantillons de PEDOT : OTf déposés à la tournette avec une solution oxydante formulée avec et sans NMP avant et après post-traitement dans une solution d'acide sulfurique (: Sulf)

Caractéristiques des échantillons			Paramètres d'ajustement de l'équation C.4					
Type de PEDOT	Propriétés échantillons		Régimes métalliques			Régime semi-conducteur		
-	NMP	$\sigma(300\text{ K})$	$\sigma_{1D\text{-métal}}$	T_m	σ_{DM}	$\sigma_i(\text{Sheng})$	T_1	T_0
-	% m	$S.cm^{-1}$	$S.cm^{-1}$	K	$S.cm^{-1}$	$S.cm^{-2}$	K	K
: OTf	0	1000	49	2006	378	808	78,6	54,6
: OTf-NMP	8	2661	241	1766	894	2111	46	46
: Sulf	0	1622	272	1501	1249	567	81	14
: Sulf-NMP	8	4496	1186	1268	3381	1647	60	18

Dans le cas des échantillons de PEDOT : OTf nébulisés par pulvérisation ultra-sonique, les paramètres de régression suivent l'expression C.7 (cf. section 3.B.v du chapitre 3) :

$$\sigma(T)^{-1} = \rho(T) = \rho_{1D-m} \exp\left(-\frac{T_m}{T}\right) + \left(\sigma_0 \exp\left(-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{1+d}}\right) + \sigma_{DM} + mT^{\frac{1}{2}}\right)^{-1} \quad (C.7)$$

A la différence des échantillons tournette précédent, le transport de type Sheng (C.5) est substitué par un transport de type VRH. Les tableaux suivants donnent les paramètres de régression obtenus dans le cas où le VRH est de type 3D ($d = 3$) ou de type 1D ($d = 1$). Dans le texte principal, des arguments pour le choix d'un VRH 3D sont données comme le mécanisme de transport de type semi-conducteur le plus probable. Néanmoins, les deux se montrent quasiment équivalents pour simuler les points expérimentaux. Evidemment, le choix d'un VRH 3D ou 1D a un impact sur les paramètres des autres régimes de transport, c'est pourquoi ils sont présentés ci-dessous.

Tableau C. 2 : Résumé des paramètres d'ajustement des courbes de conductivité basse température des échantillons de PEDOT : OTf nébulisés pour différentes proportion de NMP dans le cas d'un modèle hétérogène avec un VRH de type 3D (8ème colonne) (cf. partie 3 et 4 du chapitre 3). Le type de dépôt indique le nombre de couches réalisées (cf. annexe B.2)

Caractéristiques des échantillons				Paramètres d'ajustement de l'équation C.7					
Type de dépôt	Propriétés échantillons			Régimes métalliques				Régime semi-conducteur	
-	NMP	Ep.	$\sigma(300\text{ K})$	$\sigma_{1D\text{-métal}}$	T_m	σ_{DM}	m	$\sigma_0(3D)$	T_0
-	% m	nm	$S.cm^{-1}$	$S.cm^{-1}$	K	$S.cm^{-1}$	$S.cm^{-1} K^{-1/2}$	$S.cm^{-1}$	K
2 c.c.	0	1276	400	460	813	186	2,1	1020	2092
	4	575	1477	1327	905	829	-7,8	3697	1314
	5	132	2562	1564	1056	1599	-37,2	6964	1106
8 c.c	5	2030	527	585	715	179	12,6	422	175
2 c.c.	6	76	348	219	1039	0	10	359	42

Tableau C. 3 : Résumé des paramètres d'ajustement des courbes de conductivité basse température des échantillons de PEDOT : OTf nébulisés pour différentes proportion de NMP dans le cas d'un modèle hétérogène avec un VRH de type 1D (8ème colonne) (cf. partie 3 et 4 du chapitre 3).

Caractéristiques des échantillons				Paramètres d'ajustement de l'équation C.7					
Type de dépôt	Propriétés échantillons			Régimes métalliques				Régime semi-conducteur	
-	NMP	Ep.	$\sigma(300 K)$	$\sigma_{ID-métal}$	T_m	σ_{DM}	m	$\sigma_0(1D)$	T_0
-	% m	nm	$S.cm^{-1}$	$S.cm^{-1}$	K	$S.cm^{-1}$	$S.cm^{-1} K^{-1/2}$	$S.cm^{-1}$	K
2 c.c.	0	1276	400	459	762	177	10,6	121	101
	4	575	1477	1713	731	798	29,5	460	62
	5	132	2562	2160	843	1550	33,6	960	53
8 c.c.	5	2030	527	714	596	185	18,2	108	15
2 c.c.	6	76	348	793	479	8,9	15,5	123,4	5,2

D. Elaboration de module imprimé

1. Dépôt de l'encre argent

Les pistes métalliques en argent servent uniquement de contact électrique entre les pistes en PEDOT en attendant d'avoir un matériau de type-n fonctionnel. L'encre argent employée est une encre commerciale, la 5069 de DUPONT. Il s'agit d'une dispersion aqueuse de microparticules d'argent dont la rhéologie est adaptée au dépôt par pulvérisation.

L'encre argent est déposée avec un aérographe manuel Aztek A4709. Après dépôt de l'encre argent, un recuit est réalisé à 130 °C pendant une demi-heure pour optimiser la résistance interne et le coefficient Seebeck des pistes métalliques qui doit être le plus faible possible puisque ce matériau ne participe pas à la génération de puissance. Il peut y avoir des écarts de résistances entre les motifs en argent à cause du caractère manuel du dépôt. Cependant, en trois passages croisés, cet écart devient minime. L'encre argent possède une résistance interne moyenne de $0,34 \pm 0,09 \Omega.\square^{-1}$ et un coefficient Seebeck d'environ $2,3 \mu V.K^{-1}$. Avant traitement thermique, la résistance interne est de $0,8 \Omega.\square^{-1}$ et le pouvoir thermoélectrique est de $5 \mu V.K^{-1}$.

2. Estimation de la densité de puissance de module à base de PEDOT : OTf

Pour estimer la densité de puissance surfacique d'un module, c'est la relation 1.28 qui est employée (cf. partie 3 du chapitre 3). En connaissant les dimensions géométriques des modules il est possible de calculer les rapports de forme de chaque motif. C'est ce rapport de forme qui permet de calculer la résistance des thermocouples dans les modules.

La Figure D. 1 présente la méthode de calcul pour estimer la densité de puissance surfacique (PFs). Elle est valable pour les thermocouples tels que ceux employés dans les modules thermoélectriques imprimés par nébulisation et présentés dans le chapitre 4. La principale approximation est faite sur le calcul du rapport de forme des motifs en argent (L_n/W_n). La détermination de la longueur exacte perçue par le courant électrique n'est pas évidente à déterminer à

cause de la forme des thermocouples. Il est également supposé que la résistance électrique au niveau des jonctions PEDOT-argent est celle du métal uniquement.

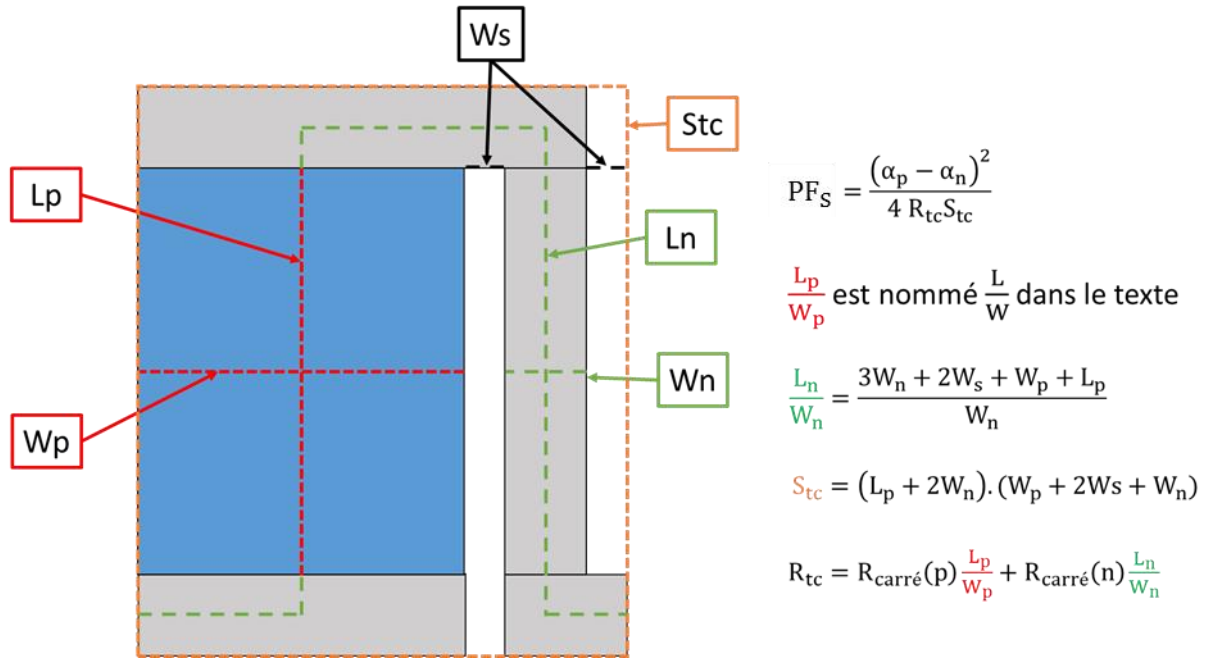


Figure D. 1 : Paramètres géométriques des thermocouples réalisés par nébulisation (cf. chapitre 4). À droite de la figure, les différentes équations explicitent les paramètres nécessaires pour estimer la densité de puissance surfacique (PFs).

Néanmoins, ces approximations permettent de faire des prédictions dans le cas du PEDOT : OTf optimisé. Plus précisément, lorsque la solution oxydante est formulée avec de la NMP et déposée par nébulisation avec une méthode de dépôt empilé. Les résultats des simulations sont présentés sur la Figure D. 2. Ces estimations sont comparées au module thermoélectrique de 9 thermocouples dont le rapport de forme des motifs de PEDOT est de 1,25 (cf. chapitre 4).

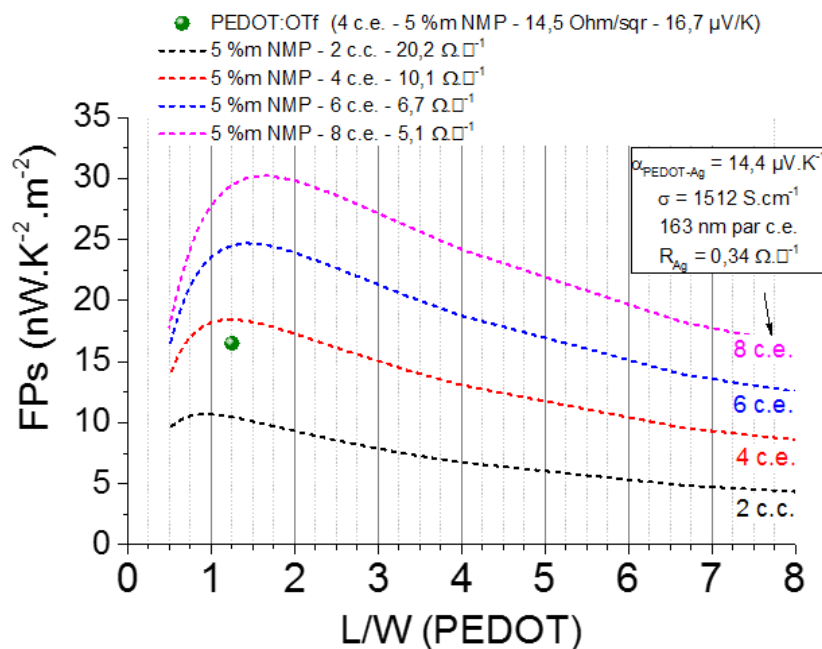


Figure D. 2 : Estimations des facteurs de puissance surfacique (FPs) en fonction du rapport de forme des motifs en PEDOT avec une distance de séparation entre motifs argent et PEDOT de 0,1 cm. Les paramètres de simulations sont indiqués sur le

graphe et correspondent aux propriétés électrique d'un PEDOT : OTf nébulisé avec 5 % en masse de NMP et déposé selon une méthode de dépôt empilé (c.e.).

Le rapport de forme optimal se trouve entre 1 et 2 comme laissent le supposer les résultats expérimentaux du chapitre 4. Il est à noter qu'avec la diminution de la résistance carrée, le FPs maximal se déplace vers les rapports de forme plus élevés. Ce déplacement du FPs optimal autorise donc à mettre un plus grand nombre de thermocouples pour une même surface si le coefficient Seebeck n'est pas modifié. Ainsi en-dessous d'une résistance carrée de $10 \Omega \cdot \square^{-1}$, le rapport de forme optimal se déplace au-delà de 1,25 vers 1,75. Ce qui est au-dessus du rapport de forme du pochoir permettant de réaliser plus de 300 thermocouples par nébulisation. Le rapport de forme du pochoir de 312 thermocouples est adapté pour des résistances carrées du PEDOT : OTf entre 10 et $8 \Omega \cdot \square^{-1}$ et pour des résistances carrées de l'argent entre 0,5 et $0,25 \Omega \cdot \square^{-1}$. Si les motifs en argent sont trop conducteurs, la contribution du PEDOT devient trop importante et il devient intéressant d'abaisser encore le rapport de forme (i.e. avoir des motifs plus larges). A l'inverse, si l'argent est trop résistif, il devient alors judicieux d'ajouter un plus grand nombre de thermocouples sur la même surface pour augmenter le pouvoir thermoélectrique du module. Les motifs en PEDOT peuvent alors avoir un rapport de forme plus réduit (i.e. motifs plus fins).

Références

- [1] C. Forman, I. K. Muritala, R. Pardemann, and B. Meyer, “Estimating the global waste heat potential,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 57, pp. 1568–1579, May 2016.
- [2] Y. Khan, A. E. Ostfeld, C. M. Lochner, A. Pierre, and A. C. Arias, “Monitoring of Vital Signs with Flexible and Wearable Medical Devices.,” *Adv. Mater.*, vol. 28, no. 22, pp. 4373–95, Jun. 2016.
- [3] C. Godart, “Matériaux à effets thermoélectriques,” *Tech. L'INGENIEUR*, vol. n1500, 2009.
- [4] A. Elschner, S. Kirchmeyer, W. Lövenich, U. Merker, and K. Reuter, *PEDOT: principles and applications of an intrinsically conductive polymer*. Boca Raton, Fla. : CRC Press ; London : Taylor & Francis Group, 2010.
- [5] N. Massonnet, “Développement et optimisation de matériaux à base de poly (3,4-éthylène dioxythiophène) pour des applications thermoélectriques,” CEA LITEN & Ecole Doctorale IMEP-2, Grenoble, 2014.
- [6] M. Feidt, “Production de froid et revalorisation de la chaleur : machines particulières.”
- [7] T. J. Seebeck, “Ueber die magnetische Polarisation der Metalle und Erze durch Temperaturdifferenz,” *Ann. Phys.*, vol. 82, no. 3, pp. 253–286, 1826.
- [8] Ørsted H.C., “Nouvelles expériences de M. Seebeck sur les actions électromagnétiques,” *Ann. Chim. Phys.*, vol. 22, p. 199, 1823.
- [9] A. Peltier, “Nouvelles expériences sur la caloricité des courans électriques,” *Ann. Chim. Phys.*, vol. 56, p. 371, 1834.
- [10] E. Lenz, “Einige Versuche im Gebiete des Galvanismus,” *Ann. Phys.*, vol. 120, no. 6, pp. 342–349, 1838.
- [11] W. Thomson, “4. On a Mechanical Theory of Thermo-Electric Currents,” *Proc. R. Soc. Edinburgh*, vol. 3, pp. 91–98, 1857.
- [12] B. Lenoir, M. Jean-Pierre, and A. Dauscher, “Thermoélectricité : des principes aux applications,” *Tech. L'INGENIEUR*, vol. k730, 2010.
- [13] C. Goupil, H. Ouerdane, and Y. Apertet, “Thermoélectricité - Thermodynamique et applications,” *Tech. L'INGENIEUR*, vol. be8080, 2013.
- [14] H. Edwards, Q. Niu, and A. de Lozanne, “Thermoelectric Conversion,” in *Wiley Encyclopedia of Electrical and Electronics Engineering*, Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 1999, pp. 80–90.
- [15] O. Bubnova and X. Crispin, “Towards polymer-based organic thermoelectric generators,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, no. 11, p. 9345, 2012.
- [16] H. Fritzsche, “A general expression for the thermoelectric power,” *Solid State Commun.*, vol. 9, pp. 1813–1815, 1971.
- [17] D. Venkateshvaran, “Seebeck coefficient in organic semiconductors,” 2014.
- [18] F. J. Blatt, P. A. Schroeder, C. L. Foiles, and D. Greig, *Thermoelectric Power of Metals*. Plenum Press, 1976.
- [19] Y. I. Ravich and S. A. Némov, “Hopping Conduction via Strongly Localized Impurity States of Indium in PbTe and Its Solid Solutions,” *Semiconductors*, vol. 36, no. 1, pp. 1–20, 2002.
- [20] O. E. Parfenov and F. A. Shklyaruk, “On the Temperature Dependence of the Thermoelectric Power in Disordered Semiconductors,” *Semiconductors*, vol. 41, no. 9, pp. 1021–1026, 2007.
- [21] D. Emin, “Enhanced Seebeck coefficient from carrier-induced vibrational softening,” *Phys. Rev. B*, vol. 59, no. 9, pp. 6205–6210, 1999.
- [22] G. J. Snyder and E. S. Toberer, “Complex thermoelectric materials,” *Nat. Mater.*, vol. 7, pp. 105–114, 2008.
- [23] G. Slack, “New Materials and Performance Limits for Thermoelectric Cooling,” in *CRC Handbook of Thermoelectrics*, CRC Press, 1995.
- [24] C. B. Satterthwaite and R. W. Ure, “Electrical and Thermal Properties of Bi₂Te₃,” *Phys. Rev.*, vol. 108, no. 5, pp. 1164–1170, 1957.
- [25] O. Yamashita, S. Tomiyoshi, and K. Makita, “Bismuth telluride compounds with high thermoelectric figures of merit,” *J. Appl. Phys.*, vol. 93, no. 1, pp. 368–374, 2003.

- [26] L. D. Hicks and M. S. Dresselhaus, "Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit," *Phys. Rev. B*, vol. 47, no. 19, pp. 727–731, 1993.
- [27] B. M. S. Dresselhaus *et al.*, "New Directions for Low-Dimensional Thermoelectric Materials **," *Adv. Mater.*, vol. 19, no. 8, pp. 1043–1053, 2007.
- [28] O. Yamashita, T. Ochi, and H. Odahara, "Effect of the cooling rate on the thermoelectric properties of p-type $(\text{Bi}_{0.25}\text{Sb}_{0.75})_2\text{Te}_3$ and n-type $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.94}\text{Se}_{0.06})_3$ after melting in the bismuth-telluride system," *Mater. Res. Bull.*, vol. 44, no. 6, pp. 1352–1359, 2009.
- [29] I. Chartier, "Une nouvelle branche," 2014.
- [30] T. Sekitani, U. Zschieschang, H. Klauk, and T. Someya, "Flexible organic transistors and circuits with extreme bending stability," *Nat. Mater.*, vol. 9, no. 12, pp. 1015–22, Dec. 2010.
- [31] M. Defranceschi, "Polymères organiques conducteurs, influence de la chimie, de la formulation et de la structuration," *Tech. L'INGENIEUR*, vol. k 719, 2013.
- [32] S. Muench, A. Wild, C. Friebe, B. Häupler, T. Janoschka, and U. S. Schubert, "Polymer-Based Organic Batteries," *Chem. Rev.*, vol. 116, pp. 9438–9484, 2016.
- [33] S. B. Lang, "Pyroelectricity : From Ancient Curiosity to modern Imaging Tool," *Phys. Today*, no. August, pp. 31–36, 2005.
- [34] H. Wang, U. Ail, R. Gabrielsson, M. Berggren, and X. Crispin, "Ionic Seebeck Effect in Conducting Polymers," *Adv. Energy Mater.*, vol. 5, no. 11, p. 1500044, Jun. 2015.
- [35] S. L. Kim, H. T. Lin, and C. Yu, "Thermally Chargeable Solid-State Supercapacitor," *Adv. Energy Mater.*, p. 1600546, Jul. 2016.
- [36] ATTIAS and A. André-Jean, "Polymères conjugués et polymères conducteurs électroniques," *Tech. L'INGENIEUR*, vol. e1862, 2002.
- [37] Q. Zhang, Y. Sun, W. Xu, and D. Zhu, "Organic Thermoelectric Materials: Emerging Green Energy Materials Converting Heat to Electricity Directly and Efficiently.," *Adv. Mater.*, Mar. 2014.
- [38] J. Brédas and G. B. Street, "Polarons, Bipolarons, and Solitons in Conducting Polymers," *Acc. Chem. Res.*, vol. 18, pp. 309–315, 1985.
- [39] Y. Furukawa, "Electronic Absorption and Vibrational Spectroscopies of Conjugated Conducting Polymers," *J. Phys. Chem.*, vol. 100, no. 39, pp. 15644–15653, Jan. 1996.
- [40] J. L. Brédas, B. Thémans, J. G. Fripiat, J. M. André, and R. R. Chance, "Highly conducting polyparaphenylene, polypyrrole, and polythiophene chains: An ab initio study of the geometry and electronic-structure modifications upon doping," *Phys. Rev. B*, vol. 29, no. 12, pp. 6761–6773, 1984.
- [41] R. Zuzok, A. B. Kaiser, W. Pukacki, S. Roth, and M. Festkörperforschung, "Thermoelectric power and conductivity of iodinedoped " " new " " polyacetylene Advertisement : Thermoelectric power and conductivity of iodine-doped ' new ' polyacetylene," vol. 1270, no. 1991, 1991.
- [42] R. C. Weast and M. J. Astle, *CRC Handbook of Chemistry and Physics: A Ready-reference Book of Chemical and Physical Data*. CRC Press, 1982.
- [43] R. Noriega *et al.*, "A general relationship between disorder, aggregation and charge transport in conjugated polymers.," *Nat. Mater.*, vol. 12, no. 11, pp. 1038–44, Nov. 2013.
- [44] V. Skrypnichuk *et al.*, "Ultrahigh Mobility in an Organic Semiconductor by Vertical Chain Alignment," *Adv. Mater.*, vol. 28, no. 12, pp. 2359–2366, Mar. 2016.
- [45] E. Dalas, S. Sakkopoulos, and E. Vitoratos, "Thermal degradation of the electrical conductivity in polyaniline and polypyrrole composites," *Synth. Met.*, vol. 114, no. 3, pp. 365–368, Sep. 2000.
- [46] R. Kiebooms, A. Aleshin, K. Hutchison, F. Wudl, and A. Heeger, "Doped Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Films : Thermal, Electromagnetical and Morphological Analysis.," *Synth. Met.*, vol. 101, pp. 436–437, 1999.
- [47] S. N. Patel and M. L. Chabinye, "Anisotropies and thermoelectric properties of semiconducting polymers," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 44403, pp. 1–12, Sep. 2016.
- [48] N. F. Mott and E. A. Davis, *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*, 2nd Editio. Oxford: Oxford University Press, 1979.
- [49] A. B. Kaiser, "Electronic transport properties of conducting polymers and carbon nanotubes," *Reports Prog. Phys.*, vol. 64, pp. 1–49, 2001.

- [50] P. Sheng, "Fluctuation-induced tunneling conduction in disordered materials," *Phys. Rev. B*, vol. 21, no. 6, pp. 2180–2195, 1980.
- [51] A. B. Kaiser, "Systematic Conductivity Behavior in Conducting Polymers: Effects of Heterogeneous Disorder," *Adv. Mater.*, vol. 13, no. 12–13, pp. 927–941, Jul. 2001.
- [52] Y. W. Park, A. J. H. A. Druy, and A. G. MacDiarmid, "Electrical transport in doped polyacetylene," *J. Chem. Phys.*, vol. 73, no. 2, pp. 946–957, 1980.
- [53] A. J. Epstein *et al.*, "Inhomogeneous disorder and the modified Drude metallic state of conducting polymers," *Synth. Met.*, vol. 65, pp. 149–157, 1994.
- [54] A. B. Kaiser *et al.*, "Comparison of electronic transport in polyaniline blends, polyaniline and polypyrrole," *Synth. Met.*, vol. 84, pp. 699–702, 1997.
- [55] C. Kvarnström, H. Neugebauer, S. Blomquist, H. J. Ahonen, J. Kankare, and A. Ivaska, "In situ spectroelectrochemical characterization of poly(3, 4-ethylenedioxythiophene)," *Electrochim. Acta*, vol. 44, pp. 2739–2750, 1999.
- [56] G. Louarn, J. Kruszka, S. Lefrant, M. Zagorska, I. Kulszewick-Bayer, and A. Pron, "Spectroscopic properties of poly(3-alkylthiophenes) and their 'head-to-head', 'tail-to-tail' coupled analogues poly(4,4'-dialkyl-2,2'-bithiophenes)," *Synth. Met.*, vol. 61, no. 3, pp. 233–238, 1993.
- [57] S. Wood, J. R. Hollis, and J.-S. Kim, "Raman spectroscopy as an advanced structural nanoprobe for conjugated molecular semiconductors," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 50, no. 7, p. 73001, Feb. 2017.
- [58] O. Bubnova *et al.*, "Optimization of the thermoelectric figure of merit in the conducting polymer poly(3,4-ethylenedioxythiophene)," *Nat. Mater.*, vol. 10, no. 6, pp. 429–33, Jun. 2011.
- [59] G.-H. Kim, L. Shao, K. Zhang, and K. P. Pipe, "Engineered doping of organic semiconductors for enhanced thermoelectric efficiency," *Nat. Mater.*, vol. 12, no. 8, pp. 719–23, Aug. 2013.
- [60] Z. Zhu *et al.*, "An effective approach to enhanced thermoelectric properties of PEDOT:PSS films by a DES post-treatment," *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, Apr. 2015.
- [61] O. Bubnova *et al.*, "Semi-metallic polymers," *Nat. Mater.*, vol. 13, no. 6, pp. 662–662, Feb. 2014.
- [62] Y. H. Lee, J. Oh, S.-S. Lee, H. Kim, and J. G. Son, "Highly Ordered Nanoconfinement Effect from Evaporation-Induced Self-Assembly of Block Copolymers on In Situ Polymerized PEDOT:Tos," *ACS Macro Lett.*, pp. 386–392, 2017.
- [63] H. Anno, T. Nishinaka, M. Hokazono, N. Oshima, and N. Toshima, "Thermoelectric Power-Generation Characteristics of PEDOT:PSS Thin-Film Devices with Different Thicknesses on Polyimide Substrates," *J. Electron. Mater.*, pp. 2–7, Feb. 2015.
- [64] S. Van Reenen and M. Kemerink, "Correcting for contact geometry in Seebeck coefficient measurements of thin film devices," *Org. Electron.*, vol. 15, no. 10, pp. 2250–2255, Oct. 2014.
- [65] O. Bubnova *et al.*, "Optimization of the thermoelectric figure of merit in the conducting polymer poly(3,4-ethylenedioxythiophene)_SI," *Nat. Mater.*, vol. 10, no. 6, pp. 429–433, 2011.
- [66] O. Serang, "Measurement of the in-plane thermal conductivity by steady-state infrared thermography," pp. 1–8, Jul. 2016.
- [67] A. Weathers *et al.*, "Significant electronic thermal transport in the conducting polymer poly(3,4-ethylenedioxythiophene)," *Adv. Mater.*, vol. 27, no. 12, pp. 2101–2106, 2015.
- [68] J. Liu, X. Wang, D. Li, N. E. Coates, R. A. Segalman, and D. G. Cahill, "Thermal conductivity and elastic constants of PEDOT:PSS with high electrical conductivity," *Macromolecules*, vol. 48, no. 3, pp. 585–591, 2015.
- [69] T. Park, C. Park, B. Kim, H. Shin, and E. Kim, "Flexible PEDOT electrodes with large thermoelectric power factors to generate electricity by the touch of fingertips," *Energy Environ. Sci.*, vol. 6, no. 3, p. 788, 2013.
- [70] C. Mai *et al.*, "Side-Chain Effects on the Conductivity, Morphology, and Thermoelectric Properties of Self-Doped Narrow-Band-Gap Conjugated Polyelectrolytes," *J. Am. Chem. Soc.*, no. 136, pp. 13478–13481, 2014.
- [71] K. C. See, J. P. Feser, C. E. Chen, A. Majumdar, J. J. Urban, and R. A. Segalman, "Water-Processable Polymer–Nanocrystal Hybrids for Thermoelectrics," *Nano Lett.*, vol. 10, no. 11, pp. 4664–4667, 2010.

- [72] N. E. Coates *et al.*, “Effect of interfacial properties on polymer-nanocrystal thermoelectric transport.,” *Adv. Mater.*, vol. 25, no. 11, pp. 1629–33, Mar. 2013.
- [73] C. Cho, K. L. Wallace, P. Tzeng, J.-H. Hsu, C. Yu, and J. C. Grunlan, “Outstanding Low Temperature Thermoelectric Power Factor from Completely Organic Thin Films Enabled by Multidimensional Conjugated Nanomaterials,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 6, no. 7, p. 1502168, Apr. 2016.
- [74] T. Lei, X. Xia, J. Wang, C. Liu, and J. Pei, “‘ Conformation Locked ’ Strong Electron-Deficient Poly(p-Phenylene Vinylene) Derivatives for Ambient-Stable n-Type Field-Effect Transistors: Synthesis, Properties, and Effects of Fluorine Substitution Position,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 136, pp. 2135–2141, 2014.
- [75] Y. Xuan *et al.*, “Thermoelectric properties of conducting polymers: The case of poly(3-hexylthiophene),” *Phys. Rev. B*, vol. 82, no. 11, p. 115454, Sep. 2010.
- [76] G.-H. Kim, L. Shao, K. Zhang, and K. P. Pipe, “Engineered doping of organic semiconductors for enhanced thermoelectric efficiency (Supplementary information),” *Nat. Mater.*, vol. 12, no. 8, pp. 719–23, Aug. 2013.
- [77] C. Yu, K. Choi, L. Yin, and J. C. Grunlan, “Light-weight flexible carbon nanotube based organic composites with large thermoelectric power factors.,” *ACS Nano*, vol. 5, no. 10, pp. 7885–92, Oct. 2011.
- [78] Z. U. Khan *et al.*, “Thermoelectric Polymers and their Elastic Aerogels,” *Adv. Mater.*, vol. 28, pp. 4556–4562, Jan. 2016.
- [79] C. T. Hong, Y. H. Kang, J. Ryu, S. Y. Cho, and K.-S. Jang, “Spray-printed CNT/P3HT organic thermoelectric films and power generators,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 43, pp. 21428–21433, 2015.
- [80] B. Zhang, J. Sun, H. E. Katz, F. Fang, and R. L. Opila, “Promising Thermoelectric Properties of Commercial PEDOT:PSS Materials and Their Bi₂Te₃ Powder Composites,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 2, no. 11, pp. 3170–3178, 2010.
- [81] Y. Sun *et al.*, “Organic thermoelectric materials and devices based on p- and n-type poly(metal 1,1,2,2-ethenetetrathiolate)s.,” *Adv. Mater.*, vol. 24, no. 7, pp. 932–7, Feb. 2012.
- [82] R. Sarangi *et al.*, “Sulfur K-Edge X-ray Absorption Spectroscopy as a Probe of Ligand-Metal Bond Covalency: Metal vs Ligand Oxidation in Copper and Nickel Dithiolene Complexes,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 129, pp. 2316–2326, 2007.
- [83] H. Wang *et al.*, “Thermally Driven Large N-Type Voltage Responses from Hybrids of Carbon Nanotubes and Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) with Tetrakis(dimethylamino)ethylene.,” *Adv. Mater.*, vol. 27, no. 43, pp. 6855–61, Nov. 2015.
- [84] E. Kim and J. Bre, “Electronic Evolution of Poly (3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT): From the Isolated Chain to the Pristine and Heavily Doped Crystals,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, no. 50, pp. 16880–16889, 2008.
- [85] Y. Zhang, L. Chen, X. Hu, L. Zhang, and Y. Chen, “Low Work-function Poly(3,4-ethylenedioxythiophene): Poly(styrene sulfonate) as Electron-transport Layer for High-efficient and Stable Polymer Solar Cells.,” *Sci. Rep.*, vol. 5, no. October 2014, p. 12839, Jan. 2015.
- [86] K. Shi *et al.*, “Towards High Performance n-Type Thermoelectric Materials by Rational Modification of BDPPV Backbones.,” *J. Am. Chem. Soc.*, pp. 2–5, May 2015.
- [87] L. Groenendaal, G. Zotti, P.-H. Aubert, S. M. Waybright, and J. R. Reynolds, “Electrochemistry of Poly(3,4-alkylenedioxythiophene) Derivatives,” *Adv. Mater.*, vol. 15, no. 11, pp. 855–879, Jun. 2003.
- [88] Y. Xia, K. Sun, and J. Ouyang, “Solution-processed metallic conducting polymer films as transparent electrode of optoelectronic devices.,” *Adv. Mater.*, vol. 24, no. 18, pp. 2436–40, May 2012.
- [89] H. Sirringhaus *et al.*, “High-Resolution Inkjet Printing of All-Polymer Transistor Circuits,” *Science (80-.)*, vol. 290, no. 5499, pp. 2123–2126, 2000.
- [90] D. Farka *et al.*, “Anderson-Localization and the Mott–Ioffe–Regel Limit in Glassy-Metallic PEDOT,” *Adv. Electron. Mater.*, vol. 3, no. 7, p. 1700050, 2017.
- [91] J. Zhang *et al.*, “Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization Mass Spectrometric Analysis of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) in Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells: Comparison of In

- Situ Photoelectrochemical Polymerization in Aqueous Micellar and Organic Media,” *Anal. Chem.*, vol. 87, no. 7, pp. 3942–3948, 2015.
- [92] J. Ouyang, Q. Xu, C.-W. Chu, Y. Yang, G. Li, and J. Shinar, “On the mechanism of conductivity enhancement in poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene sulfonate) film through solvent treatment,” *Polymer (Guildf.)*, vol. 45, no. 25, pp. 8443–8450, Nov. 2004.
- [93] N. Kim *et al.*, “Highly conductive PEDOT:PSS nanofibrils induced by solution-processed crystallization,” *Adv. Mater.*, vol. 26, no. 14, pp. 2268–72, 2109, Apr. 2014.
- [94] A. G. MacDiarmid and A. J. Epstein, “Secondary doping in polyaniline,” *Synth. Met.*, vol. 69, no. 1, pp. 85–92, 1995.
- [95] H. Shi, C. Liu, Q. Jiang, and J. Xu, “Effective Approaches to Improve the Electrical Conductivity of PEDOT:PSS: A Review,” *Adv. Electron. Mater.*, vol. 1, no. 4, Mar. 2015.
- [96] F. Bonet, V. Delmas, S. Grugeon, R. H. Urbina, P.-Y. Silvert, and K. Tekaiia-Elhsissen, “Synthesis of monodisperse Au, Pt, Pd, Ru and Ir nanoparticles in ethylene glycol,” *Nanostructured Mater.*, vol. 11, no. 8, pp. 1277–1284, 1999.
- [97] J. Xiong *et al.*, “Liquid Exfoliated Graphene as Dopant for Improving the Thermoelectric Power Factor of Conductive PEDOT:PSS Nanofilm with Hydrazine Treatment,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, Jul. 2015.
- [98] E. J. Bae, Y. H. Kang, K.-S. Jang, C. Lee, and S. Y. Cho, “Solution synthesis of telluride-based nano-barbell structures coated with PEDOT:PSS for spray-printed thermoelectric generators,” *Nanoscale*, vol. 8, no. 21, pp. 10885–90, Jun. 2016.
- [99] N. Toshima and N. Jiravanichanun, “Improvement of Thermoelectric Properties of PEDOT/PSS Films by Addition of Gold Nanoparticles: Enhancement of Seebeck Coefficient,” *J. Electron. Mater.*, vol. 42, no. 7, pp. 1882–1887, Feb. 2013.
- [100] M. Culebras, C. M. Gómez, and A. Cantarero, “ESI Enhanced thermoelectric performance of PEDOT with different counter-ions optimized by chemical reduction,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no. 26, p. 10109, 2014.
- [101] M. Mueller, M. Fabretto, D. Evans, P. Hojati-Talemi, C. Gruber, and P. Murphy, “Vacuum vapour phase polymerization of high conductivity PEDOT: Role of PEG-PPG-PEG, the origin of water, and choice of oxidant,” *Polymer (Guildf.)*, vol. 53, no. 11, pp. 2146–2151, May 2012.
- [102] K. Zuber, M. Fabretto, C. Hall, and P. Murphy, “Improved PEDOT Conductivity via Suppression of Crystallite Formation in Fe(III) Tosylate During Vapor Phase Polymerization,” *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 29, no. 18, pp. 1503–1508, Sep. 2008.
- [103] M. Fabretto, M. Müller, K. Zuber, and P. Murphy, “Influence of PEG-ran-PPG Surfactant on Vapour Phase Polymerised PEDOT Thin Films,” *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 30, no. 21, pp. 1846–51, Nov. 2009.
- [104] M. V. Fabretto *et al.*, “Polymeric Material with Metal-Like Conductivity for Next Generation Organic Electronic Devices,” *Chem. Mater.*, vol. 24, no. 20, pp. 3998–4003, Oct. 2012.
- [105] B. Cho, K. S. Park, J. Baek, H. S. Oh, Y.-E. Koo Lee, and M. M. Sung, “Single-crystal poly(3,4-ethylenedioxythiophene) nanowires with ultrahigh conductivity,” *Nano Lett.*, vol. 14, no. 6, pp. 3321–7, Jun. 2014.
- [106] N. Massonnet *et al.*, “Metallic behaviour of acid doped highly conductive polymers,” *Chem. Sci.*, vol. 6, no. 1, pp. 412–417, Sep. 2015.
- [107] K. E. Aasmundtveit, E. J. Samuelsen, L. A. A. Pettersson, O. Inganäs, T. Johansson, and R. Feidenhans'l, “Structure of thin films of poly(3,4-ethylenedioxythiophene),” *Synth. Met.*, vol. 101, no. 1–3, pp. 561–564, May 1999.
- [108] B. Orr, A. Akbarzadeh, M. Mochizuki, and R. Singh, “A review of car waste heat recovery systems utilising thermoelectric generators and heat pipes,” *Appl. Therm. Eng.*, vol. 101, pp. 490–495, 2016.
- [109] N. Toshima *et al.*, “Novel Hybrid Organic Thermoelectric Materials: Three-Component Hybrid Films Consisting of a Nanoparticle Polymer Complex, Carbon Nanotubes, and Vinyl Polymer,” *Adv. Mater.*, vol. 27, no. 13, pp. 2246–2251, Apr. 2015.
- [110] R. R. Søndergaard, M. Hösel, and F. C. Krebs, “Roll-to-Roll fabrication of large area functional organic materials,” *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 51, no. 1, pp. 16–34, Jan. 2013.
- [111] S. Kim *et al.*, “Ultrathin high-resolution flexographic printing using nanoporous stamps,” *Sci.*

- Adv.*, vol. 2, no. 12, 2016.
- [112] F. C. Krebs, “Solar Energy Materials & Solar Cells Fabrication and processing of polymer solar cells : A review of printing and coating techniques,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 93, pp. 394–412, 2009.
- [113] F. Ely *et al.*, “Handheld and automated ultrasonic spray deposition of conductive PEDOT:PSS films and their application in AC EL devices,” *Org. Electron.*, vol. 15, no. 5, pp. 1062–1070, May 2014.
- [114] R. D. Deegan, O. Bakajin, and T. F. Dupont, “Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops,” pp. 827–829, 1997.
- [115] A. Abdellah, B. Fabel, P. Lugli, and G. Scarpa, “Spray deposition of organic semiconducting thin-films: Towards the fabrication of arbitrary shaped organic electronic devices,” *Org. Electron.*, vol. 11, no. 6, pp. 1031–1038, Jun. 2010.
- [116] C. Girotto, B. P. Rand, J. Genoe, and P. Heremans, “Exploring spray coating as a deposition technique for the fabrication of solution-processed solar cells,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 93, no. 4, pp. 454–458, Apr. 2009.
- [117] P. Kumar, K. Santhakumar, J. Tatsugi, P. Shin, and S. Ochiai, “Comparison of properties of polymer organic solar cells prepared using highly conductive modified PEDOT : PSS films by spin- and spray-coating methods Comparison of properties of polymer organic solar cells prepared using highly conductive modified PEDOT,” vol. 8.
- [118] H. Fang *et al.*, “Large-scale integration of flexible materials into rolled and corrugated thermoelectric modules,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 44208, pp. 1–7, Aug. 2016.
- [119] K. K. Jung, Y. Jung, C. J. Choi, J. M. Lee, and J. S. Ko, “Flexible thermoelectric generator with polydimethyl siloxane in thermoelectric material and substrate,” *Curr. Appl. Phys.*, vol. 16, no. 10, pp. 1442–1448, Oct. 2016.
- [120] J. Weber, K. Potje-Kamloth, F. Haase, P. Detemple, F. Völklein, and T. Doll, “Coin-size coiled-up polymer foil thermoelectric power generator for wearable electronics,” *Sensors Actuators A Phys.*, vol. 132, no. 1, pp. 325–330, Nov. 2006.
- [121] A. Chen, D. Madan, P. K. Wright, and J. W. Evans, “Dispenser-printed planar thick-film thermoelectric energy generators,” *J. Micromechanics Microengineering*, vol. 21, no. 10, p. 104006, Oct. 2011.
- [122] Y. Du *et al.*, “Thermoelectric fabrics: toward power generating clothing,” *Sci. Rep.*, vol. 5, p. 6411, Jan. 2015.
- [123] H. Kim, S.-G. Park, B. Jung, J. Hwang, and W. Kim, “New device architecture of a thermoelectric energy conversion for recovering low-quality heat,” *Appl. Phys. A*, vol. 114, no. 4, pp. 1201–1208, Aug. 2013.
- [124] A. K. Menon, O. Meek, A. J. Eng, and S. K. Yee, “Radial thermoelectric generator fabricated from n- and p-type conducting polymers,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 44060, pp. 1–8, Jul. 2016.
- [125] R. R. Søndergaard, M. Hösel, N. Espinosa, M. Jørgensen, and F. C. Krebs, “Practical evaluation of organic polymer thermoelectrics by large-area R2R processing on flexible substrates,” *Energy Sci. Eng.*, vol. 1, no. 2, pp. 81–88, Sep. 2013.
- [126] I. Horcas, R. Fernández, J. M. Gómez-Rodríguez, J. Colchero, J. Gómez-Herrero, and A. M. Baro, “WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology,” *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 78, no. 1, p. 13705, 2007.
- [127] Y.-H. Ha, N. Nikolov, S. K. Pollack, J. Mastrangelo, B. D. Martin, and R. Shashidhar, “Towards a Transparent, Highly Conductive Poly(3,4-ethylenedioxythiophene),” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 14, no. 6, pp. 615–622, Jun. 2004.
- [128] B. Winther-Jensen and K. West, “Vapor-Phase Polymerization of 3,4-Ethylenedioxythiophene : A Route to Highly Conducting Polymer Surface Layers,” *Macromolecules*, vol. 37, no. 12, pp. 4538–4543, 2004.
- [129] P. Hojati-talemi, C. Bärchler, M. Fabretto, P. Murphy, and D. Evans, “Ultrathin Polymer Films for Transparent Electrode Applications Prepared by Controlled Nucleation,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 5, no. 22, pp. 11654–11660, 2013.
- [130] A. L. Harreus, “2-Pyrrolidone,” *Ullmann’s Encyclopedia Of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2000.
- [131] K. Ebel, H. Koehler, A. O. Gamer, and R. Jäckh, “Imidazole and Derivatives,” *Ullmann’s*

- Encyclopedia Of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, pp. 637–644, 2012.
- [132] S. Shimizu *et al.*, “Pyridine and Pyridine Derivatives,” *Ullmann’s Encyclopedia Of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, pp. 557–589, 2012.
- [133] N. Massonnet *et al.*, “Improvement of the Seebeck coefficient of PEDOT:PSS by chemical reduction combined with a novel method for its transfer using free-standing thin films,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 2, no. 7, pp. 1278–1283, 2014.
- [134] M. N. Gueye *et al.*, “Structure and Dopant Engineering in PEDOT Thin Films: Practical Tools for a Dramatic Conductivity Enhancement,” *Chem. Mater.*, vol. 28, no. 10, pp. 3462–3468, May 2016.
- [135] M. Ahlskog, M. Reghu, and A. J. Heeger, “Electronic transport in the metallic state of oriented poly(p-phenylenevinylene),” *Phys. Rev. B*, vol. 53, no. 23, pp. 529–537, 1996.
- [136] M. Ahlskog and R. Menon, “The localization-interaction model applied to the direct-current conductivity of metallic conducting polymers,” *J. Phys. Condens. Mater*, vol. 10, pp. 7171–7181, 1998.
- [137] R. M. Pasquarelli, D. S. Ginley, and R. O. Hayre, “Solution processing of transparent conductors : from flask to film,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 40, pp. 5406–5441, 2011.
- [138] J. Zhou, D. H. Anjum, G. Lubineau, E. Q. Li, and S. T. Thoroddsen, “Unraveling the Order and Disorder in Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/Poly(styrenesulfonate) Nanofilms,” *Macromolecules*, p. 150803075020006, Aug. 2015.
- [139] T. Sannicolo, M. Lagrange, A. Cabos, C. Celle, J. Simonato, and D. Bellet, “Metallic Nanowire-Based Transparent Electrodes for Next Generation Flexible Devices : a Review,” *Mater. Views*, vol. 12, no. 44, pp. 6052–6075, 2016.
- [140] D. Alemu, H.-Y. Wei, K.-C. Ho, and C.-W. Chu, “Highly conductive PEDOT : PSS electrode by simple film treatment with methanol for ITO-free polymer solar cells,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, no. 11, pp. 9662–9671, 2012.
- [141] F. Tran-Van, S. Garreau, G. Louarn, G. Froyer, and C. Chevrot, “Fully undoped and soluble oligo(3,4-ethylenedioxythiophene): spectroscopic study and electrochemical characterization,” *J. Mater. Chem.*, vol. 11, no. 5, pp. 1378–1382, 2001.
- [142] S. Garreau, G. Louarn, J. P. Buisson, G. Froyer, and S. Lefrant, “In Situ Spectroelectrochemical Raman Studies of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDT),” *Macromolecules*, vol. 32, no. 20, pp. 6807–6812, Oct. 1999.
- [143] D. K. Taggart, Y. Yang, S.-C. Kung, T. M. McIntire, and R. M. Penner, “Enhanced thermoelectric metrics in ultra-long electrodeposited PEDOT nanowires. Corrigendum,” *Nano Lett.*, vol. 11, no. 1, pp. 125–31, Jan. 2011.
- [144] Z. U. Khan *et al.*, “Acido-basic control of the thermoelectric properties of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)tosylate (PEDOT-Tos) thin films,” *J. Mater. Chem. C*, 2015.
- [145] D. H. Johnston and D. F. Shiver, “Vibrational Study of the Trifluoromethanesulfonate Anion: Unambiguous Assignment of the Asymmetric Stretching Modes,” *Inorg. Chem*, vol. 32, no. 6, pp. 1045–1047, 1993.
- [146] E. L. Varetta, “The infrared spectra of trifluoromethanesulphonic states of aggregation *,” *Spectrochim. Acta*, vol. 44, pp. 733–738, 1988.
- [147] K. E. Aasmundtveit, E. J. Samuelsen, L. A. A. Pettersson, T. Johansson, and R. Feidenhans, “Structure of thin films of poly(3,4-ethylenedioxythiophene),” *Synth. Met.*, vol. 101, no. 1, pp. 561–564, 1999.
- [148] J. Klafter and P. Sheng, “The Coulomb quasigap and the metal-insulator transition in granular systems,” *J. Phys. C Solid State Phys.*, vol. 17, pp. L93–L96, 1984.
- [149] P. Sheng and J. Klafter, “Hopping conductivity in granular disordered systems,” *Phys. Rev. B*, vol. 27, no. 4, pp. 2583–2586, 1983.
- [150] P. Dai and Y. Zhang, “Electrical conductivity of metallic Si:B near the metal-insulator transition,” *Phys. Rev. B*, vol. 45, no. 3984–3994, 1992.
- [151] L. Zuppiroli, M. N. Bussac, S. Paschen, O. Chauvet, and L. Forro, “Hopping in disordered conducting polymers,” *Phys. Rev. B*, vol. 50, no. 8, pp. 5196–5203, 1994.
- [152] Q. Jiang *et al.*, “Simultaneous Enhancement of the Electrical Conductivity and Seebeck Coefficient of PEDOT-block-PEG/SWCNTs Nanocomposites,” *J. Electron. Mater.*, Nov. 2014.

- [153] Y. H. Kim, S. Hotta, and A. J. Heeger, "Infrared photoexcitation and doping studies of poly(3-methylthienylene)," *Phys. Rev. B*, vol. 36, no. 14, pp. 7486–7490, 1987.
- [154] C. Guo, H. Liu, J. Wang, and J. Chen, "Conformational Structure of Triblock Copolymers by FT-Raman and FTIR Spectroscopy," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 209, no. 2, pp. 368–373, Jan. 1999.
- [155] C. M. Palumbiny *et al.*, "Molecular Reorientation and Structural Changes in Cosolvent-Treated Highly Conductive PEDOT:PSS Electrodes for Flexible Indium Tin Oxide-Free Organic Electronics," *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, no. 25, pp. 13598–13606, 2014.
- [156] V. Ambegaokar, B. I. Halperin, and J. S. Langer, "Hooping Conductivity in Disordered Systems," *Phys. Rev. B*, vol. 4, no. 8, pp. 2612–2620, 1971.
- [157] A. K. Menon, E. Uzunlar, R. M. W. Wolfe, J. R. Reynolds, S. R. Marder, and S. K. Yee, "Metallo-organic n-type thermoelectrics: Emphasizing advances in nickel-ethenetetrathiolates," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 44402, pp. 1–9, Sep. 2016.
- [158] L. A. A. Pettersson, S. Ghosh, and O. Inganäs, "Optical anisotropy in thin films of poly (3,4-ethylenedioxythiophene)–poly(4-styrenesulfonate)," *Org. Electron.*, vol. 3, pp. 143–148, 2002.

L'effet thermoélectrique permet la conversion directe et réversible d'un flux de chaleur en courant électrique via l'utilisation de semi-conducteurs de type-p et de type n. Les polymères conjugués, comme le poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT) sont pressentis pour être des alternatives aux alliages de tellure de bismuth (Bi_2Te_3) coûteux, toxiques et difficiles à synthétiser.

Cette thèse se propose d'améliorer la conductivité électrique d'un PEDOT et de faciliter sa mise en œuvre par une technique d'impression grande surface comme le spray.

La première partie porte sur l'amélioration de la synthèse par tournette du PEDOT : OTf dont le dopage est stabilisé par le contre-ion trifluorométhanesulfonate (OTf⁻). Plusieurs co-solvants sont testés comme la pyridine ou la NMP. Ces co-solvants permettent de ralentir la polymérisation et d'améliorer ainsi la microstructure du matériau. Des conductivités électriques de 3600 S.cm^{-1} avec un coefficient Seebeck aux environs de $20 \mu\text{V.K}^{-1}$ sont atteintes.

La seconde partie étudie les avantages et les inconvénients d'une synthèse de ce PEDOT : OTf amélioré par spray ultrasonique. Cette technique permet de conserver la formulation développée pour le dépôt par tournette. Il est possible d'obtenir des films épais ($\sim 1 \mu\text{m}$) avec une conductivité électrique supérieure à 1650 S.cm^{-1} . Des études par diffraction des rayons X et de transports permettent de comparer les deux méthodes de dépôt et d'orienter les choix de formulation et de procédé.

Finalement, avec ces améliorations apportées, des exemples de modules thermoélectriques imprimés sont présentés et évalués. Ainsi en imprimant plus de 300 thermocouples connectés en série puis roulés, un tel module thermoélectrique occupe une surface inférieure à une pièce de 50 centimes d'euro et peut générer $1 \mu\text{W}$ avec un gradient de température de $35 \text{ }^\circ\text{C}$.

Cette thèse souhaite pouvoir apporter des éléments de réponse sur la relation entre la mise en œuvre et les propriétés électriques des polymères conducteurs.

Thermoelectricity can convert directly and reversibly a heat flux into an electric current with p and n-type semiconductors. Conjugated polymers, such as poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT), offers an alternative to the best room temperature thermoelectric materials based on bismuth telluride alloys which used scarce, hazardous and hard to process raw materials.

This PhD work aims to enhance the electrical conductivity of an *in-situ* polymerised PEDOT and make it easy to process with large scale printing techniques like spray-coating.

The first part focus on the optimisation of this synthesized PEDOT through spin-coating. The doping of this PEDOT is stabilised with the counter-ion trifluoromethanesulfonate (OTf⁻). One way of enhancement is to add co-solvents like pyridine and NMP in order to slow down the polymerisation rate. Consequently, PEDOT:OTf gets a better microstructure and reaches an outstanding electrical conductivity of $3,600 \text{ S.cm}^{-1}$ without decreasing the Seebeck coefficient which remains around $20 \mu\text{v.K}^{-1}$.

The second part studies pro and cons of the ultrasonic spray as a coating technic to this enhanced PEDOT:OTf. This technic allows to keep an ink formulation closed of the spin-coating one and can print thick films ($\sim 1 \mu\text{m}$) with an electrical conductivity above 1650 S.cm^{-1} . XRD and transport measurements have been carried in order to understand and compare both spray and spin-coating techniques. And therefore, to enlighten improvement on formulation and process.

At last, several examples of spray-coated thermoelectric generators are shown and tested. Thus by printing more than 300 thermocouples connected in series and rolled into a cylinder, such devices could produce $1 \mu\text{W}$ with a gradient of temperature of $35 \text{ }^\circ\text{C}$ on a surface less than a 5 cm^2 (size of a coin).

This thesis work wishes to provide insight on the process-electrical relationship in conducting polymers.