



HAL
open science

Modifications électrochimiques de surfaces et dispositifs électroniques organiques

Mickaël Mateos

► **To cite this version:**

Mickaël Mateos. Modifications électrochimiques de surfaces et dispositifs électroniques organiques. Chimie théorique et/ou physique. Université Bourgogne Franche-Comté, 2018. Français. NNT : 2018UBFCK039 . tel-01957462

HAL Id: tel-01957462

<https://theses.hal.science/tel-01957462>

Submitted on 17 Dec 2018

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

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

UNIVERSITÉ DE BOURGOGNE FRANCHE-COMTÉ

École doctorale Carnot-Pasteur

THÈSE DE DOCTORAT

Discipline : Chimie-physique

Présentée par :

Mickaël MATEOS

Pour obtenir le grade de docteur de l'Université de Bourgogne Franche-Comté

MODIFICATIONS ÉLECTROCHIMIQUES DE SURFACES ET DISPOSITIFS ÉLECTRONIQUES ORGANIQUES

Soutenance présentée le 21 novembre 2018, devant le jury composé de

Président :	M. Boris LAKARD	Pr	(UBFC, Besançon)
Rapporteur :	M. Jean-Christophe LACROIX	Pr	(Université Paris Diderot)
Rapporteur :	M. Éric LEVILLAIN	DR	(Université d'Angers)
Examinatrice :	Mme Nathalie REDON	MA	(IMT Lille Douai)
Directeur de thèse :	M. Marcel BOUVET	Pr	(UBFC, Dijon)
Co-directrice de thèse :	Mme Rita MEUNIER-PREST	CR	(UBFC, Dijon)

À ma grand-mère Julia, à mes parents

REMERCIEMENTS

Mes premiers mots de remerciements s'adressent au Pr Jean-Christophe Lacroix et au Dr Eric Levillain qui ont eu le courage d'accepter d'être les rapporteurs de ma thèse, sans oublier le Pr Boris Lakard et le Dr Nathalie Redon qui m'ont gratifié de leur présence dans mon jury. Vos remarques et questions ont été très enrichissantes pour moi, encore merci !

Je commencerai par remercier mon directeur de thèse, le Pr Marcel BOUVET, tout d'abord pour m'avoir accepté dans son équipe, mais surtout pour la qualité de son encadrement scientifique. Sa disponibilité ne m'a jamais fait défaut, tout comme la confiance qu'il m'a portée, ce qui m'a permis d'avancer en totale autonomie en gérant librement mon emploi du temps.

Je remercie chaleureusement ma co-directrice, le Dr Rita Meunier-Prest qui m'a accueilli dans son bureau avec une grande humanité. Certes, j'ai beaucoup appris en électrochimie à ses côtés mais c'est surtout son optimisme, son empathie et sa joie de vivre qui m'ont été d'un grand secours aux moments les plus difficiles de ma thèse.

Vient ensuite le Dr Jean-Moïse Suisse qui fut la première personne à m'avoir fait découvrir la recherche académique, en stage de L3. Il m'a appris à rebondir de mes erreurs en étant inventif et rigoureux. Nos discussions scientifiques étaient toujours riches en enseignement, quand, du moins, j'arrivais à les comprendre. Je resterai à jamais admiratif du travail que tu as réalisé sur l'automatisation de notre banc de mesure. Je regrette que les circonstances t'aient à ce point éloigné du laboratoire car tes conseils m'auraient à coup sûr permis d'aller encore plus loin.

Je remercie par ailleurs nos ingénieurs de recherche les Dr Thibault Sizun et Rachid Behdad, pour leurs apports techniques et logistiques en ce qui concerne la lutte contre l'entropie au laboratoire et également Isabelle Miconnet à qui j'ai emprunté trop souvent du matériel.

Je ne saurais oublier le Dr Frédéric Herbst pour son ouverture d'esprit et son talent dans l'acquisition d'images MEB ainsi que le Dr Olivier Heintz pour l'acquisition des données XPS et le temps qu'il m'a consacré afin que je devienne autonome sur le traitement de données.

Même si ma découverte de l'enseignement fut brève, je remercie Valérie Marcuard, le Dr Olivier Politano et le Pr Jean-Claude Webber qui m'ont accompagné pendant mon année de monitorat où j'ai eu la chance de pouvoir transmettre mes connaissances d'ancien physicien, non sans difficulté.

Je remercie les Pr Thierry Toupance de l'université de Bordeaux et Eduard Llobet de l'université de Tarragone (Espagne) pour leurs fructueuses collaborations.

Je remercie enfin tous les membres de l'équipe EMMD avec qui j'ai partagé ces trois années, mais aussi le personnel technique (informaticiens, secrétaires, agents d'entretien et de maintenance) sans qui cette imposante machinerie ne saurait fonctionner.

Au-delà de l'aspect scientifique, le doctorat est aussi une belle expérience humaine, surtout animée par les péripéties des doctorants. Dans la secte des commères du 4^{ème} étage, je demande la maman, alias Amélie, ma grande copine qui m'a lâchement abandonnée à la fin de ma deuxième année. Outre le fait de partager le même directeur, nous avons une passion commune pour le vin blanc moelleux et Ciel Mon Doctorat. On formait une belle équipe, Amélie s'occupait de créer le désordre car elle savait que faire le ménage me détendait. Puis, les petits nouveaux sont arrivés, Mathieu, notre estomac sur patte, grand amateur de frites et Julie dont les petites remarques caustiques avaient le don de bien nous faire rire. Vous avez veillé sur moi, pour que papi ait encore un semblant de vie sociale en 3^{ème} année. Viennent ensuite l'armada de stagiaires, Chloé, Marie Donga, Thomas et enfin Alix, qui m'a abandonné en fuyant dans l'équipe du rez-de-chaussée mais bon, je t'adore quand même. Je ne peux citer toutes les anecdotes de soirées partagées avec les doctorants de l'ICMUB mais je ne vous oublie pas.

Si je devais résumer ma vie c'est d'abord des rencontres : je rends grâce à mes fidèles amis casse-bonbons, Émilie, Margaux et Isabelle qui m'ont soutenu depuis la prépa et qui m'en ont fait voir de toutes les couleurs mais c'était pour mon bien. Comment pourrais-je oublier madame catastrophe, Amélie Gay avec qui j'ai partagé mes 4 années de vie lyonnaise. On est tellement en phase tous les deux, sauf pour le cinéma et les hommes. Pour rétablir la parité, je ne pourrai oublier le soutien de Mickaël, mon précieux breton perdu en terre bourguignonne. Je serais passé à côté de bons moments si je ne t'avais pas rencontré. Un grand merci à mon ancien coloc Jean-Loup ; on s'est quitté trop tôt, je n'ai malheureusement pas eu le temps de parfaire ton éducation alimentaire. Il y aurait encore tant de personnes à remercier mais je ne peux malheureusement pas être exhaustif. Pour finir, je remercie tous mes fidèles amis de la terminal 9 qui se reconnaîtront.

Mes derniers mots de remerciement iront à ma famille proche. Cindy, Andj, pour votre présence qui m'a été d'un grand secours lors de la rédaction de ce manuscrit. Abuela Julia, qui m'a porté jusqu'ici par la fierté et l'espoir qu'elle avait placés en moi tout petit. « Tu seras docteur hijo mio » me disais-tu sans cesse. J'y suis parvenu mémé mais je ne pourrai pas soigner notre famille pour autant. Mes parents qui m'ont donné toute l'affection et le soutien dont un fils peut rêver. Vous avez souvent cru à tort que j'étais gêné d'avoir des parents ouvriers. Au contraire, je suis fier d'en être arrivé jusqu'ici.

SOMMAIRE GÉNÉRAL

<i>Glossaire</i>	13
<i>Introduction générale</i>	21
<i>Chapitre 1. Introduction bibliographique</i>	25
I. Matériaux moléculaires	25
II. Transducteurs conductimétriques organiques	39
III. Fonctionnalisation de surface d'électrodes	50
Conclusion	57
<i>Chapitre 2. Spectroscopie d'impédance en électronique organique</i>	61
I. Introduction théorique et bibliographique	61
II. Optimisation de l'acquisition et du traitement des données	65
III. Étude du résistor de Pc_2Lu	70
IV. Étude des MSDI	72
Conclusion	80
<i>Chapitre 3. Hétérojonctions latérales à base de dérivés de polyaniline</i>	85
I. Dépôt électrochimique des films polymères sur ITO	85
II. Caractérisations électrochimiques de PTFA	88
III. Électrosynthèse et caractérisations chimiques et thermiques de PTFA	99
IV. Caractérisations physiques de surface des films polymères	103
V. Caractérisations électriques des hétérojonctions latérales polymère – Pc_2Lu	111
VI. Mesures capteur	124
Conclusion	132
<i>Chapitre 4. Impact de la modification de surface de l'ITO sur des dispositifs à base de phtalocyanines</i>	137
I. Greffage covalent par réduction de sels de diazonium	137
II. Caractérisations électrochimiques du greffage	139
III. Caractérisations électriques des dispositifs sur surface d'ITO modifiée	143
IV. Détection d'ammoniac en milieu humide	154
Conclusion	165
<i>Conclusion générale</i>	169
<i>Partie expérimentale</i>	175
<i>Bibliographie</i>	199
<i>Annexe – Liste des publications et communications</i>	217

GLOSSAIRE

Glossaire

Abréviations et sigles

ACN: acétonitrile

ANI : aniline

ATG : analyse thermogravimétrique

AuNP : nanoparticule d'or

BC : bande de conduction

BF : basse fréquence

BV : bande de valence

Bz : benzène

ChA : chronoampérométrie

CPE : élément à phase constante (Constant Phase Element)

CV : voltamétrie cyclique

DMA : 2,5-diméthoxyaniline

DPPH : 2,2-diphénylpicrylhydrazyle

DSC : calorimétrie différentielle à balayage

EB : émeraaldine base

ECS : électrode au calomel saturée

EQCM : microbalance électrochimique à cristal de quartz (Electrochemical Quartz Crystal Mibrobalance)

ES : sel d'émeraaldine

F₁₆PcCu : hexadécafluorophtalocyanine de cuivre

F₄EB : PTFA sous sa forme émeraaldine base

F₄ES : PTFA sous sa forme sel d'émeraaldine

F₄LEB : PTFA sous sa forme leucoémeraaldine base

F₈PcCu : octafluorophtalocyanine de cuivre

FET : transistor à effet de champ (Field-Effect Transistor)

H₀ : fonction d'acidité de Hammett

HF : haute fréquence

HOMO : plus haute orbitale moléculaire occupée (Highest Occupied Molecular Orbital)

HR : taux d'humidité relative

IDE : paire d'électrodes interdigitées en ITO (InterDigitated Electrodes)

IR : infrarouge

ITO : oxyde d'indium dopé à l'étain (Indium Tin Oxide)

LEB : leucoéméraldine base
LES : sel de leucoéméraldine
LOD : limite de détection
LUMO : plus basse orbitale moléculaire vacante (Lowest Unoccupied Molecular Orbital)
MEB : microscopie électronique à balayage
MOSFET : transistor à effet de champs à grille isolée (Metal Oxide Semiconducteur Field-Effect Transistor)
MSDI : Molecular Semiconductor Doped – Insulator heterojunction
MWCNT : nanotube de carbone multi-parois (Multi-Walled Carbon NanoTube)
n-MSDI : MSDI avec une sous-couche de type n
OFET : transistor à effet de champ organique (Organic Field-Effect Transistor)
OLED : diode électroluminescente organique (Organic Light-Emitting Diode)
P3HT : poly(3-hexylthiophène)
PANI : polyaniline
Pc₂Lu : bisphthalocyanine de lutétium
PCBM : [6,6]-phényl-C₆₁-butyrate de méthyle
PcCu : phtalocyanine de cuivre
PcLi : phtalocyanine de lithium
PDMA : poly(2,5-diméthoxyaniline)
PEDOT : poly(3,4-éthylènedioxythiophène)
p-MSDI : MSDI avec une sous-couche de type p
PNB : pernigraniline base
PNS : sel de pernigraniline
PPy : polypyrrole
PSS : poly(styrène sulfonate) de sodium
PTCDA : dianhydride pérylène-3,4,9,10-tétracarboxylique
PTCDI : pérylène-3,4,9,10-tétracarboxylique diimide
PTFA : poly(2,3,5,6-tétrafluoroaniline)
RMN : résonance magnétique nucléaire
SAM : monocouche auto-assemblée (Self-assembled monolayer)
SCLC : courant limité par charge d'espace (Space Charge Limited Current)
SOMO : orbitale moléculaire semi-occupée (Singly Occupied Molecular Orbital)
SWCNT : nanotube de carbone à simple paroi (Single-Walled Carbon NanoTube)
TFA : 2,3,5,6-tétrafluoroaniline
TFBz : 2,3,5,6-tétrafluorobenzène

TFEA : 4-trifluoroéthoxyaniline
TFEBz : 4-trifluoroéthoxybenzène
TPDO : triphénodioxazine
TsPcCu : phtalocyanine de cuivre tétra sulfonaté
XPS : spectroscopie photoélectronique induits par rayons X (X-ray photoelectron spectrometry)
 α -6T : α -sexithiophène

Notations mathématiques

A (cm²) : aire d'un matériau ou d'une électrode
B (A) : bruit de la réponse d'un capteur durant la détection d'ammoniac
C (F) : capacité d'un condensateur
C_{eff} (F) : capacité effective d'un CPE
C_{Scho} (F) : capacité différentielle de la zone de déplétion d'un contact Schottky
d (cm) : épaisseur d'un matériau
E (V/ref) : potentiel de l'électrode de travail par rapport à l'électrode de référence
E_{gap} (eV) : énergie de gap (abrégé gap) entre bande valence et bande de conduction d'un semi-conducteur
E_{pox} (V/ref) : potentiel de pic d'oxydation
E_{pred} (V/ref) : potentiel de pic de réduction
E_{vide} (eV) : énergie potentielle d'un électron extrait d'un matériau
F (C.mol⁻¹) : Faraday (96 500 C.mol⁻¹)
f (Hz) : fréquence d'un signal électrique
f₀ (Hz) : fréquence propre d'un système
I (A) : intensité du courant
I₀ (A) : courant de base d'un capteur en phase de repos
I_{AC} (A) : amplitude d'oscillation d'une intensité sinusoïdale
I_{DC} (A) : composante continue d'une intensité sinusoïdale
I_{DS} (A) : courant drain-source d'un transistor
Im(Z) (Ω) : partie imaginaire de l'impédance
I_{normalisé} (A) : intensité du courant normalisée par sa valeur maximale mesurée
I_{pox} (A) : intensité de pic d'oxydation
I_{pred} (A) : intensité de pic de réduction
j : nombre imaginaire ($j = \sqrt{-1}$)
K (Hz.cm².g⁻¹) : constante de proportionnalité surfacique entre Δf et Δm

$K_{a,E}$: constante d'acidité du couple sel d'éméraldine / éméraldine base
 $K_{a,LE}$: constante d'acidité du couple sel de leucoéméraldine / leucoéméraldine base
 K_{ad} : constante d'équilibre de l'adsorption d'ammoniac à la surface de Pc_2Lu
 M_i ($g.mol^{-1}$) : masse molaire de l'espèce i
 $N_{couches}$: nombre de monocouches déposées lors de la réduction d'un sel de diazonium
 q (C) : charge consommée en électrochimie
 Q ($F.s^{α-1}$) : paramètre d'un CPE
 q_A ($C.cm^{-2}$) : charge surfacique consommée
 R (Ω) : résistance électrique
 R^2 : coefficient de corrélation d'une régression linéaire
 $Re(Z)$ (Ω) : partie réelle de l'impédance Z
 RR (%) : réponse relative d'un capteur
 S ($\%.ppm^{-1}$) : sensibilité d'un capteur dans une gamme donnée de concentration de l'analyte cible.
 T ($^{\circ}C$) : température
 t (s) : temps
 T_{fus} ($^{\circ}C$) : température de fusion d'une espèce
 U (V) : tension
 U_{AC} (V) : amplitude d'oscillation d'une tension sinusoïdale
 U_d (V) : tension de diffusion des charges mobiles dans une zone de déplétion
 U_{DC} (V) : composante continue d'une tension
 U_{DS} (V) : tension drain-source d'un transistor
 U_G (V) : tension de grille d'un transistor
 U_{seuil} (V) : tension pour laquelle une hétérojonction p-n passe du régime bloqué au régime conducteur
 W_{Scho} (m) : largeur de la zone de déplétion d'un contact Schottky
 Z (Ω) : impédance électrique d'un système
 Z_C (Ω) : impédance d'un condensateur
 Z_{CPE} (Ω) : impédance d'un élément à phase constante (CPE)
 Z_R (Ω) : impédance d'un résistor
 α : paramètre d'écart à l'idéalité d'un CPE
 Γ_q ($mol.cm^{-2}$) : taux de recouvrement calculé à partir de la charge consommée q
 $\Gamma_{\Delta f}$ ($mol.cm^{-2}$) : taux de recouvrement calculé à partir de la variation de fréquence Δf mesurée par EQCM
 Δ : activation thermique

ΔE_e (eV) : barrière d'injection des électrons à l'interface avec l'électrode, correspondant à la différence d'énergie entre le niveau de Fermi et la LUMO

ΔE_{h^+} (eV) : barrière d'injection des trous à l'interface avec l'électrode, correspondant à la différence d'énergie entre le niveau de Fermi et la HOMO

Δf (Hz) : variation de fréquence en EQCM

ΔI (A) : réponse absolue en intensité d'un capteur

Δm (g) : variation de masse en EQCM

$[e^-]$ (cm⁻³) : densité volumique de porteurs de charge libres n

$[h^+]$ (cm⁻³) : densité volumique de porteurs de charge libres p

$|U_{DC}|$ (V) : valeur absolue de la composante continue d'une tension

$|Z|$ (Ω) : module de l'impédance Z

μ (cm².V⁻¹.s⁻¹) : mobilité des porteurs de charge libres d'un matériau

μ_q (g.cm⁻¹.s⁻¹) : module de cisaillement du quartz

ϵ (F.m⁻¹) : permittivité diélectrique d'un matériau

ϵ_0 (F.m⁻¹) : permittivité du vide ($8,854\ 187\ 82 \times 10^{-12}$ F.m⁻¹)

θ : fraction occupée de sites d'adsorption sur une surface

σ (S.m⁻¹) : conductivité d'un matériau

φ (rad) : déphasage d'un signal électrique

χ^2 : coefficient de corrélation pour la modélisation des spectres d'impédance

ω (rad.s⁻¹) : pulsation d'un signal électrique

$e\phi_i$ (eV) : travail de sortie du matériau i

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Introduction générale

Les semi-conducteurs inorganiques, dont les propriétés électroniques ont été découvertes au milieu du XX^{ème} siècle, constituent la base de l'électronique qui nous entoure. Cependant, des avancées récentes ont mis en lumière la possibilité, pour certains matériaux organiques, habituellement isolants, de présenter les mêmes propriétés électriques. Ceci a permis l'émergence d'une nouvelle discipline, l'électronique organique.

Ce champ de recherche est extrêmement fécond de par l'infinie diversité de structures moléculaires accessibles par la synthèse organique. En outre, les matériaux organiques offrent des possibilités de mise en forme inédites comme les techniques de dépôt en solution. Leur mise en œuvre est bien plus simple et moins onéreuse que celle employée pour la synthèse et la mise en forme des matériaux inorganiques, qui impliquent souvent des procédés sous vide et à haute température. Les dispositifs organiques tels que les diodes électroluminescentes organiques ou les cellules photovoltaïques peuvent ainsi être déposés sur des supports souples.

L'électrochimie offre des techniques parfaitement adaptées à l'électronique car elle permet à la fois de synthétiser et de mettre en forme des matériaux aux propriétés électriques intéressantes comme les polymères conducteurs. La modulation des barrières d'énergie aux interfaces constitue un enjeu majeur qui demande la mise en place de stratégies innovantes. L'électrochimie fournit des procédés de modification d'électrodes pour moduler ces barrières d'énergie, en effaçant les discontinuités grâce à la création de liaisons covalentes entre matériaux inorganiques et organiques.

Les travaux de recherche conduits lors de ma thèse sont pluridisciplinaires et mêlent électrochimie, conception et caractérisations électriques de dispositifs et mesures capteur. Ils abordent deux thématiques : l'élaboration de nouveaux transducteurs à base de polyanilines substituées et de phthalocyanines et l'étude de l'influence de la modification électrochimique de surface sur le comportement de dispositifs connus. Ma thèse constitue le premier travail associant deux thématiques développées jusqu'ici séparément au sein de l'équipe E.M.M.D., à savoir l'électrochimie analytique et la conception de transducteurs conductimétriques organiques.

Le premier chapitre est une introduction bibliographique qui présente les propriétés des matériaux utilisés, en prenant soin d'exposer les concepts utiles à la compréhension du transport électrique dans ces matériaux. Ensuite, un rapide tour d'horizon des différents dispositifs électroniques organiques permet d'introduire le concept d'hétérojonction MSDI (Molecular Semiconductor – Doped Insulator), transducteur breveté au laboratoire et utilisé pour la détection d'ammoniac gazeux. Enfin, les techniques classiques de modification de surface sont présentées, notamment le greffage covalent par réduction de sels de diazonium. Son utilisation est illustrée dans le domaine de l'électronique organique et des capteurs.

Le deuxième chapitre aborde la spectroscopie d'impédance appliquée à l'électronique organique, technique acquise au laboratoire au début de ma thèse. Après une brève introduction des concepts théoriques, nous comparerons le comportement de résistors et de MSDI à base de phtalocyanines, afin d'accroître notre compréhension du transport électrique dans ces dispositifs.

Le troisième chapitre traite de la conception des hétérojonctions polymère – phtalocyanine. Il débute par l'électropolymérisation des différentes polyanilines substituées et se poursuit par leurs caractérisations physico-chimiques. Nous avons ensuite étudié le comportement électrique des dispositifs par le tracé des caractéristiques courant-tension et examiné le comportement fréquentiel par spectroscopie d'impédance. Pour finir, les dispositifs sont valorisés par des mesures capteur concernant la détection d'ammoniac gazeux en milieu humide.

Enfin, le dernier chapitre de ce manuscrit explore l'impact de la fonctionnalisation électrochimique des électrodes sur les propriétés de nos dispositifs. Nous avons réalisé la modification de surface d'ITO par réduction de sels de diazonium issus d'anilines substituées. L'impact est évalué sur les propriétés électriques et de détection d'ammoniac. Ces dernières sont comparées à celles de transducteurs classiquement développés au laboratoire. Des mesures par microbalance à quartz électrochimique ont permis d'éclairer notre compréhension du rôle de l'épaisseur du film greffé.

CHAPITRE 1

INTRODUCTION BIBLIOGRAPHIQUE

Table des matières

I. Matériaux moléculaires	25
I.1. Concepts généraux	25
I.1.1. Propriétés électroniques des matériaux inorganiques	25
I.1.2. Propriétés électroniques des matériaux moléculaires	27
I.1.3. Dopage d'un matériau	28
I.1.4. Injection de charges depuis une électrode	29
I.2. Les phtalocyanines	31
I.2.1. Synthèse	31
I.2.2. Propriétés	32
I.3. La polyaniline et ses dérivés	33
I.3.1. Synthèse	34
I.3.2. Propriétés d'oxydoréduction et comportement vis-à-vis du pH	35
I.3.3. Dopage acido-basique et conduction polaronique	37
I.3.4. Propriétés électrochromes	39
II. Transducteurs conductimétriques organiques	39
II.1. Résistor organique	40
II.2. Transducteur à jonction	41
II.2.1. Diode Schottky	41
II.2.2. Jonction p-n	43
II.2.3. Transistor à effet de champ organique (OFET)	45
II.2.4. Molecular Semiconductor-Doped Insulator heterojunction (MSDI)	47
III. Fonctionnalisation de surface d'électrodes	50
III.1. Formation de monocouches auto-assemblées (SAM)	50
III.2. Greffage covalent par réduction de sels de diazonium	52
III.2.1. Principe	52
III.2.2. Réactions parasites et formation de multicouches	54
III.2.3. Contrôle du greffage	54
III.2.4. Stratégie pour atteindre la monocouche	55
III.3. Modulation du travail de sortie d'une électrode	56
Conclusion	57

Chapitre 1. Introduction bibliographique

Ce chapitre introductif permettra au lecteur de se familiariser avec les deux domaines de recherche abordés dans ma thèse, l'électrochimie et l'électronique organique.

Je développerai dans un premier temps les propriétés des matériaux utilisés, les phtalocyanines et les polyanilines, en prenant soin d'explicitier les concepts utiles à la compréhension du transport électrique dans les semi-conducteurs organiques en comparaison avec les semi-conducteurs inorganiques.

J'aborderai les différents dispositifs électroniques organiques couramment développés dans la littérature, en m'intéressant à leurs propriétés capteurs, pour finalement aboutir à la description d'un transducteur original, l'hétérojonction MSDI (Molecular Semiconductor – Doped Insulator), breveté par M. Bouvet *et al.* [1].

Enfin, je traiterai de la modification chimique de surface d'électrodes, en m'intéressant, dans un premier temps, aux stratégies de formation de monocouches auto-assemblées (Self-Assembled Monolayer, SAM), méthodes les plus utilisées pour la modification du travail de sortie. Ensuite, je détaillerai la mise en œuvre du greffage covalent par réduction de sels de diazonium. Pour finir, j'explicitierai l'utilisation de ces stratégies de modification de surface pour la modulation fine (tuning) du transfert électronique à l'interface électrode – matériau moléculaire.

I. Matériaux moléculaires

I.1. Concepts généraux

I.1.1. Propriétés électroniques des matériaux inorganiques

Dans une molécule, les électrons se répartissent progressivement dans les différentes orbitales moléculaires d'énergie croissante qui correspondent à des niveaux d'énergie permis discrets.

En physique du solide, où l'on s'intéresse à un ensemble d'atomes, la théorie des bandes explique que les électrons admettent des valeurs d'énergie permises comprises dans certains intervalles, séparées par des intervalles d'énergie interdits. On obtient une structure de bandes d'énergie.

Deux bandes vont jouer un rôle particulier dans les propriétés électroniques des matériaux. La dernière bande complètement remplie, à température nulle, se nomme la bande de valence. La bande d'énergie qui la suit, appelée bande de conduction, peut être partiellement remplie ou vide (Figure 1). Cette dernière, dans laquelle les électrons sont délocalisés, est à l'origine de la conduction électrique. L'écart d'énergie entre le haut de la

bande de valence et le bas de la bande de conduction est appelé énergie de gap ou simplement gap, noté E_{gap} (eV).

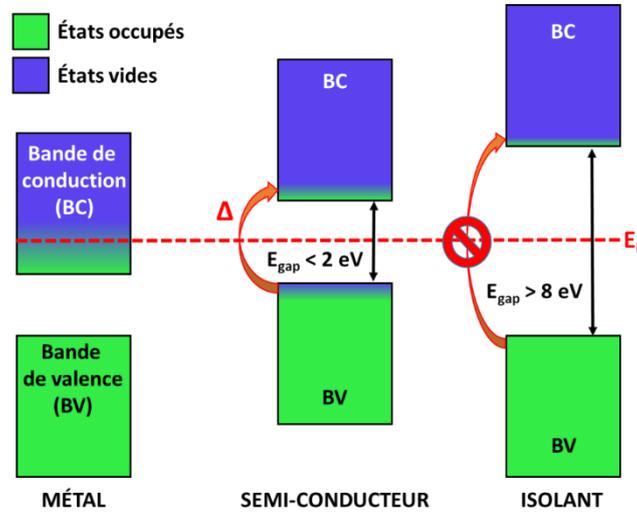


Figure 1. Diagramme de bandes à température ambiante, d'un métal, d'un semi-conducteur et d'un isolant.

À l'équilibre thermodynamique, la distribution des électrons dans les différents états d'énergie est régie par la fonction de Fermi-Dirac (éq. 1) :

$$f_{\text{Fermi-Dirac}} = \frac{1}{1 + e^{\frac{E-E_F}{k*T}}} \quad (1)$$

avec k (J.K^{-1}) la constante de Boltzmann, T (K) la température, E (J) l'énergie de l'électron et E_F l'énergie de Fermi du matériau qui correspond au potentiel chimique de l'électron. Cette énergie caractéristique correspond au plus haut niveau d'énergie occupé par les électrons à température nulle.

Dans le cas d'un métal, l'énergie de Fermi se situe dans la bande de conduction. Ainsi, à température nulle, celle-ci est partiellement occupée, ce qui lui confère une importante conductivité, notée σ (éq. 2) :

$$\sigma = [n] * e * \mu \quad (2)$$

avec $[n]$ (cm^{-3}) le nombre d'électrons de charge élémentaire e (C) dans la bande de conduction par unité de volume, et μ ($\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$) leur mobilité. Pour un métal comme le cuivre, $[n]$ est de l'ordre de $10^{22} - 10^{23} \text{ cm}^{-3}$ et la conductivité de l'ordre de 10^6 S.cm^{-1} .

Pour un semi-conducteur intrinsèque, au zéro absolu, la conductivité du matériau est nulle car aucun électron ne se trouve dans la bande de conduction puisque l'énergie de Fermi se situe au milieu de la bande interdite. Cependant, comme l'indique la fonction de Fermi (éq. 1), l'énergie des électrons dépend de T . Ainsi l'agitation thermique peut fournir suffisamment d'énergie pour permettre à un électron de passer dans la bande de conduction,

si toutefois E_{gap} reste faible (≈ 2 eV), induisant une conductivité du matériau. Cette propriété est caractéristique d'un semi-conducteur dont la conductivité dépend fortement de T. Pour le silicium pur, à température ambiante, le gap est de 1,12 eV [2], $[n]$ est de l'ordre de 10^{10} cm^{-3} ce qui confère à ce matériau une conductivité de $2,5 \cdot 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$.

Un isolant électrique est simplement un semi-conducteur pour lequel le gap est très important (> 8 eV). L'activation thermique ne permet pas de transférer suffisamment de charges, donc le matériau ne conduit pas le courant. Le verre composé de silice, SiO_2 , possède par exemple un gap de l'ordre de 8 eV [3] soit une conductivité de l'ordre de $10^{-17} \text{ S.cm}^{-1}$ [4].

I.1.2. Propriétés électroniques des matériaux moléculaires

Il faut noter la différence conceptuelle entre la théorie des orbitales frontières qui s'applique à une molécule isolée et la théorie des bandes qui décrit un matériau cristallin.

La création de porteurs de charge dans un matériau moléculaire (M) consiste à transférer un électron de la HOMO d'une molécule vers la LUMO d'une autre molécule par réaction d'oxydoréduction locale. On va alors réduire une molécule M en M^- et en oxyder une seconde en M^+ [5]. De proche en proche, à l'échelle macroscopique, la lacune électronique de la HOMO et l'électron célibataire de la LUMO vont se déplacer en sens opposés ce qui va créer un courant électrique.

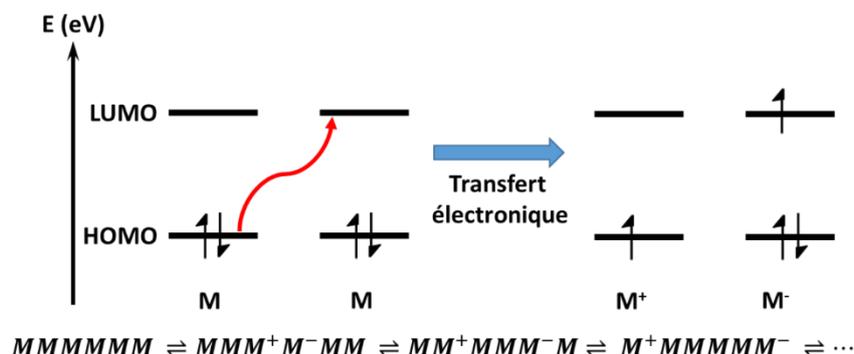


Figure 2. Mécanisme de création et de circulation des porteurs de charge libres dans un matériau moléculaire M [5].

On peut démontrer que cette création de porteurs de charge de concentrations $[M^-]$ et $[M^+]$ suit une loi d'Arrhenius où l'énergie d'activation est donnée par la différence entre les potentiels standards d'oxydation E_{Ox}^0 et de réduction E_{Red}^0 de la molécule M (éq. 3) [6] :

$$[M^+] = [M^-] = [M] * e^{\frac{e*(E_{Ox}^0 - E_{Red}^0)}{k*T}} \quad (3)$$

Le transport des porteurs de charge libres dans un semi-conducteur organique est très différent de celui dans un semi-conducteur inorganique cristallin. Au sein de ce dernier, les porteurs circulent facilement avec une grande mobilité ($\mu \sim 10^3 - 10^4 \text{ cm}^2.V^{-1}.s^{-1}$) grâce à

la forte cohésion de la maille cristalline [2]. En comparaison, un matériau moléculaire présente une faible cohésion engendrée par des interactions faibles de type Van der Waals, liaisons hydrogène et recouvrement d'orbitales π (π -stacking). La mobilité des porteurs qui se déplacent par sauts entre molécules s'en trouve donc réduite ($\mu \sim 10^{-2} - 10^1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) [7,8]. Le recours aux polymères conducteurs, polythiophènes ou poly(p-phénylène vinylène), ayant une conjugaison π étendue, constitue une alternative intéressante. Nous reviendrons plus en détail sur le mécanisme de conduction polaronique dans le paragraphe dédié à la polyaniline.

I.1.3. Dopage d'un matériau

Le précédent paragraphe a expliqué la conductivité intrinsèque, propre aux matériaux purs, qu'ils soient inorganiques ou organiques. Il est possible d'accroître la conductivité de ces matériaux par dopage, ce qui correspond à une conductivité extrinsèque. Doper un matériau consiste à introduire une impureté donneuse d'électrons (D), on parlera de dopage de type n, ou une impureté acceptrice d'électrons (A), on parlera de dopage de type p. Ces impuretés, si elles sont astucieusement choisies, vont introduire des niveaux d'énergie intermédiaires dans la bande interdite du matériau (Figure 3). Dans le cas d'un dopage de type n, le donneur va transférer des électrons par activation thermique dans la bande de conduction. À l'inverse, un dopage de type p va extraire des électrons de la bande de valence, laissant apparaître des lacunes électroniques aussi appelées trous h^+ . Dans chacun des cas, le dopage déplace l'énergie de Fermi, initialement située au centre de la bande interdite, soit vers la bande de conduction, soit vers la bande de valence. Au même titre que les électrons de la bande de conduction, les trous de la bande de valence vont contribuer à la conduction du matériau et se déplacer à l'échelle macroscopique, sous l'effet d'un champ électrique dans le sens opposé à celui des électrons.

Ainsi un semi-conducteur intrinsèque possèdera autant de trous dans sa bande de valence que d'électrons dans sa bande de conduction. Au contraire, un semi-conducteur extrinsèque de type n aura, du fait du dopage, plus d'électrons dans sa bande de conduction que de trous dans sa bande de valence. Les électrons seront alors les porteurs de charge libres majoritaires tandis que pour un semi-conducteur extrinsèque de type p, les porteurs libres majoritaires seront les trous. Par exemple, le silicium dopé avec une impureté pentavalente donneuse d'électrons comme le phosphore sera un semi-conducteur extrinsèque de type n, dont la conductivité est fonction du taux de dopage. À l'inverse, le silicium dopé au bore, impureté trivalente, sera de type p. Le principe du dopage de type p s'applique aussi aux semi-conducteurs organiques exposés à un gaz oxydant (I_2 , O_3). Le dopage de type n est plus difficile à mettre en œuvre car à l'air ambiant, il est annihilé par le dioxygène. Ce type de dopage s'appuie, le plus souvent, sur l'utilisation d'acides de Lewis ou de métaux alcalins [9].

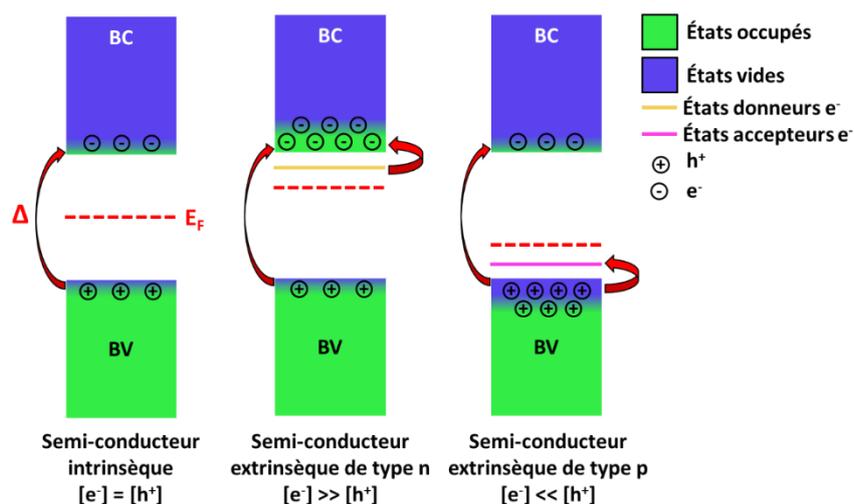


Figure 3. Diagrammes de bandes, à température ambiante, d'un semi-conducteur intrinsèque et de semi-conducteurs extrinsèques de types n et p. Les états donneurs et accepteurs sont introduits par les différents dopages. h^+ désigne les porteurs libres p dans la bande de valence et e^- les porteurs libres n dans la bande de conduction.

I.1.4. Injection de charges depuis une électrode

Indépendamment de tout dopage, on retrouve la terminologie de matériau de type n ou p dans le cas de l'injection de charges depuis une électrode vers un matériau moléculaire peu conducteur (Figure 4). Un matériau capable de céder un électron de sa HOMO à l'électrode va être en déficit d'électrons et sera qualifié de matériau de type p. Ceci intervient lorsque la barrière d'énergie d'injection des électrons ΔE_{e^-} , correspondant à l'écart d'énergie entre le niveau de Fermi de l'électrode et la LUMO, est supérieure à l'écart d'énergie $E_F - \text{HOMO}$ qui correspond à la barrière d'injection de trous ΔE_{h^+} depuis l'électrode. À l'inverse, un matériau capable d'accepter un électron provenant de l'électrode dans sa LUMO sera de type n. Dans ce cas, on aura $\Delta E_{e^-} < \Delta E_{h^+}$.

Il existe un grand nombre de matériaux moléculaires de type p [10–12]. On peut citer les oligothiophènes (α -sexithiophène α -6T, dihexylsexithiophène DH-6T), les phtalocyanines métallées (PcCu, PcNi...), les hydrocarbures aromatiques polycycliques (tétracène, pentacène...), les polythiophènes (poly(3,4-éthylènedioxythiophène) PEDOT, poly(3-hexylthiophène) P3HT), le polypyrrole, la polyaniline, le poly(p-phénylène vinylène), le poly(styrène sulfonate) de sodium PSS.

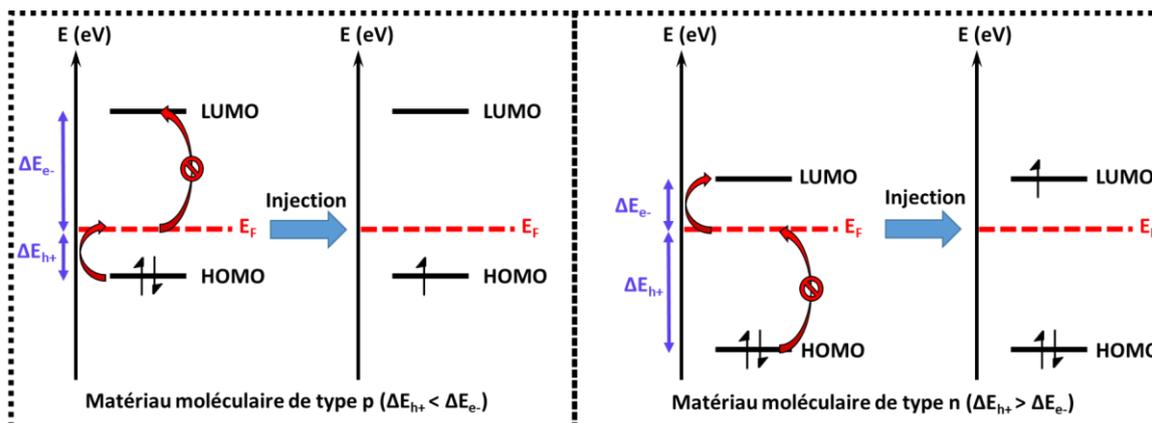


Figure 4. Diagrammes des orbitales lors de l'injection de charges depuis une électrode d'énergie de Fermi E_F , pour des matériaux moléculaires de types p et n.

Les matériaux de type n sont plus rares [10,12]. On peut citer les dérivés du fullerène ([6,6]-phényl- C_{61} -butyrate de méthyle, PCBM), les dérivés du perylène (dianhydride pérylène-3,4,9,10-tétracarboxylique PTCDA), les diimides correspondants (PTCDI) [13] et les triphénodioxazines (TPDO) [14]. La présence d'atomes de fluor sur une molécule peut fortement diminuer l'énergie des orbitales HOMO et LUMO. Ainsi certains oligothiophènes (diperfluorohexylsexithiophène DFH-6T) et phthalocyanines (hexadécafluophthalocyanine de cuivre $F_{16}PcCu$) sont des matériaux de type n alors que leurs homologues non fluorés sont de type p.

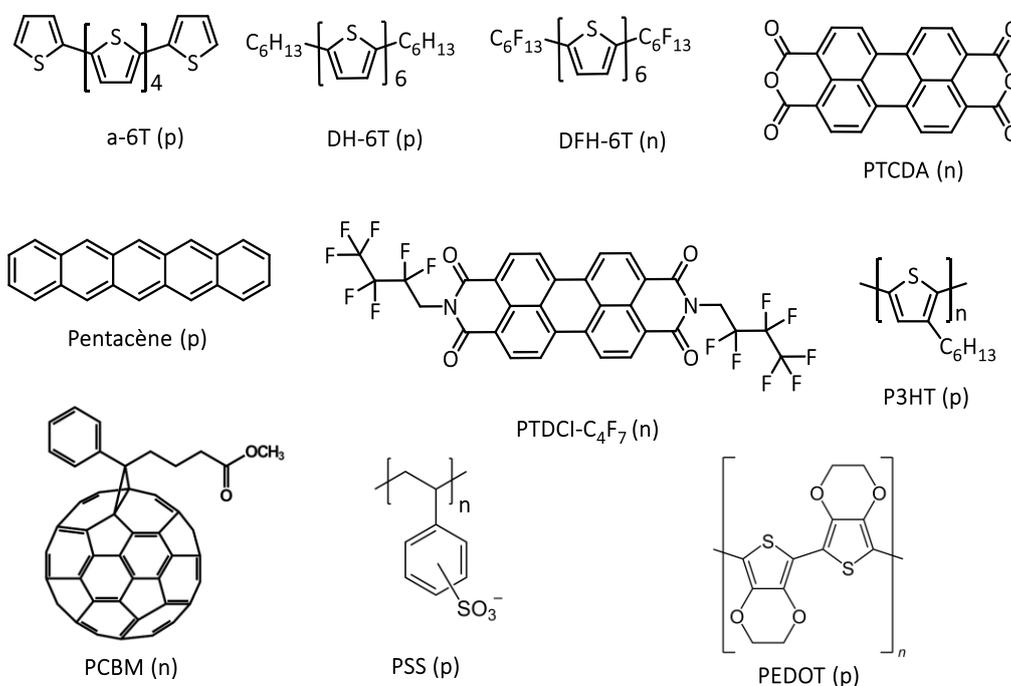


Figure 5. Exemples de semi-conducteurs organiques couramment utilisés dans la conception de dispositifs.

Malgré la différence conceptuelle entre théorie des bandes et théorie des orbitales frontières, la communauté de l'électronique organique a tendance à réinvestir le vocabulaire de la théorie des bandes. Il est de coutume d'assimiler la HOMO au sommet de la bande de valence et la LUMO au bas de la bande de conduction.

I.2. Les phtalocyanines

I.2.1. Synthèse

Les phtalocyanines (Pc), dont la découverte remonte au début du XX^{ème} siècle [15], appartiennent à la famille des macrocycles tétrapyrroliques, au même titre que les porphyrines. Elles sont obtenues par condensation de quatre équivalents de précurseurs qui peuvent être l'anhydride phtalique (Pan), le phtalimide (PA) ou encore le phtalonitrile (PN). Les conditions de synthèse diffèrent entre la phtalocyanine base libre (PcH₂) et la phtalocyanine métallée. Pour cette dernière, plusieurs voies de synthèses sont envisageables (Figure 6) [16] :

- sans solvant, à haute température en présence d'un sel métallique et d'un précurseur, ce qui constitue les conditions de synthèse, par exemple, de la bisphtalocyanine de lutécium (Pc₂Lu) [6] ;
- dans un solvant alcoolique, en présence d'une base ou bien dans un solvant basique, en présence du précurseur, d'un sel métallique ou du métal et à haute température ;
- dans un solvant à haut point d'ébullition comme le chloronaphtalène (CIN), en présence du précurseur PN, d'un sel métallique ou du métal, ce qui constitue les conditions de synthèse, par exemple, de F₁₆PcCu.

La dernière voie de synthèse est utilisée quand les substituants du précurseur peuvent subir une substitution nucléophile aromatique, et ne sont donc pas compatibles avec le milieu alcoolique basique de la seconde voie de synthèse.

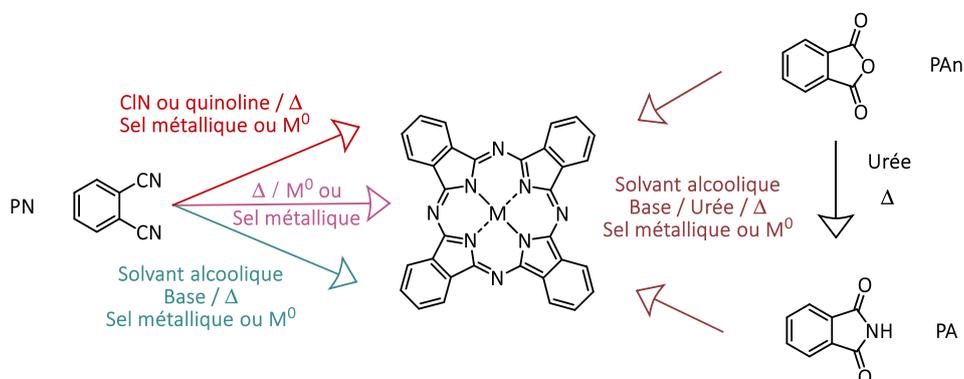


Figure 6. Voies de synthèse d'une phtalocyanine métallée à partir de différents précurseurs [17].

La substitution d'une phtalocyanine métallée peut s'effectuer directement sur le macrocycle. Par exemple, la sulfonation conduit à la formation d'un mélange complexe d'isomères. Une autre possibilité, plus répandue, est d'introduire les substituants sur le précurseur. Enfin, l'utilisation d'un atome avec une géométrie de coordination octaédrique, comme le silicium, au centre de la phtalocyanine, permet l'introduction des ligands axiaux. Ces derniers limitent l'interaction entre macrocycles et augmente ainsi la solubilité de la phtalocyanine.

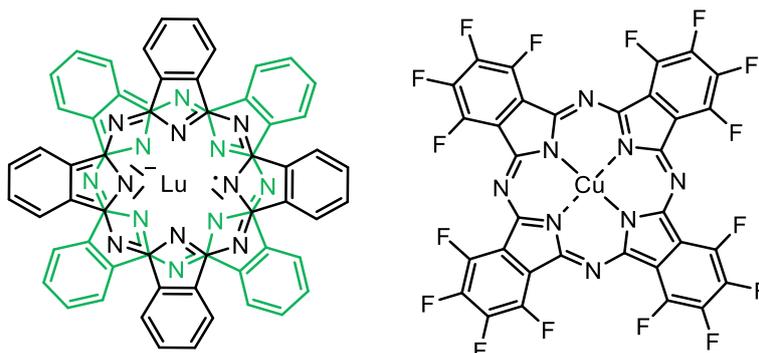


Figure 7. Schémas de Pc_2Lu (gauche) et $F_{16}PcCu$ (droite).

1.2.2. Propriétés

La phtalocyanine comporte un cœur aromatique plan à 18 électrons qui réduit considérablement sa solubilité dans les solvants polaires courants (DMF, THF, DMSO) et contribue à la formation d'agrégats par recouvrement des orbitales π [18]. Elle est cependant légèrement soluble dans les solvants fortement aromatiques (quinoline, chloronaphtalène).

L'extension du système conjugué de la phtalocyanine lui apporte une grande stabilité chimique et thermique, propice à sa mise en forme par sublimation sous vide. Dans l'industrie, elle est utilisée comme pigment. En effet cette molécule possède deux bandes d'absorption dans le domaine UV – visible, la première entre 300 et 350 nm constitue la bande de Soret, la seconde entre 600 et 750 nm constitue la bande Q.

La phtalocyanine métallée complexe usuellement un ion métallique au degré d'oxydation II, car son état d'oxydoréduction stable est le dianion Pc^{2-} . En outre, la forme radical anion de la phtalocyanine $Pc^{\cdot-}$ peut être stabilisée en présence d'un monocation (phtalocyanine de lithium $PcLi$) ou d'un trication comme dans le cas d'une bisphthalocyanine de lutetium (Pc_2Lu).

Les propriétés électroniques des différentes phtalocyanines métallées se déduisent du niveau d'énergie de leurs HOMO / LUMO, comparé au niveau de Fermi de l'ITO (Figure 8) [19]. Les phtalocyanines non radicalaires possèdent un gap de l'ordre de 2 eV qui leur confère une très faible conductivité, de l'ordre de $10^{-10} \text{ S.cm}^{-1}$. En l'absence de substituants, la phtalocyanine de cuivre $PcCu$ est un matériau moléculaire de type p. L'introduction de

groupements électroattracteurs comme l'atome de fluor va progressivement stabiliser les orbitales. C'est pourquoi F_8PcCu présente un caractère ambipolaire, les barrières d'injection des électrons et des trous étant du même ordre de grandeur [20]. En revanche, $F_{16}PcCu$ présente les caractéristiques d'un matériau de type n car la barrière d'injection des trous ΔE_{h^+} (1,64 eV) est grande devant celle d'injection des électrons ΔE_{e^-} (0,3 eV) [21]. Les phtalocyanines radicalaires comme $PcLi$ ($Pc^{\cdot-}Li^+$) ou Pc_2Lu ($Pc^{2-}Lu^{3+}Pc^{\cdot-}$) présentent des propriétés uniques, dues à leur orbitale semi-occupée (SOMO), et ce, même à l'air ambiant. Ainsi Pc_2Lu , avec un gap de 0,48 eV [22], possède une conductivité de $10^{-5} S.cm^{-1}$. Il en va de même pour $PcLi$ qui a un gap de 0,83 eV et une conductivité de $10^{-4} - 10^{-5} S.cm^{-1}$. Ces deux molécules constituent les premiers semi-conducteurs moléculaires intrinsèques. Les autres phtalocyanines citées se rapprochent davantage de matériaux isolants. Bien que Pc_2Lu soit une molécule ambipolaire, à l'air, elle présente un caractère de type p car O_2 neutralise les porteurs n. D'ailleurs, $F_{16}PcCu$ et F_8PcCu présentent un caractère n uniquement si ces matériaux sont isolés de l'atmosphère par un autre matériau.

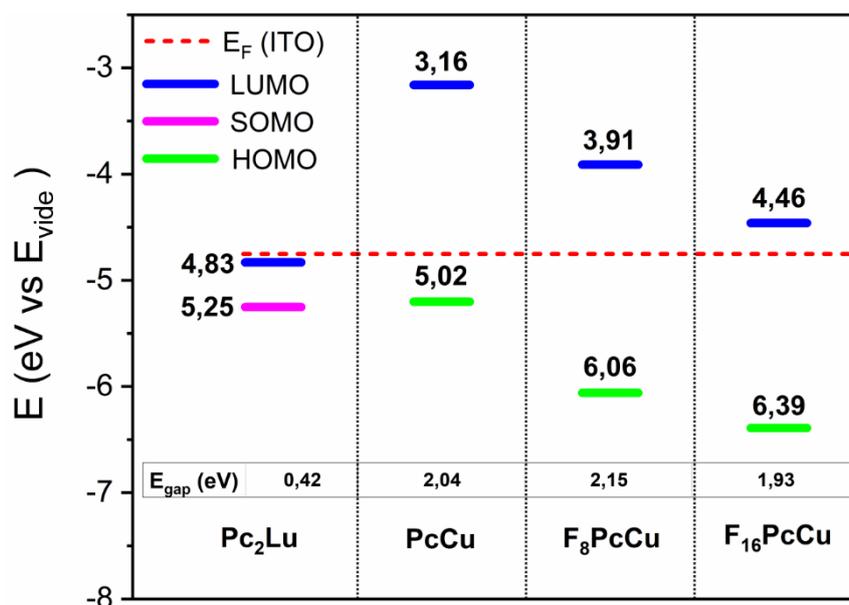


Figure 8. Diagramme des orbitales frontières de Pc_2Lu (déterminées par électrochimie) [22], $PcCu$, F_8PcCu et $F_{16}PcCu$ (déterminées par spectroscopies de photoélectrons) [21], comparées à l'énergie de Fermi de l'ITO [19].

I.3. La polyaniline et ses dérivés

Depuis la découverte, en 1977, du caractère conducteur du polyacétylène dopé, le domaine des polymères conducteurs a connu une expansion sans précédent [23]. Cette famille de matériaux, capable de reproduire les propriétés des semi-conducteurs inorganiques, permet l'utilisation de techniques de dépôt en solution. Ces dernières, moins coûteuses que les procédés utilisés pour les matériaux inorganiques, peuvent être mises à profit dans l'élaboration de dispositifs électroniques organiques sur support plastique [24].

Les polymères conducteurs regroupent un grand nombre de matériaux, parmi lesquels le poly(p-phénylène vinylène), le polypyrrole, le polythiophène et enfin la polyaniline. Ils ont tous en commun une délocalisation étendue de leurs orbitales π et la possibilité de les rendre conducteurs par dopages chimique ou électrochimique. Ci-dessous, nous développerons en détail la synthèse et les propriétés des polyanilines substituées utilisées durant ma thèse.

I.3.1. Synthèse

La polyaniline (PANI) fut synthétisée pour la première fois par Runge [25] en 1834 puis par Letheby [26], en 1862, par voie électrochimique. Elle s'obtient par oxydation du monomère, l'aniline. Le mécanisme de polymérisation communément admis [27] démarre par la formation du radical cation de l'aniline, qui constitue l'étape limitante de la polymérisation (Figure 9) [28]. En milieu acide, le mécanisme se poursuit par la dimérisation tête-queue de deux radicaux cations de l'aniline pour former l'intermédiaire p-aminodiphénylamine (PADPA). Le dimère étant plus facilement oxydable que le monomère, il s'oxyde à son tour et la polymérisation se propage jusqu'à la formation du polymère.

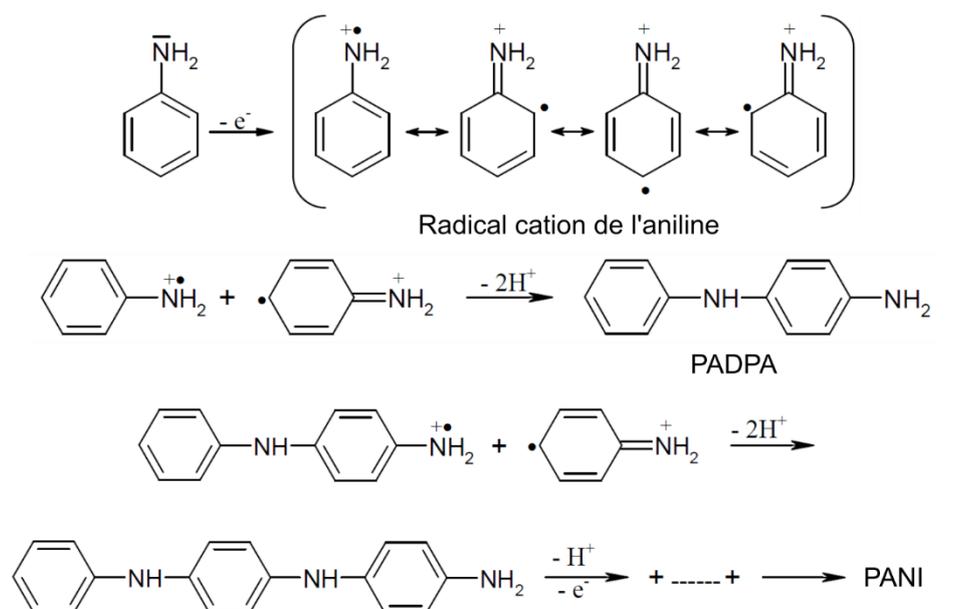


Figure 9. Proposition de mécanisme de polymérisation de l'aniline en polyaniline (PANI).

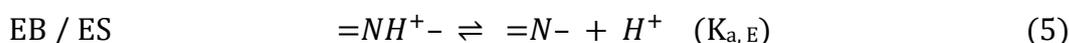
Il existe de nombreuses voies de synthèse en solution de la polyaniline, comme la polymérisation photochimique [29], enzymatique [30], par plasma [31,32], mais la méthode la plus couramment utilisée reste la voie chimique. Elle consiste à combiner le monomère avec un oxydant comme le peroxydisulfate d'ammonium, un sel de fer (III) ou d'autres métaux de transition comme le manganèse (III, IV, VII), le chrome (VI), ou le cérium (IV) [33], en milieu acide (HCl).

L'oxydation anodique par voie galvanostatique ou potentiostatique, utilisant diverses électrodes de travail (métaux, carbone, semi-conducteur ...), reste la méthode d'électropolymérisation la plus utilisée. Elle peut également être menée par voltamétrie cyclique qui conduit à la formation d'un polymère plus homogène [27]. Au fil des balayages, on observe la croissance du signal électrochimique du polymère. En théorie, la polymérisation demande deux électrons par unité monomérique, mais expérimentalement la quantité d'électrons consommée est plus élevée car une fraction est utilisée pour oxyder le polymère.

I.3.2. Propriétés d'oxydoréduction et comportement vis-à-vis du pH

La polyaniline possède trois états d'oxydoréduction : la leucoéméraldine (LE), l'éméraldine (E) et la pernigraniline (PN). La polyaniline est constituée de deux types de sous unités dont le rapport varie en fonction du degré d'oxydation : les unités benzéniques (en noir Figure 10a) où les atomes d'azote sont sous forme d'amines secondaires, et les unités quinoïdiques (en vert) où l'azote est sous forme d'imine. L'oxydation de la polyaniline revient à oxyder les unités benzéniques en unités quinoïdiques. C'est pourquoi, les trois états rédox du polymère se différencient en fonction du rapport imine / amine. La leucoéméraldine, forme la plus réduite, ne possède que des unités benzéniques (imine / (imine + amine) = 0), la forme éméraldine intermédiaire possède autant d'unités benzéniques que quinoïdiques (imine / (imine + amine) = 0,5) et enfin la pernigraniline, forme la plus oxydée, ne possède que des fonctions imines (imine / (imine + amine) = 1).

Chaque état rédox existe sous deux formes en équilibre acido-basique : une forme basique neutre (leucoéméraldine base LEB, éméraldine base EB et pernigraniline base PNB) et une forme acide protonée (sels de leucoéméraldine LES, éméraldine ES et pernigraniline PNS) :



Il est plus facile de protoner une imine qu'une amine secondaire, c'est pourquoi la protonation de l'éméraldine se limite aux unités quinoïdiques.

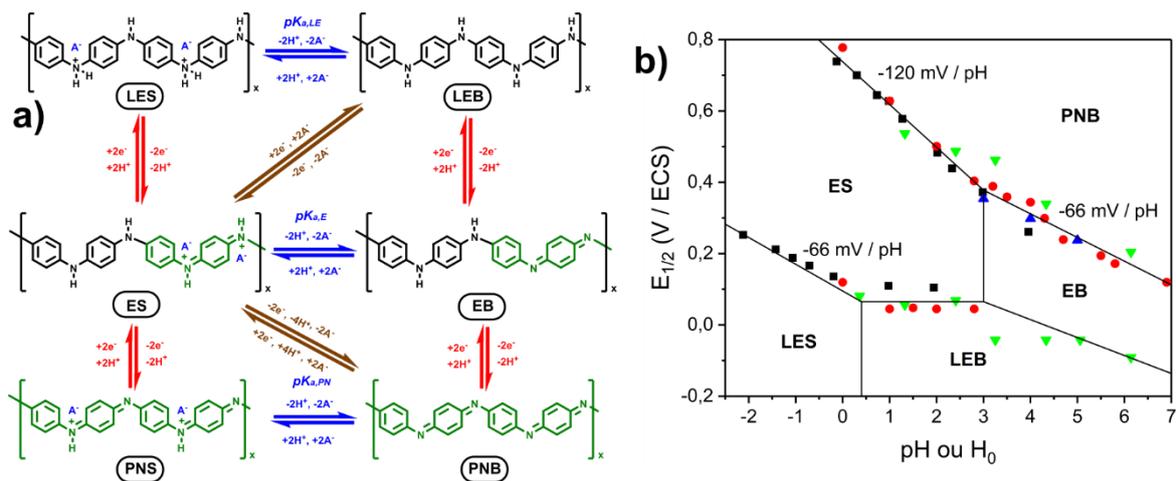


Figure 10. a) Schéma d'équilibre des différentes formes de PANI, b) diagramme $E_{1/2}$ -pH (H_0) de PANI [38,43–45].

On peut représenter, dans un schéma réactionnel (Figure 10a), toutes les configurations de PANI sous forme de tétramères, où les équilibres acido-basiques sont écrits horizontalement (bleu) et les transferts couplés protons - électrons verticalement (rouge). Ce diagramme n'est qu'une vue simplifiée de l'état rédox de PANI car en réalité, il existe un continuum d'états rédox où le rapport imine / amine varie entre 0 et 1. Ainsi l'on peut trouver dans la littérature d'autres états rédox comme la nigraniline ou la protoéméraldine qui représentent des états rédox intermédiaires supplémentaires [34]. En solution aqueuse, la pernigraniline est peu stable et s'hydrolyse [35] et sa forme acide PNS est difficilement accessible [36]. Seul l'introduction de groupements électrodonneurs permet de stabiliser la forme PN [37]. Les résultats issus de la littérature sont très dispersés. Les différents pK_a ont des valeurs très fluctuantes en fonction de la technique employée pour les déterminer : électrochimie, spectroscopie UV-Vis ou titrage. La seule certitude est que $pK_{a,LE} < pK_{a,E}$. Les travaux de Huang *et al.* [38] montrent que le potentiel de demi-vague $E_{1/2}^1$ entre LE et E, varie avec le pH quand celui-ci est inférieur à 0, indiquant que $pK_{a,LE}$ est proche 0. Ces auteurs ont également démontré que la forme éméraldine ne possède pas de contre-ion pour un pH supérieur à 4, ce qui permet de délimiter les domaines de prédominance des formes ES et EB : le $pK_{a,E}$ d'équilibre ES / EB se situe entre 3 et 4 [38]. Les travaux de Lindfors *et al.* [39] indiquent que le domaine de stabilité de EB s'étend jusqu'à pH 2 alors que des travaux de spectroscopie UV-Vis [40,41] donnent une valeur de $pK_{a,E}$ beaucoup plus élevée ($pK_{a,E} = 7,4$). Marmisollé *et al.* [42] ont également illustré la grande variabilité des valeurs des pK_a des différents équilibres acido-basiques répertoriés dans la littérature. Dans ce contexte nous avons voulu comparer nos résultats avec ceux de la littérature, afin d'avoir une vue globale simplifiée du comportement de PANI en milieu aqueux (Figure 10b) [38,43–45]. Pour cela, nous avons reporté les potentiels de demi-vague $E_{1/2}$ des deux systèmes électrochimiques (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**) obtenus à différents pH ainsi que les données disponibles dans la littérature, sur un diagramme $E_{1/2}$ (pH). Les

potentiels $E_{1/2}^1$ et $E_{1/2}^2$, correspondant respectivement aux couples LE / E et E / PN, varient en fonction du pH selon des segments de droites ayant des pentes caractéristiques. En milieu acide, $E_{1/2}^1$ varie avec une pente de - 66 mV / unité pH correspondant au transfert de deux électrons et de deux protons. À partir de $H_0 = 0,4$, le potentiel devient indépendant du pH, aucun proton n'intervient dans la réaction. Le pH correspondant à la transition entre les deux droites nous permet de déterminer $pK_{a, LE} = 0,4$. Avant cette valeur, LE est sous sa forme protonée, LES ; au-delà, elle est sous sa forme basique, LEB. De même, en milieu acide, $E_{1/2}^2$ varie avec une pente de - 120 mV / unité pH indiquant que la réaction consomme deux fois plus de protons que d'électrons. Au-delà de pH 3, le potentiel varie avec une pente de - 66 mV / unité pH indiquant l'implication d'autant de protons que d'électrons. Le changement de pente permet d'accéder à $pK_{a, E} = 3$ et aux domaines de prédominance de ES et EB.

La nature chimique des substituants de l'aniline va avoir une influence sur la réponse électrochimique du polymère. On observe un décalage vers les potentiels positifs du premier système rédox des poly(monofluoroaniline), de par l'effet électroattracteur des fluors [46,47]. À l'inverse, l'ajout de groupements méthoxyles électrodonneurs décalent les systèmes rédox du polymère vers les potentiels négatifs [36].

I.3.3. Dopage acido-basique et conduction polaronique

Hormis la forme sel d'éméraldine, les différents états rédox de PANI possèdent une conductivité très faible, de l'ordre de 10^{-10} S.cm⁻¹. La forme ES, que l'on obtient par protonation de la forme EB, possède une forte conductivité, de l'ordre de 10 S.cm⁻¹ (Figure 11a) [48]. La protonation, en multipliant la conductivité d'un facteur 10^{10} , permet d'atteindre un régime de conduction métallique. C'est pourquoi, on qualifie cette protonation de dopage acido-basique, même si son mécanisme diffère du dopage rédox avec I₂, couramment utilisé pour doper positivement un semi-conducteur organique.

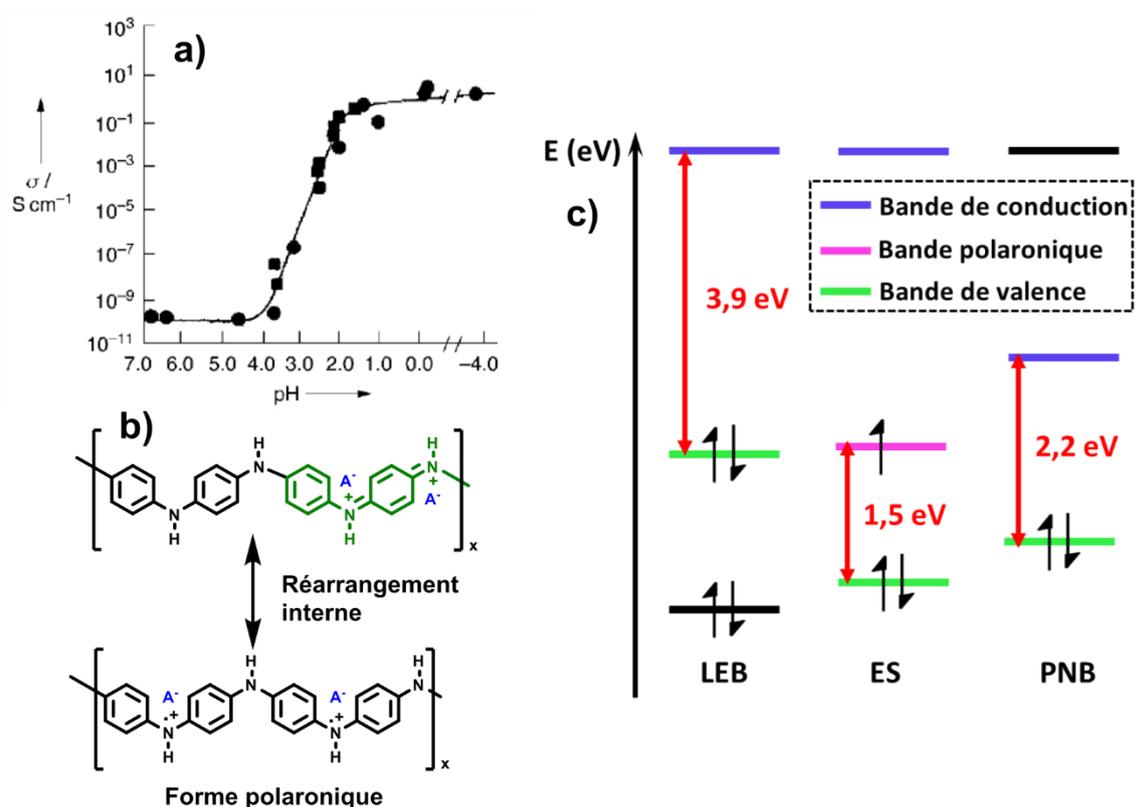


Figure 11. a) Évolution de la conductivité de l'éméraldine avec le pH [23], b) réarrangement du sel d'éméraldine sous sa forme polaronique, c) diagramme de bandes de LEB, ES et PNB [51].

La forme ES peut se réarranger pour former une alternance d'amines secondaires NHR_2 et de radicaux cations $\text{NHR}_2^{*\cdot+}$ qui jouent le rôle de polarons (Figure 11b). Cette structure polaronique, connue sous le nom de « *poly(semiquinone radical cation)* » [49] est responsable du régime de conduction métallique. Les radicaux cations vont jouer le rôle de porteurs de charge libres p, comme les trous dans un semi-conducteur inorganique p. Ces radicaux vont se déplacer de proche en proche par sauts successifs (hopping mechanism) [48]. On peut les observer par résonance paramagnétique électronique (RPE) puisque la radical cation a un spin demi-entier [50]. La protonation des formes leucoéméraldine et pernigraniline ne permet pas d'aboutir à une structure polaronique, ce qui explique leur caractère isolant.

Le diagramme de bandes proposé par Huang *et al.* montre que la forme sel d'éméraldine possède une bande semi-remplie qui vient s'intercaler entre la bande de conduction et la bande de valence. Alors que la forme LEB possède un gap de 3,9 eV, la forme ES possède un gap de 1,5 eV (Figure 11c) [51]. Ce diagramme a, par la suite, été remis en cause et le gap entre bande de valence et bande polaronique a été réduit à 1 eV [52].

I.3.4. Propriétés électrochromes

La polyaniline est un matériau électrochrome, son spectre d'absorption UV-Visible varie en fonction de son degré d'oxydation [38]. PANI passe du jaune pâle sous sa forme leucoéméraldine, à vert sous sa forme ES et enfin devient bleu - violet sous sa forme pernigraniline [53]. L'oxydation progressive du polymère décale les bandes d'absorption électronique dues à l'apparition de bandes de faibles énergie grâce aux niveaux polaroniques.

La leucoéméraldine possède une unique bande d'absorption dans le proche UV, à 320 nm, attribuée à la transition $\pi-\pi^*$ des unités benzéniques et dont la valeur est peu dépendante du pH [51]. L'oxydation à pH -0,6, de LES en ES, atténue la bande à 320 nm et fait apparaître deux nouvelles bandes, une première entre 400 et 500 nm et une seconde vers 800 nm [54]. La bande proche IR de faible énergie n'existe que pour des pH faibles et est associée à la forme ES. Elle est attribuée aux transitions issues des niveaux polaroniques, responsables de la conduction métallique du polymère [55]. La bande entre 400 et 500 nm est typique de la forme EB et correspond à la transition $\pi-\pi^*$ des unités quinoïdiques [55]. L'oxydation jusqu'à la forme pernigraniline fait disparaître la bande à 800 nm. La forme PNB présente une bande large à 530 nm et deux épaulements à 283 et 327 nm [56].

L'analyse fine du spectre d'absorption de PANI reste délicate car de nombreux facteurs extérieurs interviennent dans l'évolution de ces spectres. Outre la nature chimique du solvant et de l'acide utilisé, la méthode de dispersion de PANI va influencer la cinétique d'oxydoréduction du polymère et donc le degré d'oxydation du polymère. Il est, en réalité, peu évident d'attribuer, de manière univoque, des bandes à un degré d'oxydation donné de PANI quand on sait que ce polymère possède, en réalité, un continuum d'états rédox.

La littérature fait état de l'utilisation des propriétés électrochromes de PANI [33]. On peut citer son utilisation en tant que capteur optique de pH [57,58].

II. Transducteurs conductimétriques organiques

Dans le domaine des capteurs chimiques, un transducteur est un dispositif capable de traduire la détection chimique d'une espèce cible en un signal physique mesurable. Ainsi, le courant traversant le matériau sensible d'un transducteur conductimétrique va être modifié par l'interaction avec l'espèce cible qui sera ici un gaz oxydant ou réducteur. La présentation des différents transducteurs organiques conductimétriques permettra d'introduire les différentes notions liées aux hétérojonctions métal – semi-conducteur et entre deux semi-conducteurs organiques. Nous aborderons rapidement la nature physique des interactions à l'origine de la modification de la conductivité. Enfin, nous finirons par traiter le cas d'un nouveau dispositif breveté, l'hétérojonction MSDI, qui ne connaît pas

d'analogie inorganique, contrairement aux résistors, diodes Schottky, diodes p-n et transistors à effet de champ (FET).

II.1. Résistor organique

Le résistor, constitué d'un unique matériau semi-conducteur déposé entre deux électrodes, est le dispositif le plus simple (Figure 12a). Sa caractéristique courant-tension, linéaire, suit la loi d'Ohm $U = R \cdot I$ où R est la résistance du matériau sensible qui ne dépend pas de la tension appliquée (Figure 12b). Comme nous l'avons vu (éq. 2 p. 26), la conductivité d'un matériau dépend de la densité et de la mobilité des porteurs de charge libres qui assurent le passage du courant.

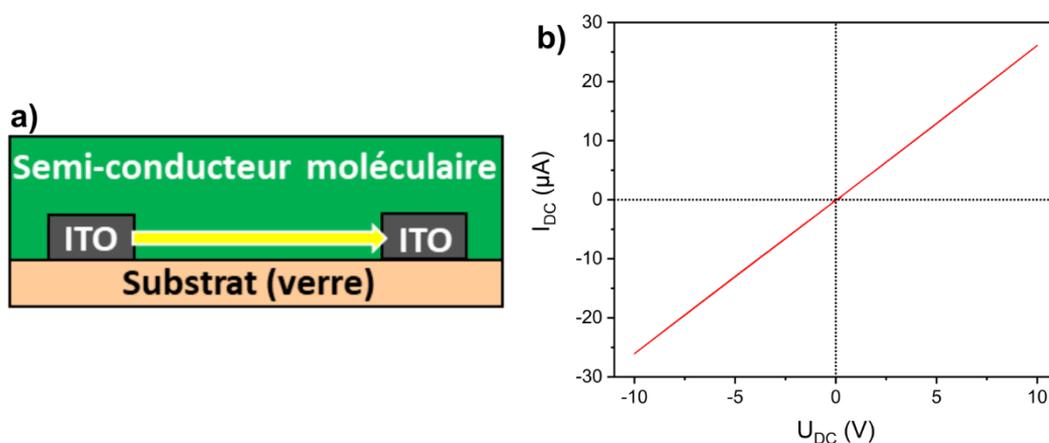


Figure 12. a) Schéma d'un résistor sur électrodes ITO, b) caractéristique courant-tension d'un résistor.

Au contact d'un gaz oxydant comme l'ozone O_3 ou le dioxyde d'azote NO_2 , un résistor de type p va voir sa conductivité augmenter car le gaz va jouer le rôle de dopant en augmentant la densité de porteurs p par capture d'électrons. À l'inverse, en présence d'un gaz donneur d'électrons comme l'ammoniac NH_3 , le dihydrogène H_2 ou le monoxyde de carbone CO , la conductivité du matériau va diminuer car le gaz, en transférant des électrons, va diminuer le nombre de porteurs p.

Ce type d'interaction n'est pas spécifique à un gaz donné, ce qui conduit à des dispositifs non sélectifs. Il peut néanmoins exister des interactions plus spécifiques entre un matériau et sa cible, comme par exemple la détection d'ammoniac à l'aide de PANI. Comme nous l'avons vu précédemment, ce polymère peut devenir conducteur par dopage acido-basique car sa forme ES permet la conduction polaronique. En plus d'être un gaz donneur d'électrons, NH_3 est une base qui va capter l'hydrogène de l'imine protonée pour se transformer en ion ammonium NH_4^+ [59]. La polyaniline passe alors de sa forme ES à sa forme EB, peu conductrice, et cette grande variation de conductivité en fait alors un excellent capteur d'ammoniac [60]. Cette réaction a l'avantage d'être réversible, la

polyaniline retrouve son état dopé dès qu'elle n'est plus exposée au gaz. Cependant le comportement du polymère est fortement dépendant du taux d'humidité [61].

La détection d'espèces ne présentant pas de propriété rédox comme les composés organiques volatiles s'effectue selon un mécanisme de détection différent. De telles espèces ne modifient pas la densité de porteurs libres mais leur mobilité μ . Les interactions mises en jeu peuvent être plus spécifiques (liaison hydrogène, recouvrement d'orbitales π , etc...). Ainsi, accroître la complexité du matériau sensible peut améliorer la sélectivité du capteur. On peut citer la différenciation des BTX (benzène, toluène, xylène) à l'aide d'un matériau hybride comprenant des nanotubes de carbone, des nanoparticules d'or et une cavité moléculaire adaptée au piégeage sélectif du benzène [62].

Une autre approche, plus générale, pour discriminer un mélange gazeux complexe est de multiplier le nombre de capteurs et d'utiliser des outils d'analyse de données [63], ce qui s'apparente à la construction d'un nez électronique [64].

II.2. Transducteur à jonction

II.2.1. Diode Schottky

Dans le cas du résistor organique, l'interface métal / semi-conducteur est un simple contact ohmique qui ne limite pas le passage du courant car il n'existe pas de barrière de potentiel interfaciale. Cependant, ce type d'interface peut avoir un comportement non ohmique, en fonction du niveau de Fermi de l'électrode et du semi-conducteur.

On appelle travail de sortie d'un métal, noté $e\phi_m$, l'énergie minimale qu'il faut fournir pour extraire un électron du niveau de Fermi du métal. Cette énergie correspond à la différence entre l'énergie de Fermi E_F et le niveau du vide E_{vide} , qui correspond à l'énergie potentielle de l'électron dans le vide, au voisinage du métal. Cette définition reste valable pour un semi-conducteur ($e\phi_{sc}$). E_v désigne l'énergie maximale de la bande de valence et E_c l'énergie minimale de la bande de conduction.

Imaginons que l'on mette en contact un métal ayant un travail de sortie $e\phi_m$ et un semi-conducteur de type n ayant un travail de sortie $e\phi_{sc}$ tels que $\phi_m > \phi_{sc}$ (Figure 13a). À l'équilibre thermodynamique, les électrons libres dans la bande de conduction du semi-conducteur vont diffuser dans le métal jusqu'à l'alignement des niveaux de Fermi des deux matériaux. Cette diffusion laisse apparaître une zone de déplétion chargée positivement, due à la présence de cations fixes issus du dopage qui ne sont plus compensés par les électrons libres (Figure 13b). Cette zone chargée, vide de porteurs libres, est appelée zone de charge d'espace ou zone de déplétion, aux bornes de laquelle existe une tension U_d appelée tension de diffusion qui forme une barrière de potentiel.

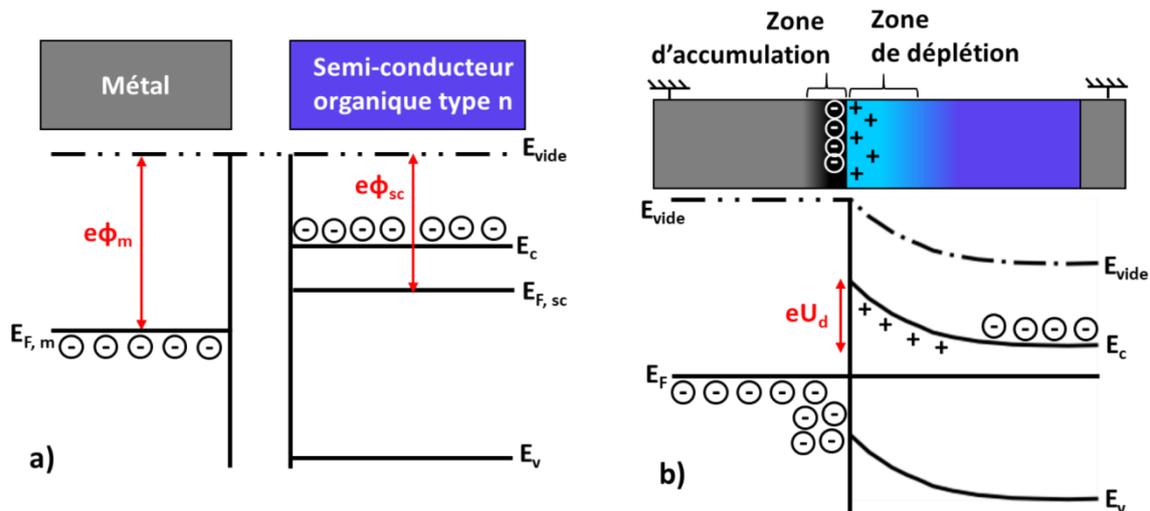


Figure 13. Diagramme d'énergie d'un métal et d'un semi-conducteur organique de type n, a) avant leur mise en contact, b) après leur mise en contact, à l'équilibre thermodynamique.

La tension de diffusion va jouer le rôle de barrière de potentiel qui empêche la circulation des charges libres à l'interface. Si on polarise la structure métal / semi-conducteur avec une tension positive U , la bande de conduction du semi-conducteur s'élève de $+eU$ et sa courbure diminue. Dès que $U = U_d$, on atteint le régime de bande plate ; il n'existe plus de barrière de potentiel susceptible d'atténuer le transfert de charges et le courant circule librement. Si on polarise la structure dans le sens opposé, U et U_d s'additionnent, la bande de conduction est abaissée et la barrière d'énergie, qui s'oppose à la diffusion des électrons, augmente. La structure est polarisée en inverse.

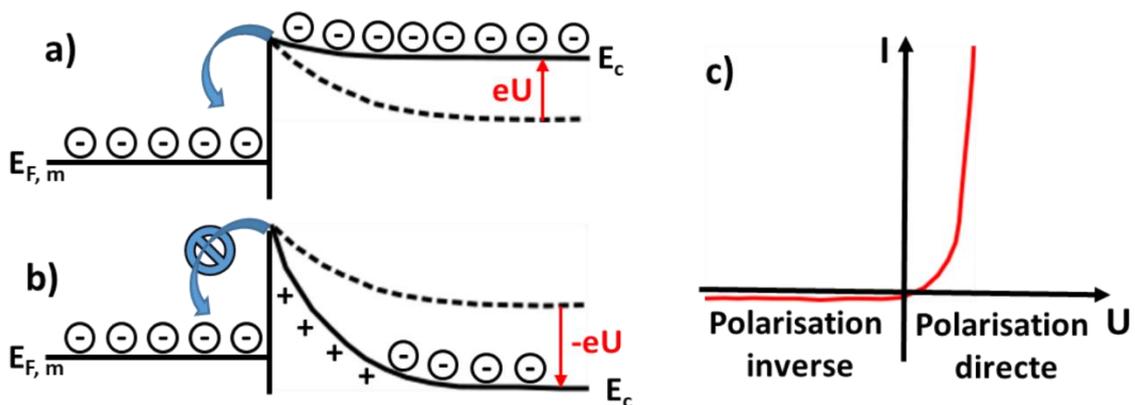


Figure 14. a) Diagramme de bandes d'une diode Schottky en polarisation directe, b) en polarisation indirecte, c) caractéristique courant-tension du dispositif. U désigne la tension métal – semi-conducteur.

Ainsi, une structure métal / semi-conducteur de type n où $\phi_m > \phi_{sc}$ constitue un contact redresseur, aussi appelé diode Schottky. Elle présente une caractéristique courant-tension asymétrique avec une polarisation inverse où le courant est négligeable et une polarisation

directe qui augmente rapidement dès que $U > U_d$. Si on a $\phi_m < \phi_{sc}$, l'interface sera un contact ohmique sans barrière de potentiel. Dans le cas d'un semi-conducteur de type p, la jonction sera une diode Schottky pour $\phi_m < \phi_{sc}$.

La zone de déplétion d'une diode Schottky possède une largeur W_{Scho} et une capacité C_{Scho} qui dépendent de U et U_d (éq. 6). On peut facilement détecter une zone de déplétion en traçant l'évolution de $1/C^2$ avec U (Figure 15). Si la courbe possède une portion linéaire alors il existe une zone de déplétion au sein du dispositif et son intersection avec l'axe Ox donne la valeur de U_d [65].

$$W_{Scho}(U) \propto \sqrt{(U - U_d)} \qquad \frac{1}{C_{Scho}^2} \propto (U - U_d) \qquad (6)$$

Les possibilités qu'offrent un contact Schottky comme élément sensible d'un capteur de gaz ne sont plus à démontrer [66,67]. Ce type d'interface peut même rendre le dispositif sensible à des gaz ne possédant pas de propriété rédox, comme CH_4 [68].

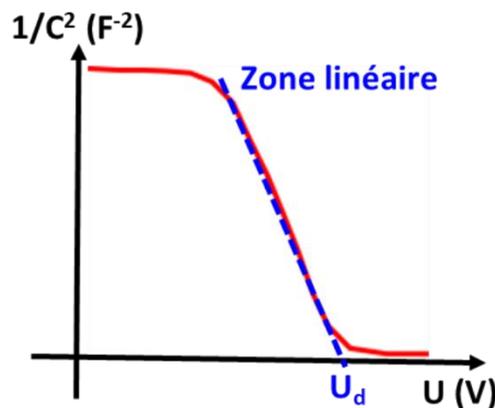


Figure 15. Exemple de diagramme de Mott-Schottky présentant une portion linéaire typique d'une zone de déplétion.

II.2.2. Jonction p-n

En électronique inorganique, une jonction p-n ou diode p-n correspond à la juxtaposition de deux régions différentes d'un même monocristal de semi-conducteur. L'analogue organique de ce dispositif est l'hétérojonction p-n, constituée par la mise en contact de deux matériaux moléculaires différents, respectivement de type p avec une densité volumique de porteurs libres majoritaires $[h^+]$ et de type n avec une densité $[e^-]$ (Figure 16a).

A l'équilibre thermodynamique, les porteurs majoritaires diffusent de part et d'autre de l'hétérojonction et se recombinent. Il se forme alors une zone de déplétion, de chaque côté de l'hétérojonction, dans laquelle on ne trouve plus de porteurs libres mais des charges fixes (Figure 16a). Par exemple, dans le cas de la polyaniline, ces charges fixes correspondent

aux anions insérés dans le polymère lors de son dopage. Elles vont générer un champs électrique, matérialisé par une tension U_d , appelée tension de diffusion qui va s'opposer à la diffusion des porteurs majoritaires. La largeur de la zone de déplétion dépend de $[h^+]$ et de $[e^-]$. Si, par exemple, $[h^+] < [e^-]$, la zone de déplétion va davantage s'étendre dans le matériau p car il est le moins dopé.

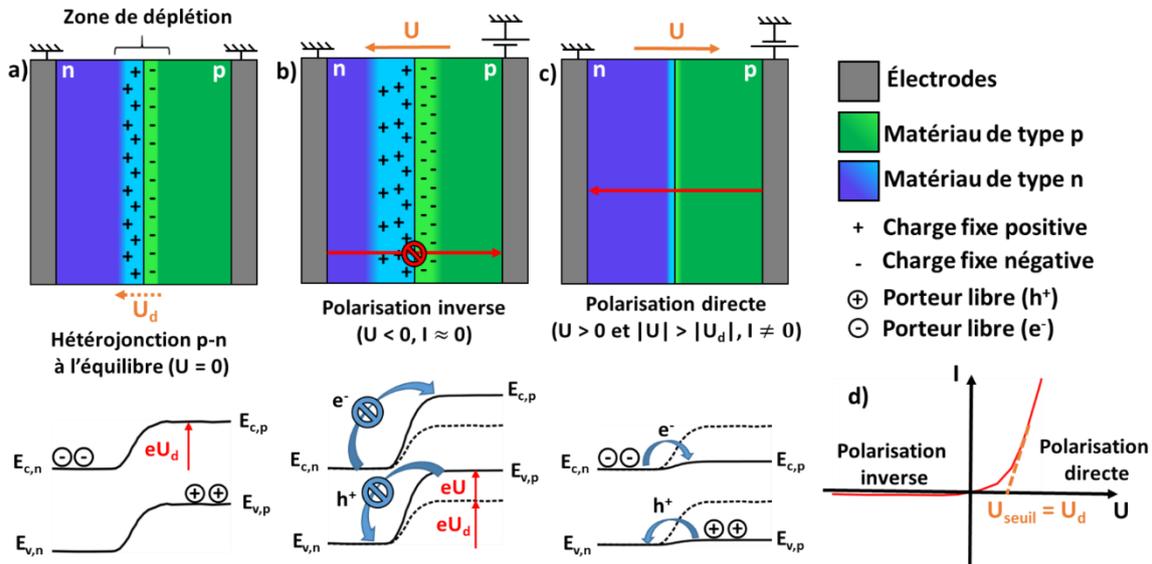


Figure 16. Schémas et diagrammes de bandes d'une diode p-n organique, a) en l'absence de polarisation, b) en polarisation inverse ($U < 0$), c) en polarisation directe ($U > 0$); d) caractéristique courant-tension du dispositif.

L'hétérojonction p-n étant un dispositif asymétrique, elle va présenter une caractéristique COURANT-TENSION asymétrique qui se décompose en deux régimes : le régime bloqué, aussi appelé polarisation inverse, et le régime passant ou polarisation directe (Figure 16d). Lorsque la diode est en régime bloqué, la tension appliquée, U , est négative et s'ajoute à U_d , ce qui provoque un accroissement de la zone de déplétion qui est une barrière isolante (Figure 16b). Le courant qui circule, appelé courant inverse, est donc négligeable. Lorsque la diode est polarisée dans le sens direct, U s'oppose à U_d , ce qui provoque une diminution progressive de la zone de déplétion, qui finit par disparaître pour $U > U_d$. Les porteurs majoritaires peuvent alors traverser l'hétérojonction, le courant augmente alors exponentiellement avec U (Figure 16c). La tension nécessaire pour atteindre ce régime conducteur est également appelée tension de seuil notée U_{seuil} . Elle est égale à la tension de diffusion U_d .

Il est difficile d'utiliser une diode p-n en tant que capteur de gaz puisque les deux matériaux sont recouverts par les électrodes. Cependant, une diode p-n composée de phtalocyanine au contact d'ammoniac a montré une importante modification de ses caractéristiques avec une augmentation du courant direct et du courant inverse ainsi qu'une

diminution de la tension de seuil ; la réponse relative du dispositif étant la plus grande en polarisation inverse [69].

II.2.3. Transistor à effet de champ organique (OFET)

Le transistor à effet de champs (FET) peut être assimilé à un résistor de résistance variable. Le courant circule à travers un canal qui connecte deux électrodes appelées drain et source suivant la relation (éq. 7) :

$$I_{DS} = g * U_{DS} \quad (7)$$

où I_{DS} et U_{DS} désignent respectivement le courant et la tension drain-source et g la conductance du canal. Celle-ci est modulée par un champ électrique transversal produit par une troisième électrode appelée grille, disposée parallèlement au canal.

Il existe différents types de transistors à effet de champs comme le FET à jonction, le FET à barrière Schottky et le FET à grille isolée, plus connu sous le nom de MOSFET pour « Metal Oxide Semiconductor Field-Effect transistor ». L'analogue organique de ce dernier, noté OFET pour « Organic Field-Effect Transistor », est le plus couramment utilisé en tant que transducteur organique pour la détection de gaz, car sa géométrie permet d'exposer le canal à l'atmosphère [70]. La grille métallique, protégée par une couche diélectrique comme SiO_2 , est disposée sous le canal, composé d'un matériau moléculaire sensible qui va interagir avec l'espèce à détecter.

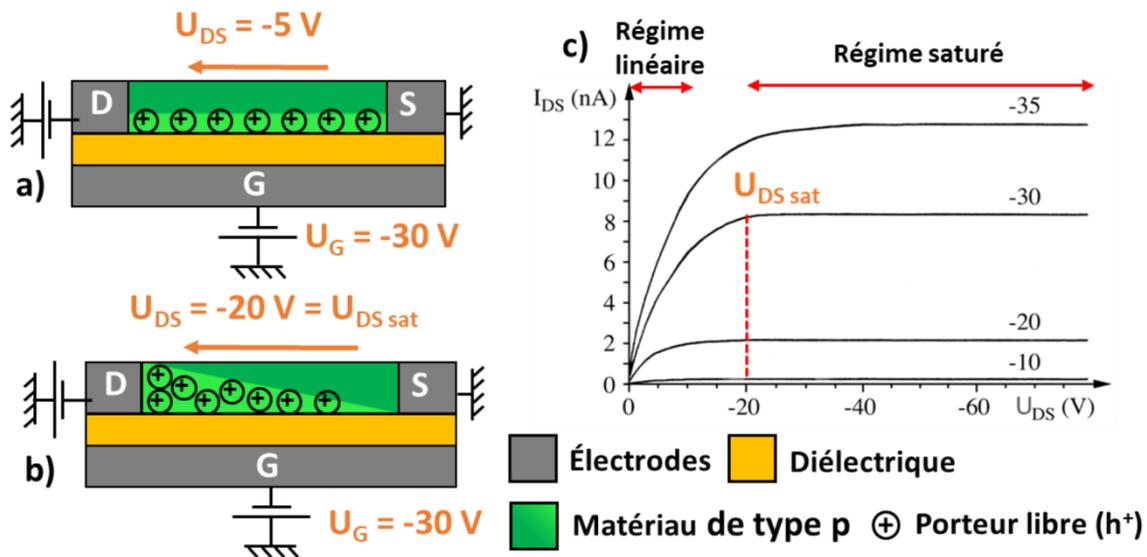


Figure 17. a) Schéma d'un OFET en régime linéaire avec formation d'un canal conducteur p uniforme, b) OFET en début de régime saturé avec pincement du canal conducteur, c) caractéristiques courant-tension drain-source, pour différentes tensions de grille U_G entre -10 et -35 V. S désigne la source, D le drain et G la grille.

En l'absence de polarisation de la grille, le matériau a une conductance trop faible pour permettre le passage du courant. En revanche, quand la tension de grille U_G est suffisamment négative, les porteurs libres p du matériau moléculaire sont attirés vers le bas. Cet effet de champ permet de concentrer les porteurs libres, créant ainsi un canal conducteur lorsqu'une faible tension U_{DS} est appliquée (Figure 17a). Le transistor est alors en régime linéaire. Une augmentation de U_G permet d'augmenter la conductance du canal conducteur, visible par une augmentation de la pente du régime linéaire (Figure 17c).

Lorsque la tension U_{DS} devient trop importante, le canal conducteur se déforme, les porteurs p sont attirés vers le drain tandis que le canal rétrécit au niveau de la source jusqu'à se pincer quand U_{DS} est supérieur à $U_{DS\text{ sat}}$ (Figure 17b). On atteint alors le régime de saturation ou le courant I_{DS} atteint une valeur maximale $I_{DS\text{ sat}}$.

La capacité de détection d'un tel dispositif repose sur les mêmes mécanismes que ceux du résistor. Après adsorption du gaz à la surface du matériau, celui-ci va pouvoir modifier la densité de porteurs du matériau par réaction d'oxydoréduction. Un gaz oxydant comme l'ozone va accroître la conductivité du canal p du transistor en augmentant la densité de porteurs, tandis qu'un gaz donneur d'électrons comme l'ammoniac provoquera une diminution de conductivité. On peut citer la détection d'ozone avec un canal de type p composé de phtalocyanine de nickel PcNi (Figure 18) [71,72].

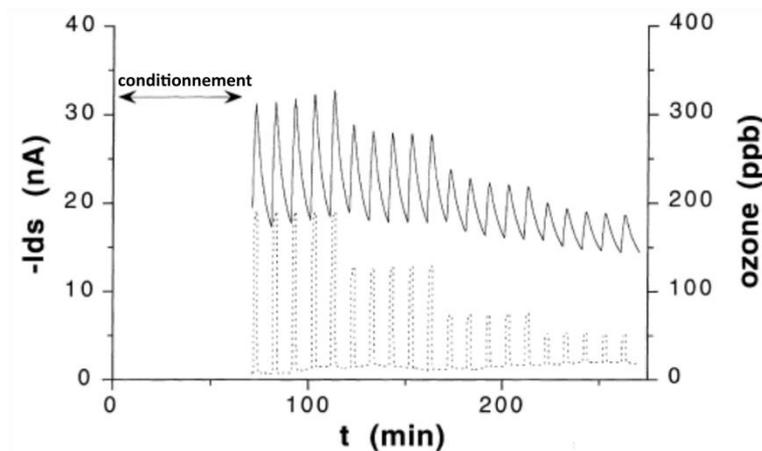


Figure 18. Courant drain-source d'un OFET à base de PcNi, en fonction de la concentration en ozone, après une période de conditionnement [71,72].

La détection des composés organiques volatiles qui ne présentent pas de propriété rédox est possible car ces molécules vont modifier la mobilité μ des porteurs de charge [73–75].

Enfin, il est possible d'utiliser le transistor en tant que transducteur potentiométrique où l'interaction avec le gaz s'effectue au niveau de la grille modifiée à l'aide d'un matériau ce qui vient moduler l'effet de champ [76,77].

II.2.4. Molecular Semiconductor-Doped Insulator heterojunction (MSDI)

L'hétérojonction MSDI est un transducteur conductimétrique bicouche, breveté par le Pr Bouvet [1], dont la principale application est la détection de gaz. À la surface des électrodes interdigitées (IDE) est déposée une première couche d'un matériau moléculaire peu conducteur, historiquement appelé isolant dopé (Doped Insulator, DI). Le second matériau, déposé directement sur l'isolant dopé est un semi-conducteur moléculaire (Molecular Semiconductor, MS) qui possède une conductivité très largement supérieure à celle de l'isolant dopé (Figure 19a). Les premières hétérojonctions MSDI utilisaient PcCu (type p) ou F₁₆PcCu (type n) comme isolants dopés et Pc₂Lu comme semi-conducteur [78]. Puisque le seul prérequis du matériau en sous-couche est d'être peu conducteur, on peut utiliser une large variété de molécules comme α -6T [79] (type p), des dérivés fluorés de pérylènes (PTCDI) [80] (type n) ou encore des phtalocyanines aux propriétés ambipolaires (types p et n) [20]. Il est également possible de substituer Pc₂Lu par un autre semi-conducteur moléculaire comme Pc₃Eu₂ [81].

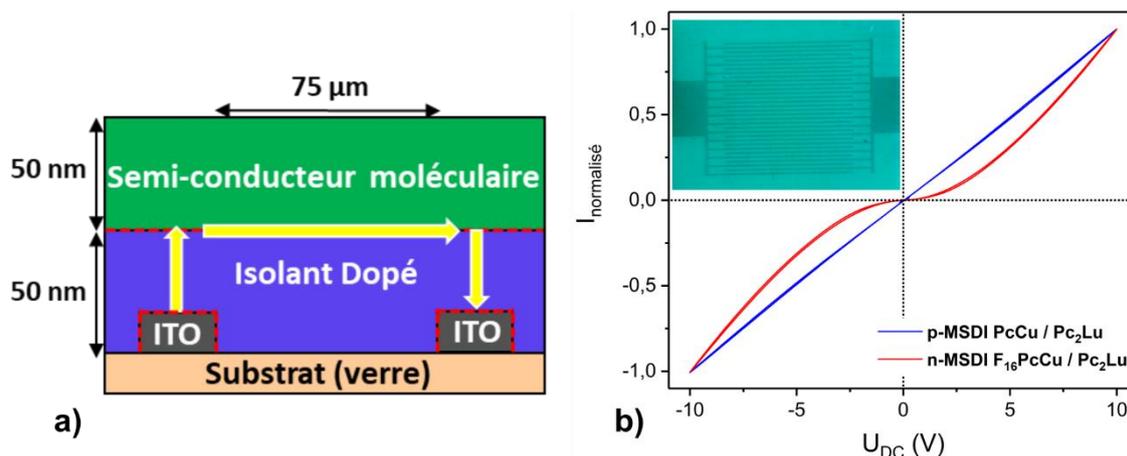


Figure 19. a) Schéma d'une hétérojonction MSDI où les pointillés rouges désignent les différentes interfaces et les flèches jaunes le trajet des porteurs libres, b) caractéristiques courant-tension d'une p-MSDI PcCu – Pc₂Lu et d'une n-MSDI F₁₆PcCu – Pc₂Lu, avec une photo du dispositif, prise à la loupe binoculaire.

La caractéristique courant-tension d'une MSDI est symétrique et non linéaire. Elle présente un palier de faibles courants dont la largeur diffère en fonction de la nature et du type d'isolant dopé utilisé (Figure 19b). Cette non linéarité est importante dans le cas des n-MSDI qui comportent une hétérojonction p-n tandis qu'elle est faible pour les p-MSDI.

Le comportement original de la n-MSDI s'explique par le rôle prépondérant des deux interfaces, à savoir l'interface ITO – isolant dopé et l'hétérojonction p-n. La forte différence de conductivité entre l'isolant dopé et le semi-conducteur moléculaire, conjuguée à la géométrie du dispositif, contraint les charges mobiles à traverser l'hétérojonction p-n pour rejoindre le matériau conducteur. En effet le trajet direct au travers de la sous-couche est impossible car la distance à parcourir dans le matériau isolant est trop importante : 75 µm

contre 50 nm pour l'épaisseur de la sous-couche. Cette hypothèse est corroborée par l'absence de circulation de charge dans un résistor de PcCu ou F₁₆PcCu, déposé sur IDE. À l'image de la diode, quand la polarisation est faible, la zone de déplétion empêche la circulation des charges majoritaires ; le courant qui en résulte est faible (Figure 20a). Une fois la tension appliquée suffisante pour abolir la zone de déplétion, les charges circulent facilement et le courant augmente avec la tension.

La MSDI est un transducteur conductimétrique capable de détecter les gaz oxydants (NO₂, O₃) ou réducteurs (NH₃) par interaction avec Pc₂Lu qui est le seul matériau au contact de l'atmosphère. Pour les p-MSDI, comme PcCu – Pc₂Lu, la conduction dans le dispositif est assurée par la circulation de porteurs p. Ainsi, un gaz oxydant accepteur d'électrons va jouer le rôle de dopant en exaltant le caractère p du dispositif, ce qui augmentera le courant traversant la p-MSDI. À l'inverse, une p-MSDI exposée à NH₃, gaz donneur d'électrons, verra son courant diminuer. Pour une n-MSDI comme F₁₆PcCu – Pc₂Lu, l'interaction avec NH₃ engendre une augmentation du courant traversant le capteur. Ceci peut paraître contre-intuitif au premier abord. En effet, NH₃ va diminuer la conductivité de Pc₂Lu, qui est de type p, donc on s'attend à une diminution du courant traversant le dispositif. Néanmoins, en diminuant le caractère p de Pc₂Lu, NH₃ va également diminuer la largeur de la zone de déplétion, facteur limitant le passage du courant. C'est pourquoi on observe une augmentation du courant (Figure 20b). À l'inverse, un gaz oxydant comme O₃, va accroître le caractère p de Pc₂Lu et donc augmenter l'épaisseur de la zone de déplétion provoquant une diminution du courant (Figure 20c).

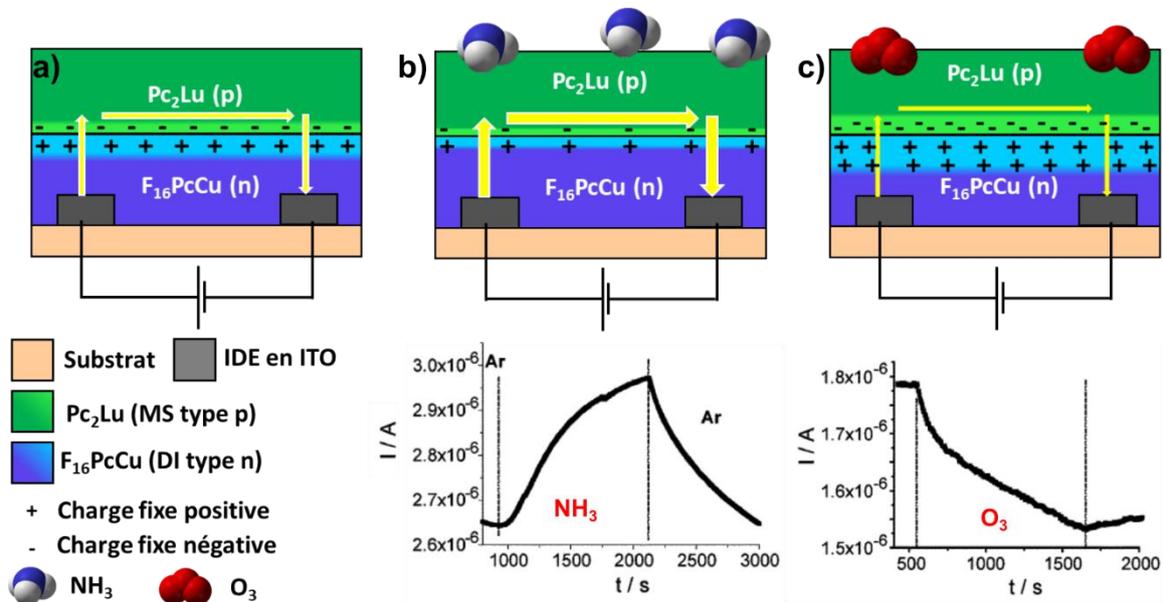


Figure 20. a) Schéma d'une n-MSDI dans l'hypothèse d'une zone de déplétion au niveau de l'hétérojonction p-n, b) schéma d'interaction avec NH₃ et la réponse capteur associée [78], c) schéma d'interaction avec O₃ et la réponse capteur associée.

Ce modèle, qui induit la formation d'une zone de déplétion s'appuie sur la théorie des jonctions p-n inorganiques. Il a longtemps été utilisé pour décrire les hétérojonctions p-n organiques. Cependant, il n'a de sens que pour des matériaux dopés, or les phtalocyanines d'une n-MSDI ne sont pas dopées. Yan *et al.* ont donné une nouvelle interprétation de l'hétérojonction organique entre phtalocyanines, qui ne ferait plus apparaître une zone de déplétion par recombinaison des porteurs p et n, mais une zone d'accumulation [82]. Ils considèrent que le matériau de type n attire dans sa LUMO des électrons provenant de la HOMO du matériau de type p. Il en résulte une accumulation de porteurs libres de part et d'autre de l'hétérojonction. Cette théorie a été corroborée par l'observation d'une caractéristique courant-tension inversée, où le régime bloqué s'obtient pour des tensions positives dans le cas d'une diode p-n CuPc – F₁₆PcCu [83].

En s'inspirant de ces travaux [82], une nouvelle interprétation du comportement électrique de la n-MSDI a été formulée. Elle réfute l'hypothèse d'une zone de déplétion au niveau de l'hétérojonction et parle plutôt d'une zone d'accumulation de porteurs libres [84]. Dans ce modèle, F₁₆PcCu draine les porteurs n minoritaires de Pc₂Lu, qui est considéré comme un important réservoir de porteurs p et n grâce à sa conductivité intrinsèque (Figure 21). Il se forme alors un canal conducteur au niveau de l'hétérojonction. La non linéarité du dispositif s'expliquerait par la difficulté d'injecter des charges à l'interface ITO – F₁₆PcCu et par la formation d'un contact Schottky. Le courant ne pourrait alors circuler que si une tension suffisante pour permettre l'injection de charges est appliquée. L'interprétation du comportement vis-à-vis de de NH₃ est également modifiée : NH₃ en venant inhiber les porteurs p de Pc₂Lu permet la création de porteurs n minoritaires qui rejoignent le canal n et permettent d'augmenter la conductivité du dispositif.

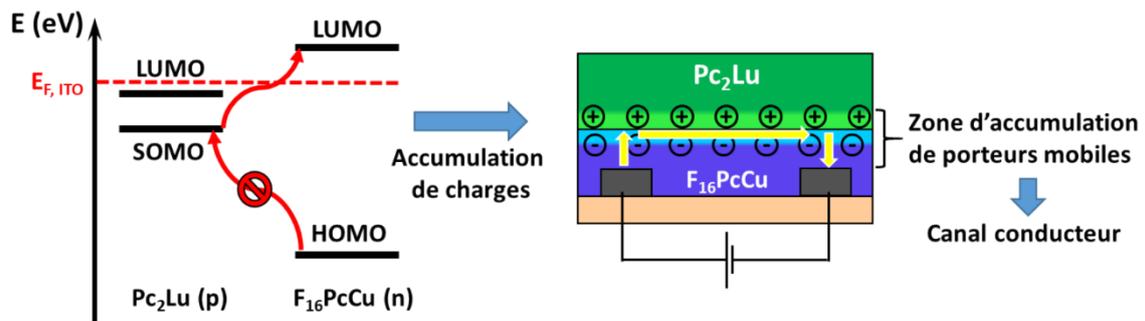


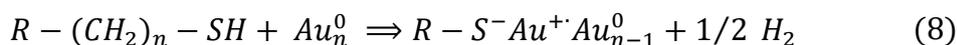
Figure 21. Diagramme des orbitales frontières de Pc₂Lu et F₁₆PcCu (gauche) et schéma de l'interprétation revisitée de la n-MSDI avec formation d'une zone d'accumulation de charges mobiles au niveau de l'hétérojonction (droite).

III. Fonctionnalisation de surface d'électrodes

III.1. Formation de monocouches auto-assemblées (SAM)

La modification de surface par dépôt d'une couche liée de manière robuste au substrat est un excellent moyen de moduler les propriétés électriques d'un dispositif électronique. La technique la plus couramment utilisée est la formation de monocouches auto-assemblées (self-assembled monolayers, SAM) dont la nature chimique dépend du substrat que l'on souhaite fonctionnaliser.

Le soufre est un atome qui se lie très fortement aux métaux de transition comme l'argent, le cuivre, le platine, le fer et l'or. Les métaux nobles comme l'or présentent l'avantage d'être très peu oxydables à l'air et relativement inertes chimiquement. Ainsi, l'adsorption de thiols, et plus particulièrement d'alcanethiols $R-(CH_2)_n-SH$ sur or, a été largement utilisée pour la modification de surface. Le mécanisme d'adsorption n'est toujours pas complètement élucidé. L'hypothèse la plus couramment admise est celle qui par réaction d'oxydoréduction va permettre d'ancrer la molécule à la surface d'or Au_n^0 après élimination d'hydrogène [85] (8) :



Un autre mécanisme impliquant un processus d'oxydation anodique a également été avancé [86]. Cette réaction est très rapide et ne nécessite aucune énergie d'activation. Elle s'obtient simplement en immergeant la surface du métal, préalablement nettoyée, dans une solution alcoolique diluée de $R-(CH_2)_n-SH$. La seconde étape consiste en un réarrangement des chaînes alkyles par interactions de van der Waals, et permet d'aboutir à une SAM compacte et parfaitement ordonnée, assimilable à un cristal à deux dimensions (Figure 22) dont l'énergie de liaison S-Au est de l'ordre de 130 kJ.mol^{-1} [87,88]. Il est possible d'électro-assister la formation d'une SAM à base de thiols [89] ou de dithiolanes [90,91]. Cette stratégie a l'avantage d'améliorer la reproductibilité de la monocouche formée tout en réduisant d'un facteur 100 son temps de formation [89].

Il est possible d'obtenir des SAMs par modification de surface présentant des groupements hydroxyles [92]. La silanisation à partir d'alkylesilanes est l'une des méthodes les plus couramment utilisées. Elle s'appuie, généralement, sur des dérivés de type $RSiX_3$, où X est un groupe partant de type alcoyle ou halogénure. Elle s'utilise sur une large gamme d'oxydes comme SiO_2 , Al_2O_3 , SnO_2 , In_2O_3 , TiO_2 .

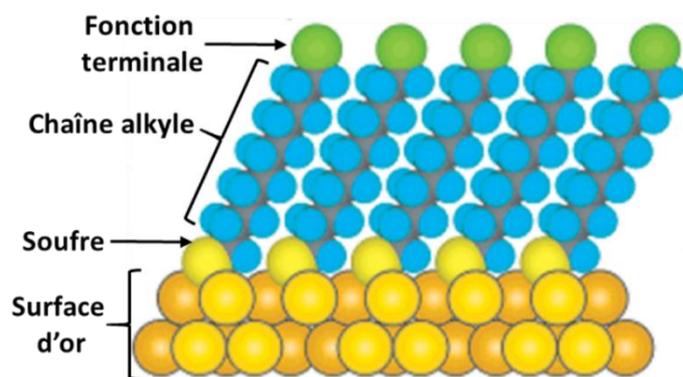


Figure 22. Schéma d'une monocouche auto-assemblée (SAM) d'alkanethiols sur or.

Le mécanisme de greffage se décompose en trois phases (Figure 23). La première consiste en l'hydrolyse des fonctions Si-X en silanols, Si-OH, grâce aux molécules d'eau adsorbées à la surface hydrophile de l'oxyde. La deuxième étape est l'agrégation des fonctions silanols par liaison hydrogène avec le substrat. Enfin, la dernière étape est la condensation avec élimination de molécules d'eau qui conduit à la formation d'une SAM. L'étape la plus critique est l'hydrolyse qui dépend des concentrations en eau et en silane dans le milieu. Si celle-ci s'amorce en solution, loin du substrat, la polymérisation conduit à la formation d'une multicouche désordonnée. La reproductibilité de la silanisation est délicate et repose sur de nombreux facteurs tels que la réactivité du groupe partant -X, la quantité d'eau disponible dans le solvant, la température et la maximisation des sites hydroxyles à la surface du matériau.

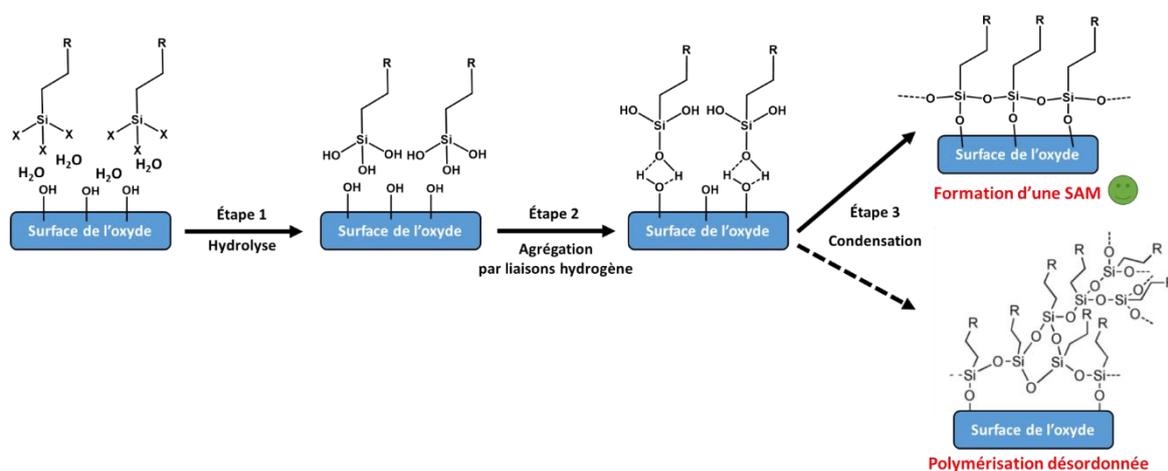


Figure 23. Mécanisme de formation d'une SAM par silanisation sur une surface d'oxydes.

Une alternative à la silanisation est l'usage de dérivés de l'acide phosphonique, dont le développement se démocratise sur ITO [93–96] et TiO₂ [97,98]. Ce type de SAM a démontré une grande robustesse, grâce à la formation de liaisons P-O-Métal [92,99]. Le greffage consiste en une condensation des fonctions P-OH et Métal-OH avec élimination d'eau (Figure 24). Avec trois atomes d'oxygène disponibles, le nombre de liaisons P-O-

Métal peut varier de 1 à 3 ce qui donne un grand nombre de configurations possibles pour l'ancrage de la molécule [100]. Le greffage d'acide phosphonique est plus simple à mettre en œuvre qu'une silanisation.

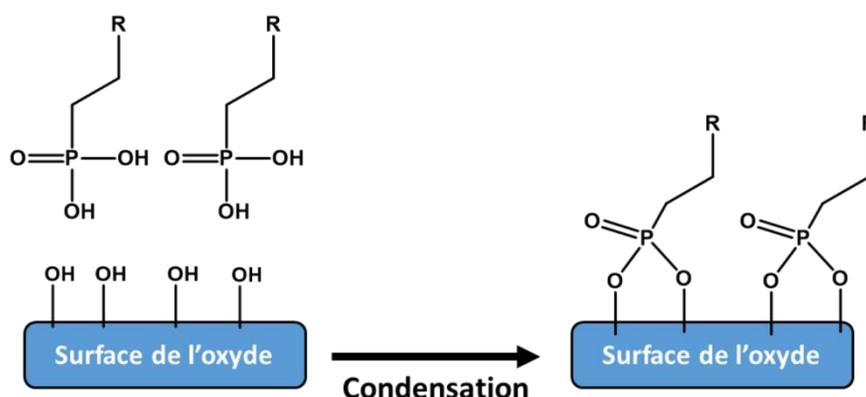


Figure 24. Formation d'une SAM par liaison bidentate d'un dérivé d'acide phosphonique sur une surface présentant des groupements hydroxyles.

Enfin une dernière approche consiste à utiliser des dérivés d'acide carboxylique [101], mais ce type de SAM possède une cohésion assez faible avec le substrat en comparaison des précédentes techniques [92]. Le mécanisme de greffage est similaire à celui décrit pour les dérivés d'acide phosphonique.

III.2. Greffage covalent par réduction de sels de diazonium

III.2.1. Principe

L'électrogreffage est une voie prometteuse de fonctionnalisation de surface conductrice. Une récente revue de Pinson et Bélanger met l'accent sur l'étendue des possibilités offertes par cette technique et reprend l'ensemble des greffages possibles par électrochimie, aussi bien par réduction que par oxydation [102]. En 1980, Parker fut le premier à mentionner la formation d'une couche bloquante lors de la réduction de sels de diazonium. Mais c'est à partir des travaux de Pinson et Savéant [103,104] qu'elle devint l'une des techniques d'électrogreffage les plus utilisées. Initialement développée sur carbone vitreux, elle peut s'appliquer à un grand nombre de métaux (Co, Ni, Cu, Zn, Pt, Au) [105] et oxydes métalliques (ITO [106], TiO₂ [107]).

Contrairement aux techniques de greffage par oxydation qui génèrent une importante oxydation de surface, la réduction de sels de diazonium évite tout risque de corrosion de la surface à modifier. Le mécanisme de greffage s'effectue en trois étapes (Figure 25). La première consiste en la formation du sel de diazonium à partir d'une amine primaire aromatique. En milieu aqueux, la diazotation se déroule à pH acide (HCl 1 M) en présence de nitrite de sodium NaNO₂ qui va permettre la transformation de -NH₂ en -N₂⁺. En effet,

la fonction diazonium est instable pour des pH > 2 et finit par s'hydrolyser en diazohydroxyde Ar-N=N-OH [108]. Enfin une dernière voie de diazotation peut être menée en milieu aprotique (acétonitrile, ACN) en présence de nitrite de tert-butyle. La diazotation peut être réalisée *in situ*, mais il est également possible d'isoler le sel de diazonium par précipitation avec échange du contre-ion par l'anion tétrafluoroborate BF₄⁻.

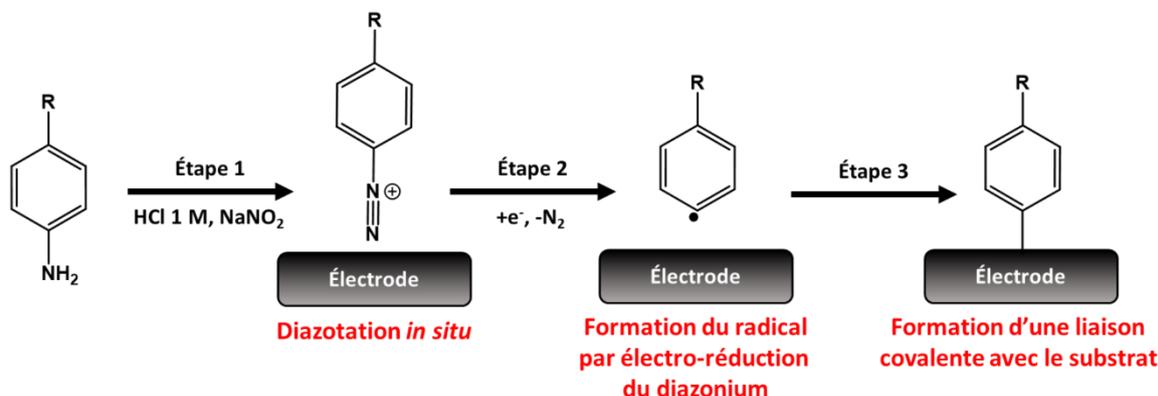


Figure 25. Mécanisme de greffage d'une aniline para-substituée par réduction de sel de diazonium généré *in situ*.

La seconde étape est la réduction de la fonction diazonium en radical avec départ de diazote. Le clivage de la liaison C-N conduit à la formation d'une espèce radicalaire. Cette réaction peut être menée en milieu aqueux acide ou en milieu organique. Cette réduction est clairement visible en voltamétrie cyclique avec apparition d'un pic cathodique irréversible au premier balayage (Figure 26).

Enfin la dernière étape correspond à la formation de la liaison covalente entre l'électrode et le radical. Ce greffage engendre une passivation de l'électrode qui empêche la réduction des cations diazonium, et qui se traduit par un effondrement du courant cathodique au deuxième balayage puis au fur et à mesure des balayages (Figure 26).

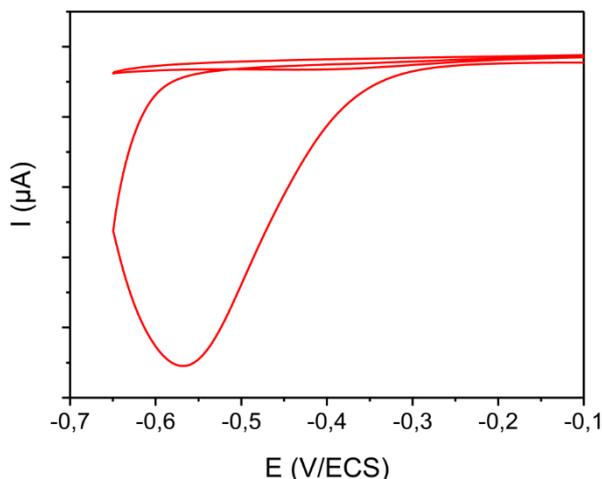


Figure 26. Voltamétrie cyclique sur ITO d'aniline 2 mM + NaNO₂ 4 mM dans HClO₄ 1 M, $\nu = 50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

III.2.2. Réactions parasites et formation de multicouches

Contrairement à la silanisation où il est parfois difficile de contrôler la quantité d'espèce déposée, l'électrogreffage permet un suivi électrochimique de la réaction, afin de s'approcher au mieux de la formation d'une monocouche homogène.

Néanmoins le mécanisme précédemment présenté ne tient pas compte des nombreuses réactions parasites. D'une part, une fraction des radicaux formés peut diffuser loin de la surface et réagir avec d'autres espèces en solution, d'autre part, plusieurs réactions à la surface de l'électrode vont conduire à la formation d'une multicouche désordonnée (Figure 27). Ainsi, dans le cas d'une aniline para-substituée, la polymérisation radicalaire conduit à la formation de poly(m-phénylène) par attaque d'un radical électrogénéré sur un benzène déjà greffé (voie a) [109]. Le poly(m-phénylène) peut également provenir de l'attaque d'un carbocation issu de la dédiazotation du diazonium en solution (voie b) [110,111]. Enfin la dernière possibilité est la formation de ponts azo, $-N=N-$, par réaction de la fonction diazonium sur une molécule greffée (voie c) [112]. Ce mécanisme a notamment été mis en évidence par analyse du spectre XPS de N(1s) lors du greffage de la 4-nitroaniline où l'on voit apparaître une contribution à 400 eV [113] différente de celle des groupements nitro qui se trouve à plus haute énergie (406 eV) [114].

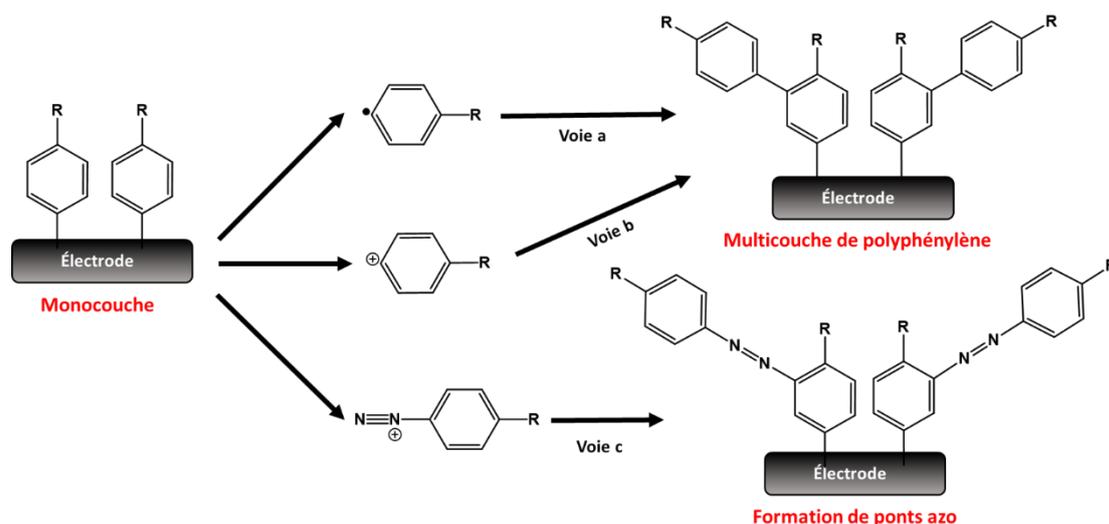


Figure 27. Réactions parasites conduisant à la formation d'une multicouche lors de la réduction de sels de diazonium : attaque d'un radical (voie a), d'un carbocation issu de la dédiazotation du diazonium (voie b), d'un diazonium (voie c).

III.2.3. Contrôle du greffage

Afin de réaliser le contrôle de la qualité du greffage sur l'électrode, nous avons utilisé différentes techniques. L'emploi d'une sonde rédox, comme le couple hexacyanoferrate (III) / (II), permet de vérifier le caractère bloquant, et donc l'homogénéité du greffage effectué, au travers de l'atténuation du signal de la sonde après greffage. D'autre part, la résistance au transfert de charge après modification de la surface de l'électrode peut être

quantifiée par spectroscopie d'impédance électrochimique [115]. Cependant, les deux méthodes précédentes ne donnent pas accès à la quantité d'espèces greffées, c'est-à-dire au taux de recouvrement, Γ , exprimé en $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}$. Lorsque les espèces greffées sont électroactives [116], Γ se déduit de l'intégration de l'aire sous le pic anodique ou cathodique de la molécule greffée. En l'absence de signal électrochimique, la microbalance à quartz électrochimique, EQCM, (partie exp. § II.8.1) permet d'obtenir la masse de matière déposée à la surface de l'électrode, et ainsi de calculer Γ . On estime que la formation d'une monocouche issue de la réduction du 4-nitrobenzènediazonium correspond à un taux de recouvrement de $3\text{-}4\cdot 10^{-10} \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-2}$ [117–119]. Ce taux de recouvrement peut être déterminé théoriquement en tenant compte de l'encombrement de la molécule greffée [120].

III.2.4. Stratégie pour atteindre la monocouche

L'approche la plus simple pour tendre vers une monocouche est de diminuer la concentration du diazonium ainsi que la température, afin de ralentir la cinétique de la réaction. Diminuer la charge consommée q est également souhaitable, car cela permet de limiter l'épaisseur de la couche déposée.

Une deuxième stratégie vise à greffer des sels de diazonium fortement encombrés comme le 3,5-bis-tert-butylbenzènediazonium [121] ou le 4-((triisopropylsilyl)ethynyl)-benzène-diazonium dont le groupement protecteur TIPS peut ensuite être retiré [122]. La gêne stérique inhibe la polymérisation radicalaire et la formation d'une multicouche. Une seconde stratégie plus originale consiste à greffer deux sels de diazonium différents [123]. Le premier, fortement encombré va former une monocouche présentant des pores où l'électrode reste nue. C'est alors que le second diazonium, plus petit, est greffé. Son faible encombrement stérique lui permet de se greffer dans les pores sans pour autant provoquer de polymérisation radicalaire.

Une stratégie récemment développée repose sur l'utilisation d'un piège à radical, le 2,2-diphénylpicrylhydrazyle (DPPH), lors de la réduction du diazonium [111,117]. Cela permet de diminuer la concentration de radicaux à la surface de l'électrode et donc d'inhiber le mécanisme de polymérisation radicalaire. Cependant, cela ne permet pas d'empêcher la formation de ponts azo, qui supplante la polymérisation radicalaire lorsque le diazonium est substitué par des groupements électrodonneurs de type méthoxyles [111]. De récents travaux ont remis en question le mécanisme d'inhibition de radicaux de la DPPH [124]. Les auteurs sont parvenus à prouver que la DPPH joue le rôle de médiateur rédox où la forme réduite DPPH^- diffuse en solution pour réduire à son tour le sel de diazonium et former le radical. Ce radical, étant généré loin de la surface de l'électrode, réagit en solution sans se greffer à l'électrode. Cette réaction permet de régénérer DPPH^- en DPPH. Cette hypothèse a été corroborée par l'observation du même phénomène d'inhibition en remplaçant le DPPH

par une quinone dont le potentiel de réduction est inférieur au potentiel de réduction du diazonium.

Les stratégies citées ne sont pas exhaustives, une revue récente de Breton et Downard traite spécifiquement des stratégies de formation d'une monocouche dans le cadre de la réduction de sels de diazonium [125].

III.3. Modulation du travail de sortie d'une électrode

Le contrôle de l'alignement entre les niveaux d'énergie des matériaux constituant un dispositif et le métal utilisé comme électrode est crucial car il conditionne le transport de charges dans le dispositif. La méthode la plus couramment utilisée est l'ajout d'une couche intermédiaire entre le métal et le semi-conducteur organique. On peut citer l'utilisation d'oxydes métalliques et de composés organiques [126,127].

Une autre solution pour atténuer la résistance au transfert de charge à l'interface électrode – matériau moléculaire est d'avoir recours à la modification de surface. Ainsi, l'utilisation de SAM à base de thiols présentant un groupement électroattracteur terminal, sur or, a permis de réduire la résistance au transfert de charge et d'accroître la mobilité des porteurs dans un OFET à base de P3HT [128]. Dans ce dispositif, l'ajout d'une SAM a permis d'augmenter le travail de sortie de l'or, et ainsi de diminuer la barrière d'injection des trous, porteurs majoritaires de P3HT. À l'inverse, des travaux menés sur un OFET présentant un canal de type n ont montré qu'une SAM avec un groupement électrodonneur terminal comme le 4-méthoxyle permettait de diminuer le travail de sortie de l'électrode. Il en résulte alors une nette diminution de la résistance au transfert de charge [129].

La modification du travail de sortie de l'électrode repose sur la formation d'un dipôle électrique [130,131] généré, par exemple, sur ITO, par une SAM à base d'acide phosphonique [94,96,100,132]. Si la SAM possède un groupement électroattracteur en bout de chaîne, son moment dipolaire sera orienté vers le métal, conduisant à une augmentation du travail de sortie de l'électrode (Figure 28c). En l'absence d'un groupement électroattracteur terminal (exemple d'une chaîne alkyle), le moment dipolaire sera orienté en sens inverse et il sera plus facile d'extraire les électrons du métal, donc son travail de sortie diminuera (Figure 28b).

Cette modulation du travail de sortie affaiblit le contact Schottky en diminuant sa tension de diffusion, ce qui améliore les propriétés de dispositif comme les OLED [133,134].

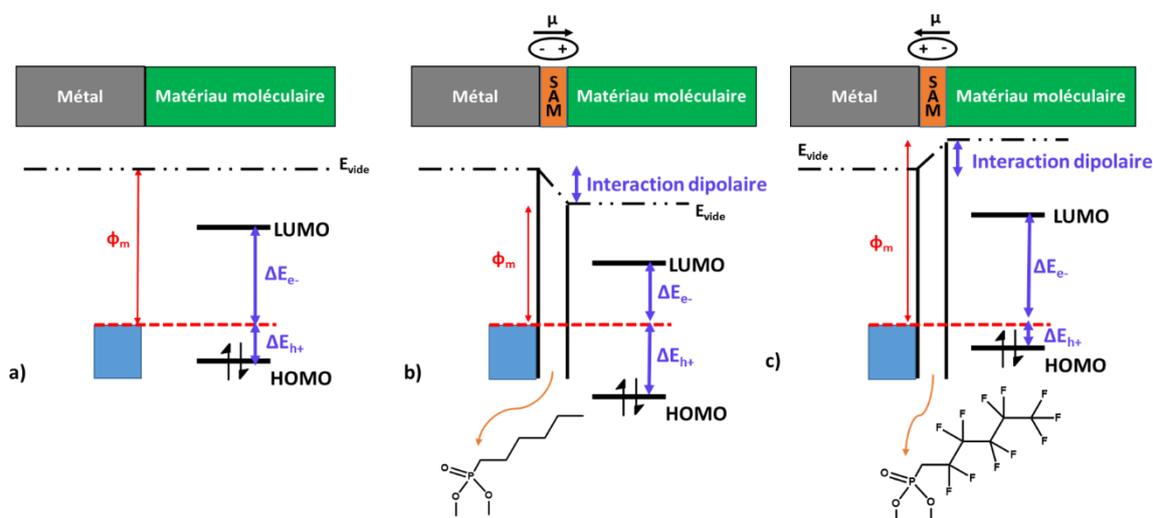


Figure 28. Influence d'une SAM à base d'acide phosphonique sur l'interface métal - matériau moléculaire : a) en l'absence de SAM, b) avec une SAM présentant un groupement électrodonneur. c) avec une SAM présentant un groupement terminal électroattracteur.

Conclusion

Ce chapitre introductif a permis de poser les bases de la compréhension des mécanismes de conduction électronique au sein des semi-conducteurs organiques, en comparaison à la théorie des bandes établie pour les matériaux inorganiques. Nous avons en particulier, défini la terminologie des matériaux de type p ou n due à l'injection de charges au niveau d'une électrode.

Nous avons ensuite détaillé les propriétés des monophthalocyanines métallées, assimilables à des isolants électriques de par leur large gap. En revanche, Pc_2Lu , de par sa forme radicalaire, possède un faible gap qui lui confère des propriétés de semi-conducteur intrinsèque.

L'étude des propriétés des polyanilines a permis de mettre en lumière le comportement rédox de cette famille de polymères conducteurs et surtout la possibilité de dopage acido-basique, que l'on ne retrouve pas chez les autres polymères semi-conducteurs, où seul un dopage rédox est possible. La polyaniline possède, par ailleurs, des propriétés d'électrochromisme dues à la variation du spectre d'absorption de ses trois états rédox.

Les matériaux moléculaires entrent dans l'élaboration de différents dispositifs électroniques organiques utilisables en tant que transducteurs conductimétriques pour la détection de gaz. Le dispositif le plus simple demeure le résistor, où la conductivité du matériau sensible varie grâce à l'interaction entre le gaz cible et les porteurs de charge libres. Les diodes Schottky et p-n ont permis d'illustrer le comportement crucial des interfaces. Après une brève introduction des transistors à effet de champ organiques, nous avons largement détaillé les propriétés de l'hétérojonction MSDI, transducteur original breveté au

laboratoire, de son comportement électrique et de son interaction avec des gaz oxydants comme O_3 et réducteurs comme NH_3 .

Enfin, ce chapitre aborde l'utilisation de la modification de surface pour la modulation du travail de sortie d'électrodes. Nous avons développé la formation de SAM à base d'alcanethiols, de silane et d'acide phosphonique. Puis, nous nous sommes particulièrement intéressé à l'électrogreffage par réduction de sels de diazonium dont les stratégies pour tendre vers une monocouche ont été détaillées. Le greffage des SAM à base de thiols sur or ou d'acide phosphonique sur ITO a fait ses preuves en diminuant la barrière d'énergie qui ralentit l'injection des charges à l'interface métal – semi-conducteur organique, mais il n'existe que peu de travaux utilisant la réduction de sels de diazonium.

CHAPITRE 2

SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE EN ELECTRONIQUE ORGANIQUE

Table des matières

I. Introduction théorique et bibliographique	61
I.1. Concepts fondamentaux	61
I.1.1. Définition de l'impédance.....	61
I.1.2. Représentation graphique de l'impédance	62
I.1.3. Modélisation et circuit électrique équivalent.....	63
I.2. Apport de l'impédance en électronique organique	65
II. Optimisation de l'acquisition et du traitement des données	65
II.1. Choix des paramètres d'acquisition	65
II.1.1. Domaine de fréquences et densité de points mesurés.....	65
II.1.2. Amplitude de la perturbation sinusoïdale et linéarité du système	66
II.1.3. Choix de la tension U_{bc} et problème d'hystérésis	67
II.2. Modélisation des spectres d'impédance	69
III. Étude du résistor de Pc_2Lu	70
IV. Étude des MSDI.....	72
IV.1. Cas d'une sous-couche de type n	72
IV.1.1. Comportement global et rôle des interfaces	72
IV.1.2. Influence de l'épaisseur de la sous-couche	74
IV.2. Cas d'une sous-couche de type p	79
Conclusion.....	80

Chapitre 2. Spectroscopie d'impédance en électronique organique

Ce chapitre vise à introduire la spectroscopie d'impédance, technique de caractérisation électrique, intégrée au laboratoire au début de ma thèse. La prise en main de cette technique appliquée aux MSDI a d'abord nécessité la compréhension des concepts liés à l'impédance et appliqués aux dispositifs électroniques organiques. Après une phase d'optimisation de l'acquisition et du traitement des données, ce nouvel outil a permis une comparaison du comportement des MSDI en fonction de la nature et de l'épaisseur de la sous-couche utilisée.

I. Introduction théorique et bibliographique

I.1. Concepts fondamentaux

I.1.1. Définition de l'impédance

Nous sommes tous familiers de la loi d'Ohm, $U = R \cdot I$ où U désigne une tension continue, I une intensité continue et R la résistance électrique du système, qui traduit sa capacité à s'opposer au passage du courant. L'impédance électrique est une grandeur qui mesure l'opposition d'un système au passage d'un courant sinusoïdal, lorsqu'on lui applique une tension sinusoïdale (éqs. 9) :

$$U(t) = U_{DC} + U_{AC} \sin(\omega t) \quad I(t) = I_{DC} + I_{AC} \sin(\omega t + \varphi) \quad (9)$$

où U_{DC} (V) et I_{DC} (A) désignent les composantes continues de la tension et de l'intensité, U_{AC} (V) et I_{AC} (A) les amplitudes des perturbations sinusoïdales de la tension et du courant, ω (rad.s^{-1}) la pulsation (définie par $\omega = 2\pi f$, avec f (Hz) la fréquence d'oscillation de la tension appliquée) et φ le décalage de phase entre U et I .

Grâce à la transformée de Fourier (TF), les grandeurs temporelles $U(t)$ et $I(t)$ sont représentées par des grandeurs complexes $U(\omega)$ et $I(\omega)$ dont la nouvelle variable n'est plus le temps t mais la pulsation ω (éqs. 10). L'impédance Z est alors un nombre complexe défini par le rapport de ces deux grandeurs. Elle peut s'écrire sous deux formes équivalentes (éqs. 10) :

$$\left. \begin{matrix} U(t) \\ I(t) \end{matrix} \right\} \xrightarrow{TF} Z(\omega) = \frac{U(\omega)}{I(\omega)} = \text{Re}(Z) + j\text{Im}(Z) = |Z|e^{-j\varphi} \quad (10)$$

où $U(\omega)$ et $I(\omega)$ désignent la tension et l'intensité complexes, $\text{Re}(Z)$ et $\text{Im}(Z)$ les parties réelle et imaginaire de Z et $|Z|$ son module.

L'utilisation de la théorie de Fourier n'est valable que pour des systèmes linéaires invariants dans le temps (SLIT). La relation entre les variables d'entrée et de sortie d'un SLIT est régie par une équation différentielle temporelle à coefficients constants [135]. Cependant, de tels systèmes n'existent pas en électronique organique. Afin de se rapprocher du cadre théorique du SLIT, il est essentiel d'exciter le système avec une amplitude U_{AC} faible, afin que sa réponse soit localement linéaire dans la fenêtre $U_{DC} \pm U_{AC}$ (Figure 29). L'étude d'un dispositif consiste à le polariser autour d'un point de fonctionnement (U_{DC} , I_{DC}), puis à étudier sa réponse autour de ce point, en adaptant U_{AC} et en faisant varier la fréquence f dans une large gamme. On réitère la mesure en changeant le point de fonctionnement pour esquisser le comportement global du dispositif.

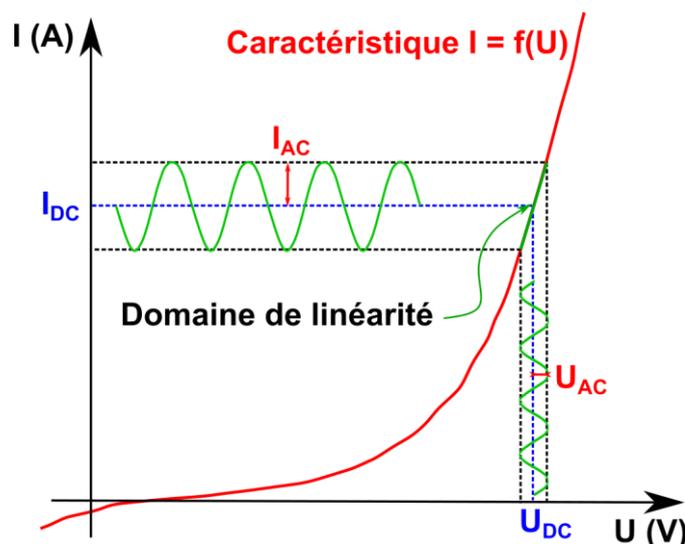


Figure 29. Schéma d'un système non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale.

I.1.2. Représentation graphique de l'impédance

Les électroniciens ont coutume de représenter l'impédance sous forme d'un diagramme de Bode, traçant, en échelles logarithmiques, le module $|Z|$ et le déphasage φ en fonction de la fréquence (Figure 30). En revanche, les électrochimistes, coutumiers de la spectroscopie d'impédance électrochimique, tracent l'impédance sous forme de diagramme de Nyquist, reportant $-\text{Im}(Z)$ en ordonnée et $\text{Re}(Z)$ en abscisse dans un repère orthonormé. Ces deux types de visualisation sont complémentaires : la première s'intéresse à l'aspect fréquentiel du comportement, essentiel quand on s'attache aux phénomènes de filtrages. Ainsi, on remarque que $|Z|$ est constant aux basses fréquences puis diminue très rapidement au-delà d'une certaine fréquence f_0 appelée fréquence propre du système (Figure 30a). La seconde représentation permet de visualiser les phénomènes physiques au travers de l'allure des courbes. On verra, par exemple, apparaître des demi-cercles ou des droites que l'on va pouvoir modéliser.

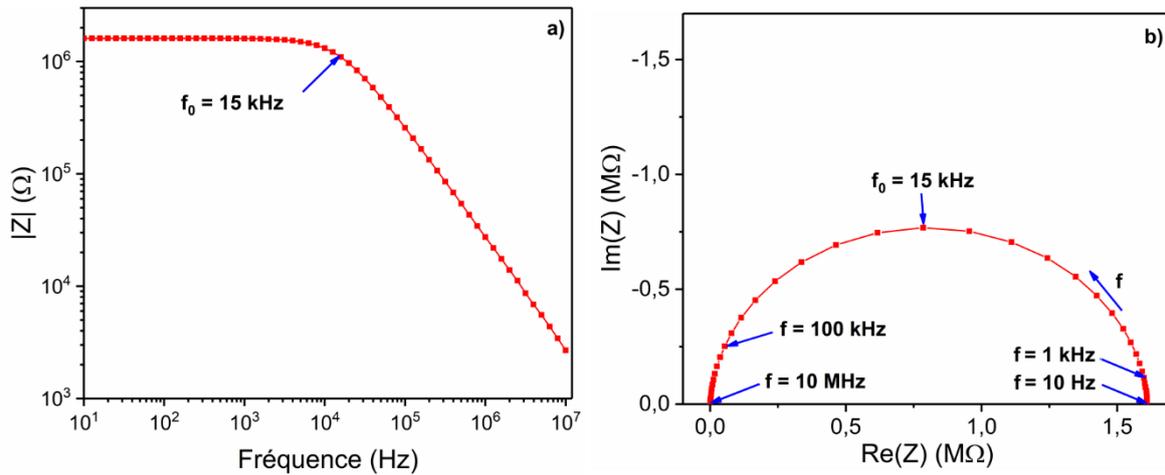


Figure 30. Spectre d'impédance d'un résistor de Pc_2Lu sous la forme a) d'un diagramme de Bode, b) d'un diagramme de Nyquist.

Dans un diagramme de Nyquist, on retrouve les basses fréquences à droite et les hautes fréquences à gauche (Figure 30b). La répartition des fréquences est loin d'être homogène, avec une grande concentration de points aux extrémités du diagramme. Pour cette raison, il est inutile de balayer sur une trop large gamme de fréquences car le gain en information sera minimale. Cette gamme dépend des phénomènes étudiés. En électrochimie, on s'intéresse aux mouvements d'ions ou de molécules en milieu liquide. Ces espèces ont de faibles vitesses de diffusion, donc la fréquence associée sera elle aussi faible [136] (de 1 mHz à 100 kHz). Dans le cas d'électrolytes solides, la vitesse de diffusion des charges (électrons, trous ou ions) est plus élevée, donc la gamme de fréquence le sera également (1 Hz à 100 MHz).

I.1.3. Modélisation et circuit électrique équivalent

Dans le cas simple d'un matériau monophasé disposé entre deux électrodes planes parallèles, l'impédance va mettre en lumière deux phénomènes. Le premier est la conduction électrique, reliée au déplacement des charges mobiles à l'échelle macroscopique au sein du matériau. Elle est symbolisée par un résistor de résistance R (éqs. 11). Le second phénomène, matérialisé par le déplacement à l'échelle atomique des charges liées (déplacement des ions dans leur site, déformations des nuages électroniques) correspond aux propriétés diélectriques du matériau et est modélisé par un condensateur de capacité C .

$$R (\Omega) = \frac{d}{\sigma * A} \qquad C (F) = \frac{\varepsilon * A}{d} \qquad (11)$$

avec σ ($S.m^{-1}$) la conductivité du matériau, ε sa permittivité ($F.m^{-1}$), d (m) l'espace entre les deux électrodes, A (m^2) sa surface et ε_0 la permittivité du vide ($F.m^{-1}$).

Le spectre d'impédance de ce résistor (similaire à celui Figure 30a) est alors modélisé par un circuit R-C parallèle[137] (Figure 31). Dans un deuxième cas simple, comprenant deux couches de matériaux orthogonales aux lignes de courant, le circuit comportera deux

blocs R-C en série. Pour finir, le cas de deux matériaux parallèles aux lignes de courant sera modélisable par deux blocs R-C en parallèle. Ce schéma électrique peut cependant se simplifier pour revenir à un unique bloc R-C.

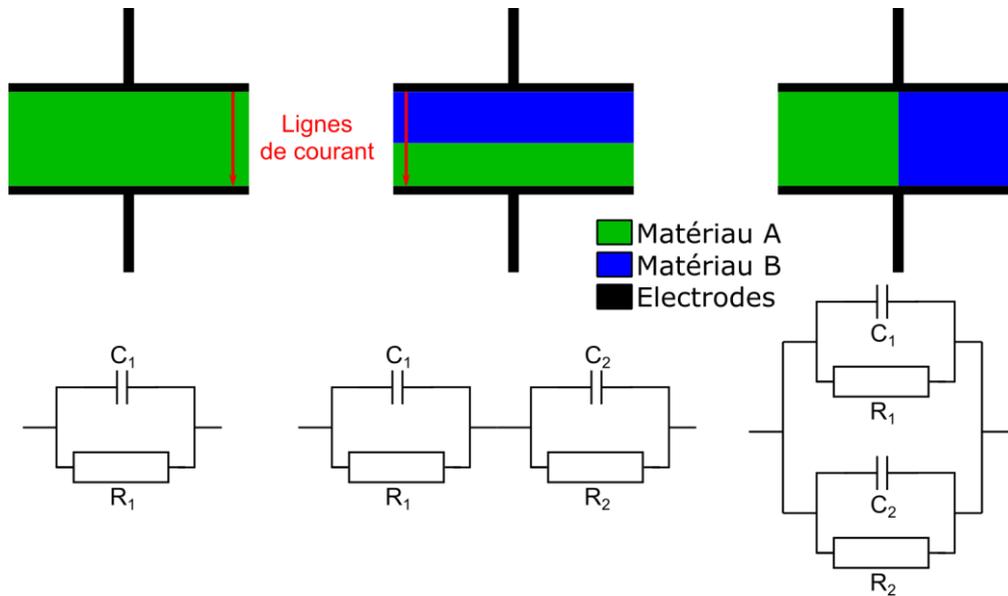


Figure 31. Exemples de circuits équivalents en fonction du nombre de matériaux utilisés et de leur disposition.

Un bloc R-C apparaît sur un diagramme de Nyquist sous la forme d'un demi-cercle parfait de diamètre R . Néanmoins, on observe régulièrement un écart à l'idéalité avec un aplatissement de celui-ci, si bien que la modélisation avec R-C est moins pertinente. On peut alors substituer le condensateur par un composant électrique théorique, l'élément à phase constante, noté CPE. L'impédance de cet élément Z_{CPE} diffère de celle du condensateur Z_C via un coefficient α , variant de 0 à 1, qui mesure l'écart à l'idéalité (éq. 12). Quand α vaut 1, un CPE équivaut à un condensateur et quand α vaut 0, le CPE équivaut à un résistor d'impédance Z_R . L'erreur à ne pas commettre est d'assimiler la grandeur Q ($F \cdot s^{\alpha-1}$) à une capacité (F). En effet, Q est difficile à interpréter car son unité dépend de α . Il est alors nécessaire de calculer une capacité effective [138] notée C_{eff} (F) (éqs. 12).

$$Z_R = R \quad Z_C = \frac{1}{jC\omega} \quad Z_{CPE} = \frac{1}{Q(j\omega)^\alpha} \quad C_{eff} = R^{\frac{1}{\alpha}-1} * Q^{\frac{1}{\alpha}} \quad (12)$$

De manière générale, un CPE permet de tenir compte de l'inhomogénéité du système [139]. Cette dernière peut provenir de la rugosité des électrodes, de la structure polycristalline des matériaux [140], ou de la non uniformité des lignes de courant et de champ [141].

La modélisation de l'impédance n'est jamais univoque. On peut modéliser un spectre avec un grand nombre de circuits équivalents différents. Le circuit qui modélise le mieux le

spectre n'est pas nécessairement le plus pertinent, car il ne faut pas perdre de vue que l'objectif est la description des phénomènes physiques conduisant au spectre mesuré.

I.2. Apport de l'impédance en électronique organique

L'impédance est un outil beaucoup plus puissant que le tracé de la caractéristique courant-tension d'un dispositif. En effet, la caractéristique courant-tension ne donne accès qu'à la résistance, là où l'impédance donne accès aux comportements résistif et capacitif du dispositif. La spectroscopie d'impédance permet d'explorer la dynamique des charges mobiles et liées, localisées au niveau des interfaces ou au cœur des matériaux. Elle permet également d'étudier la microstructure d'un matériau comportant plusieurs phases [142], comme les alliages métalliques ou des céramiques présentant des joints de grain [143] qui modifient leurs propriétés électriques. C'est un outil privilégié pour la compréhension des phénomènes interfaciaux, omniprésents en électronique organique, dans des dispositifs comme la diode à jonction p-n [144,145] ou le contact Schottky [146], entre un métal et un semi-conducteur. Le comportement d'une interface va être représenté par un bloc R-C ou R-CPE lorsque l'interface est inhomogène. Lorsqu'elle comporte un contact Schottky, la zone de déplétion va générer une tension de diffusion U_d qui va s'opposer à la circulation des charges mobiles au travers de la zone de déplétion (cf. chap. 1 § II.2.1). Cette barrière d'énergie peut être affaiblie en imposant une tension U , orientée en sens opposé, qui va progressivement diminuer la largeur de la zone de déplétion W_{Scho} jusqu'à sa complète disparition pour $U = U_d$ (éqs. 6) [2]. Il en résulte une diminution exponentielle de la résistance, R , associée à la zone de déplétion [147]. La signature caractéristique d'un contact Schottky est donnée par l'évolution de sa capacité notée C_{Scho} en fonction de U (éqs. 6 p. 43) que l'on peut aisément obtenir par impédance.

L'impédance est largement utilisée pour la compréhension des cellules photovoltaïques organiques [148–153]. Le transport électrique dans ces dispositifs est relativement complexe puisqu'il fait intervenir la création de porteurs libres par captation de photons, puis leur migration dans le dispositif et enfin leur transfert au niveau des électrodes.

II. Optimisation de l'acquisition et du traitement des données

II.1. Choix des paramètres d'acquisition

II.1.1. Domaine de fréquences et densité de points mesurés

La spectroscopie d'impédance est une technique acquise par l'équipe E.M.M.D. au début de ma thèse. Elle faisait suite à de précédents travaux [84], en collaboration avec l'Université de Saarland en Allemagne. Cependant notre équipe ne disposait pas de savoir-

faire dans ce domaine, ce qui a nécessité du temps pour maîtriser les concepts et optimiser l'acquisition de données s'appuyant sur plusieurs paramètres.

L'enregistrement d'un spectre d'impédance s'effectue en variant la fréquence entre deux bornes, et en fixant une densité de points mesurés par décade de fréquence. Les données ont été acquises entre 10 Hz et 10 MHz, avec une densité de 10 points par décade qui permet d'avoir suffisamment de données pour le tracé des courbes et leur modélisation. Des mesures à plus hautes fréquences n'apportent pas d'information supplémentaire, tandis que des mesures à basses fréquences posent des problèmes de bruit statistique. En effet, chaque point mesuré est moyenné sur un temps d'intégration de 1 s. Pour les basses fréquences, un bruit statistique apparaît car la moyenne s'effectue sur un échantillon trop faible. À 1 kHz, la moyenne s'effectue sur 1000 périodes contre 10 périodes à 10 Hz. Une étude de l'impact du temps d'intégration montre que celui-ci joue un rôle mineur, même à basse fréquence, puisque les spectres d'impédance se superposent (Figure 32). La variation relative de l'impédance à 10 Hz est de 1 % quand on passe d'un temps d'intégration de 0,2 à 5 s, or cela correspond à l'incertitude de l'appareil dans cette gamme. On pourrait être tenté de diminuer ce temps à 0,2 s mais j'ai préféré rester à 1 s pour avoir un nombre de points suffisant, notamment dans le cas de dispositifs plus résistifs, où l'incertitude de l'appareil sera plus grande.

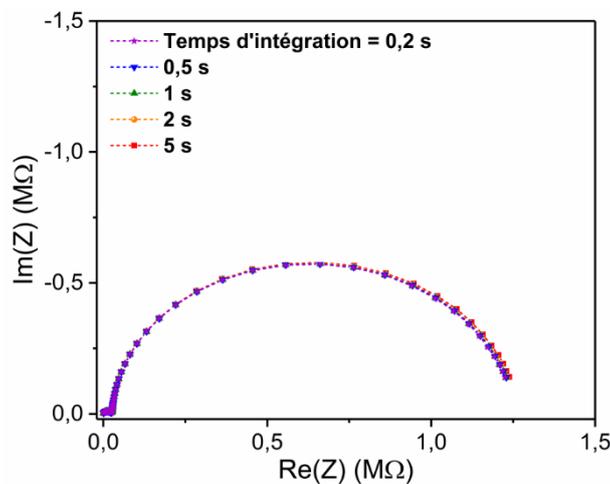


Figure 32. Diagramme de Nyquist (de 10 Hz à 10 MHz) d'une MSDI $F_{16}PcCu - Pc_2Lu$ en fonction du temps d'intégration, $U_{AC} = 200$ mV, $U_{DC} = 1$ V.

II.1.2. Amplitude de la perturbation sinusoïdale et linéarité du système

Comme mentionné précédemment, il est important d'adapter l'amplitude de la perturbation sinusoïdale, U_{AC} , afin que la réponse du système soit localement linéaire autour du point de fonctionnement (U_{DC} , U_{AC}) choisi. En spectroscopie d'impédance électrochimique, on utilise classiquement une amplitude de l'ordre de 10 mV [154]. Cependant, quand on étudie des matériaux peu conducteurs, un compromis entre la linéarité

de la réponse et le rapport signal/bruit est inévitable. Il est alors courant d'utiliser des amplitudes de l'ordre de 100 mV [144,147]. De précédents travaux [84] sur l'étude par spectroscopie d'impédance de MSDI utilisaient une amplitude, U_{AC} , de 500 mV mais j'ai jugé pertinent de chercher à diminuer ce paramètre pour m'assurer de la linéarité du système.

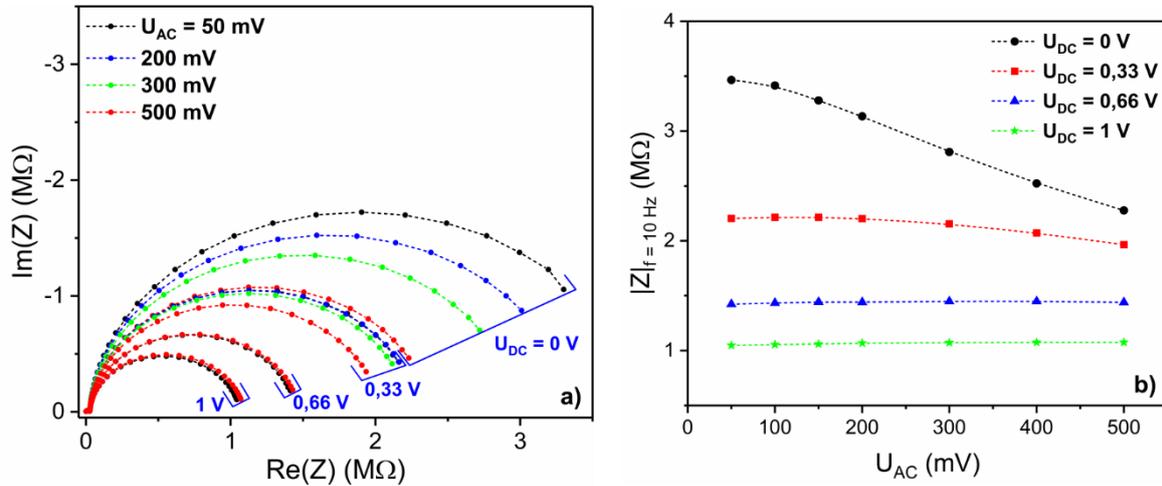


Figure 33. a) Diagrammes de Nyquist d'une MSDI $F_{16}PcCu - Pc_2Lu$ en fonction de U_{AC} et U_{DC} (entre 10 Hz et 10 MHz) b) évolution de $|Z|$ à 10 Hz en fonction de U_{AC} pour différentes valeurs de U_{DC} .

Dans le cas d'une MSDI $F_{16}PcCu - Pc_2Lu$, la réponse du dispositif va dépendre de U_{AC} dans le domaine des basses fréquences (Figure 33a) et pour de faibles valeurs de U_{DC} . En effet, dès que U_{DC} est supérieur à 0,66 V, la réponse du dispositif est quasiment indépendante de U_{AC} . Une manière plus efficace de visualiser la non linéarité est de tracer l'évolution du module $|Z| = \sqrt{Re(Z)^2 + Im(Z)^2}$ à 10 Hz (dernier point à droite du diagramme de Nyquist), en fonction de U_{AC} (Figure 33b). La zone linéaire correspond au domaine de la courbe formant un plateau. Ainsi pour $U_{DC} = 0,33$ V, on peut utiliser une amplitude maximale U_{AC} de 200 mV avant d'observer une diminution de $|Z|$, signe d'un effet non linéaire. Pour U_{DC} nulle, on n'observe pas de plateau, ce qui indique que la tension U_{AC} garantissant la linéarité est inférieure à 100 mV.

Dans la suite, j'ai choisi de maintenir U_{AC} égale à 200 mV sur toute la boucle de mesure, en gardant à l'esprit que la mesure pour U_{DC} nulle sera entachée d'une importante erreur, due à la non linéarité.

II.1.3. Choix de la tension U_{DC} et problème d'hystérésis

Le comportement des dispositifs est analysé en répartissant les points de fonctionnement étudiés (U_{DC} , I_{DC}) le long de la caractéristique courant-tension, sous forme d'une boucle automatisée de mesures. Cependant, l'enchaînement graduel des mesures peut conduire à l'apparition d'un phénomène d'hystérésis. Ainsi, étudier un système en faisant

croître puis diminuer progressivement U_{DC} dans une boucle de mesures peut donner un résultat différent pour deux mêmes valeurs. Cet effet est observable Figure 34, où les spectres d'impédance d'une MSDI ne sont pas superposables (courbes rouge et orange) pour la valeur $U_{DC} = 1$ V lorsqu'on fait graduellement varier U_{DC} de 0 à 7 V puis de 7 à 0 V.

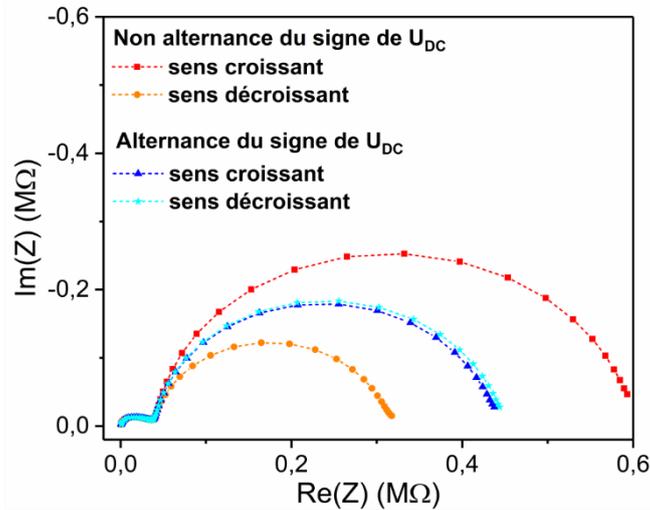


Figure 34. Diagramme de Nyquist d'une MSDI $F_{16}PcCu - Pc_2Lu$ à $U_{DC} = 1$ V, au sein d'une boucle programmée sans alternance de signe de U_{DC} (0,33, **1**, 3, 5, 7, 5, 3, **1**, 0,33, 7 V) ou bien avec alternance de signe (-0,33, +0,33, -1, **+1**, -3, +3, -5, +5, -7, +7, -5, +5, -3, +3, -1, **+1**, -0,33, +0,33, -7, +7 V). $U_{AC} = 200$ mV, fréquences 10 Hz – 10 MHz.

La différence relative à 10 Hz de $|Z|$ (Tableau 1) donne une estimation de l'écart entre les courbes. On constate qu'il est non négligeable pour de faibles tensions U_{DC} , avec un écart de 60 % à 1 V. Afin de minimiser l'hystérésis, on peut soit ramener le dispositif à 0 V entre chaque mesure soit alterner le signe de U_{DC} , ce qui sera pratique quand on s'intéressera à l'impact du signe de la tension. L'écart entre les courbes pour U_{DC} positif apparaît plus faible que précédemment (courbes bleu clair et bleu foncé Figure 34). L'alternance du signe permet de minimiser l'effet d'hystérésis puisqu'à 1 V l'écart relatif n'est plus que de 2,2 %.

U_{DC} (V)	$\frac{\Delta Z _{10\text{ Hz}}}{ \bar{Z} _{10\text{ Hz}}} (\%)$	
	Non alternance du signe de U_{DC}	Alternance du signe
0,33	59,9	14,6
1	60,5	2,2
3	12,7	1,4
5	1,9	0,5
7	0,2	0,2

Tableau 1. Évaluation de l'hystérésis en fonction de U_{DC} pour deux types d'évolution de U_{DC} . $\Delta|Z|$ et $|\bar{Z}|$ représentent respectivement la différence de module et la valeur moyenne du module d'impédance pour une valeur fixe de U_{DC} .

II.2. Modélisation des spectres d'impédance

La modélisation s'appuie sur un circuit équivalent reposant sur la structure du dispositif étudié et sur l'allure globale du diagramme de Nyquist. Le logiciel Zview calcule la valeur de chaque paramètre du circuit, par itérations successives, jusqu'à minimiser l'écart relatif entre courbes expérimentale et théorique. Cet écart est défini par χ^2 (éq. 13). Sa valeur doit être la plus faible possible :

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N \frac{[Re(Z_{exp}) - Re(Z_{mod})]^2 + [Im(Z_{exp}) - Im(Z_{mod})]^2}{|Z_{exp}|^2} \quad (13)$$

avec Z_{exp} et Z_{mod} les impédances expérimentale et modélisée et N le nombre de points mesurés pour construire le spectre d'impédance.

Il est préférable d'utiliser un écart relatif plutôt qu'un écart absolu entre courbes expérimentale et théorique afin que chaque point expérimental soit modélisé avec le même poids statistique. Si on utilise un écart absolu, la modélisation va alors chercher à mieux modéliser les points possédant une impédance élevée ce qui augmente artificiellement leur poids statistique.

La modélisation est considérée correcte quand χ^2 est inférieur ou égal à 10^{-3} . La modélisation du spectre d'impédance d'une MSDI montre qu'un circuit trop simple basé sur deux éléments R-C en série donne un χ^2 médiocre de $3 \cdot 10^{-2}$ (Figure 35 en bleu) alors qu'un circuit similaire utilisant des CPE donne un χ^2 correct de $2,4 \cdot 10^{-3}$ (en rouge). Parfois l'ajout d'éléments dans le circuit améliore significativement la modélisation avec un χ^2 de $4 \cdot 10^{-4}$ dans le cas d'un circuit avec 3 éléments R-CPE en série (en vert). Cependant l'objectif est de fournir un circuit explicitant les phénomènes et non pas celui qui modéliserait le plus fidèlement les données. Ici, nous retiendrons le deuxième modèle.

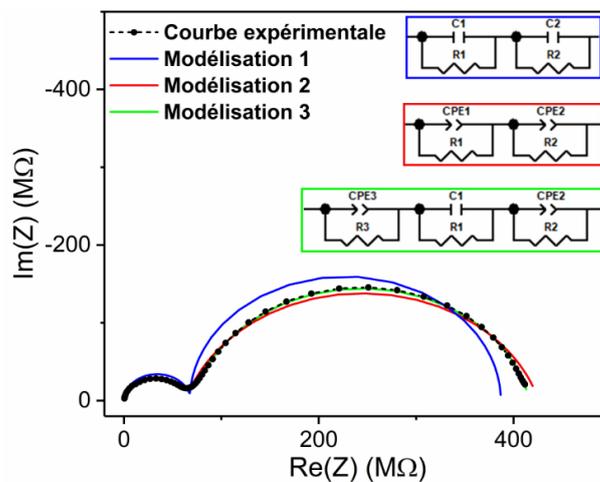


Figure 35. Diagramme de Nyquist d'une MSDI $F_{16}PcCu - Pc_2Lu$ ($U_{AC} = 200$ mV et $U_{DC} = 2$ V, fréquences 10 Hz – 10 MHz) comparé à plusieurs modélisations réalisées à partir des différents circuits équivalents.

III. Étude du résistor de Pc₂Lu

Un résistor de Pc₂Lu d'une épaisseur de 50 nm, est obtenu par sublimation sous vide sur électrodes ITO interdigitées (IDE). Le spectre du même film déposé sur lame de verre lors de la sublimation permet de contrôler la qualité du matériau déposé. On remarque deux bandes caractéristiques de la molécule à savoir la bande Q à 670 nm, ainsi qu'une bande de faible intensité à 466 nm caractéristique de la forme radicalaire de cette phtalocyanine [155] (Figure 36).

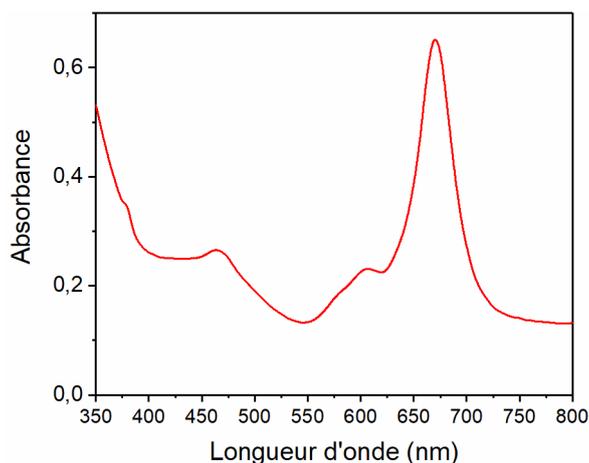


Figure 36. Spectre d'absorption UV-visible d'un film de Pc₂Lu de 50 nm d'épaisseur déposé sur lame de verre par sublimation sous vide.

Le résistor de Pc₂Lu témoigne d'un comportement ohmique, puisque la caractéristique est linéaire, avec un courant maximal à 10 V de 26,3 μ A (Figure 37a). La régression linéaire ($R^2 = 0,99998$) de la caractéristique sur plusieurs cycles (afin de déterminer une valeur moyenne et un écart-type standard) donne une pente de $(2,64 \pm 0,04) \cdot 10^{-6} \Omega^{-1}$, soit une résistance R de $379 \pm 6 \text{ k}\Omega$. À partir des données géométriques des IDE et de l'éq. 11, on peut estimer la conductivité du matériau à $2,8 \cdot 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Elle est plus élevée que les valeurs de la littérature à $6 \cdot 10^{-5} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, mesurées sur monocristal à température ambiante [156]. Cette différence peut s'expliquer par la géométrie assez complexe des électrodes interdigitées. La conductivité de Pc₂Lu va également dépendre de son interaction avec l'air ambiant.

Le diagramme de Nyquist du même résistor, déterminé pour différentes tensions continues U_{DC} présente un unique demi-cercle dont l'allure est indépendante de U_{DC} (Figure 37b). Le circuit équivalent utilisé pour la modélisation s'appuie sur un bloc R-CPE qui symbolise les propriétés de conduction et les propriétés diélectriques du matériau, ainsi qu'une résistance en série R_1 qui modélise les contacts électriques.

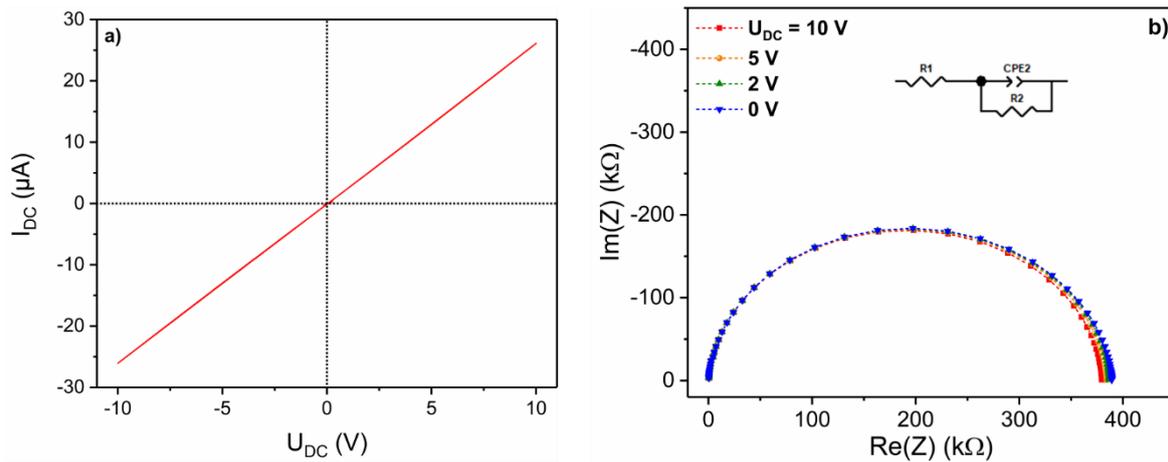


Figure 37. a) Caractéristique courant-tension d'un résistor de Pc_2Lu , b) diagramme de Nyquist en fonction de U_{DC} du même dispositif (entre 10 Hz et 10 MHz, $U_{AC} = 200$ mV). Le circuit équivalent est donné en insert.

La modélisation, de bonne qualité ($\chi^2 \approx 10^{-3}$), montre que α est proche de 1 et donc que le CPE s'apparente à un condensateur parfait avec une capacité C_{eff} de 5,9 pF (Tableau 2). La résistance R_1 est négligeable devant la résistance du matériau R_2 de 384 kΩ, qui est proche de celle déterminée à partir de la caractéristique courant-tension. La linéarité de la courbe courant-tension conjuguée à l'indépendance des paramètres du circuit équivalent prouvent bien que le transport électrique dans le dispositif ne présente pas de barrière d'énergie aux interfaces.

U_{DC}	$\chi^2 (*10^{-3})$	R_1 (Ω)	Q_2 (pF.s $^{\alpha-1}$)	α	R_1 (kΩ)	$C_{eff 2}$ (pF)
0	1,2	279	8,13	0,976	387	5,92
0,33	1,2	280	8,12	0,976	386	5,92
0,66	1,2	281	8,10	0,976	386	5,92
1	1,2	281	8,08	0,976	385	5,92
2	1,2	284	8,05	0,976	385	5,91
3	1,1	285	8,01	0,977	384	5,91
4	1,1	287	7,99	0,977	383	5,90
5	1,1	287	7,97	0,977	382	5,90
7	1,1	290	7,93	0,977	380	5,89
10	1,1	293	7,88	0,978	378	5,88
Moyenne ± écart-type		285 ± 24	8,03 ± 0,18	0,977 ± 0,001	384 ± 3	5,91 ± 0,02

Tableau 2. Évolution des paramètres du circuit équivalent en fonction de U_{DC} pour un résistor de Pc_2Lu . L'écart-type tient compte de la dispersion des données et de l'incertitude de modélisation.

IV. Étude des MSDI

IV.1. Cas d'une sous-couche de type n

IV.1.1. Comportement global et rôle des interfaces

Pour rappel, une MSDI est un dispositif bicouche comprenant une sous-couche de faible conductivité directement au contact des IDE et une couche supérieure de semi-conducteur moléculaire de grande conductivité (cf. chap. § II.2.4). Ce dispositif présente une caractéristique courant-tension unique que l'on pourrait assimiler à deux diodes parallèles montées en sens inverse. Le caractère non linéaire est attribué à l'injection de charges au niveau de la sous-couche [78] ainsi qu'à la présence de barrières d'énergie aux interfaces [84].

Le diagramme de Nyquist d'une n-MSDI $F_{16}PcCu / Pc_2Lu$ présente deux demi-cercles aplatis dont le comportement diffère avec U_{DC} (Figure 38a). Le demi-cercle haute fréquence (HF) est indépendant de U_{DC} alors que le demi-cercle basse fréquence (BF) voit son diamètre diminuer quand U_{DC} augmente. Ainsi le demi-cercle BF est prédominant quand la tension est faible. Le diagramme de Bode permet de souligner le comportement fréquentiel du dispositif (Figure 38b). On retrouve la stabilité du dispositif à haute fréquence avec une fréquence propre f_0 de l'ordre de 400 kHz. À basse fréquence, f_0 , de l'ordre de 100 Hz, augmente avec U_{DC} puisque la cassure de la courbe se décale progressivement vers la droite. On remarque également une importante diminution de $|Z|$ à 10 Hz passant de 8,6 M Ω à 0 V, à 0,15 M Ω à 10 V.

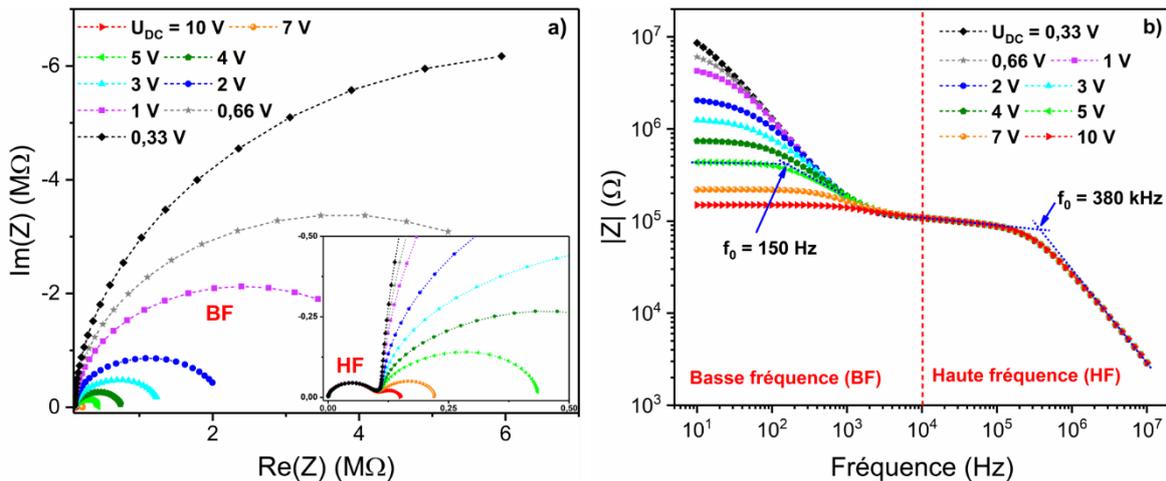


Figure 38. a) Diagramme de Nyquist en fonction de U_{DC} d'une n-MSDI $F_{16}PcCu$ (50 nm) – Pc_2Lu (50 nm), zoom du domaine HF en insert, b) diagramme de Bode associé aux données précédentes. $U_{AC} = 200$ mV, fréquence 10 Hz – 10 MHz.

Compte tenu de la géométrie du dispositif et du parcours des électrons à travers celui-ci, le spectre d'impédance devrait être modélisé par le circuit équivalent donné Figure 39a.

Ce circuit, déterminé dans l'hypothèse de matériaux parfaitement homogènes (utilisation de condensateur), comporte un grand nombre d'éléments [84]. Les blocs R_a - C_a et R_g - C_g modélisent les interfaces ITO / $F_{16}PcCu$ tandis que les blocs R_c - C_c et R_e - C_e modélisent l'hétérojonction $F_{16}PcCu$ / Pc_2Lu . Les résistances R_b et R_f modélisent la résistance du film de $F_{16}PcCu$ tandis que R_d modélise celle du film de Pc_2Lu . Enfin le condensateur C_h modélise le comportement diélectrique de l'ensemble de la structure [157–159]. Un tel circuit comporte trop de degrés de liberté pour être utilisé lors d'une modélisation. Compte tenu de l'allure des spectres d'impédance, un circuit équivalent basé sur deux blocs R-CPE en série semble être plus adapté pour la modélisation (Figure 39b). Il permettra en outre de prendre en compte l'inhomogénéité des matériaux et interfaces, identifiable par l'aplatissement des demi-cercles (Figure 38a).

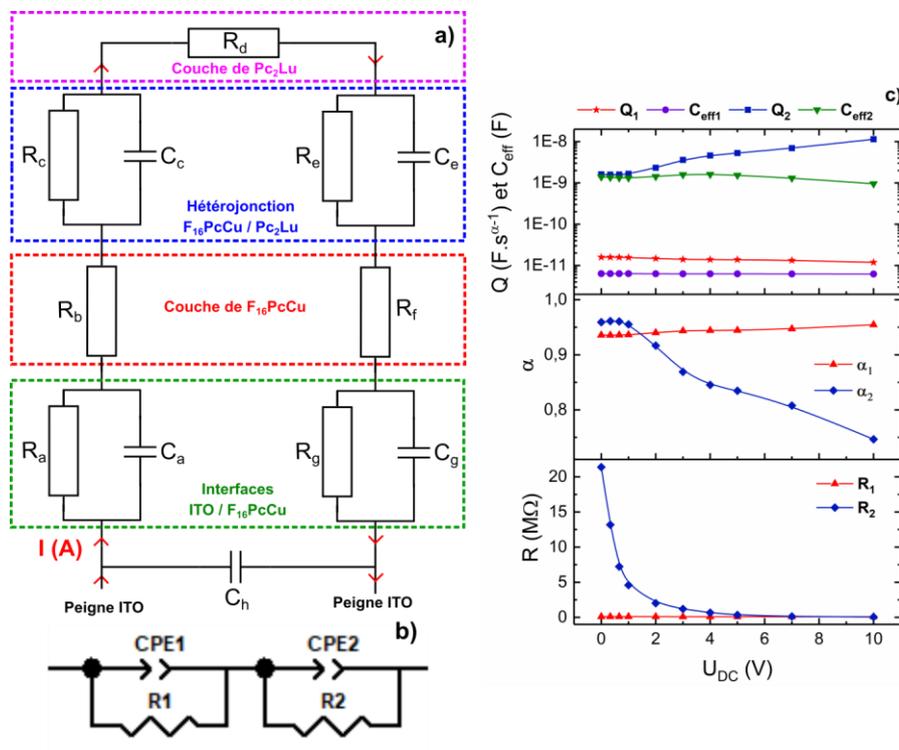


Figure 39. a) Circuit théorique adapté au parcours des charges au sein d'une MSDI, b) circuit équivalent utilisé pour la modélisation des spectres d'impédance, c) évolution des paramètres du circuit équivalent en fonction de U_{DC} d'une n-MSDI $F_{16}PcCu$ 50(nm) – Pc_2Lu .

L'analyse détaillée des paramètres du circuit équivalent révèle que les paramètres du bloc R_1 -CPE $_1$, qui modélisent le demi-cercle HF, sont stables vis-à-vis de U_{DC} tandis que ceux du bloc R_2 -CPE $_2$, qui modélisent le demi-cercle BF, varient de manière significative (Figure 39c). R_1 est stable à 100 k Ω tandis que R_2 passe de 21,4 M Ω à 58 k Ω lorsque U_{DC} passe de 0 à 10 V, et la majeure partie de sa diminution s'effectue pour $U_{DC} < 3$ V. α_1 est stable à 0,94 tandis que α_2 diminue de 0,95 à 0,75 quand U_{DC} passe de 0 à 10 V. C_{eff1} qui est stable à 6,3 pF est négligeable devant C_{eff2} qui passe de 1,4 nF à 0 V, à 0,96 nF à 10 V.

Le comportement du dispositif est fortement éloigné de celui du résistor où tous les paramètres étaient indépendants de U_{DC} (Figure 37b). Notre hypothèse est que le demi-cercle basse fréquence intervient dans la modélisation du transfert de charges au niveau des interfaces ITO – $F_{16}PcCu$ et de l'hétérojonction p-n. Plusieurs observations vont confirmer cette hypothèse. Tout d'abord, un phénomène interfacial se déroule nécessairement sur une faible épaisseur, ainsi la capacité qui lui est associée est nécessairement plus grande que la capacité issue de la géométrie du dispositif [144]. Or c'est bien le cas ici puisque $C_{eff 2} \gg C_{eff 1}$ quelle que soit la valeur de U_{DC} . Ensuite, les phénomènes interfaciaux font apparaître des barrières d'énergie (effet tunnel, zone de déplétion dans le cas de contact Schottky ou d'hétérojonction p-n) qui vont s'affaiblir au fur et à mesure de l'augmentation de la tension appliquée. C'est clairement le cas ici car R_2 est prédominante aux faibles tensions mais décroît exponentiellement quand U_{DC} augmente. Cette décroissance intervient aux faibles tensions, au niveau du plateau de faible courant observé sur la caractéristique courant-tension. Les paramètres du bloc R_1-CPE_1 pourraient davantage décrire les propriétés du cœur des matériaux ("bulk"). Ils sont indépendants de la tension et associés aux paramètres R_b , R_d , R_f et C_h dans le circuit théorique (Figure 39).

IV.1.2. Influence de l'épaisseur de la sous-couche

Afin d'étudier l'impact de l'épaisseur de la sous-couche sur le comportement de la MSDI, nous avons réalisé une série de dispositifs possédant une sous-couche d'épaisseur croissante entre 0 nm (résistor de Pc_2Lu) et 80 nm de $F_{16}PcCu$. La couche supérieure de Pc_2Lu a une épaisseur constante de 50 nm.

L'augmentation progressive de l'épaisseur de la sous-couche a un double impact sur la caractéristique courant-tension des dispositifs (Figure 40a). Elle provoque une diminution globale de la conductivité des dispositifs, car à 10 V le courant est de 30 μA pour la MSDI avec une sous-couche de 80 nm, contre 55 μA pour une sous-couche de 50 nm et 64 μA pour 30 nm. Parallèlement, il y a augmentation du caractère non linéaire des dispositifs puisque le palier de courant aux tensions faibles augmente. Cela est clairement visible sur les courbes normalisées, où le courant a été divisé par sa valeur maximale à 10 V (Figure 40b). En comparaison du comportement ohmique du résistor (rouge) on remarque nettement une augmentation de la courbure des caractéristiques courant-tension.

J'ai alors souhaité quantifier cet effet non linéaire, en m'inspirant de la tension de seuil, définie pour des diodes à jonction p-n (cf. § II.2.1). Il s'agit de la tension minimale à laquelle la diode passe du régime bloqué au régime conducteur.

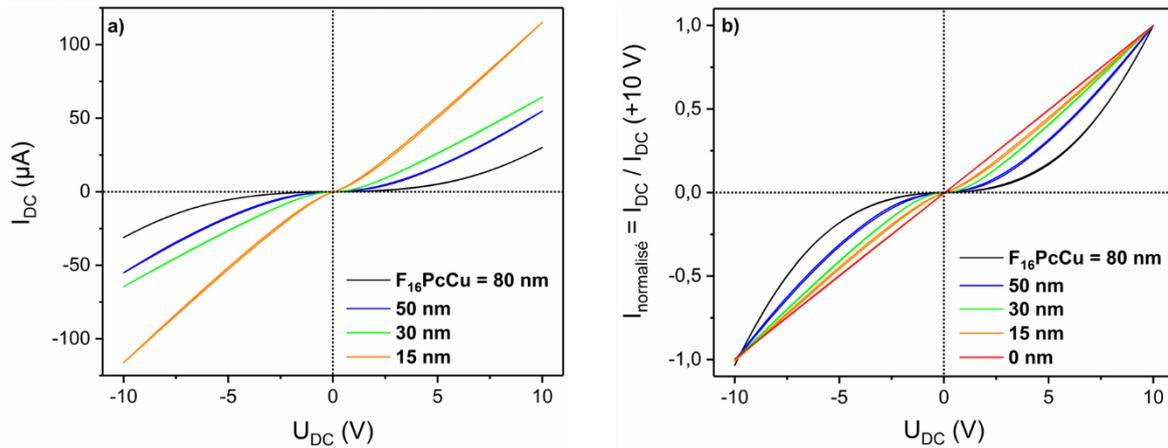


Figure 40. a) Caractéristiques courant-tension de MSDI $F_{16}PcCu - Pc_2Lu$ d'épaisseur de sous-couche variable ; b) caractéristiques précédentes normalisées par le courant maximal à +10 V comparé au résistor de Pc_2Lu (en rouge).

Expérimentalement, la tension de seuil notée U_{seuil} , a été obtenue par extrapolation à courant nul de la tangente à la courbe aux fortes tensions (entre 8 et 10 V). Un exemple de détermination de U_{seuil} est donné Figure 41 et le Tableau 3 résume les valeurs obtenues pour les MSDI d'épaisseur de sous-couche croissante. On retrouve une augmentation progressive de U_{seuil} avec l'épaisseur de la sous-couche ce qui démontre l'augmentation de la barrière d'énergie aux interfaces.

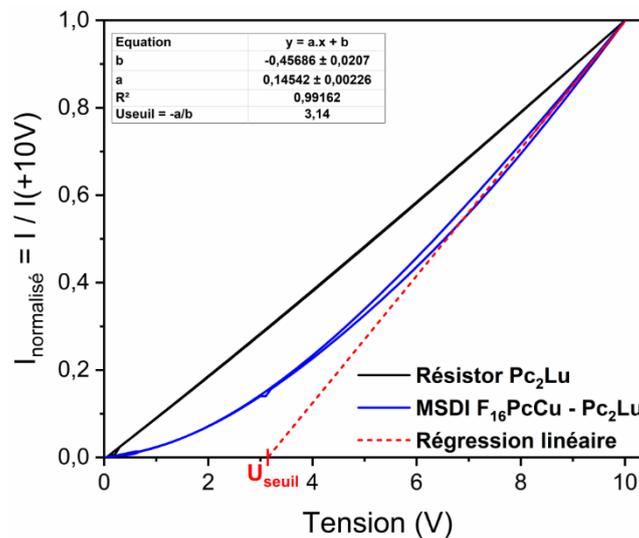


Figure 41. Détermination de U_{seuil} , à partir de la caractéristique courant-tension normalisée d'une MSDI $F_{16}PcCu - Pc_2Lu$ (bleu), par extrapolation de la régression linéaire réalisée entre 8 V et 10 V (rouge).

Épaisseur de $F_{16}PcCu$ (nm)	0	15	30	50	80
U_{seuil} (V)	0,1	1,2	1,8	3,4	5,4

Tableau 3. Détermination de la tension de seuil pour des MSDI $F_{16}PcCu - Pc_2Lu$ d'épaisseur de sous-couche croissante.

On pourrait expliquer ce phénomène par l'augmentation de la longueur de la zone de déplétion dans le dispositif. À l'image d'une jonction p-n inorganique, une zone de déplétion s'étend dans chacun des deux matériaux, par neutralisation des porteurs libres au niveau de l'interface. Or la densité de porteurs libres est beaucoup plus faible dans $F_{16}PcCu$ que dans Pc_2Lu , donc la zone de déplétion est plus large dans la sous-couche de $F_{16}PcCu$ que dans Pc_2Lu . Plus la sous-couche sera épaisse et plus cette zone de déplétion pourra s'étendre. De ce fait, la tension de seuil à fournir, pour abolir la zone de déplétion sera plus importante.

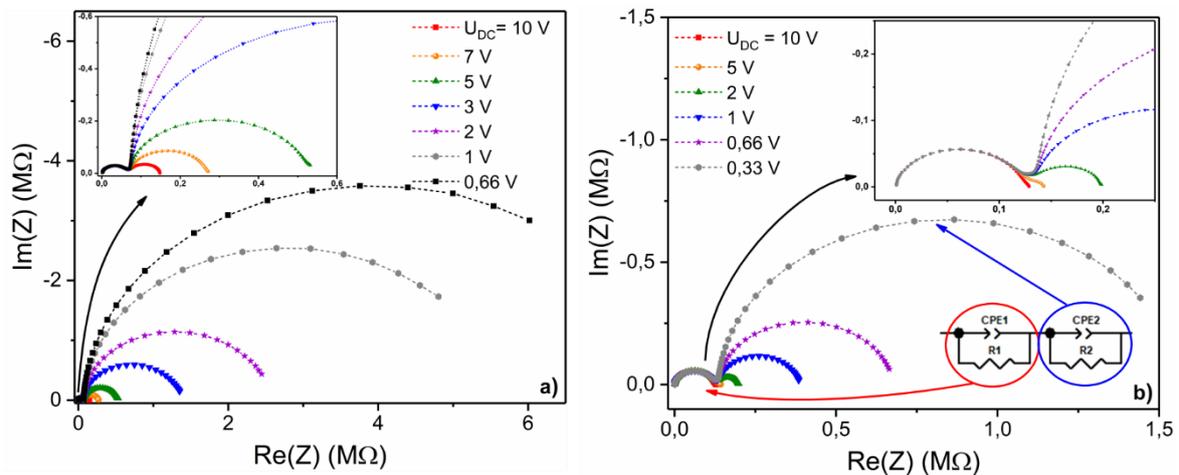


Figure 42. Diagrammes de Nyquist en fonction de U_{DC} de n -MSDI $F_{16}PcCu - Pc_2Lu$ dont l'épaisseur de la sous-couche est de : a) 80 nm, b) 30 nm. $U_{AC} = 200$ mV, fréquence 10 Hz - 10 MHz.

On retrouve une forte influence de l'épaisseur de la sous-couche dans l'allure des diagrammes de Nyquist des MSDI en fonction de U_{DC} (Figure 42). Les diagrammes présentent toujours deux demi-cercles aplatis, le demi-cercle HF reste indépendant de U_{DC} tandis que le demi-cercle BF diminue quand U_{DC} augmente. Cependant, leur proportion diffère : pour la MSDI où l'épaisseur de $F_{16}PcCu$ est de 30 nm, le demi-cercle BF devient plus petit que le demi-cercle HF pour U_{DC} compris entre 1 et 2 V (Figure 42b), alors que le demi-cercle BF reste prépondérant tant que U_{DC} est inférieur à 7 V quand la sous-couche est de 80 nm (Figure 42a).

Pour la MSDI avec une sous-couche d'épaisseur 80 nm (Figure 43a), l'analyse détaillée des paramètres du circuit équivalent (Figure 42b) révèle que :

- R_1 est stable à 70 k Ω tandis que R_2 passe de 13,6 M Ω à 80 k Ω lorsque U_{DC} passe de 0 à 10 V et la majeure partie de sa diminution s'effectue pour $U_{DC} < 5$ V, ce qui correspond à la tension de seuil déterminée précédemment (Tableau 3);
- α_1 est stable à 0,87 tandis que α_2 varie de 0,89 à 0,96;
- $C_{eff 1}$ qui est stable à 6,6 pF est négligeable devant $C_{eff 2}$ dont la valeur moyenne est à 1 nF.

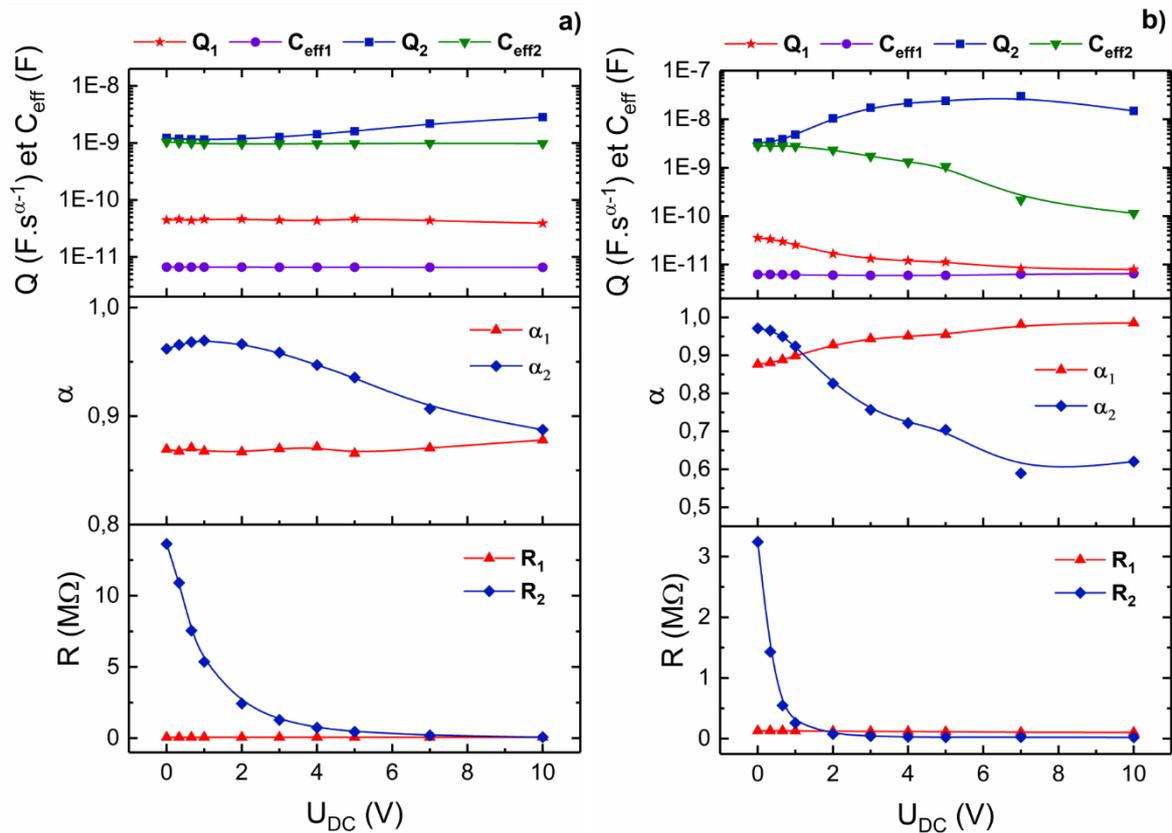


Figure 43. Évolution des paramètres du circuit équivalent en fonction de U_{DC} d'une n -MSDI $F_{16}PcCu - Pc_2Lu$ dont l'épaisseur de la sous-couche est de : a) 80 nm, b) 30 nm.

Pour la MSDI avec une sous-couche d'une épaisseur de 30 nm, la modélisation est médiocre quand U_{DC} est supérieure à 7 V car le second demi-cercle a disparu et les paramètres associés n'ont plus de sens. Sans entrer dans l'analyse détaillée, la différence majeure par rapport à la MSDI avec une sous-couche de 80 nm réside dans le comportement de R_2 qui passe de 3,2 MΩ à 0 V, à 80 kΩ à 2 V puis à 25 kΩ à 5 V (Figure 43b). Sa diminution est bien plus rapide et elle correspond à nouveau à la tension de seuil déterminée pour ce dispositif à 1,8 V.

La spectroscopie d'impédance a permis de mettre en lumière que l'augmentation de l'épaisseur de la sous-couche isolante accroît le rôle des interfaces. En effet, ces dernières sont représentées par le demi-cercle basse fréquence qui joue un rôle prépondérant tant que la composante continue U_{DC} est inférieure à U_{seuil} dont la valeur peut être déterminée sur la caractéristique courant-tension.

Néanmoins, ces résultats ne permettent pas de comprendre les phénomènes physiques qui se déroulent aux différentes interfaces. Ils ne permettent pas de trancher entre l'hypothèse d'une zone de déplétion ou d'accumulation de charges mobiles à l'interface $F_{16}PcCu/Pc_2Lu$ [84] (cf. chap. 1 § II.2.4). Je me suis donc intéressé au diagramme de Mott-Schottky où l'on représente $1/C^2$ en fonction de U_{DC} pour une fréquence donnée (Figure 44a). Je ne rentrerai pas dans le détail de la détermination de C et du choix de la fréquence

[160]. La courbe présente une partie linéaire typique d'une zone de déplétion (cf. Figure 15 p. 43). L'extrapolation de la zone linéaire indique que celle-ci coupe l'axe Ox à 5,3 V, ce qui correspond à la tension de seuil déterminée précédemment (Tableau 3).

Une dernière observation intéressante est que la MSDI possède un régime quadratique appelé courant limité par charge d'espace [161] (SCLC en anglais). Ce régime, qui intervient quand un matériau faiblement conducteur est soumis à un fort champ électrique ($> 10^3 \text{ V.cm}^{-1}$), est perceptible lorsque l'on trace la caractéristique courant-tension en $\log(I)$ - $\log(U)$. Il apparaît alors une zone linéaire dont la pente est supérieure ou égale à 2 [162,163]. On peut observer ce phénomène pour U_{DC} supérieure à 4 V avec une pente de 2,6 ($R^2 = 0,99991$) (Figure 44b en rouge). On aboutit à la même conclusion quand on observe le comportement de R_2 issu de la modélisation du spectre d'impédance avec une pente de -2,44 (en vert). Ce type de phénomène a été observé dans le cas d'une diode [147].

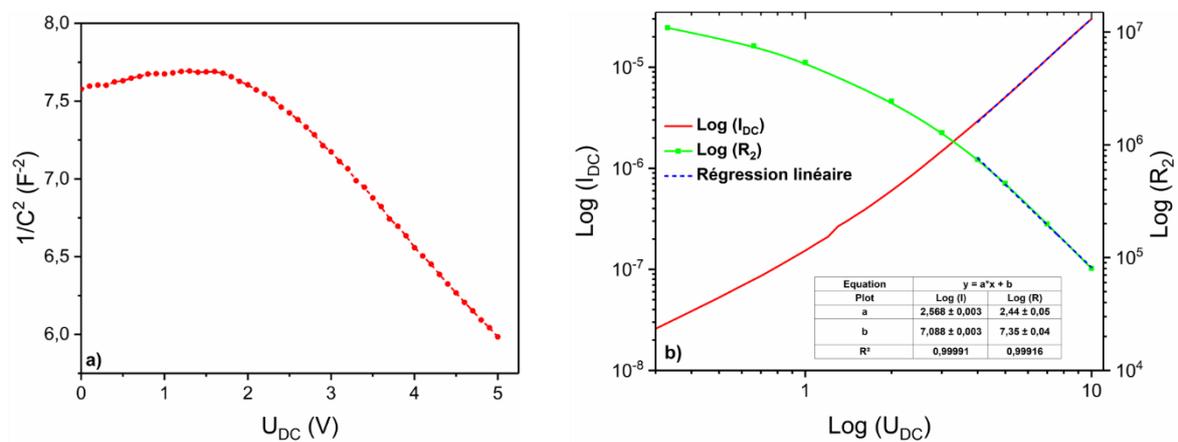


Figure 44. Diagramme de Mott-Schottky d'une n-MSDI $F_{16}PcCu$ (80 nm) - Pc_2Lu (50 nm) avec $U_{AC} = 100 \text{ mV}$, $f = 990 \text{ Hz}$, b) caractéristique courant-tension et évolution de R_2 en fonction de U_{DC} en échelle log-log.

Au final, l'observation combinée d'une zone linéaire dans le diagramme de Mott-Schottky et du régime SCLC à haute tension atteste de l'existence d'une zone de déplétion dans le dispositif. Je doute de l'hypothèse d'une zone d'accumulation de charges au niveau de l'hétérojonction $Pc_2Lu - F_{16}PcCu$ (Figure 21 p. 49), présentée dans de précédents travaux [84]. En effet, ce modèle proposé à l'origine par Yan *et al.* [82,83] s'appuie sur une configuration d'orbitales légèrement différente de la nôtre. Il me paraît peu probable d'une part que $F_{16}PcCu$ capte des électrons de Pc_2Lu et d'autre part que $F_{16}PcCu$ cède des électrons à l'électrode ce qui permettrait la formation d'un contact Schottky (cf. Figure 8 p. 33). Mon hypothèse est que la zone de déplétion du dispositif se trouve au niveau de l'hétérojonction p-n qui se comporterait ainsi comme une diode p-n classique. Cependant, mes résultats ne permettent pas de trancher définitivement la question.

IV.2. Cas d'une sous-couche de type p

La p-MSDI étudiée comporte une sous-couche de 50 nm de PcCu. C'est un matériau de type p de par la position de ses orbitales HOMO / LUMO par rapport à l'énergie de Fermi de l'ITO (Figure 8 p. 33). Ce dispositif présente une caractéristique courant-tension quasi-linéaire dont l'intensité à 10 V est de 26,3 μA , correspondant à une résistance de 380 k Ω (Figure 45a). Malgré la faible conduction de la sous-couche, la MSDI PcCu – Pc₂Lu présente une résistance similaire au résistor de Pc₂Lu. Bien qu'il y ait une forte disparité de conductivité entre les deux matériaux, PcCu n'augmente pas radicalement la résistance du dispositif. En effet, le trajet des électrons (Figure 19 p. 47) s'effectue sur l'épaisseur de la sous-couche (50 nm) puis au travers de la couche supérieure sur une grande distance (75 μm).

La régression linéaire de la caractéristique courant-tension, entre 8 et 10 V ($R^2 = 0,998$), permet de déterminer une tension de seuil de 0,49 V. L'effet des interfaces est donc mineur dans ce dispositif. L'hétérojonction p-p entre Pc₂Lu et PcCu présente une faible barrière d'énergie en comparaison de celle de l'hétérojonction n-p entre F₁₆PcCu et Pc₂Lu. L'absence de barrière d'énergie peut également s'expliquer par le faible écart entre les orbitales HOMO de PcCu et SOMO de Pc₂Lu (Figure 8).

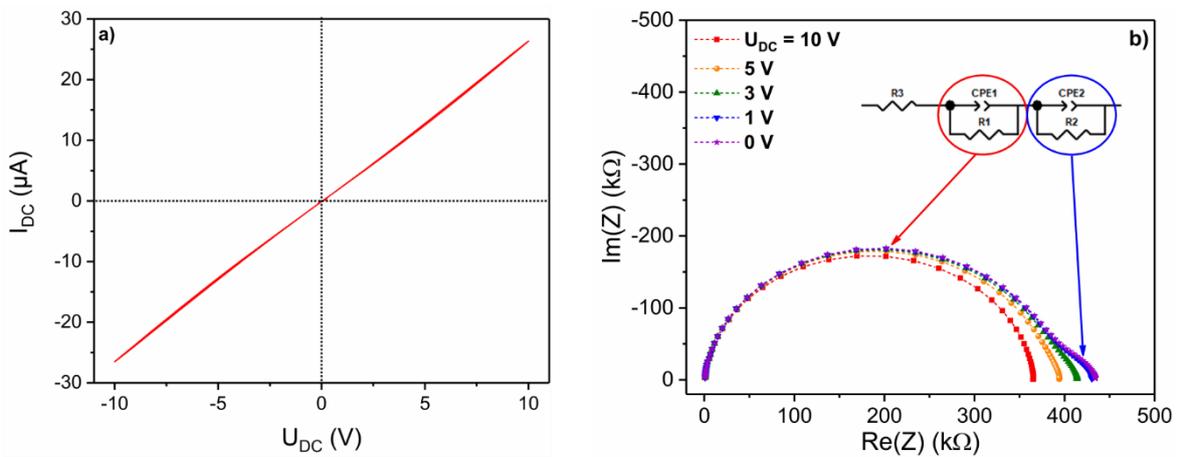


Figure 45. a) Caractéristique courant-tension d'une p-MSDI PcCu – Pc₂Lu, b) diagramme de Nyquist en fonction de U_{DC} du même dispositif (entre 10 Hz et 10 MHz, $U_{AC} = 200\text{ mV}$). Circuit équivalent donné en insert.

Le diagramme de Nyquist de la MSDI PcCu – Pc₂Lu présente deux demi-cercles, le premier à haute fréquence est peu dépendant de U_{DC} tandis que le second à basse fréquence s'amointrit quand U_{DC} augmente, jusqu'à disparaître pour U_{DC} supérieure à 5 V (Figure 45b). L'analyse détaillée des paramètres du circuit équivalent montre que les paramètres R_1 , α_1 , et Q_1 sont stables tandis que R_2 , α_2 , et Q_2 varient avec U_{DC} entre 0 et 5 V. Au-delà de cette tension, la modélisation des valeurs des paramètres du bloc R_2 -CPE₂ devient aberrante car le demi-cercle associé n'existe plus. C_{eff2} , de l'ordre de 700 pF, est largement supérieure

à $C_{\text{eff}1}$, de l'ordre de 6 pF, ce qui indique que le bloc R_2 - CPE_2 modélise les phénomènes interfaciaux. Ils restent cependant négligeables car la résistance associée, R_2 , qui varie entre 58 k Ω à 0 V et 28 k Ω à 5 V, est faible devant R_1 , stable à 370 k Ω . On est loin du comportement de la n-MSDI où R_2 était prédominante devant R_1 aux faibles tensions U_{DC} car les phénomènes interfaciaux pilotent le comportement du dispositif. Pour finir, la spectroscopie d'impédance et la caractéristique courant-tension de la p-MSDI sont cohérentes puisqu'à 10 V la somme R_1+R_2 vaut 370 k Ω proche de la valeur précédemment déterminée (380 k Ω).

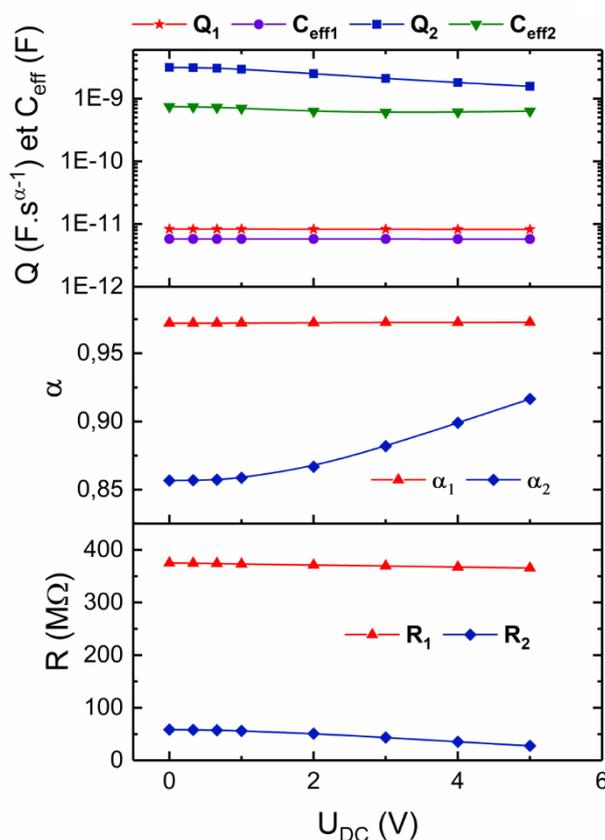


Figure 46. Évolution des paramètres du circuit équivalent en fonction de U_{DC} d'une MSDI CuPc - Pc₂Lu.

Conclusion

L'objectif de ce chapitre était d'aborder la spectroscopie d'impédance dans le domaine de l'électronique organique. Cette technique de plus en plus utilisée donne accès au comportement capacitif des dispositifs, ce qui est impossible avec le tracé de la caractéristique courant-tension. Sa mise en œuvre a tout d'abord nécessité une phase d'optimisation des paramètres d'acquisition afin d'assurer la linéarité du système étudié tout en minimisant les phénomènes d'hystérésis.

Nous avons comparé le comportement de différents dispositifs développés au laboratoire, à savoir le résistor de Pc_2Lu , la n-MSDI $\text{F}_{16}\text{PcCu} - \text{Pc}_2\text{Lu}$ et enfin la p-MSDI $\text{PcCu} - \text{Pc}_2\text{Lu}$. L'impédance a permis de mettre en lumière le fait que le comportement non linéaire de la n-MSDI trouvait son origine au niveau des barrières d'énergie aux interfaces. Ce comportement est très peu marqué pour la p-MSDI car les interfaces y jouent un rôle mineur. L'étude en fonction de l'épaisseur de la sous-couche de type n a renforcé l'hypothèse selon laquelle l'hétérojonction p-n se comporte classiquement, par l'apparition d'une zone de déplétion, vide de charge mobile. Cette hypothèse est corroborée à la fois par l'analyse du diagramme Mott-Schottky typique d'une zone de déplétion et par l'apparition d'un courant limité par une zone de charge d'espace.

L'utilisation de l'électrochimie va permettre de modifier la géométrie des dispositifs pour aboutir à des hétérojonctions latérales à base de polymère. La spectroscopie d'impédance sera alors un outil privilégié pour comprendre l'impact de ce changement de géométrie sur le comportement électrique des dispositifs.

CHAPITRE 3

HÉTÉROJONCTIONS LATÉRALES À BASE DE DÉRIVÉS DE POLYANILINE

Table des matières

I. Dépôt électrochimique des films polymères sur ITO.....	85
I.1. Formation de PDMA par CV	85
I.2. Formation de PTFA et de PANI par ChA.....	87
II. Caractérisations électrochimiques de PTFA	88
II.1. Comportements redox du monomère et du polymère	89
II.2. Comportement du polymère vis-à-vis du pH	92
II.3. Étude par microbalance électrochimique à cristal de quartz (EQCM)	94
II.4. Étude des propriétés optiques par spectroélectrochimie.....	97
III. Électrosynthèse et caractérisations chimiques et thermiques de PTFA.....	99
III.1. Spectroscopie infrarouge (IR)	99
III.2. Spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN).....	100
III.3. Analyse thermogravimétrique (ATG) et calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	
102	
IV. Caractérisations physiques de surface des films polymères	103
IV.1. Imagerie par microscopie électronique à balayage (MEB)	103
IV.2. Spectroscopie photoélectronique par rayons X (XPS)	106
V. Caractérisations électriques des hétérojonctions latérales polymère – Pc₂Lu	111
V.1. Caractéristiques courant-tension.....	111
V.2. Spectroscopie d'impédance	116
VI. Mesures capteur	124
VI.1. MSDI PTFA – Pc ₂ Lu	124
VI.2. Double hétérojonction latérale PANI - Pc ₂ Lu	125
VI.3. Hétérojonction latérale PDMA – Pc ₂ Lu.....	127
VI.4. Hétérojonction latérale PTFA - Pc ₂ Lu	130
Conclusion.....	132

Chapitre 3. Hétérojonctions latérales à base de dérivés de polyaniline

L'objectif de ce chapitre est de détailler la construction et la caractérisation de nouveaux dispositifs électroniques organiques à base de polymères. Tout d'abord, je traiterai de l'électropolymérisation de films polymères à partir d'aniline (ANI), de 2,5-diméthoxyaniline (DMA) et de 2,3,5,6-tétrafluoroaniline (TFA) sur électrodes d'ITO interdigitées (IDE).

Dans un second temps, j'aborderai en détail les caractérisations électrochimiques et chimiques de la poly(2,3,5,6-tétrafluoroaniline) (PTFA) en les comparant à la littérature qui traite, dans une large mesure, le cas de la polyaniline (PANI).

Par la suite, des analyses physiques de surface permettront de mieux appréhender les différences de propriétés de ces trois polymères. Ces derniers seront ensuite utilisés pour la conception d'hétérojonctions dont les propriétés électriques seront notamment abordées par spectroscopie d'impédance. Pour finir, des mesures capteur permettront d'identifier les potentialités de ces nouvelles hétérojonctions pour la détection de l'ammoniac sous air humide.

I. Dépôt électrochimique des films polymères sur ITO

I.1. Formation de PDMA par CV

Le film polymère a été déposé sur IDE par CV d'une solution acide contenant le monomère DMA (Figure 47). Le choix de la technique et les paramètres utilisés ont été optimisés pour aboutir à un film homogène recouvrant correctement le substrat. En effet, la croissance rapide de ce polymère le rend friable et peu adhérent à l'ITO. Le nombre de cycles a été ajusté pour atteindre une charge surfacique q_A de 173 mC.cm², ce qui correspond à un film de PDMA d'un micron d'épaisseur si l'on s'appuie sur l'approximation de l'éq. 14 :

$$q_A = \frac{n * F * \rho_{DMA} * d}{M_{DMA}} = \frac{2,5 * 96500 * 1,1 * 1. 10^{-4}}{153,2} = 173 \text{ mC. cm}^{-2} \quad (14)$$

avec n le nombre d'électrons utilisés par unité monomérique soit 2,5 (2 pour la polymérisation et 0,5 pour oxyder le polymère jusqu'à sa forme émeraude), F le Faraday, ρ_{DMA} et M_{DMA} la masse volumique (g.cm⁻³) et la masse molaire (g.mol⁻¹) du monomère et d (cm) l'épaisseur du film.

La CV du monomère montre un amorçage progressif de la polymérisation avec l'augmentation de son pic d'oxydation irréversible à 0,62 V [164,165] (Figure 47). Puis, la

charge consommée croît rapidement, en même temps que la croissance du système électrochimique du polymère entre 0 V et 0,5 V. Ce système est composé d'un large pic d'oxydation centré vers 0,35 V et d'un large pic de réduction centré vers 0,2 V. L'effet électrodonneur des groupements méthoxyles facilite l'oxydation du polymère, si bien que les deux systèmes électrochimiques classiquement observés pour PANI se rapprochent [164] d'où l'obtention de massifs où l'on distingue plusieurs contributions [166].

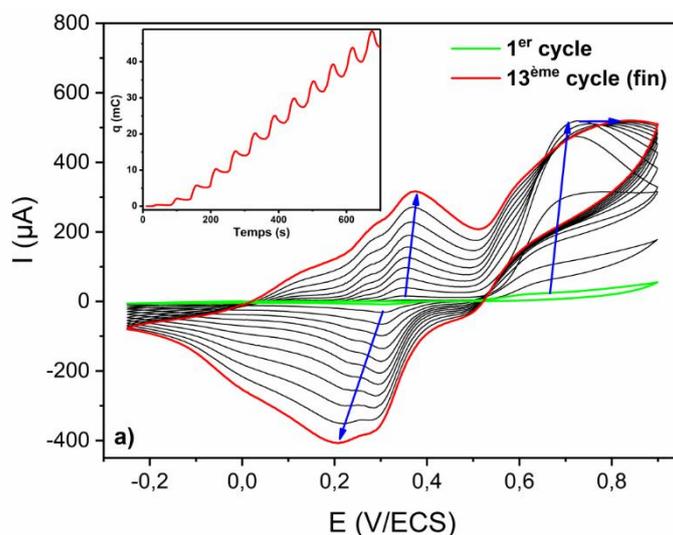


Figure 47. CV de DMA 50 mM dans HClO_4 2 M sur IDE, $v = 0,04 \text{ V.s}^{-1}$. Le 1^{er} cycle apparaît en vert et le dernier en rouge. Suivi de la charge consommée en insert.

La polymérisation est stoppée à 0,3 V, c'est-à-dire au centre du système électrochimique du polymère, afin qu'il soit proche de son état émeraude. On obtient alors un film de couleur verte, signe que le polymère est effectivement sous sa forme sel d'émeraude [167]. Les diverses étapes de rinçage comprennent un trempage dans KOH. Cette neutralisation vise à déprotoner les fonctions imines du polymère pour le ramener sous sa forme émeraude base, de faible conductivité. En effet, pour construire des hétérojonctions au comportement proche de celui des MSDI, il faut avoir une sous-couche peu conductrice. Si le polymère demeure sous sa forme sel d'émeraude, sa conductivité sera supérieure à celle de Pc_2Lu ce qui présente peu d'intérêt. Le film passe progressivement du vert au bleu.

Le film polymère est déposé soit sur les deux peignes ce qui permettra de construire une double hétérojonction latérale, soit sur un peigne ce qui conduira à une mono hétérojonction (Figure 48).

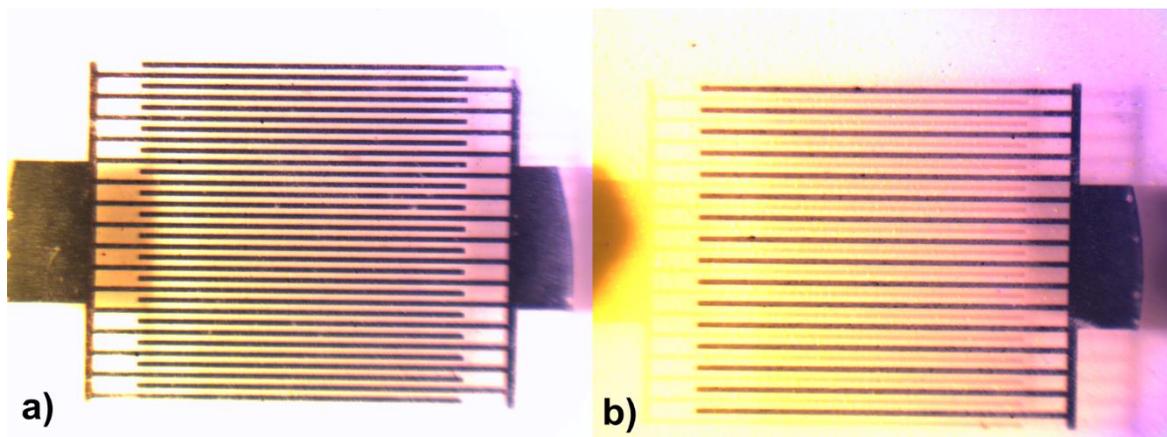


Figure 48. Photographies de films de PDMA neutralisés, électrodéposés sur a) les deux peignes, b) un seul peigne de l'IDE.

I.2. Formation de PTFA et de PANI par ChA

Les deux polymères ont été déposés par électrolyse en oxydation d'une solution acide contenant le monomère.

Pour PANI, il s'agit d'une ChA à 0,9 V, avec consommation d'une charge surfacique q_A de 115 $\text{mC}\cdot\text{cm}^{-2}$. D'après l'éq. 14, cette charge correspond à un film de 400 nm d'épaisseur et non de 1 μm . Cependant, j'ai été contraint de diminuer la charge consommée, initialement calculée à 264 $\text{mC}\cdot\text{cm}^{-2}$ (pour un micron d'épaisseur), car sinon le film comblait une large partie de l'espace inter-électrode. Le profil du courant (Figure 49a) passe par un minimum, au début de l'électrolyse, puis augmente rapidement. En effet, le mécanisme de polymérisation comprend une phase d'amorçage de nucléation puis une phase de croissance. Ce comportement, déjà observé, est typique d'un polymère conducteur [168,169]. Le film polymère est réduit dans son état de sel d'éméraldine de couleur verte par ChA à 0,3 V. Il est ensuite ramené à l'état d'éméraldine neutre, peu conducteur et de couleur bleue, par le même protocole de rinçage que pour PDMA. Là encore, pour l'analyse XPS, le film de PANI déposé sur plaque ITO n'a pas été neutralisé afin d'étudier son dopage acido-basique.

Dans le cas de PTFA, le comportement est diamétralement opposé. L'électrolyse, menée par ChA à 1,4 V dure 1300 s après consommation d'une charge $q_A = 255 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$. Elle révèle un courant maximal au début qui s'effondre rapidement pour atteindre une valeur stable de l'ordre de 25 μA (Figure 49b). Ce polymère fluoré, au fur et à mesure de sa formation, joue le rôle de barrière isolante qui ralentit significativement la polymérisation. L'effet électroattracteur des atomes de fluor entrave l'oxydation du monomère, ce qui explique l'importante augmentation du potentiel d'électrolyse et freine le transfert d'électrons jusqu'à l'électrode. Par ailleurs, le caractère hydrophobe du polymère ralentit la migration des ions au sein de celui-ci.

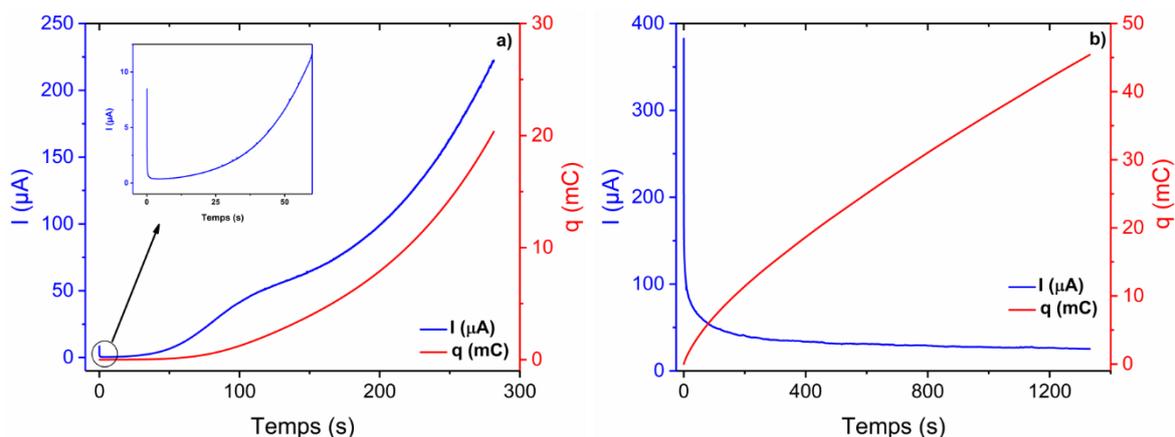


Figure 49. a) Électrolyse à 0,9 V d'ANI 0,15 M dans HClO_4 2 M sur IDE, b) électrolyse à 1,4 V de TFA 50 mM dans HClO_4 2 M sur IDE.

Le comportement électrochimique de ce polymère ne semble pas indiquer un régime conducteur équivalent à celui de PANI ou PDMA, donc la neutralisation par KOH est inutile. Après rinçage, on aboutit aux films polymères de couleur rouge-marron (Figure 50)

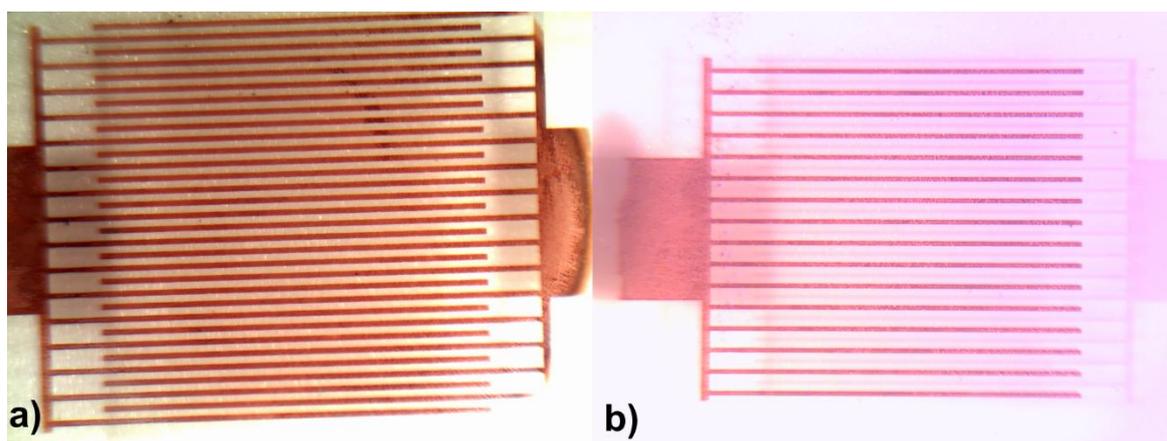


Figure 50. Photographies de films de PTFA électrodéposés sur a) les deux peignes, b) un seul peigne de l'IDE.

II. Caractérisations électrochimiques de PTFA

Dans cette section seront détaillées les propriétés électrochimiques de PTFA, peu décrites dans la littérature [170–172], en les comparant à celles de PANI. On abordera les réponses électrochimiques du monomère et du polymère, puis on analysera le comportement de PTFA vis-à-vis du pH. Le polymère sera enfin analysé par microbalance à quartz électrochimique et spectroélectrochimie.

II.1. Comportements redox du monomère et du polymère

II.1.1. Réponse électrochimique de TFA

La CV du monomère en milieu acide a, tout d'abord, été menée sur ITO (Figure 51a). On note la croissance d'une réponse électrochimique entre 0 et 1 V imputée à l'oxydoréduction de PTFA [170,171]. Le pic cathodique à 0,25 V évolue, au fur et à mesure des cycles, jusqu'à 0,13 V de par la chute ohmique due au polymère. Le pic anodique, à 0,85 V, se décale progressivement jusqu'à 1,05 V de par l'effet conjugué de la chute ohmique et du caractère électroattracteur des fluors qui inhibe les réactions d'oxydation. Il faut noter que le front d'oxydation à 1,4 V ne correspond pas au domaine d'électroactivité de HClO_4 sur ITO car sa limite en oxydation est proche de 1,8 V. Il correspond en réalité à l'oxydation de TFA et diminue, au fur et à mesure des cycles, en concomitance avec l'accroissement du caractère irréversible de la réponse du polymère. Tout ceci s'explique par l'accroissement de la résistance au transfert de charges au niveau de l'électrode, dû à la faible conductivité de PTFA. Cette dernière se traduit également par le ralentissement de la charge consommée q (insert Figure 51a). L'électrolyse menée dans les mêmes conditions (Figure 49b) aboutissait à la même conclusion avec une forte chute du courant.

Il est intéressant de noter que la polymérisation de PTFA peut également être menée en milieu aqueux moins acide comme dans l'acide acétique CH_3COOH 2 M. Étant donné le faible taux de dissociation de cette espèce, on s'attend à avoir une chute ohmique qui ralentirait la polymérisation, or, on observe le contraire. La polymérisation est légèrement plus rapide dans ce milieu avec une diminution moins prononcée du courant durant l'électrolyse. Une explication serait que les ions acétate circuleraient moins difficilement dans le film polymère que les ions perchlorate. La CV de TFA dans CH_3COOH 2 M donne les mêmes résultats que dans HClO_4 2 M donc je ne détaillerai pas davantage les résultats dans ce milieu.

La CV de TFA a également été menée sur carbone (Figure 51b). Le pic d'oxydation de TFA à 1,2 V est bien visible. On retrouve le système de PTFA, avec un pic anodique à 0,75 V, au deuxième cycle, qui se décale à 0,97 V au dernier cycle, et un pic en réduction à 0,14 V, qui se décale à -0,07 V au dernier cycle. La réponse du polymère décroît rapidement car celui-ci n'adhère pas au carbone, si bien qu'après rinçage de l'électrode, on n'obtient plus aucune réponse électrochimique du polymère.

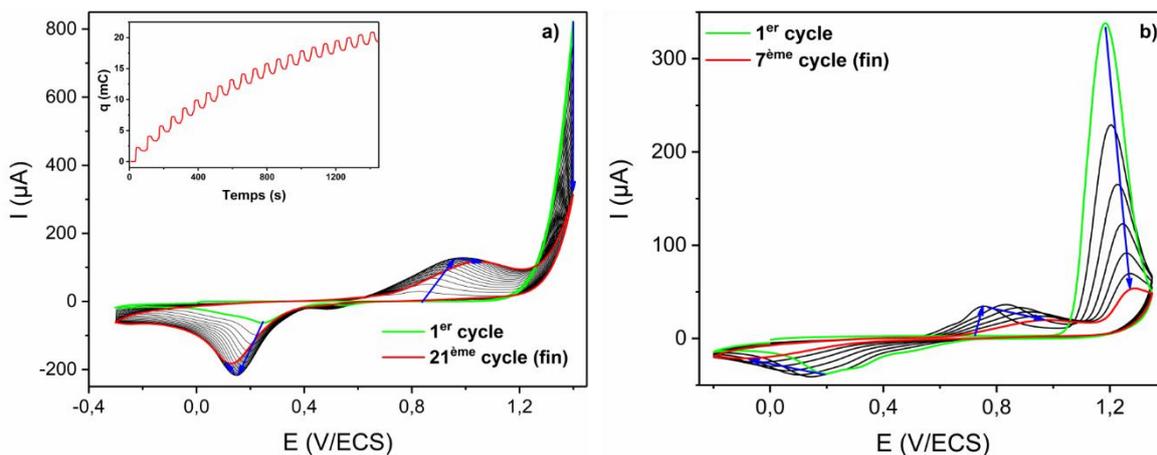


Figure 51. CV d'une solution de TFA 50 mM dans HClO_4 2 M à $0,05 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ sur a) plaque ITO, avec suivi de la charge q en insert, b) carbone vitreux.

II.1.2. Réponse électrochimique de PTFA

Les électrodes modifiées par PANI et PTFA sont étudiées par CV dans une solution de HClO_4 0,5 M sans monomère (Figure 52). La CV de PANI révèle deux systèmes d'oxydoréduction, comme attendu (chap.1 § I.3.1). La première oxydation à 0,33 V correspond à la transformation de la forme leucoéméraldine base (LEB) en sel d'éméraldine (ES). La seconde étape, à 0,6 V, correspond à l'oxydation d'ES jusqu'à la forme pernigraniline base (PNB).

Pour le film de PTFA, la réponse comporte un unique système fortement irréversible indiquant que la forme PNB est inaccessible. En effet, le fort décalage du potentiel d'oxydation à 1 V (contre 0,33 V pour PANI) indique un fort effet des groupements électroattracteurs qui inhibe l'oxydation. La réduction semble légèrement plus facile pour PTFA (0,15 V) que pour PANI (0,05 V). Une autre observation remarquable est la différence d'amplitude des courants, puisque l'intensité de la réponse de PANI est 100 fois supérieure à celle de PTFA. Certes les films n'ont pas la même épaisseur (1 μm pour PANI contre 100 nm pour PTFA), mais un film plus épais de PTFA ne donne pas de signaux électrochimiques plus intenses, et au contraire plus irréversibles. Ceci est dû, encore une fois, aux fluors qui gênent la migration des ions au cœur du polymère et le rendent moins conducteur.

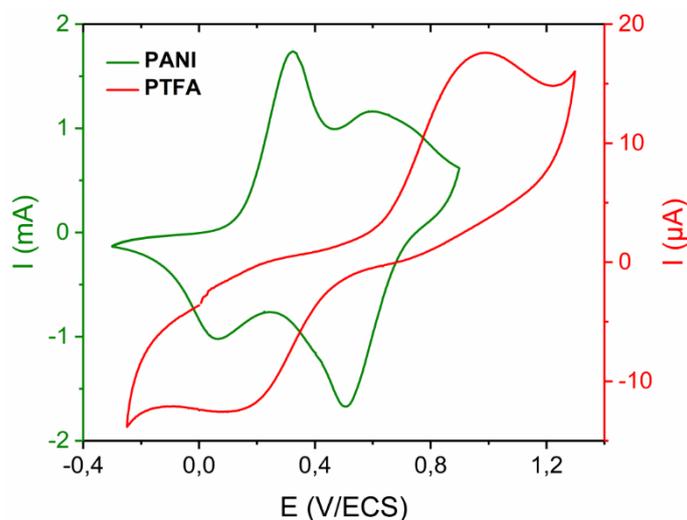


Figure 52. CV dans HClO_4 0,5 M, à $0,04 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$, d'un film épais de PANI (vert), déposé sur ITO par ChA à 1 V ($q_A = 280 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-1}$) d'une solution d'aniline 0,15 M dans HClO_4 2 M, et d'un film mince de PTFA (rouge), déposé sur ITO par CV (de -0,3 V à 1,4 V $q_A = 33 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$) d'une solution de TFA 50 mM dans CH_3COOH 2 M.

II.1.3. Mesure du blocage électrochimique de surface à l'aide d'une sonde redox

Nous avons utilisé une sonde électrochimique réversible, le couple $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] / \text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, afin de mesurer l'effet de l'épaisseur du film de PTFA sur le transfert de charge à l'électrode. Pour cela, nous avons préparé un film épais par ChA (épaisseur de $1 \mu\text{m}$ cf. éq 14 (Figure 49b)), et un film mince (épaisseur 140 nm cf. éq. 14) par CV (Figure 51a). Nous avons comparé les réponses obtenues à l'aide de ces deux électrodes modifiées à celle d'une électrode non recouverte. Tout d'abord, la CV de la sonde sur ITO nu () montre une différence ΔE de 120 mV entre les pics anodique et cathodique alors que la valeur attendue est de 58 mV. Cette différence est imputée à la résistivité de l'ITO.

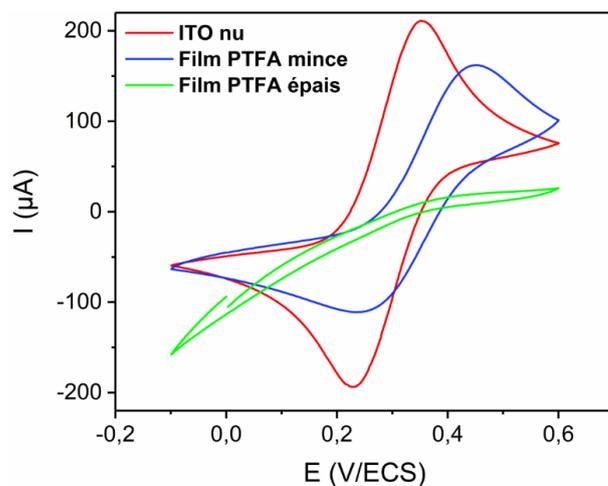


Figure 53. CV d'une solution $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 1 mM + $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ dans KCl 0,1 M sur électrodes d'ITO nue (rouge), recouverte d'un film mince de PTFA, déposé par CV (bleu) et d'un film épais (vert), déposé par ChA.

Le film mince de PTFA ne provoque qu'un blocage partiel de la sonde car le film n'apparaît pas continu à la loupe binoculaire. En revanche, dans le cas du film épais recouvrant totalement l'ITO, le signal de la sonde n'est plus visible, signe que le polymère fluoré bloque le transfert de charge, alors que dans le cas de PANI, ce transfert est juste ralenti.

Pour finir, on a rapidement évalué l'impact du film de PTFA sur le mouillage (Figure 54), par mesure de l'angle de contact avec une goutte d'eau. On constate une augmentation de l'angle de contact, de 56° sur ITO nu à 82° sur le film épais de PTFA. La différence est tenue de par la faible hydrophilie de notre ITO. En effet, ce matériau possède classiquement un angle de contact compris entre 30° et 50° , mais ces valeurs dépendent de la nature de l'ITO et de la méthode de nettoyage utilisée [101,133].

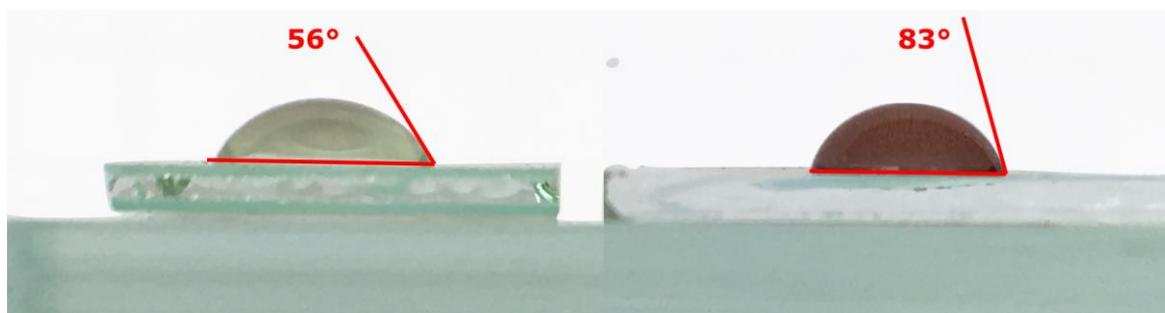


Figure 54. Mesure d'angle de contact avec de l'eau distillée sur ITO nu (gauche) et sur un film épais de PTFA déposé sur ITO (droite).

II.2. Comportement du polymère vis-à-vis du pH

La réponse électrochimique d'un film mince de PTFA a été étudiée dans différentes solutions tamponnées (Figure 55). Pour une meilleure appréciation de l'effet du pH, le courant a été normalisé par sa valeur maximale. En effet, entre chaque changement de solution, la réponse du polymère s'affaiblit car le film se détériore. C'est pourquoi j'ai dû utiliser deux films, l'un pour les pH acides (-0,3 à 1) et l'autre pour les pH plus basiques (1,8 à 7). Par souci de simplicité, la concentration et l'activité des ions oxonium sont considérées égales, de sorte que $pH = -\log[H^+]$. En réalité cette relation n'est valable que pour les $pH > 2$. Pour les milieux plus acides, il est nécessaire de prendre en compte l'impact de l'activité à l'aide de la théorie de Debye-Huckel [173] ou de la fonction d'acidité de Hammett, H_0 [174].

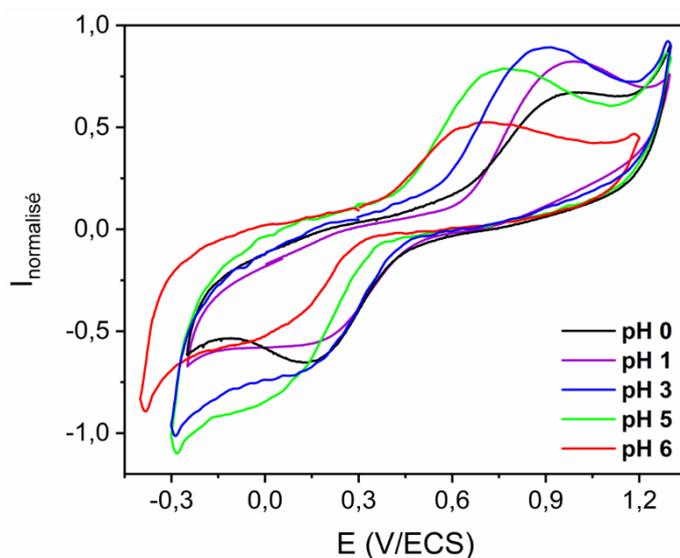


Figure 55. CV normalisée d'un film mince de PTFA déposé sur ITO dans différents milieux tampon Britton-Robinson (pH 6, 5 et 3) et dans des solutions de HClO_4 0,1 M (pH 1) et 1 M (pH 0), $\nu = 0,1 \text{ V.s}^{-1}$.

L'évolution des voltamogrammes montre un déplacement notable du pic anodique $E_{p_{\text{Ox}}}$ vers les potentiels positifs quand le pH diminue, avec $E_{p_{\text{Ox}}}$ à 0,62 V à pH 6 contre 0,97 V à pH 1 (Figure 55). Pour les pH plus acides, la dérive de $E_{p_{\text{Ox}}}$ est quasi nulle. Le pic cathodique subit aussi un déplacement, mais de plus faible amplitude puisque $E_{p_{\text{Red}}}$ passe de 0,02 V à pH 6 à 0,13 V à pH 1.

Le diagramme $E(\text{pH})$ se construit classiquement à partir des potentiels d'équilibre thermodynamique E_{eq} donnés par l'équation de Nernst. Il délimite les domaines de stabilité des différentes espèces en fonction de leur état d'oxydation et du pH. Il permet d'avoir une vue globale simplifiée du comportement du polymère (Figure 10 p. 36) [38,43–45].

Pour PTFA (Figure 55), nous l'avons construit à partir de $E_{p_{\text{Ox}}}$, compte tenu de l'écart significatif entre $E_{p_{\text{Ox}}}$ et $E_{p_{\text{Red}}}$. Les potentiels s'alignent sur des segments de droites ayant une pente nulle pour les $\text{pH} < 1,8$, et une pente de 62 mV.pH^{-1} pour les $\text{pH} > 1,8$ (Figure 56b). Aux pH acides, le transfert électronique s'effectue sans transfert de proton, ce qui correspond à la transition leucoéméraldine base (F_4LEB) / sel d'éméraldine (F_4ES) (en noir Figure 56a). Pour les pH plus basiques, la pente indique un transfert mettant en jeu autant de protons que d'électrons correspondant à la réaction $\text{F}_4\text{LEB} / \text{F}_4\text{ES}$ (en rouge Figure 56a). L'intersection des deux droites permet de déterminer la constante d'acidité de l'éméraldine (en bleu Figure 56a), $\text{pK}_{\text{a,E}} = 1,8$. Cette valeur est inférieure à celle déterminée pour PANI ($\text{pK}_{\text{a,E}} = 3$, cf. Figure 10 p. 36) en raison de l'effet électroattracteur des quatre atomes de fluors qui entravent la protonation de l'imine. Le même argument permet d'expliquer l'absence de la forme LES pour PTFA, car le $\text{pK}_{\text{a,LE}}$ déjà faible pour PANI [38] ($-0,2 < \text{pK}_{\text{a,LE}} < 1$) serait alors déplacé vers des pH beaucoup plus négatifs. La forme pernigraniline qui représente l'état le plus oxydé est de ce fait, également inaccessible.

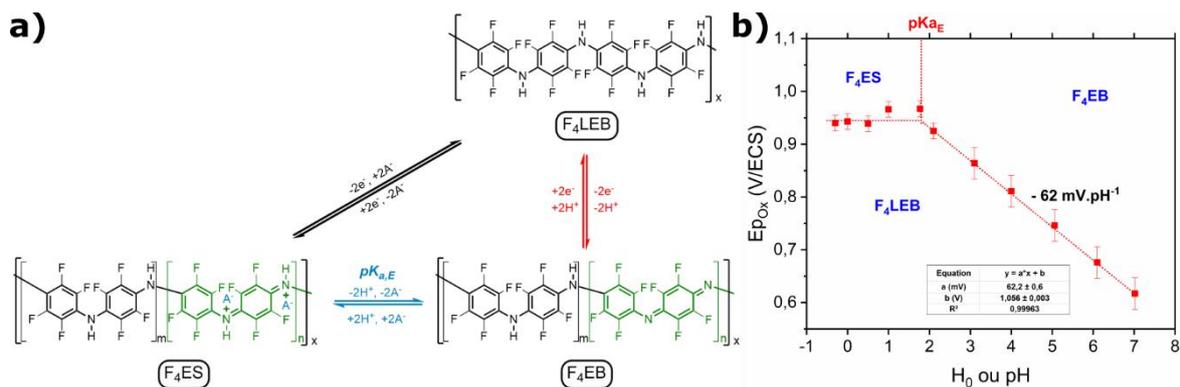


Figure 56. a) Schéma réactionnel de PTFA avec les équilibres d'oxydoréduction disposés à la verticale et les équilibres acido-basiques à l'horizontale, b) diagramme $E_{pOx} - pH$ (ou H_0) de PTFA où le déplacement du pic anodique est mesuré par CV dans une gamme de tampons Britton-Robinson (pH 1,8 à 7) et de solutions de $HClO_4$ (H_0 de -0,3 à 1).

L'étude du comportement vis-à-vis du pH permet de dessiner les domaines de stabilité des différentes formes de PTFA. Il apparaît que la forme F_4ES est accessible, bien que les données électrochimiques précédentes semblaient indiquer que PTFA ne possédait pas les propriétés semi-conductrices que confère pourtant cette forme particulière à PANI. Le diagramme E-pH ne rend compte, ni du niveau d'oxydation du polymère quantifié par le ratio imine/amine, ni du taux de dopage en anions de la forme F_4ES . La microbalance à quartz électrochimique ainsi que la spectroélectrochimie vont nous permettre de répondre à ces questions.

II.3. Étude par microbalance électrochimique à cristal de quartz (EQCM)

II.3.1. Suivi massique de la formation du film polymère

À l'aide de la microbalance à quartz électrochimique, nous avons suivi la charge consommée et la différence de fréquence au cours de la polymérisation du film. Elles ont la même allure avec des sens d'évolution inversés (Figure 57). La charge totale consommée est de 7,4 mC avec un Δf de - 2040 Hz. Le film obtenu a une épaisseur de 64 nm (éq. 15), bien inférieure à celle calculée à partir de la charge consommée (éq. 14) qui est de 190 nm.

$$d_{EQCM} = \frac{\Delta f}{K * \rho_{TFA}} = \frac{2040}{183,4 \cdot 10^6 * 1,744} = 64 \text{ nm} \quad (15)$$

La différence entre les deux techniques vient du fait que la coulométrie surestime la masse déposée, car d'une part le rendement faradique de la réaction de polymérisation n'est pas nécessairement de 100 %, et d'autre d'une part une fraction d'oligomères se dissout dans l'acide. PTFA a également été déposé via la même technique dans CH_3COOH 2 M avec un Δf de - 20 kHz. Le polymère semble se former plus facilement dans ce milieu.

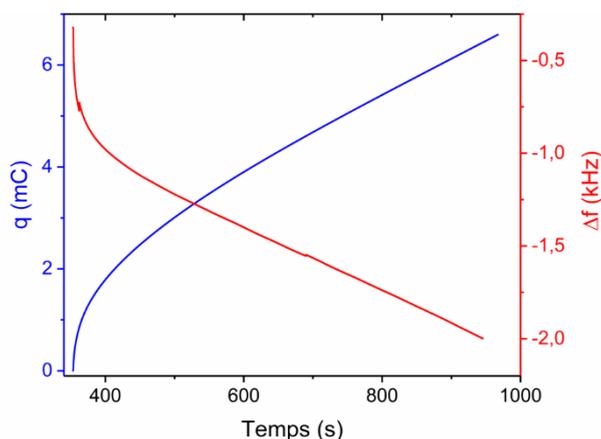


Figure 57. Suivi EQCM de la formation de PTFA par ChA à 1,4 V de TFA 50 mM dans HClO₄ 2 M sur quartz recouvert d'or.

II.3.2. Étude de la migration des ions en fonction du pH

Le film précédent est ensuite étudié en absence de monomère. À pH 1, on observe une diminution de la fréquence au niveau du pic d'oxydation, entre 0,75 et 1,1 V (Figure 58). En effet le polymère passe de sa forme F₄LEB à F₄ES (Figure 56) ce qui provoque un gain de masse dû à l'insertion d'ions perchlorate pour assurer l'électroneutralité du film polymère. Au-delà de 1,1 V, on ne tiendra pas compte de l'augmentation de masse observée car on se situe au pied du mur d'oxydation du solvant. En réduction, le pic cathodique large est peu visible, mais on observe une augmentation de la fréquence, signe de l'expulsion difficile des ions ClO₄⁻ associée à la neutralisation du polymère. La variation de fréquence durant l'oxydation de PTFA permet d'isoler la contribution des perchlorates et donc d'estimer le taux de dopage en perchlorates du polymère, suivant l'éq. 16. Il est délicat d'effectuer le même calcul en réduction car la variation positive de fréquence observée, plus importante, est à la fois due à l'expulsion des perchlorates et à la dégradation du polymère.

$$\frac{ClO_4^-}{TFA} = \frac{\Delta f_{ClO_4^-} * M_{TFA}}{(\Delta f_{PTFA} - \Delta f_{ClO_4^-}) * M_{ClO_4}} = \frac{300 * 165,1}{(2040 - 300) * 99,4} = 0,3 \quad (16)$$

avec M_{TFA} et M_{ClO₄⁻} (g.mol⁻¹) les masses molaires de TFA et ClO₄⁻, Δf_{PTFA} (Hz) et Δf_{ClO₄⁻} les variations de fréquence mesurées suite à l'électropolymérisation du film et la contribution des perchlorates. La différence de fréquence, Δf_{PTFA}, a été déterminée en moyennant la variation de fréquence sur les 5 premiers cycles de la CV (la Figure 58 ne présente que deux balayages). On obtient alors un taux de dopage en perchlorate de l'ordre de 0,3 à pH 1.

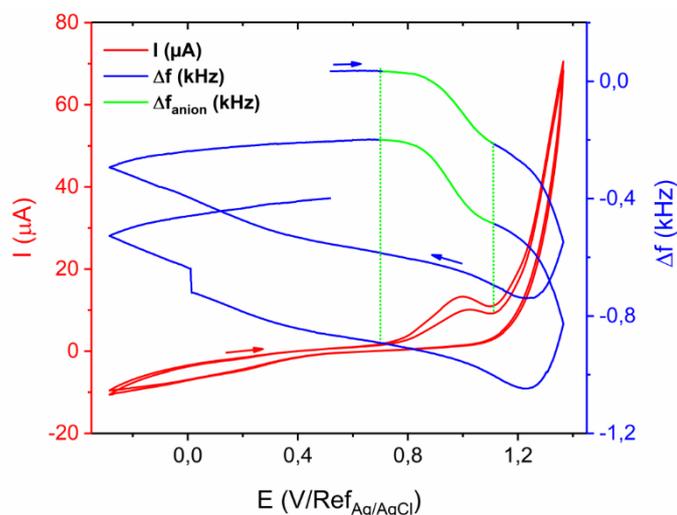


Figure 58. Suivi EQCM lors d'une CV dans HClO_4 0,1 M d'un film de PTFA déposé sur quartz recouvert d'or, $v = 20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Une expérience similaire a été menée à l'aide d'un film de PTFA électrodéposé dans CH_3COOH 2 M puis étudié dans un tampon acétate de pH 4. Avant l'électrolyse, une CV de contrôle (2 cycles) a été réalisée ; la Figure 59a présente le second cycle. Après le premier cycle, un film de PTFA a été déposé, et on retrouve l'oxydation du polymère entre 0,45 et 1,1 V. Durant cette oxydation une variation de fréquence $\Delta f_{\text{CH}_3\text{COO}^-}$ de -480 Hz est mesurée, soit un taux de dopage de 0,19 (éq. 16). Ce taux est plus faible qu'à pH 1, car ici la solution possède un pH de 2,2. Celui-ci reste proche du pKa d'équilibre $\text{F}_4\text{LEB} / \text{F}_4\text{ES}$ ($\text{pK}_{a,E} = 1,8$) ce qui explique l'existence d'un dopage. Les résultats à pH 4 présentent une forte dérive de la fréquence, signe d'une dégradation progressive du film. La perte de masse semble plus intense en réduction (Figure 59 en vert) ce que l'on peut attribuer à l'expulsion d'ions acétate. Avec un $\Delta f_{\text{CH}_3\text{COO}^-}$ d'en moyenne - 64 Hz, le taux de dopage en anions est estimé à 0,009. Ce résultat est en accord avec le diagramme E(pH) qui montre qu'à pH 4, PTFA est sous sa forme émeraude base (F_4EB) (Figure 56b).

Le dopage de PANI (chap. 1 § I.3.3 p. 37) a également été étudié par EQCM [175–177]. Baba *et al.* [176] rapportent le suivi EQCM d'un film de PANI dans H_2SO_4 0,5 M. Ils observent une augmentation de masse attribuée à la transition LEB/ES par insertion d'ions SO_4^{2-} , puis une diminution de masse lors de la transition ES/PNB, par libération de SO_4^{2-} . La détermination du taux de dopage de la forme ES reste cependant délicate car, à ce pH, la forme leucoéméraldine est en partie protonée sous sa forme LES [177]. Une expérience similaire conduite dans l'acétonitrile [178] montre que la transition ES/PNB s'accompagne d'une augmentation de masse durant l'oxydation, signe de l'insertion d'anions, attestant que la forme PNS est accessible en milieu organique acide. Des résultats similaires ont été observés pour la polyméthoxyaniline [179] dans HCl et HClO_4 . Les auteurs soulèvent la question de l'insertion de molécules d'eau en même temps que l'anion, notamment dans le cas des ions chlorure dont la sphère de solvation est importante. Cependant dans notre cas,

l'ion perchlorate, de par sa taille, n'est pas solvato [180,181]. Pour finir, PDMA a également été étudié par EQCM [36] ce qui a permis de prouver que l'effet électrodonneur des deux groupements méthoxyles augmente le pK_a des différents équilibres acido-basiques des formes leucoéméraldine, éméraldine et pernigraniline.

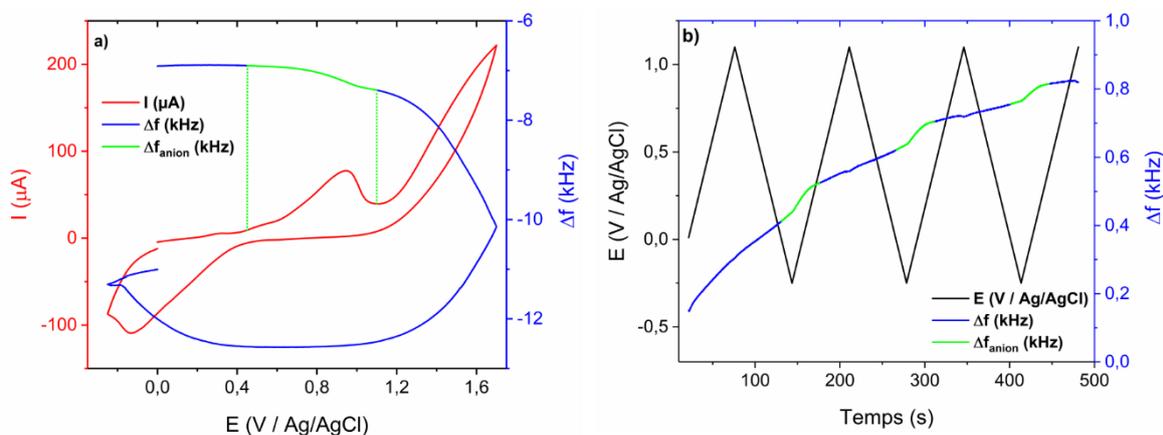


Figure 59. a) Suivi EQCM d'une CV (2nd balayage) de TFA 50 mM dans CH_3COOH 2 M sur quartz recouvert d'ITO, $v = 0,1 V.s^{-1}$, b) Suivi EQCM d'une CV dans un tampon acétate (pH 4) d'un film de PTFA déposé sur quartz recouvert d'ITO, $v = 20 mV.s^{-1}$.

II.4. Étude des propriétés optiques par spectroélectrochimie

Le spectre d'absorption du monomère TFA affiche une seule bande à 264 nm (Figure 60a). Lors de l'électropolymérisation, on observe un déplacement bathochrome de celle-ci à 286 nm. Par ailleurs, la formation du polymère donne naissance à deux nouvelles bandes : l'une apparaît comme un épaulement à 330 nm et l'autre, large, à 445 nm. Compte tenu du potentiel de l'électrolyse et du pH du milieu, le film formé est, *a priori*, dans son état intermédiaire protoné F_4ES (Figure 56). Le film polymère est ensuite réduit à -0,2 V pour que celui-ci atteigne l'état F_4LEB (Figure 60b).

La réduction provoque un effondrement de la bande à 445 nm, alors que la bande à 286 nm demeure stable. La cinétique est cependant très lente, puisqu'il faut 180 s pour éteindre cette bande. Une réduction trop poussée induit une altération du polymère avec effondrement de la bande à 286 nm. Usuellement, les matériaux électrochromes, comme le bleu de Prusse [182] ou PANI [53], ont des temps de réponse de l'ordre de quelques secondes, voire même inférieurs à la seconde dans le cas de dispositifs nanostructurés à base de PEDOT [183]. Astratine *et al.* [170] ont étudié les propriétés d'électrochromisme de couches minces de PTFA (≈ 20 nm d'épaisseur) sur une gamme spectrale plus restreinte (420 – 750 nm). La variation de couleur du polymère était alors tenue, passant d'orange-marron pour la forme oxydée à orange pâle pour la forme réduite. Cependant, il est difficile d'attribuer les propriétés d'électrochromisme à PTFA seul, car le comportement n'est observé qu'en présence du monomère en solution [171]. En l'absence de celui-ci, la

commutation de l'absorbance avec le potentiel imposé n'est qu'évanescence et on peut en conclure que TFA exalte les réponses optique et électrochimique de PTFA [171].

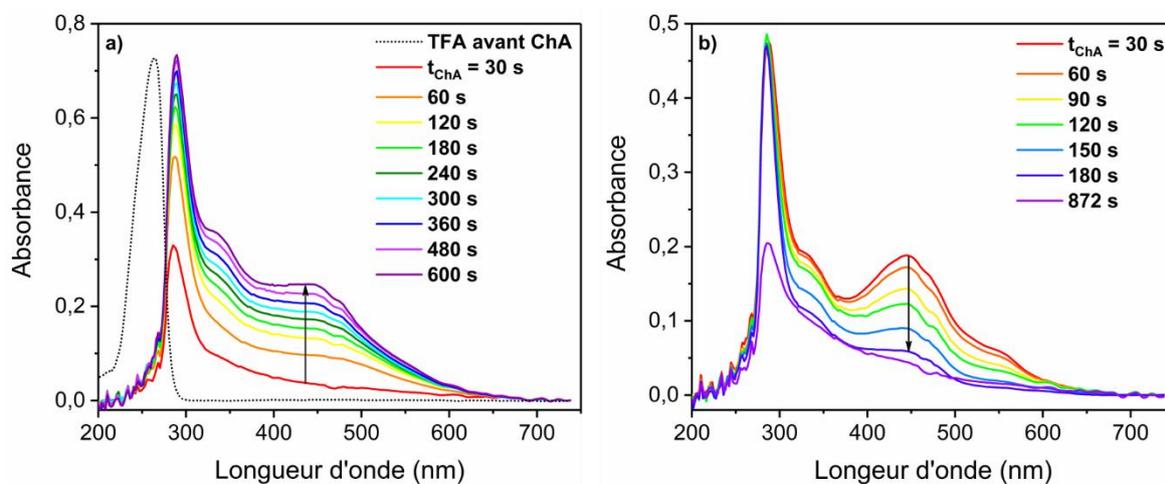


Figure 60. Suivi du spectre d'absorbance lors de la formation du film PTFA par ChA à 1,25 V sur grille d'or d'une solution de TFA 50 mM dans HClO₄ 2 M (spectre du monomère TFA donné en pointillé), b) suivi UV-Vis de la réduction du film formé par ChA à -0,2 V dans le même milieu (un spectre toutes les 30 s).

Pour rappel (Chapitre 1 § I.3), la forme réduite LEB de PANI présente une unique bande à 320 nm tandis que la forme intermédiaire EB présente deux bandes, à 320 et 640 nm [56]. La forme dopée ES possède une troisième bande au-delà de 800 nm [184–186], attribuée à la forme de résonance polaronique (cf. chap. 1 § I.3.4). La littérature consacrée aux polyanilines monofluorées [187,188] indique que l'introduction d'un fluor sur le noyau aromatique induit un déplacement hypsochrome des bandes d'absorption de la forme EB de PANI (à 296 nm et 496 nm) [187,188]. Dans le cas de PTFA, qui se trouve à l'état F₄ES en début de réduction, on retrouve un fort déplacement hypsochrome avec les deux bandes à 286 et 445 nm. On note l'absence d'absorption au-delà de 600 nm, signe que la forme polaronique n'est pas observable, à moins que celle-ci ne soit caractérisée par la faible bande à 550 nm (Figure 60b), mais cela représenterait un fort décalage de 250 nm par rapport à celle de PANI. Pour PDMA, l'effet électrodonneur des méthoxyles induit un déplacement bathochrome puisque la bande à 320 nm de PANI se retrouve à 375 nm pour PDMA [165,167,189].

Au final, dans le cas de PTFA, la bande à 286 nm peut être attribuée à la transition $\pi-\pi^*$ des unités benzéniques, tandis que la bande à 445 nm est associée aux unités quinoïdiques. L'effondrement de cette dernière lors de la réduction s'explique par la réduction des fonctions imines en amines. Compte tenu de l'intensité des deux pics, on peut estimer l'état d'oxydation de PTFA à une unité quinoïdique pour deux unités benzéniques.

Pour conclure cette section, la caractérisation électrochimique de PTFA a mis en lumière un comportement particulier qui diffère de celui de PANI par l'impact des quatre atomes de fluor. En effet, leur effet hydrophobe amoindrit la réponse électrochimique du

polymère qui se comporte davantage comme une barrière passivant l'ITO. Par ailleurs, l'effet électroattracteur des substituants entrave l'oxydation de PTFA puisque la forme totalement oxydée, pernigraniline, est inaccessible et sa forme émeraaldine ne comprend qu'une unité quinoïdique pour deux unités benzéniques. Ainsi, PTFA n'atteint pas totalement la forme sel d'émeraaldine susceptible de lui conférer des propriétés de conduction polaronique. En outre, l'effet des fluors va de pair avec l'absence de propriétés électrochromiques probantes.

III. Électrosynthèse et caractérisations chimiques et thermiques de PTFA

La synthèse électrochimique de PTFA permettra de compléter sa compréhension par l'ajout de caractérisations chimiques (spectroscopies RMN et IR) et thermiques (ATG et DSC).

III.1. Spectroscopie infrarouge (IR)

Le spectre laisse apparaître un large pic à $1610 - 1640 \text{ cm}^{-1}$ attribué aux liaisons C=C des unités quinoïdiques [190,191] (Figure 61). Le pic de forte intensité à 1508 cm^{-1} , attribué aux liaisons C=C des unités benzéniques [190,191], montre leur prédominance dans le polymère. Les bandes à 1378 et 1282 cm^{-1} sont attribuées à l'élongation des liaisons C-N respectivement des unités quinoïdique [190] et benzénique [192]. La liaison C-F, que l'on trouve habituellement entre 1150 et 1220 cm^{-1} [32,193,194], est associée à la bande à 1180 cm^{-1} .

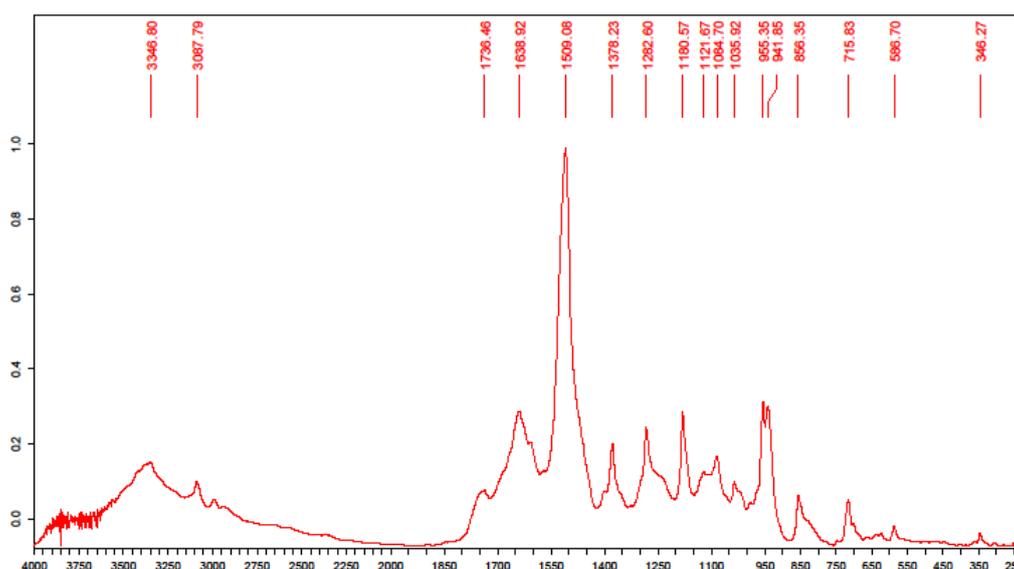


Figure 61. Spectre infra-rouge en transmission de PTFA dispersé dans une pastille KBr.

III.2. Spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN)

Les couplages fluors J_{F-F} sur les benzènes sont bien connus [195]. Le couplage ortho est de l'ordre de 20 Hz alors que les couplages méta et para sont plus variables, respectivement de -20 à +20 Hz et de +5 à +20 Hz. Le spectre ^1H de TFA (Figure 62a) montre un singulet à 5,43 ppm intégrant pour deux hydrogènes, attribué au groupement $-\text{NH}_2$, ainsi qu'un triplet de triplets (tt) à 6,59 ppm attribué au proton aromatique avec des constantes de couplage $J_{\text{H}-\text{F}_2,\text{F}_3} = 10,7$ Hz et $J_{\text{H}-\text{F}_3,\text{F}_4} = 7,2$ Hz.

En ce qui concerne PTFA, les seuls signaux attendus en RMN ^1H proviennent de l'hydrogène terminal de la chaîne polymère ainsi que des ponts amines secondaires. Plusieurs triplets de triplets sont visibles sur le spectre. Le plus intense apparaît à 7,85 ppm, décalé de 1,2 ppm par rapport à celui observé pour le monomère, du fait de la condensation de l'amine avec un autre noyau aromatique fluoré (Figure 62). Les constantes de couplage $J_{\text{H}-\text{F}_2,\text{F}_3} = 10,3$ Hz et $J_{\text{H}-\text{F}_3,\text{F}_4} = 7,4$ Hz sont proches de celles mesurées dans le cas de TFA. Le spectre montre des traces de monomère qui n'a pas réagi (tt à 6,85 ppm), ainsi qu'un autre triplet de triplets à 7 ppm que l'on peut attribuer à la présence de dimères. L'intégration des différents signaux montre que pour 100 chaînes polymériques, 18 dimères et 9 monomères sont toujours présents. Néanmoins, ces signaux ne concernant que les ^1H terminaux, le ratio massique est bien plus favorable aux formes polymères. Les multiplets non résolus entre 7 et 7,7 ppm peuvent être attribués à la présence d'oligomères qui avaient été mis en évidence lors de tentatives de séparation du brut réactionnel en chromatographie sur couche mince. Par ailleurs, la présence de deux singulets larges d'égale intégration, à 8,33 et 9,89 ppm, suggère l'existence de deux type d'amines [196].

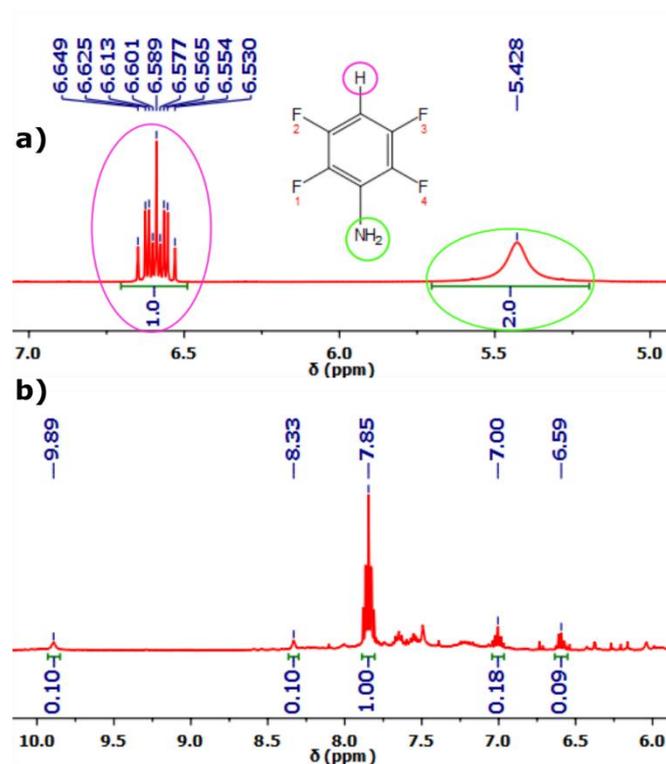


Figure 62. Spectre RMN ^1H (300 MHz, acétone deutérée) de : a) TFA, b) PTFA.

Le spectre ^{19}F de TFA (Figure 63a) fait apparaître deux multiplets d'égale intégration à -163,7 ppm, attribués aux atomes de fluor F_2 et F_3 , fortement couplés à l'hydrogène aromatique, et un multiplet centré à -144,1 ppm attribué à F_1 et F_4 . Le spectre ^{19}F du polymère montre deux pics d'égale intégration à -151,8 et -140,3 ppm, ce qui semble indiquer la présence de deux environnements chimiques différents pour les atomes de fluor, comme rapporté pour la poly(3-fluoroaniline) [197]. Cette observation confirme l'hypothèse de la présence d'unités benzéniques et quinoïdiques dans le polymère, signe que celui-ci serait dans un état d'oxydation proche de l'émeraaldine. Cette affirmation est confirmée par les mesures IR et les caractérisations électrochimiques (§ II).

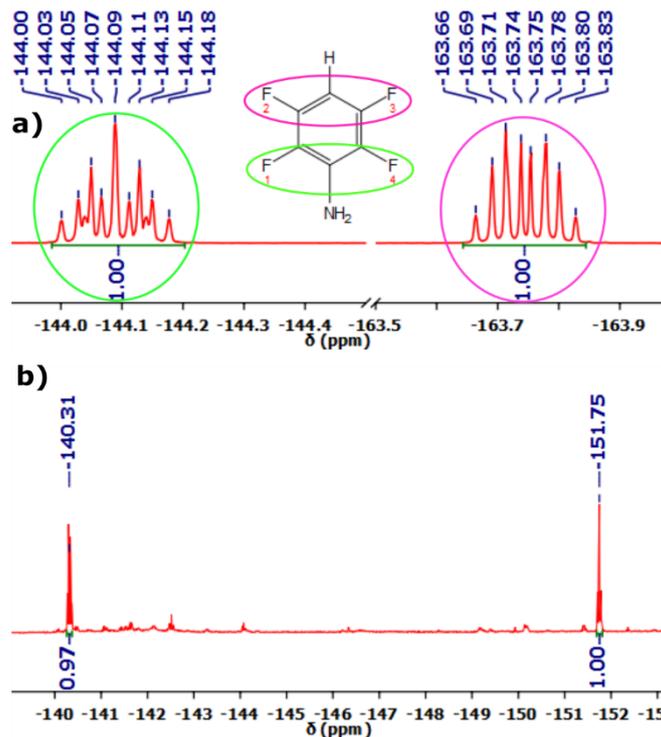


Figure 63. Spectre RMN ^{19}F (470 MHz, acétone deutérée) de : a) TFA, b) PTFA.

III.3. Analyse thermogravimétrique (ATG) et calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

L'analyse ATG menée de 25 à 300 °C montre un début de perte de masse à 105 °C assignée au dégazage de vapeur d'eau. La température de décomposition définie pour une perte de masse de 10 % du matériau est de 170 °C pour ce polymère fluoré. À 300 °C, 45 % du polymère a été dégradé. La stabilité thermique de PTFA est plus basse que celle de la poly(fluoroaniline) dont la température de décomposition est donnée vers 250 – 300 °C [47,198] alors qu'elle est de l'ordre de 250 °C pour PDMA [199,200]. Pour PANI, la décomposition s'effectue en trois étapes [201,202] avec le relargage d'eau vers 100 °C, la dégradation du dopant acido-basique entre 200 et 400 °C et enfin la dégradation du squelette du polymère vers 400 °C [203]. Ainsi la stabilité thermique de la forme EB de PANI est plus grande que celle de sa forme dopée ES [190].

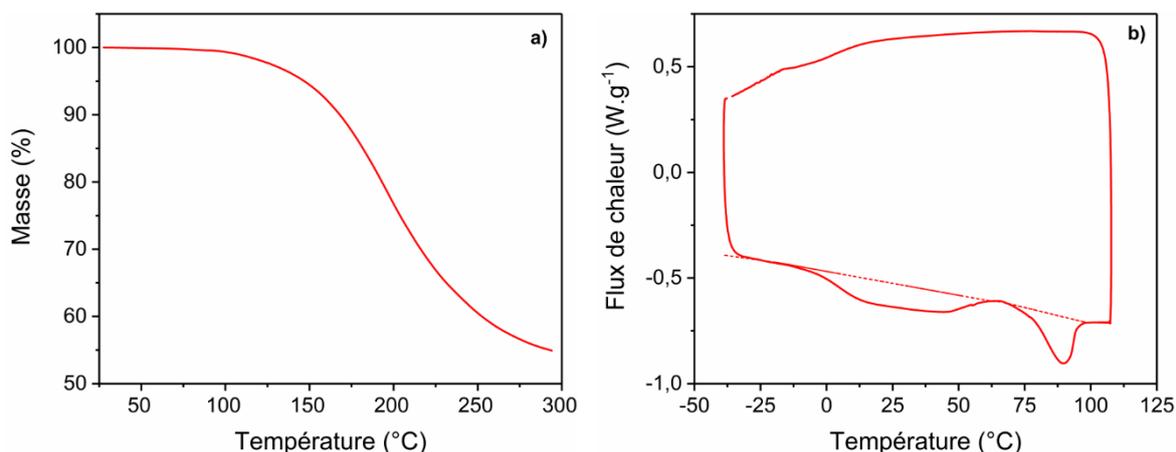


Figure 64. a) ATG de PTFA 25 °C à 300 °C à 10 °C.min⁻¹ sous flux d'azote, b) DSC de PTFA de -40 °C à 110 °C sous flux d'azote à 20 °C.min⁻¹.

L'analyse DSC met en évidence une large transition endothermique de -10 à +60 °C attribuée à la fusion du monomère ($T_{\text{fus TFA}} = 32$ °C) et des oligomères de petites tailles. Un second pic, dont le maximum est à 89 °C, indique la fusion du polymère. Il s'agit bien d'une fusion puisque le polymère passe à l'état liquide, ce qui est dû aux atomes de fluor qui diminuent fortement l'énergie de cohésion du matériau. Pour PANI, on parle davantage d'une température de réorganisation du polymère (« interchain crosslinking temperature »), s'apparentant à une transition vitreuse, vers 250 °C [190]. Cette même température diminue vers 210 °C dans le cas des polyfluoroanilines [198].

IV. Caractérisations physiques de surface des films polymères

Afin de compléter l'étude menée sur PTFA, nous avons effectué des caractérisations physiques de surface de PTFA, PDMA et PANI, auprès de la plateforme technique ARCEM du Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne (LICB) à Dijon.

IV.1. Imagerie par microscopie électronique à balayage (MEB)

PANI possède une morphologie peu dense sous forme d'un enchevêtrement de fils de 200 nm de diamètre et de plusieurs μm de longueur (Figure 65a et b). Malgré la faible adhérence du polymère au substrat, celui-ci recouvre entièrement l'ITO de manière homogène, si bien que nous obtenons des images similaires au bord et au centre du dépôt. Ce type de structure a déjà été observé précédemment, mais on retrouve également des formes micro et nanotubes [204], des microsphères [205,206] et des dendrites [207]. Le polymorphisme de ce polymère dépend de la technique de polymérisation (voie chimique ou électrochimique), de la présence de surfactant dans le milieu et de la composition du milieu.

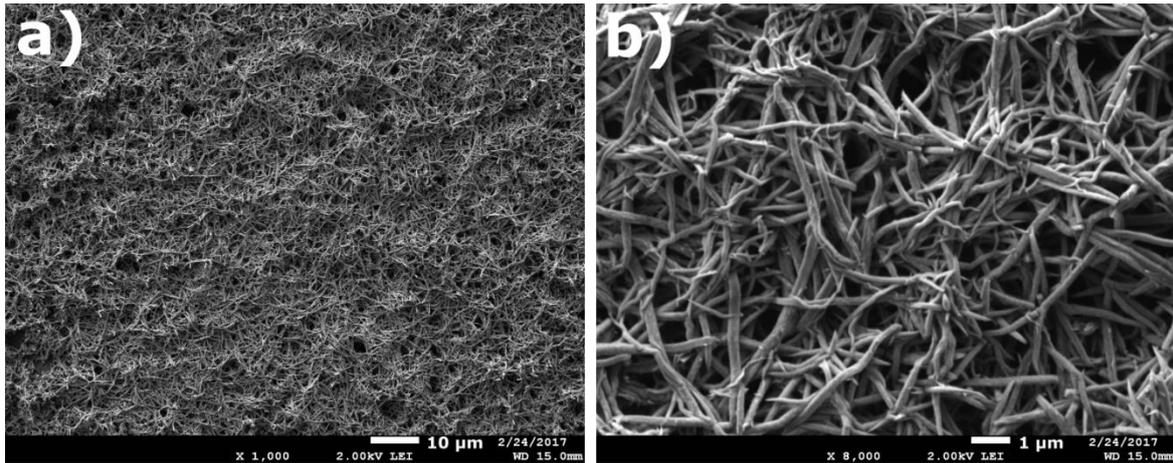


Figure 65. a) Image MEB prise au centre d'un film de PANI électrodéposé sur plaque d'ITO, b) zoom x8 de l'image précédente.

On observe un comportement similaire pour le film de PDMA qui affiche une morphologie poreuse en forme de brocolis (Figure 66) qui recouvre le substrat de manière homogène. Là encore, ce type de structure a été précédemment observé [208], mais on trouve également des structures en aiguilles [209,210] parfois sous forme de phase hexagonale [211].

La structure de ces deux polymères s'explique, entre autres, par leurs propriétés électriques, observées lors de la polymérisation électrochimique. Après une phase de nucléation caractérisée par un faible courant en début d'expérience, la croissance du polymère s'accélère avec une augmentation du courant (cf. § I.1). Cela tend à démontrer que PANI et PDMA croissent très rapidement sur eux-mêmes, d'où la morphologie lacunaire observée qui s'explique également par le caractère hydrophile de ces deux polymères.

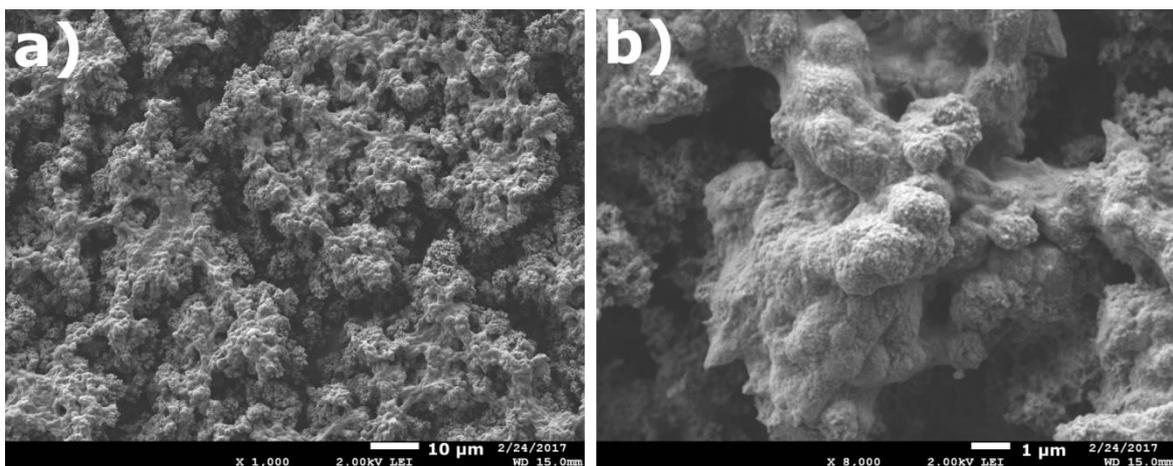


Figure 66. a) Image MEB prise au centre d'un film de PDMA électrodéposé sur plaque d'ITO, b) zoom x8 de l'image précédente.

Concernant PTFA, l'effet des fluors modifie considérablement la morphologie du polymère. En effet, celui-ci adopte une structure compacte (Figure 66a) avec peu de reliefs hormis la présence de grains amorphes de plusieurs microns (Figure 66b) qui pourraient matérialiser les sites de nucléation du polymère. Ce polymère ne recouvre pas le substrat de manière homogène et présente une morphologie différente vers les bords. Le film possède alors une structure sous forme de flaques d'huile laissant, par endroits, apparaître l'ITO en clair (Figure 66c).

Cette morphologie s'explique à nouveau par les propriétés du polymère. La présence des quatre atomes de fluor sur le noyau phényle rend celui-ci excessivement hydrophobe, ce qui diminue également son affinité pour le substrat. Il en résulte une croissance lente, caractérisée par une rapide diminution du courant lors de la polymérisation (cf. § I.1), signe d'un blocage de l'électrode (cf. § II.1.3) associé à la faible conductivité du polymère. Cette hypothèse a été confirmée par l'accumulation d'électrons à la surface du film lors de l'acquisition des images (taches blanches), alors que ce problème n'a pas été rencontré pour les deux autres polymères.

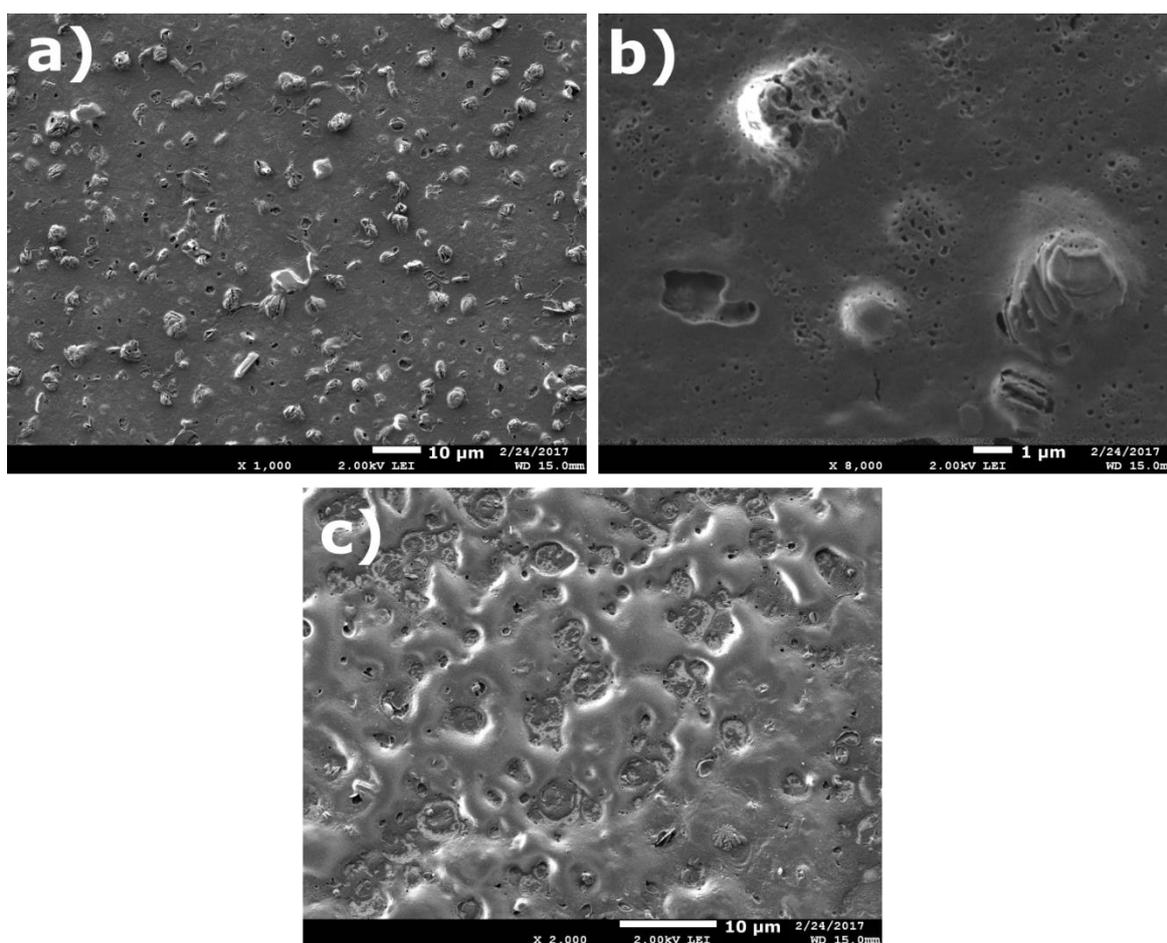


Figure 67. a) Image MEB prise au centre d'un film de PTFA, b) Zoom x8 de l'image précédente,, c) image MEB prise au bord d'un film de PTFA électrodéposé sur plaque d'ITO.

Ainsi, l'imagerie MEB indique que la nature des substituants modifie la morphologie des films polymères, notamment au travers d'une modification de leurs propriétés électrochimiques décrites § I et § II. L'analyse XPS qui va suivre va permettre de confirmer l'ensemble de ces observations.

IV.2. Spectroscopie photoélectronique par rayons X (XPS)

Il est important de signaler que les informations issues de l'analyse XPS (aire et position des pics) sont fortement dépendantes de la calibration interne ainsi que de la méthode de déconvolution utilisée. Ces deux critères conduisent à une dispersion des données issues de la littérature. Il faut donc garder à l'esprit que l'XPS ne donne que des tendances à ne pas surinterpréter comme des résultats d'une précision absolue. Enfin, l'analyse XPS d'échantillons préparés à l'air est systématiquement perturbée par la présence d'une couche de contamination d'espèces hydrocarbonées de 1 à 2 nm d'épaisseur qui vient fausser les résultats sur le carbone et l'oxygène.

IV.2.1. Analyse semi-quantitative

Le Tableau 4 résume les ratios atomiques issus de l'analyse XPS semi-quantitative comparés aux ratios théoriques entre parenthèse. PDMA possède un ratio C/N de 8,4 proche de la valeur attendue. Le taux de perchlorates est de 0,7, signe d'un fort dopage acido-basique des sites amine / imine du polymère. La présence d'oxygène avec un ratio de 4,8 provient à la fois du perchlorate ($0,7 \times 4 = 2,8$) et des groupements méthoxyles (2). Après soustraction de la contribution des méthoxyles, on retrouve un ratio O / Cl de 4 provenant de ClO_4^- . Pour PANI, on retrouve également un fort taux de perchlorate de 0,8 avec un ratio C / N proche de 6 et un ratio O / Cl de 4, caractéristique de ClO_4^- . En théorie, la forme émeraaldine protonée (cf. chap. 1 § I.3.2) admet un taux maximal de dopage en anion de 0,5. L'excès pourrait provenir de traces d'électrolyte support, non éliminées lors du rinçage.

	C / N	O / N	F / N	Cl / N	O / Cl
PDMA film	8,4 (8)	4,8		0,7	4* (4)
PTFA poudre	7,8 (6)	0,7 (0)	3,3	0	
PTFA film	7,3 (6)	1,4	3,7 (4)	0,3	5,3 (4)
PANI	5,7 (6)	3,1		0,8	4 (4)

Tableau 4. Ratios atomiques expérimentaux et théoriques (entre parenthèses) des films de PTFA, PDMA et PANI ainsi que de la poudre de PTFA synthétisée par électrochimie. *Après soustraction de la contribution O(1s) des méthoxyles (2).

Les résultats pour PTFA (film et poudre) indiquent une pollution carbonée avec un ratio C / N largement supérieur à celui attendu. On observe un ratio F / N de 3,7 pour le film de PTFA et 3,3 pour la poudre contre 4 attendu. Par ailleurs, on remarque un léger dopage acido-basique avec un ratio Cl / N de 0,3 pour le film de PTFA, qui, à défaut d'avoir été rincé dans l'éthanol (car PTFA est soluble dans ce solvant), a été rapidement rincé à l'eau distillée. La poudre de PTFA a, quant à elle, été totalement neutralisée par les rinçages intensifs à l'eau puisqu'on ne détecte plus de chlore. Dans les deux cas, la présence d'oxygène à un taux anormalement élevé peut s'expliquer par une pollution de surface ou par une suroxydation du polymère (électrolyse menée à trop haut potentiel lors de la polymérisation).

IV.2.2. Analyse de la déconvolution des spectres XPS haute résolution des différents atomes

La déconvolution des spectres C(1s) des films de PDMA, PTFA et PANI (Figure 68) est détaillée dans le Tableau 5 avec l'attribution des différentes contributions. On retrouve à 284,1 eV les liaisons C=C et C-H du phényle (attendu à 284,4 eV [212]), prépondérantes dans le spectre de PANI puisqu'il n'est pas substitué. Cette contribution n'est, en revanche, pas observée pour PTFA car tous les carbones sont substitués par un atome de fluor. C'est pourquoi on observe une contribution majoritaire à 286,6 eV attribuée aux liaisons C-F [213] et une autre à 284,9 eV attribuée aux liaisons C-N [214]. Les autres contributions sont attribuées à des liaisons C-O et C=O provenant soit de la suroxydation du polymère, soit de pollutions hydrocarbonées, sauf dans le cas de PDMA où le pic à 286,8 eV est attribué aux liaisons C-O des groupements méthoxyles.

Le spectre Cl(2p) de chaque polymère (Figure 69b) montre un pic à 207 eV caractéristique des ions perchlorate [215,216]. Le film de PTFA montre également un léger pic à 200 eV signe de la présence d'ions chlorure [217] qui pourraient provenir de la réduction du perchlorate lors du processus de suroxydation du polymère, supposé expliquer le taux d'oxygène anormalement élevé (Tableau 4).

Le spectre O(1s) confirme la présence de ClO_4^- avec une contribution majoritaire à 531,7 eV issue de la liaison Cl-O [218]. Les faibles contributions vers 533 eV sont attribuées à des liaisons C=O issues de la suroxydation des polymères [193]. Pour PDMA, on trouve une contribution non négligeable à 532,7 eV issue de la liaison C-O des groupements méthoxyles [200].

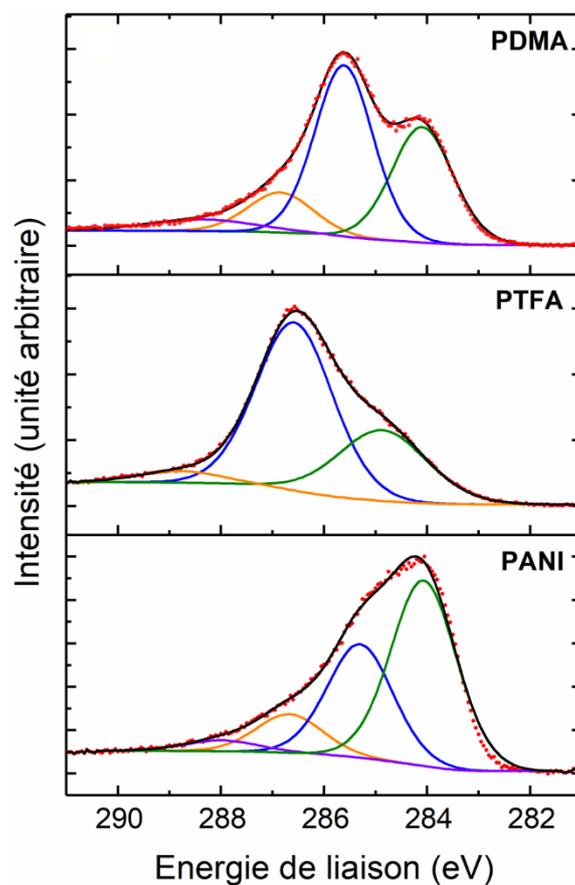


Figure 68. Spectres haute résolution C(1s) des films de PDMA, PTFA et PANI ainsi que de PTFA électrosynthétisé. Le spectre brut (points rouges) est déconvolué en plusieurs contributions (traits pleins).

	Énergie de liaison (eV)				
	C=C	C-N	C-O	C-F	C=O
PDMA	284,1	285,6	286,8		288,4
PTFA		284,9		286,6	288,8
PANI	284,1	285,3	286,7		288

Tableau 5. Position des contributions issues de la déconvolution du spectre C(1s) des films de PDMA, PTFA et PANI.

La Figure 70a donne le spectre F(1s) du film de PTFA, avec une unique contribution à 686,8 eV, attribuée aux liaisons C-F [219] et que l'on retrouve, à l'identique, dans le spectre F(1s) de la poudre (non présenté).

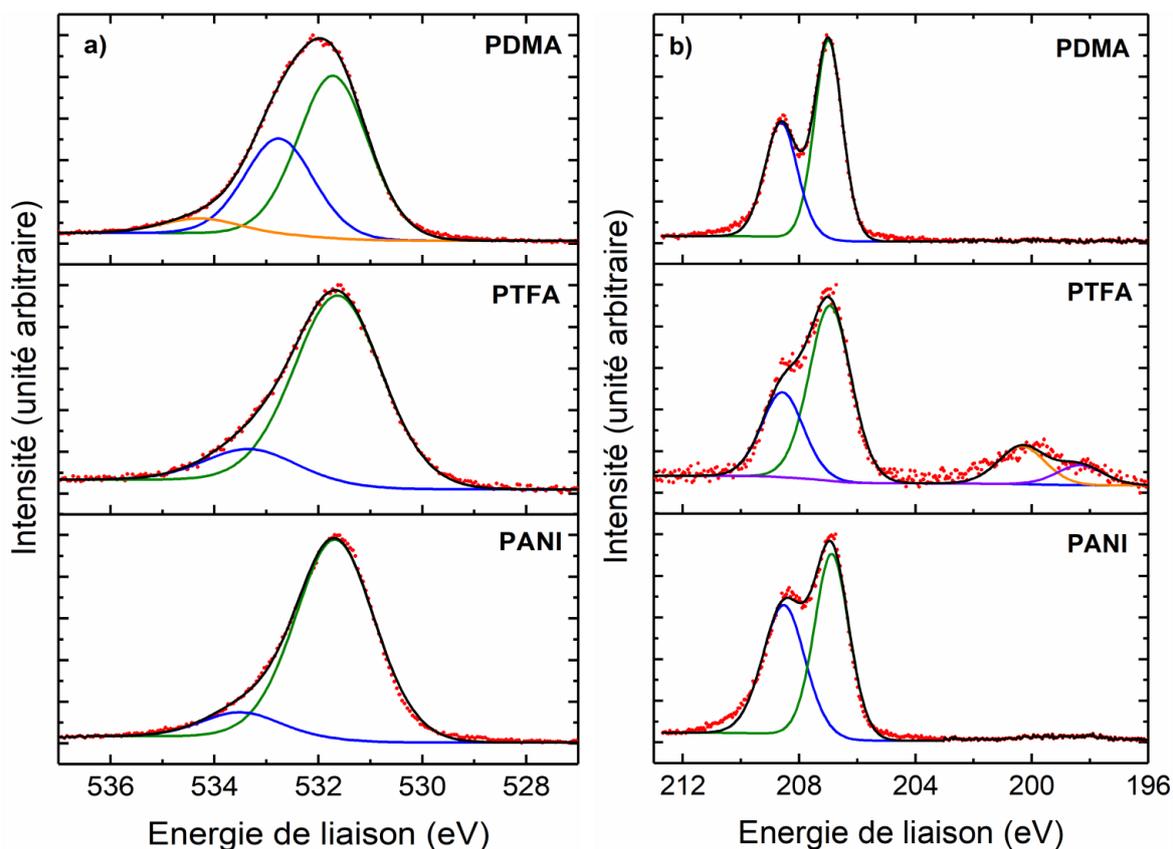


Figure 69. Spectres XPS haute résolution des films de PDMA, PTFA et PANI : a) O(1s), b) Cl(2p). Le spectre brut (points rouges) est déconvolué en plusieurs contributions (traits pleins).

La déconvolution des spectres N(1s) des films de PTFA, PDMA et PANI (Figure 71) est détaillée dans le Tableau 6. Elle fait apparaître trois contributions vers 399 eV, 401 eV et 404 eV, attribuées respectivement aux formes amines neutres, imines protonées et amines protonées [215,219–222]. Le spectre N(1s) de PTFA électrosynthétisé (cf. Partie expérimentale § II.6) montre une contribution supplémentaire à 398,2 eV attribuée à la forme imine neutre [223,224]. Le processus de purification du polymère (rinçage à l'eau) a donc provoqué la neutralisation de l'imine.

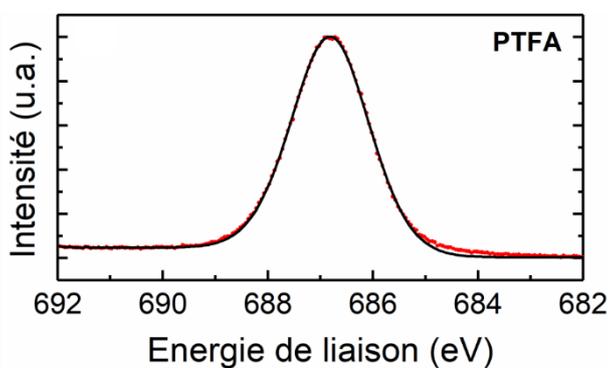


Figure 70. Spectre XPS haute résolution de F(1s) d'un film de PTFA.

Si l'on compare les différents polymères, on remarque que PDMA et PANI présentent un taux de protonation de l'ordre de 50 % contre 28 % pour PTFA, ce qui est cohérent avec le ratio de perchlorates observé pour PTFA. La protonation de PTFA est plus difficile, certainement par l'effet électroattracteur des fluors qui déplace l'équilibre acido-basique comme démontré § II.2. Enfin, le rapport imine/amine nous renseigne sur l'état rédox des polymères. En effet, avec un ratio de 0,33, PTFA dispose d'une imine pour quatre amines ce qui le place dans un état intermédiaire entre la leucoéméraldine ($-N= / -NH- = 0$) et l'éméraldine ($-N= / -NH- = 1$). Au contraire, PDMA et PANI possèdent respectivement un ratio de 0,7 et 0,8 qui les rapproche davantage de la forme éméraldine. Là encore, l'effet électroattracteur des fluors, qui rend plus difficile l'oxydation de PTFA, est à l'origine de cette différence d'état rédox.

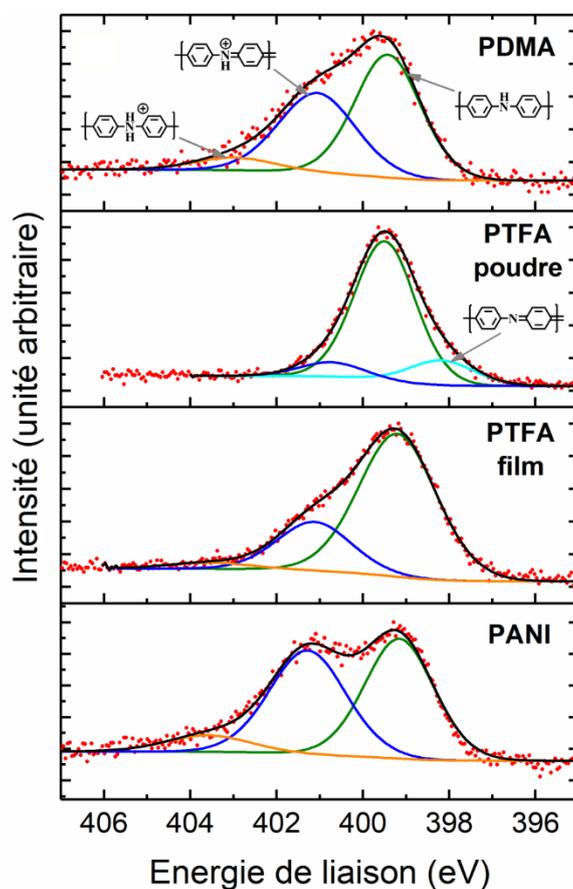


Figure 71. Spectres haute résolution $N(1s)$ des films de PDMA, PTFA et PANI. Le spectre brut (points rouges) est déconvolué en plusieurs contributions (traits pleins).

	Énergie de liaison (eV)				Surface normée (%)					$\frac{S_{imine}}{S_{amine}}$
	$-\bar{N} =$	$-\bar{NH} -$	$-N^+ =$	$-NH_2^+ -$	$-\bar{N} =$	$-\bar{NH} -$	$-N^+ =$	$-NH_2^+ -$	$\sum N^+$	
PDMA		399,4	401,1	404,2	0	53	41	6	47	0,70
PTFA		399,2	401,1	403,6	0	72	25	3	28	0,33
PANI		399,2	401,3	403,6	0	47	45	8	53	0,82
PTFA _p	398,2	399,5	400,7		15	77	8	0	8	0,30

Tableau 6 Position et surface des contributions issues de la déconvolution du spectre $N(1s)$ des films de PDMA, PTFA et PANI ainsi que de la poudre de PTFA synthétisée par électrochimie (PTFA_p).

L’XPS reste une technique d’analyse de surface qui ne peut rendre compte des propriétés globales d’un matériau. Néanmoins, en ce qui concerne PTFA, l’analyse XPS va dans le sens des conclusions de la spectroélectrochimie, de l’IR et de l’EQCM. En effet, ces dernières ont indiqué une proportion plus importante d’amine que d’imine, avec un taux de dopage de 1 perchlorate pour 3 unités TFA (cf. § II.4, III.1 et II.3).

v. Caractérisations électriques des hétérojonctions latérales polymère – Pc₂Lu

V.1. Caractéristiques courant-tension

V.1.1. Résistor PTFA

La caractéristique courant-tension du résistor de PTFA (non présentée) montre que ce matériau est trop résistif pour l’ampèremètre. On ne peut alors déterminer qu’une limite supérieure de conductivité. Celle-ci, de l’ordre de $2 \cdot 10^{-9} \text{ S.cm}^{-1}$, est calculée en utilisant l’éq. 17, où d est la distance inter-électrode, A la surface en regard des deux électrodes et R_{max} la résistance maximale mesurable par le Keithley.

$$\sigma_{min} = \frac{d}{A * R_{max}} = \frac{75 \cdot 10^{-4}}{7,0525 \cdot 10^{-5} * 50 \cdot 10^9} \approx 2 \cdot 10^{-9} \text{ S.cm}^{-1} \quad (17)$$

Le polymère possède donc *a priori* une conductivité inférieure à cette valeur, cohérente avec la conductivité de la forme EB de PANI, de l’ordre de $10^{-9} \text{ S.cm}^{-1}$ [49,225]. En effet le rinçage à l’eau de PTFA conduit à la forme émeraldine base, F₄EB.

V.1.2. Hétérojonction latérale PDMA - Pc₂Lu

Le résistor de Pc₂Lu présente un comportement ohmique avec un courant de l’ordre de 20 μA à 10 V (Figure 72a). La double hétérojonction latérale PDMA – Pc₂Lu, où le polymère, non neutralisé par KOH (cf. § I.2), est sous la forme sel d’émeraldine conductrice, affiche une caractéristique courant-tension linéaire (Figure 34a, en vert). Le courant est comparable à celui du résistor de Pc₂Lu, signe que la sous-couche est aussi conductrice que Pc₂Lu.

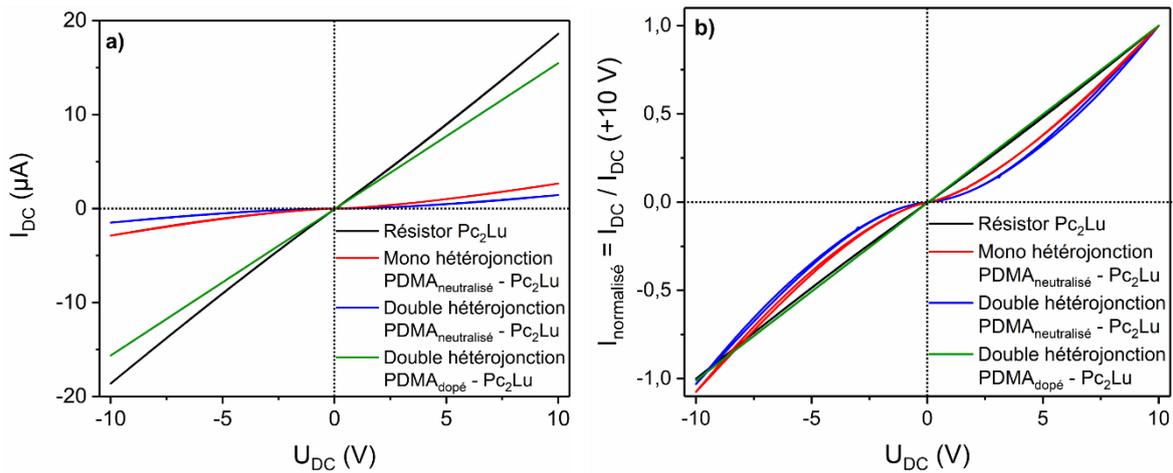


Figure 72. a) Caractéristiques courant-tension d'un résistor de Pc_2Lu (noir), d'une mono (rouge) et double (bleu) hétérojonction latérale $PDMA_{neutralisé} - Pc_2Lu$ et d'une double hétérojonction latérale $PDMA_{dopé} - Pc_2Lu$ (vert), b) caractéristiques précédentes normalisées par le courant maximal à + 10 V.

Une telle sous-couche est trop conductrice pour reproduire le comportement électrique des MSDI (cf. chap. 1 § II.2.4), c'est pourquoi, une étape de neutralisation par KOH a été ajoutée au protocole de rinçage de PDMA afin d'atteindre la forme émeraude base, moins conductrice. Dans la suite de ce chapitre, seul le polymère neutralisé sera traité.

Les hétérojonctions à base de PDMA neutralisé (en rouge et bleu Figure 72a), montrent un fort affaiblissement du courant, de l'ordre de $2 \mu A$ à 10 V, et un comportement non linéaire à faible tension. Afin de comparer plus facilement les différentes caractéristiques, les courbes courant-tension ont été normalisées (Figure 72b) en divisant le courant par sa valeur maximale à + 10 V. Cette homothétie ne déforme pas les courbes et met en exergue la non linéarité des hétérojonctions. Celle-ci provient probablement d'un effet de barrière d'énergie au niveau des différentes interfaces, à l'image de la MSDI. Cette représentation normée permet également d'observer plus facilement la symétrie de la caractéristique par rapport à l'origine. La courbe courant-tension de la mono hétérojonction est légèrement dissymétrique caractérisée par un courant normalisé à -10 V de -1,08 contre 1 à + 10 V. Cette notion de symétrie sera abordée plus en détails avec la spectroscopie d'impédance (§ V.2)).

V.1.3. Hétérojonction latérale PANI - Pc_2Lu

Les caractéristiques courant-tension de l'hétérojonction à base de PANI neutralisé témoignent d'un comportement ohmique comme le résistor de Pc_2Lu , que ce soit pour la mono ou la double hétérojonction (Figure 73a). L'ajout de la sous-couche polymère modifie uniquement la gamme de courant : $3,8 \mu A$ et $1,4 \mu A$ à 10 V respectivement pour les mono et double hétérojonctions. Plus les charges mobiles assurant le passage du courant traversent

une épaisseur importante de PANI, plus le courant diminue, corroborant ainsi la faible conductivité de PANI dans son état EB.

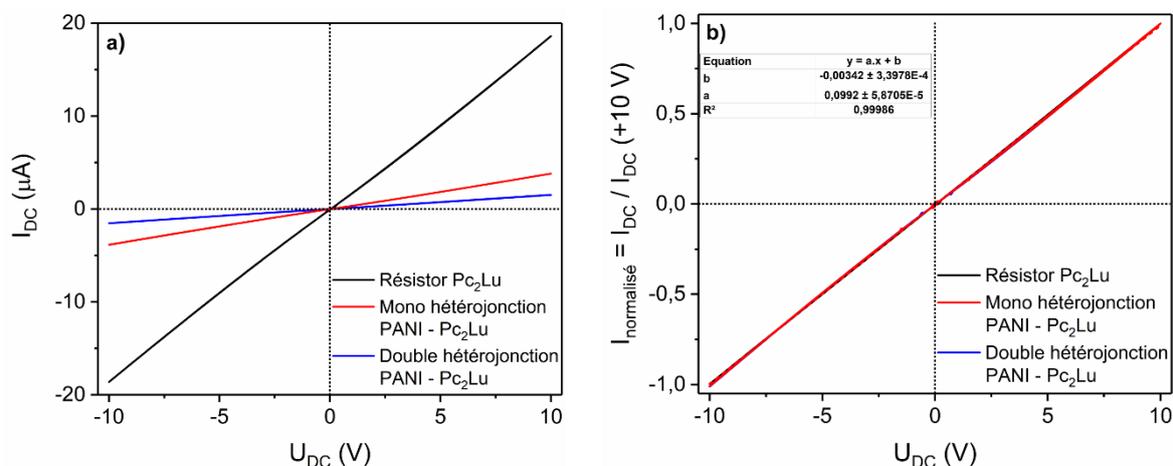


Figure 73. a) Caractéristiques courant-tension d'un résistor de Pc_2Lu (noir), des mono et double hétérojonctions latérales $PANI - Pc_2Lu$ (rouge et bleu), b) caractéristiques précédentes normalisées par le courant maximal à + 10 V, données de la régression linéaire de la courbe bleue en insert.

Néanmoins, contrairement à PDMA, nous n'observons pas de non linéarité (Figure 72b). Les courbes courant-tension normées se superposent à celle du résistor dont la régression linéaire donne un R^2 de 0,9999. On démontre ainsi que les interfaces ITO - PANI et PANI - Pc_2Lu sont assimilables à des contacts ohmiques, sans barrière d'énergie.

V.1.4. Hétérojonction latérale PTFA - Pc_2Lu

La double hétérojonction PTFA - Pc_2Lu (en bleu Figure 74a) manifeste un fort affaiblissement du courant ($2 \mu A$ à 10 V), comparé à celui du résistor (en noir avec $20 \mu A$ à 10 V). Son caractère non linéaire est marqué comme le révèle sa caractéristique courant-tension normalisée (en bleu Figure 74b).

Ce polymère fluoré a une faible affinité pour le substrat, de sorte qu'il est difficile d'aboutir systématiquement à un film homogène recouvrant totalement l'ITO. Ce résultat provient certainement de la non reproductibilité du processus de fabrication des électrodes (cf. partie expérimentale § II.2). En effet, la caractéristique d'une double hétérojonction possédant une sous-couche polymère de médiocre qualité (Figure 75) montre une réponse électrique différente, avec un comportement non linéaire moins marqué (en vert Figure 74b), et un courant maximal similaire à celui d'un résistor (Figure 74a), voire même plus élevé. Cette différence de courant provient certainement du fait que les IDE utilisées pour le résistor et l'hétérojonction n'étaient pas strictement identiques (espace inter-électrode différent dû à la gravure).

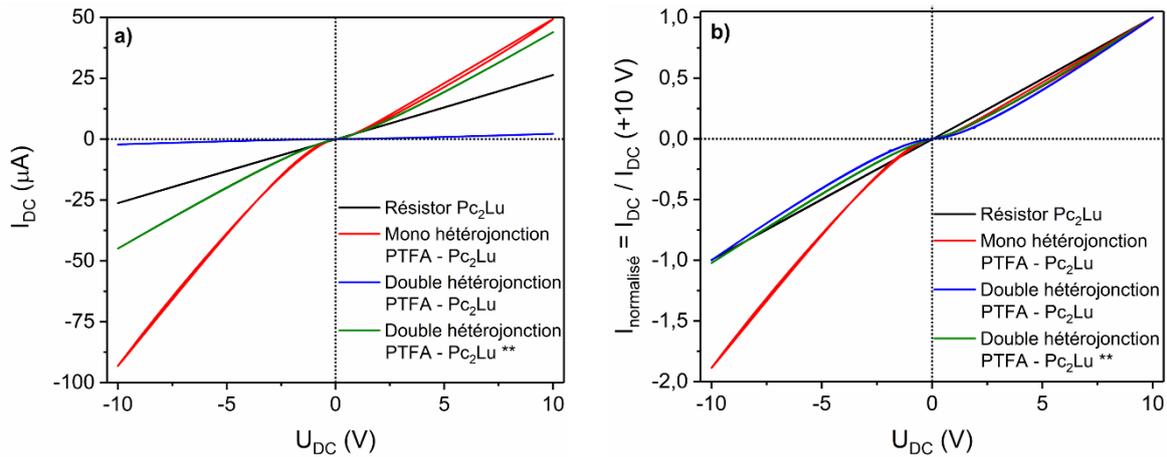


Figure 74. a) Caractéristiques courant-tension d'un résistor de Pc_2Lu (noir), de mono et double hétérojonctions latérales PTFA – Pc_2Lu (rouge et bleu + vert) ; b) caractéristiques précédentes normalisées par le courant maximal à + 10 V. **Dispositif possédant une sous-couche inhomogène..

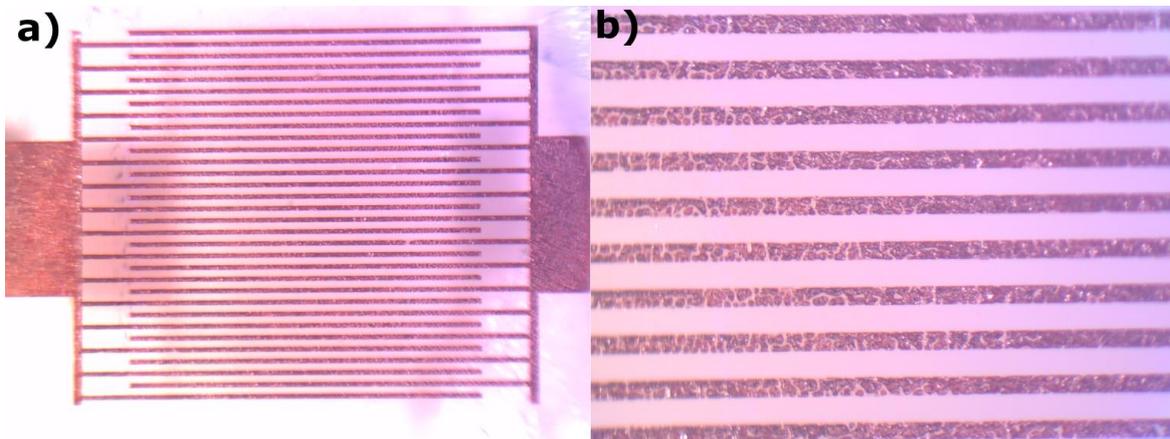


Figure 75. a) Photographies, à la loupe binoculaire, d'un film de PTFA non homogène, b) zoom de la vue précédente.

Le résultat le plus marquant est le comportement de la mono hétérojonction. Sa caractéristique courant-tension est asymétrique avec un courant normé de -1,9 à -10 V (Figure 74b en rouge), là où la double hétérojonction possède une caractéristique courant-tension symétrique par rapport à l'origine du repère (courant normé de -1 à -10 V). Il apparaît donc que le courant circule mieux quand le peigne fonctionnalisé par PTFA est connecté à la borne – du générateur. L'hypothèse capable d'expliquer ce phénomène est développée Figure 76. À l'image des phtalocyanines [20,78], l'ajout d'un nombre important de groupements électroattracteurs pourrait suffisamment stabiliser les orbitales HOMO et LUMO du polymère sous la forme F_4EB pour qu'il devienne de type n (cf. chap. 1 § I.1.3). Par analogie avec la diode p-n (cf. chap. 1 § II.2.1), il se forme une zone de déplétion à l'interface entre les deux matériaux. La polarisation directe représentée, favorable à la circulation des charges, se fait alors lorsque la borne – du générateur est reliée au matériau de type n. Dans le cas contraire, la polarisation est défavorable à la circulation des charges.

L'unique moyen de confirmer ou de réfuter cette hypothèse est de déterminer la nature des charges majoritaires dans PTFA. Pour cela il suffit d'utiliser ce polymère en tant que sous-couche faiblement conductrice au sein d'une MSDI. La réponse à l'ammoniac permettra alors de trancher la question (cf. chap. 1 § II.2.4).

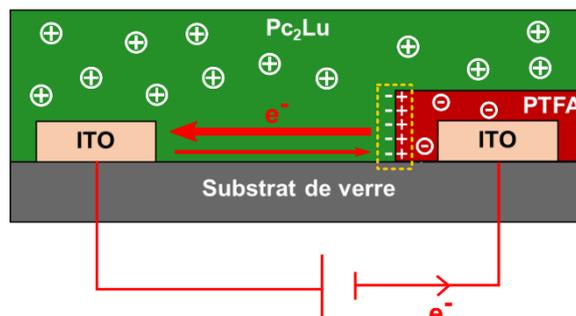


Figure 76. Schéma explicatif du comportement d'une mono hétérojonction latérale PTFA – Pc₂Lu où le cadre pointillé jaune désigne la zone de déplétion contenant uniquement des charges fixes. Les charges mobiles majoritaires sont entourées d'un cercle.

V.1.5. Tension de seuil

Pour rappel, la tension de seuil U_{seuil} , a été obtenue par extrapolation à courant nul de la tangente à la courbe aux fortes tensions (Figure 41). Sans surprise, U_{seuil} est quasiment nul dans le cas du résistor de Pc₂Lu et relativement faible (0,35 V), mais non nul, dans le cas de la double hétérojonction à base de PANI (Tableau 7). Ce dispositif ne semble donc pas posséder un comportement purement ohmique. Le dispositif à base de PDMA, qui montrait le comportement non linéaire le plus marqué (Figure 72), possède la tension de seuil la plus élevée à 3,1 V. Les hétérojonctions à base de PTFA présentent un comportement intermédiaire entre celles à base de PANI et de PDMA. Dans le cas d'une hétérojonction conçue avec une sous-couche de PTFA de médiocre qualité (Figure 74 en vert), le dispositif présente une tension de seuil de 1,3 V contre 2 V quand la sous-couche est homogène. Cette différence est logique puisque lorsque le dispositif est de mauvaise qualité, le film de PTFA est discontinu (Figure 75), donc Pc₂Lu, une fois sublimée, peut être en contact direct avec l'ITO. Cela engendre un court-circuit partiel de la sous-couche et donc des différentes interfaces, induisant l'affaiblissement de U_{seuil} .

	U_{seuil} (V)
Résistor Pc ₂ Lu	0,05
Double hétérojonction PANI – Pc ₂ Lu	0,35
Double hétérojonction PDMA – Pc ₂ Lu	3,1
Double hétérojonction PTFA – Pc ₂ Lu	2 (1,3**)

Tableau 7. Détermination de la tension de seuil pour les différents dispositifs réalisés. ** Valeur obtenue avec le dispositif comprenant une sous-couche PTFA inhomogène recouvrant mal l'ITO.

V.1.1. MSDI PTFA / Pc₂Lu

La caractéristique courant-tension d'une MSDI PTFA – Pc₂Lu (Figure 77), dans laquelle la sous-couche polymère a été déposée par évaporation de solvant (cf. partie expérimentale § V.1), témoigne d'un comportement non linéaire à faible tension, avec un courant maximal à 10 V de 5 μ A. Ce comportement, similaire à celui d'une double hétérojonction est en accord avec celui classiquement observé dans le cas des MSDI (cf. chap. 1 § II.2.4), avec une perte de conductivité du dispositif par rapport au résistor de Pc₂Lu.

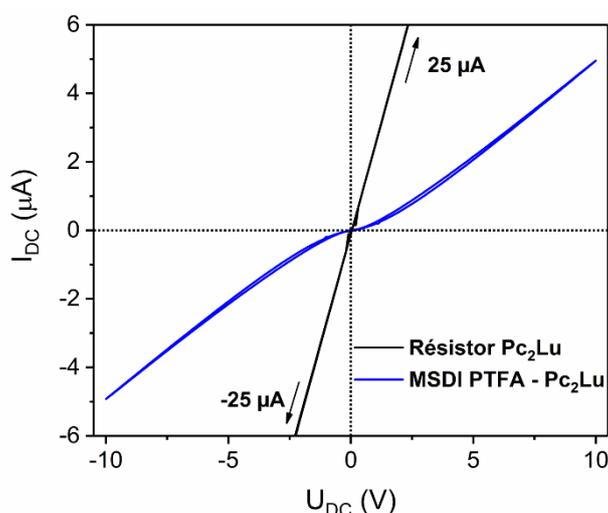


Figure 77. Caractéristiques courant-tension d'un résistor de Pc₂Lu (noir) et d'une MSDI PTFA – Pc₂Lu (bleu).

V.2. Spectroscopie d'impédance

La spectroscopie d'impédance est un outil puissant qui, en s'intéressant à la dynamique de la réponse du dispositif en fonction de la fréquence, nous permet d'avoir accès à davantage d'informations sur les phénomènes de transport électrique que la caractéristique courant-tension.

J'attire l'attention du lecteur qui serait tenté de comparer des valeurs de résistances obtenues via la caractéristique courant-tension et par les mesures d'impédance qui vont suivre : ces mesures sont parfois espacées de plusieurs semaines, si bien que les conditions de mesure sont totalement différentes. Il est ainsi délicat de les comparer dans l'absolu.

Mon objectif, au travers de la spectroscopie d'impédance n'est pas de rentrer dans une caractérisation métrologique des dispositifs, mais plutôt d'observer l'allure et la variation relative des réponses, utiles à la compréhension des phénomènes physiques.

V.2.1. Hétérojonction PANI – Pc₂Lu

Les diagrammes de Nyquist de double et mono hétérojonctions latérales PANI – Pc₂Lu polarisées avec U_{DC} variable entre -10 et +10 V sont indépendants du sens de polarisation de U_{DC} (Figure 78a). Cette observation est cohérente avec la symétrie par rapport à l'origine de la caractéristique courant-tension normalisée des deux dispositifs (Figure 73b). Les diagrammes de Nyquist présentent deux demi-cercles légèrement aplatis. Le premier, à gauche, correspondant au domaine des hautes fréquences (HF), est prépondérant avec un diamètre peu dépendant de U_{DC} . Le second, aux basses fréquences (BF) est marginal, avec un diamètre qui diminue lorsque U_{DC} augmente.

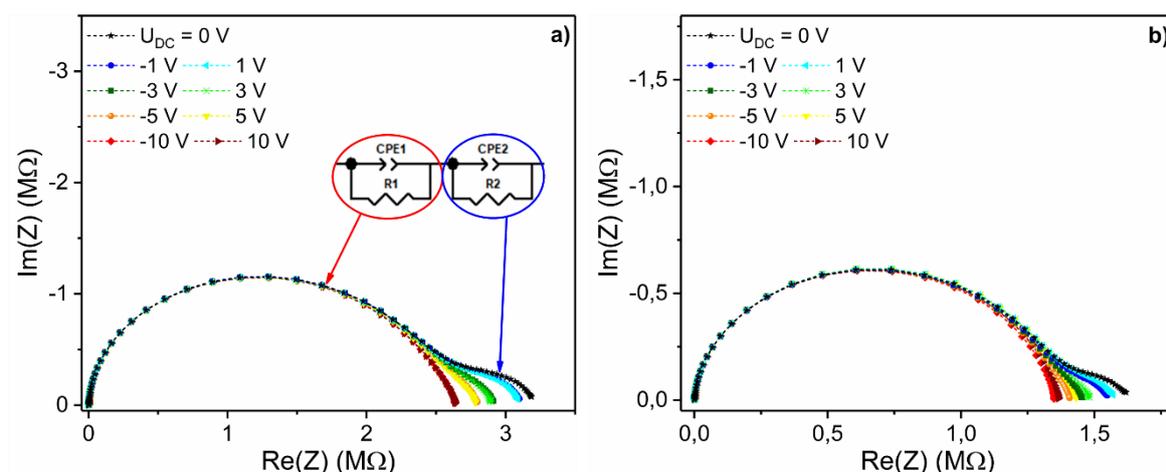


Figure 78. Diagramme de Nyquist en fonction de U_{DC} variant de -10 à +10 V de : a) une double hétérojonction latérale PANI – Pc₂Lu, b) une mono hétérojonction latérale PANI – Pc₂Lu. Le circuit équivalent utilisé pour la modélisation est donné en insert.

L'allure des spectres d'impédance, révélant deux demi-cercles imparfaits, incite à simuler le circuit équivalent à l'aide de deux blocs R-CPE en série (Figure 78a en insert, cf. Chapitre 2 § I.1.3). Le premier bloc, indicé « 1 », modélise le demi-cercle HF tandis que le second, indicé « 2 », modélise le demi-cercle BF.

Les paramètres du circuit équivalent (R_1 , α_1 , Q_1 , R_2 , α_2 , Q_2) de la double hétérojonction latérale sont déduits de la modélisation et représentés en fonction de U_{DC} (Figure 79). Les capacités effectives, $C_{eff 1}$ et $C_{eff 2}$, calculées à partir de Q_1 et Q_2 [138] ont également été reportées (Figure 79). En effet, le paramètre Q ($F \cdot s^{\alpha-1}$) manque de sens physique, notamment car son unité dépend de α . C'est pourquoi, il est préférable de discuter de l'évolution de C_{eff} (F). Afin de mieux apprécier l'impact du signe de la tension, l'évolution de chaque paramètre a été tracé pour des tensions positives et négatives (indiquées p et n) reportées en abscisse en fonction de la valeur absolue $|U_{DC}|$.

L'analyse de la Figure 79 révèle que les paramètres issus du bloc R_1 -CPE₁ sont relativement stables vis-à-vis de U_{DC} , contrairement aux paramètres issus du bloc R_2 -CPE₂. De plus, le signe de U_{DC} n'a pas d'impact sur la valeur des paramètres puisque les courbes

se superposent. Ceci est cohérent avec le diagramme de Nyquist (Figure 78a). Les résultats obtenus pour la mono hétérojonction sont analogues à ceux de la double hétérojonction.

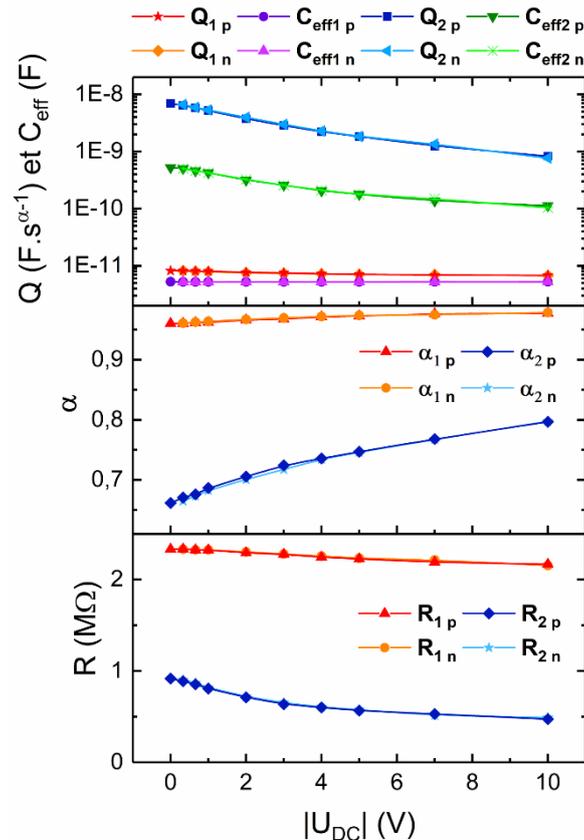


Figure 79. Évolution des paramètres du circuit équivalent en fonction de $|U_{DC}|$ pour une double hétérojonction latérale PANI – Pc₂Lu. Les indices p et n désignent le signe de la tension U_{DC} , respectivement positif et négatif.

Une analyse détaillée révèle que :

- α_1 a une valeur constante de 0,97, proche de 1, tandis que α_2 augmente avec U_{DC} de 0,66 à 0,8 ;
- C_{eff1} , de l'ordre de 5 pF, est largement inférieur à C_{eff2} qui varie entre 100 et 500 pF ;
- R_1 , stable de l'ordre de 2,3 MΩ, est systématiquement supérieur à R_2 dont la valeur diminue de 0,9 MΩ à 0 V à 0,5 MΩ à 10 V.

Ces observations, conjuguées à l'allure de la caractéristique courant-tension, corroborent l'hypothèse selon laquelle le bloc R_1 -CPE₁ modélise principalement les propriétés électriques des matériaux composant le dispositif (PANI + Pc₂Lu). En effet, on retrouve un comportement similaire au diagramme de Nyquist du résistor où les paramètres du circuit équivalent dépendent très peu de U_{DC} et modélisent les propriétés de Pc₂Lu (cf. Chapitre 2 § III). On ne retrouve pas les mêmes valeurs de résistance et de capacité effective du résistor, car ici intervient également la contribution de la sous-couche de PANI.

Il nous faut maintenant vérifier l'hypothèse que R_2 -CPE₂, représentant le demi-cercle BF, modélise surtout le comportement des interfaces. La caractéristique courant-tension quasi ohmique (Figure 73) et la faible tension seuil de 0,35 V (Tableau 7) indiquent le rôle mineur des interfaces ITO – PANI et PANI – Pc₂Lu dans le comportement global du dispositif. C'est en accord avec un demi-cercle BF minoritaire dont le diamètre, matérialisé par R_2 , diminue quand U_{DC} augmente, ce qui est cohérent avec un phénomène interfacial dont la barrière d'énergie diminue avec la tension appliquée. Par ailleurs, lorsque les phénomènes interfaciaux se déroulent sur une épaisseur très faible par rapport aux dimensions du dispositif (espace inter-électrode), on attend une capacité effective élevée [145]. En effet, dans le modèle simplifié du condensateur plan, la capacité est inversement proportionnelle à l'espace entre les deux armatures. Ici les deux armatures sont matérialisées par la surface des différents matériaux (ITO, PANI, Pc₂Lu). On a alors $C_{eff\ 2} \gg C_{eff\ 1}$, ce qui tend à prouver que les phénomènes physiques décrits par R_2 -CPE₂ se déroulent sur de faibles épaisseurs, *a fortiori* au niveau des interfaces. Pour finir, le paramètre α mesure l'écart entre le CPE et le condensateur parfait où $\alpha = 1$. Plus la valeur s'éloigne de 1 et plus le système étudié est complexe de par son hétérogénéité [144,226,227]. La rugosité de l'ITO et la morphologie de PANI (imagerie MEB § IV.1) conduisent à une inhomogénéité plus grande au niveau des interfaces que dans le cœur des matériaux. Cette conjecture est confirmée par la valeur de α_1 qui est supérieure à celle de α_2 .

V.2.2. Hétérojonction PDMA – Pc₂Lu

Les diagrammes de Nyquist des double et mono hétérojonctions latérales PDMA – Pc₂Lu polarisées avec une tension U_{DC} variable entre -10 V et + 10 V présentent toujours deux demi-cercles ; le premier, à haute fréquence, est stable tandis que le second, à basse fréquence, s'affaiblit quand U_{DC} augmente (Figure 80). Leur proportion a néanmoins changé par rapport à l'hétérojonction à base de PANI, puisqu'ici le second demi-cercle est prépondérant pour $U_{DC} < 3$ V, valeur proche de la tension de seuil U_{seuil} déterminée pour ce système § V.1.5.

Il faut noter que les spectres diffèrent légèrement en fonction du sens de polarisation appliqué notamment pour la mono hétérojonction. Pc₂Lu et PANI sont deux matériaux de type p, tout comme PDMA, car l'ajout de groupements méthoxyles, électrodonneurs, ne peut pas changer la nature des porteurs majoritaires. En première approche, il paraît difficile d'expliquer qu'une hétérojonction p-p possède un sens de polarisation privilégié comme une hétérojonction p-n. (Chapitre 1 § II.2.1). Cependant si l'alignement des niveaux d'énergie des deux matériaux le permet, les électrons minoritaires de l'un peuvent migrer dans le second, si bien qu'une zone de déplétion apparaît dans le second matériau, par neutralisation des trous par les électrons.

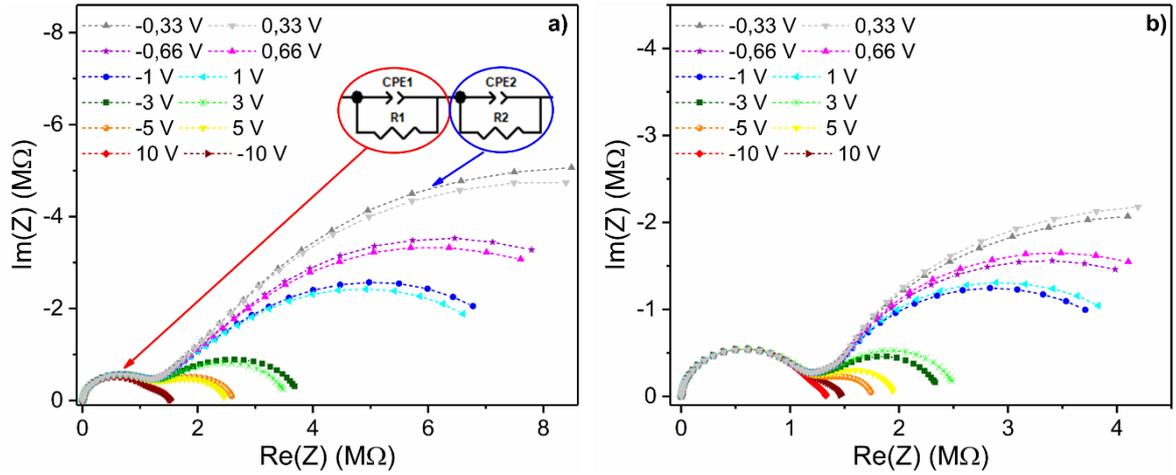


Figure 80. a) Diagramme de Nyquist en fonction de U_{DC} de : a) une double hétérojonction latérale $PDMA_{neutralisé} - Pc_2Lu$, b) une mono hétérojonction latérale $PDMA_{neutralisé} - Pc_2Lu$. Le circuit équivalent utilisé pour la modélisation est donné en insert.

La modélisation s'appuie toujours sur le même circuit équivalent (Figure 81). La valeur des différents paramètres dépend légèrement du sens de polarisation. On distingue cet écart par la non superposition des courbes indicées p et n. Cet écart reste faible puisqu'en réalité la variation relative des paramètres reste inférieure à 10 %.

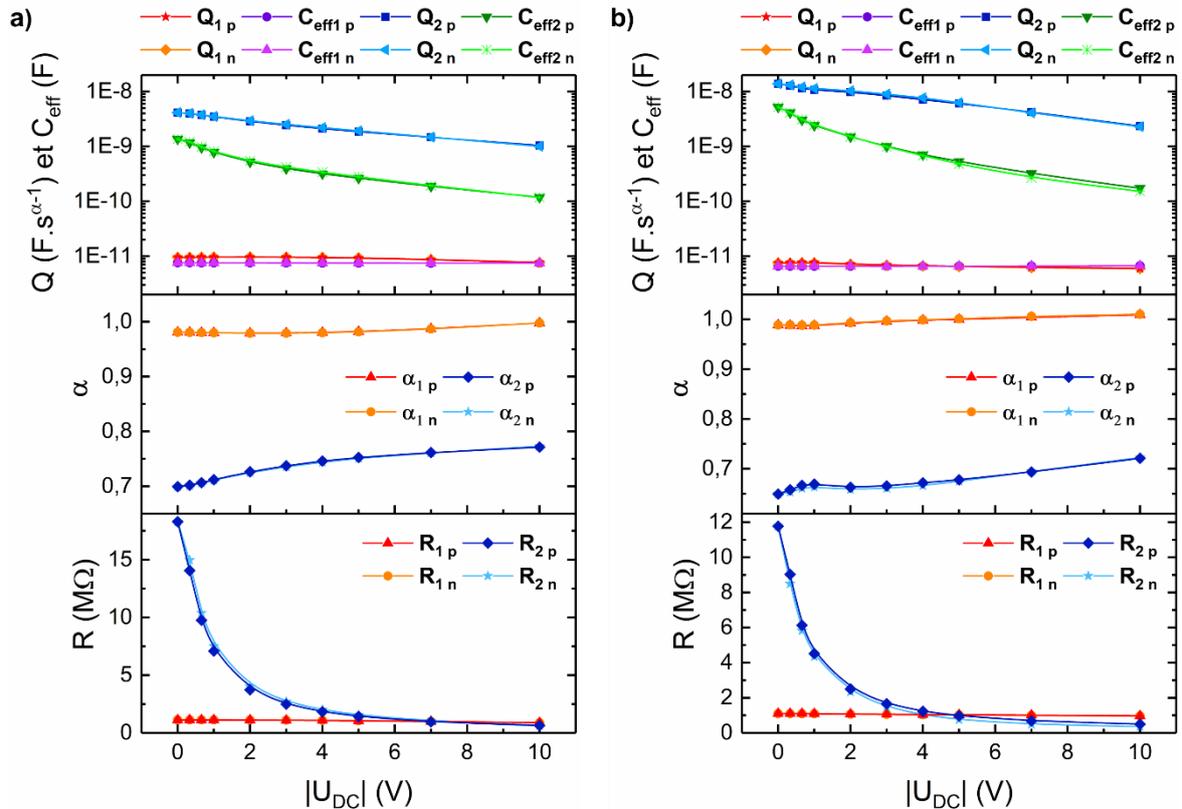


Figure 81. Évolution des paramètres du circuit équivalent en fonction de $|U_{DC}|$ dans le cas, a) d'une double hétérojonction latérale $PDMA - Pc_2Lu$, b) d'une mono hétérojonction. Les indices p et n désignent le signe de la tension U_{DC} , respectivement positif et négatif.

Les mono et double hétérojonctions ayant un diagramme de Nyquist similaire, je ne détaillerai ici que le cas de la double hétérojonction. Lorsque U_{DC} est positif, on retrouve un comportement similaire à celui observé pour PANI (Figure 79), à savoir :

- Les paramètres issus du bloc R_1 -CPE₁ sont relativement stables vis-à-vis de U_{DC} , contrairement aux paramètres issus du bloc R_2 -CPE₂ ;
- α_1 a une valeur constante de 0,98, proche de 1, tandis que α_2 augmente de 0,7 à 0 V à 0,77 à 10 V ;
- $C_{eff 1}$, de l'ordre de 7,5 pF, est largement inférieure à $C_{eff 2}$ qui varie de 120 pF à 10 V à 1,3 nF à 0 V.

La différence majeure réside dans l'écart et l'allure de R_1 et R_2 . Dans le cas présent, R_1 est stable, de l'ordre de 1,1 M Ω , et R_2 diminue violemment de 18,3 M Ω à 0 V à 2,5 M Ω à 3 V, puis plus doucement au-delà du potentiel de seuil ($U_{DC} < U_{seuil}$) jusqu'à 0,6 M Ω à 10 V.

Ces observations confirment notre hypothèse de travail selon laquelle R_1 -CPE₁ modélise principalement les propriétés électriques des matériaux tandis que R_2 -CPE₂ modélise le rôle des interfaces, prépondérant quand $U_{DC} < U_{seuil}$. L'ensemble des interfaces va jouer un rôle de barrière d'énergie mise en évidence par la non linéarité de la caractéristique courant-tension (Figure 72 en bleu) prépondérante à faible tension. Peu d'hétérojonctions à base de PDMA ont été développées dans la littérature. On rapporte seulement l'utilisation de PDMA dans des diodes Schottky [228,229]. Il est alors établi que le contact ITO – PDMA est ohmique tandis que la zone de déplétion de la diode Schottky se trouve à l'interface PDMA – aluminium. En effet, cette électrode possède un niveau de Fermi élevé [230] (-4 eV / E_{vide}) favorable au transfert d'électrons du métal vers le polymère. Il s'en suit une neutralisation des porteurs p du polymère et l'apparition d'une zone de déplétion. Le contact Schottky peut également trouver son origine dans la formation d'une couche isolante d'oxyde d'aluminium [231]. On peut donc en déduire que dans notre dispositif, l'interface possédant la barrière d'énergie la plus grande est l'hétérojonction PDMA – Pc₂Lu.

V.2.3. Hétérojonction PTFA – Pc₂Lu

Nous examinerons tout d'abord le cas d'une double hétérojonction à base de PTFA et regarderons l'influence de la qualité du film sur les paramètres obtenus. Puis, nous analyserons le comportement d'une mono hétérojonction. Dans le cas du film de PTFA ne couvrant pas l'ITO (Figure 75), Pc₂Lu court-circuite partiellement la sous-couche en s'infiltrant jusqu'à l'électrode. Le diagramme de Nyquist montre alors un comportement particulier (Figure 82a). Les spectres présentent toujours deux demi-cercles, un premier stable et un second qui s'affaiblit quand U_{DC} augmente. Cependant, à 10 V, ce second demi-cercle semble avoir totalement disparu, chose que l'on n'observait pas pour PDMA ou PANI. Cette observation est cohérente avec l'évolution de R_2 qui est quasi nulle à 10 V, là

où R_1 est globalement stable à 250 k Ω (Figure 82b). Le court-circuit partiel de la sous-couche par Pc_2Lu affaiblit énormément l'impact des interfaces sur le comportement du dispositif. Il en résulte une disparition complète du second demi-cercle. Ainsi l'impédance se révèle être un outil intéressant pour déterminer les imperfections au niveau de la sous-couche peu conductrice.

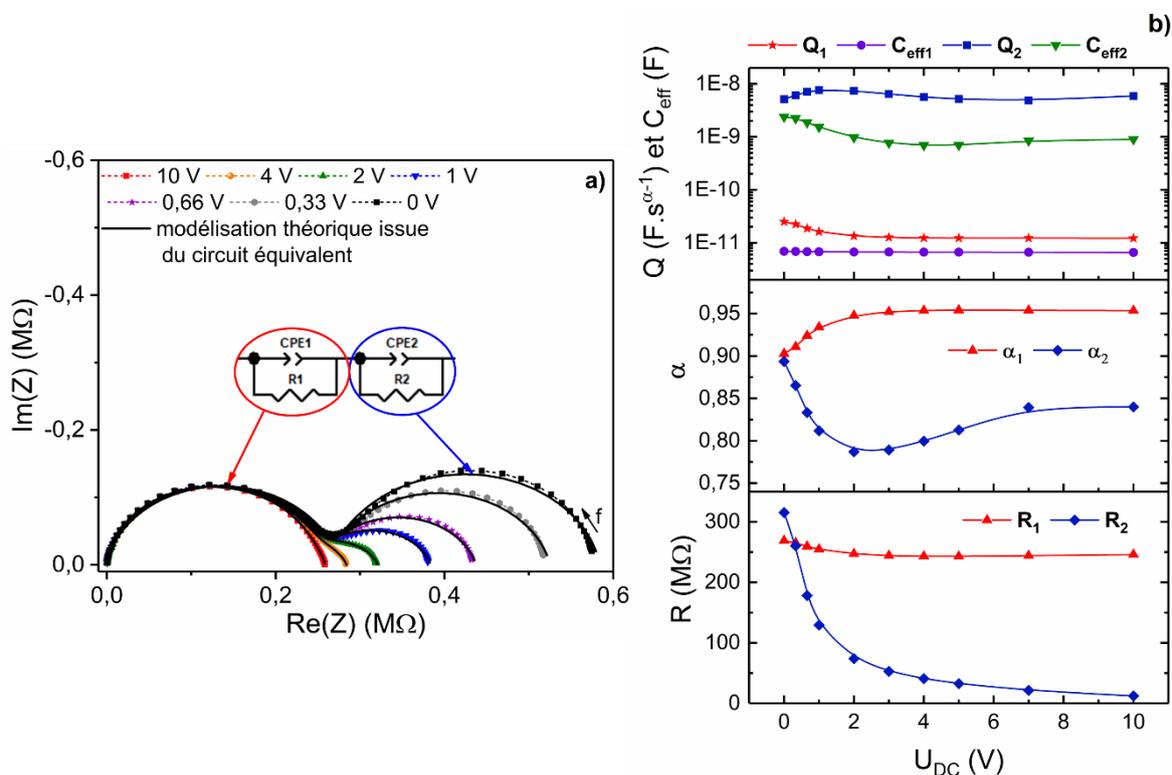


Figure 82. a) Diagramme de Nyquist en fonction de U_{DC} variant de 0 à 10 V d'une double hétérojonction latérale PTFA (inhomogène) – Pc_2Lu avec en noir la modélisation théorique issue du circuit équivalent, b) évolution des paramètres du circuit équivalent avec U_{DC} .

Dans le cas d'un film de PTFA homogène, on ne retrouve pas le même comportement (Figure 83a). Certes le second demi-cercle diminue quand U_{DC} augmente, mais il est loin de devenir insignifiant. Au contraire, à 10 V, comme le montre le zoom du comportement à Z faible, le second demi-cercle reste prépondérant devant le premier. L'analyse de l'évolution de R_1 et R_2 (Figure 84a) confirme cette observation : R_1 reste stable à 100 k Ω , tandis que R_2 diminue de 13 M Ω à 0 V à 1,3 M Ω à 10 V. Pour les autres paramètres du circuit équivalent, on retrouve un comportement similaire à celui des autres hétérojonctions. Là encore, le signe de U_{DC} a un très faible impact, aussi bien sur le diagramme de Nyquist (Figure 83a) que sur les valeurs des paramètres du circuit équivalent (Figure 84a).

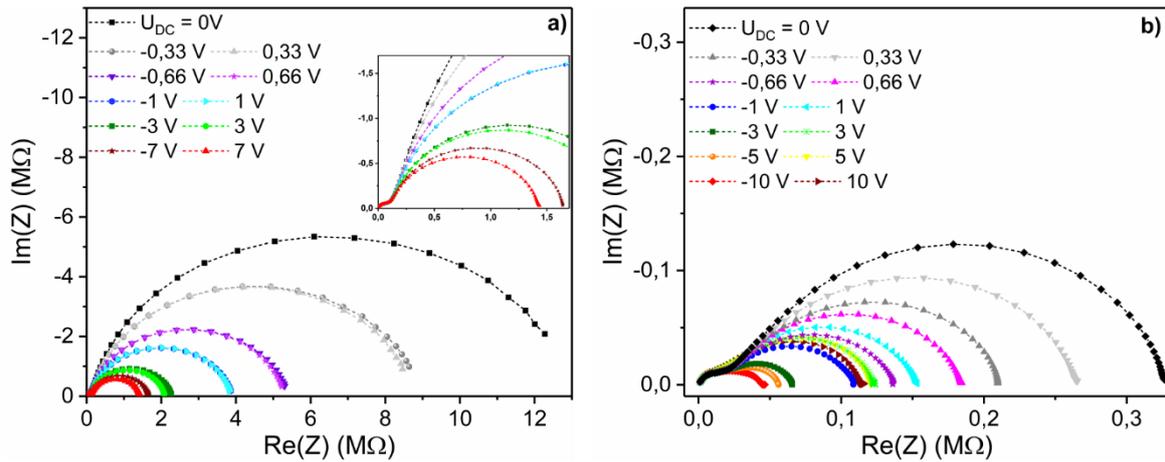


Figure 83. Diagramme de Nyquist en fonction de U_{DC} de : a) une double hétérojonction latérale PTFA – Pc_2Lu , avec en insert un zoom aux faibles valeurs de $Re(Z)$, b) une mono hétérojonction latérale PTFA – Pc_2Lu .

Cependant la comparaison de R_1 et R_2 nous incite à nuancer nos hypothèses de travail sur l'interprétation du circuit équivalent. En effet, le bloc R_1 -CPE₁ ne peut pas rendre compte, à lui seul, des propriétés électriques du cœur des matériaux (bulk) (PTFA + Pc_2Lu), car la valeur de R_1 trouvée est beaucoup trop faible : une résistance de 100 kΩ n'est même pas suffisante pour rendre compte de la conductivité de Pc_2Lu puisqu'un résistor de Pc_2Lu possède une résistance de l'ordre de 500 kΩ. Ainsi, une partie du bulk doit être modélisée par le bloc R_2 -CPE₂ en plus des phénomènes interfaciaux.

Pour finir, le diagramme de Nyquist d'une mono hétérojonction montre une différence considérable de comportement vis-à-vis du signe de U_{DC} au niveau du demi-cercle BF (Figure 83b). Ceci se retrouve sur les valeurs de R_2 , Q_2 et α_2 issues de la modélisation (Figure 84b). En outre, à 10 V, le rapport $(R_1 + R_2)_n / (R_1 + R_2)_p$ vaut 2,5. Il est proche du rapport $I(-10 V) / I(+10V)$ d'environ 2 (Figure 74b).

En conclusion, la spectroscopie d'impédance corrobore les comportements des différents dispositifs observés à partir des caractéristiques courant-tension. Cependant, en s'appuyant sur une modélisation comportant de nombreux paramètres, elle permet d'aller plus loin dans la description et la compréhension des phénomènes de transport électrique au sein des dispositifs. Il est possible de différencier plus nettement les comportements ohmiques et non linéaires, et de mettre en relief le rôle des interfaces ITO – polymère et polymère – Pc_2Lu . Enfin, cette technique permet de détecter l'imperfection de la sous-couche, Pc_2Lu pouvant alors percoler d'une électrode à l'autre.

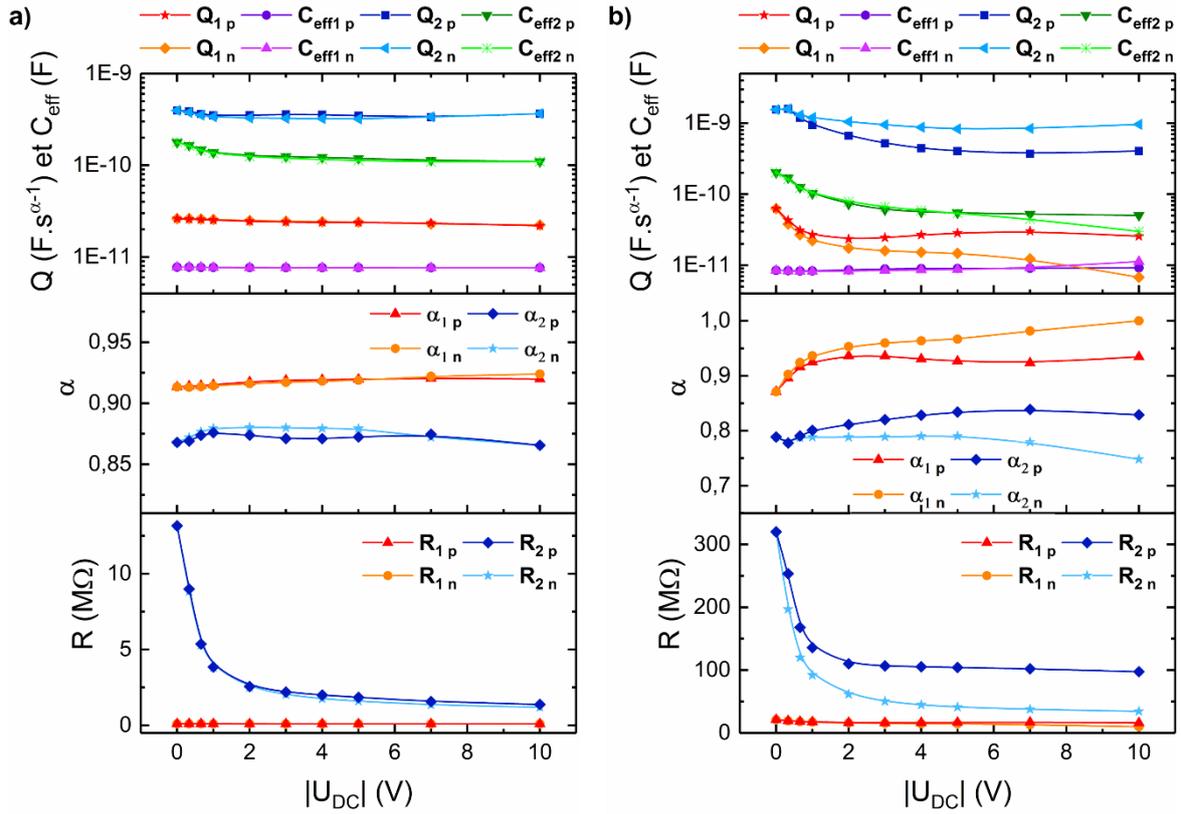


Figure 84. Évolution des paramètres du circuit équivalent en fonction de $|U_{DC}|$ dans le cas, a) d'une double hétérojonction latérale PTFA – Pc₂Lu, b) d'une mono hétérojonction. Les indices p et n désignent le signe de la tension U_{DC} , respectivement positif et négatif.

VI. Mesures capteur

VI.1. MSDI PTFA – Pc₂Lu

L'objectif est de conforter ou réfuter l'hypothèse selon laquelle le comportement atypique de la mono hétérojonction PTFA – Pc₂Lu serait dû à la nature n des porteurs de charge majoritaires dans PTFA. La réponse à l'ammoniac d'une MSDI est l'une des caractérisations qui permet de déterminer la nature des porteurs de charge majoritaires du matériau utilisé en sous-couche [20]. L'autre solution, moins évidente à mettre en œuvre, est la construction d'un OFET (cf. chap. 1 § II.2.3) avec un canal en PTFA et d'étudier son comportement en fonction du signe de la tension de grille.

La réponse du dispositif révèle une diminution du courant durant les phases d'exposition à l'ammoniac avec un ΔI de -60 nA à 90 ppm contre -40 nA à 30 ppm. (Figure 85). La conclusion est sans appel, PTFA est un matériau de type p, ce qui réfute l'hypothèse de formation d'une jonction p-n dans la mono hétérojonction PTFA – Pc₂Lu.

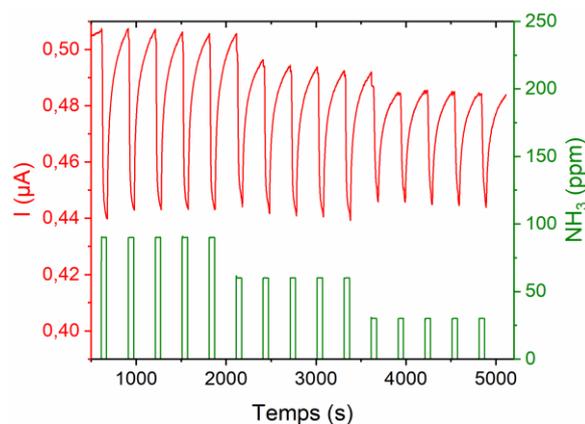


Figure 85. Variation du courant d'une MSDI PTFE – Pc_2Lu polarisée à 1 V en fonction de la concentration d'ammoniac (90, 60, 30 ppm) à 50 % d'humidité. Cycle exposition / repos de 1 min / 4 min à température ambiante.

VI.2. Double hétérojonction latérale PANI - Pc_2Lu

VI.2.1. Comportement du dispositif à l'humidité

La double hétérojonction latérale PANI – Pc_2Lu voit son courant augmenter avec l'humidité (Figure 86). Cependant, la réponse n'est pas réversible entre les phases de décroissance et de croissance du taux d'humidité. En effet à 70 %, le courant est de 227 nA pendant la phase de décroissance contre 219 nA pendant la phase de croissance de l'humidité. Cette rupture de symétrie est essentiellement due à la dérive du capteur, car le courant ne parvient pas à se stabiliser pour chaque palier d'humidité. D'ailleurs, si on effectue une régression linéaire de l'intégralité de la courbe, on peut estimer la dérive moyenne à 1,3 nA toutes les 1200 s, ce qui explique la différence de 8 nA observée entre les deux courants à 70 % d'humidité.

En phase de croissance de l'humidité, le courant augmente de 200 à 220 nA entre 10 et 70 %, d'humidité soit une variation relative de l'ordre de 10 %. Cette variation est faible compte tenu de la plage d'humidité considérée.

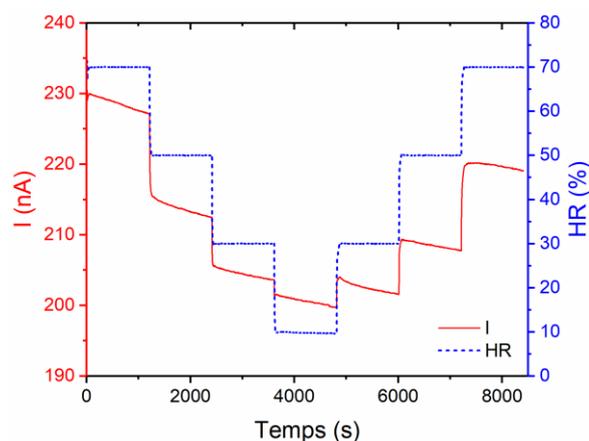


Figure 86. Variation du courant lors de l'exposition à différents taux d'humidité (70 % → 10 % → 70 % par pas de 20 %) d'une double hétérojonction latérale PANI – Pc₂Lu.

VI.2.2. Impact de la variation d'humidité sur la détection d'ammoniac

On retrouve une diminution relative de courant similaire à celle observée précédemment sans ammoniac (Figure 86), puisque I_0 diminue de 141 nA à 70 % jusqu'à 120 nA à 10 % d'humidité (Figure 87a). Le capteur détecte l'ammoniac dans la gamme étudiée, quel que soit le taux d'humidité appliqué, au travers d'une diminution du courant durant la phase d'exposition à l'ammoniac. Cependant, une analyse détaillée de la réponse ΔI , à une concentration fixe d'ammoniac, montre sa dépendance vis-à-vis de l'humidité (Figure 87b). À 90 ppm d'ammoniac, ΔI passe de 5,9 nA à 10 % d'humidité à 10,6 nA à 70 % d'humidité. On retrouve cette variation pour toutes les concentrations d'ammoniac testées. Donc pour que ce capteur d'ammoniac soit utilisable, il est nécessaire de connaître le taux d'humidité.

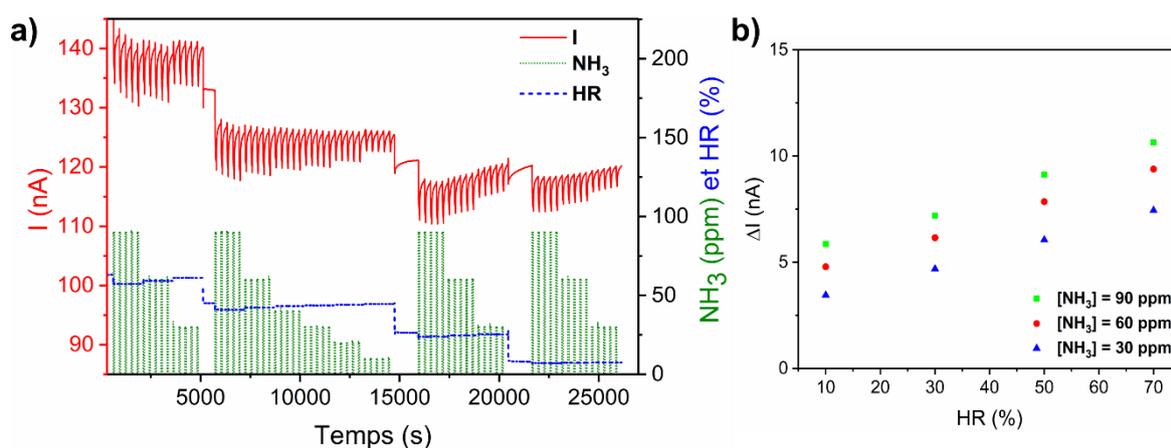


Figure 87. a) Variation du courant d'une double hétérojonction latérale PANI – Pc₂Lu, lors de l'exposition à l'ammoniac (90, 60 et 30 ppm) via des cycles exposition / repos de 1 min / 4 min, à différents taux d'humidité relatives (70, 50, 30, 10 %), b) évolution de ΔI , moyenné sur 5 cycles, en fonction du taux d'humidité pour différentes concentrations d'ammoniac (90, 60 et 30 ppm).

VI.2.3. Construction de la courbe d'étalonnage du dispositif

La réponse du capteur vis-à-vis de l'ammoniac est étudiée sur une gamme de concentrations plus large, à un taux d'humidité fixé à 50 %, afin de tracer la courbe d'étalonnage du dispositif. Aux faibles concentrations (entre 1 et 9 ppm Figure 88a), on remarque une forte dérive de I_0 dont la valeur (250 nA) est deux fois supérieure à celle observée Figure 87a (125 nA). Par ailleurs, on remarque des artéfacts en début et fin d'exposition, d'une durée de l'ordre de 10 s, *a priori* dus à un effet fluïdique de la commutation des électrovannes. Ces pics augmentent significativement la réponse ΔI du capteur.

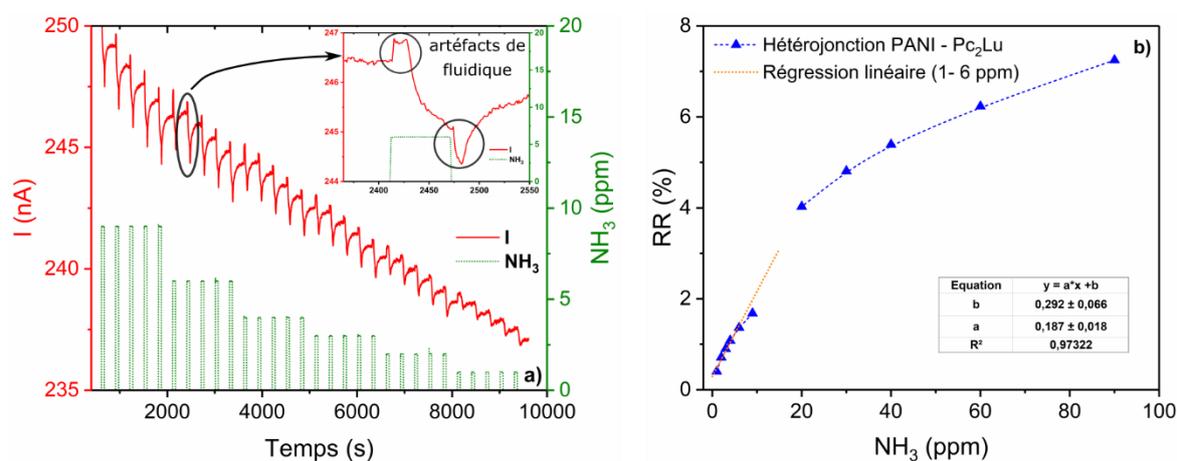


Figure 88. a) Réponse d'une double hétérojonction latérale PANI – Pc_2Lu , lors de l'exposition à l'ammoniac (9, 6, 4, 3, 2, 1 ppm) via des cycles exposition / repos de 1 min / 4 min à 50 % d'humidité, b) réponse relative $RR = \Delta I / I_0$ du capteur sur la gamme 1 – 90 ppm d'ammoniac, à 50% d'humidité.

La courbe d'étalonnage représente la réponse relative du dispositif (éq. 26) en fonction de la concentration d'ammoniac dans la gamme 1 – 90 ppm (Figure 88b). On remarque une brisure de la courbe due au décalage de I_0 sur les expériences menées aux hautes et basses concentrations. Par ailleurs la réponse relative est artificiellement augmentée par la présence des artéfacts, donc il serait hasardeux de déterminer une sensibilité et une limite de détection dans ces conditions. Ce dispositif, faiblement sensible et au comportement instable semble inadapté pour une utilisation en tant que capteur d'ammoniac.

VI.3. Hétérojonction latérale PDMA – Pc_2Lu

VI.3.1. Comportement du dispositif à l'air humide

Tout comme l'hétérojonction à base de PANI, l'hétérojonction latérale PDMA – Pc_2Lu voit son courant augmenter lorsque l'humidité augmente (Figure 89). La réponse est quasi réversible entre les phases de diminution et d'augmentation d'humidité. En effet à 70 %, le courant est de 55 nA quand l'humidité diminue contre 53,5 nA lorsqu'elle augmente. En

phase d'augmentation de l'humidité, le courant augmente de 43,8 nA à 53,5 nA entre 10 et 70 % d'humidité, soit une variation relative de l'ordre de 20 % sur toute la gamme. Cette variation semble uniformément répartie entre les différents paliers d'humidité.

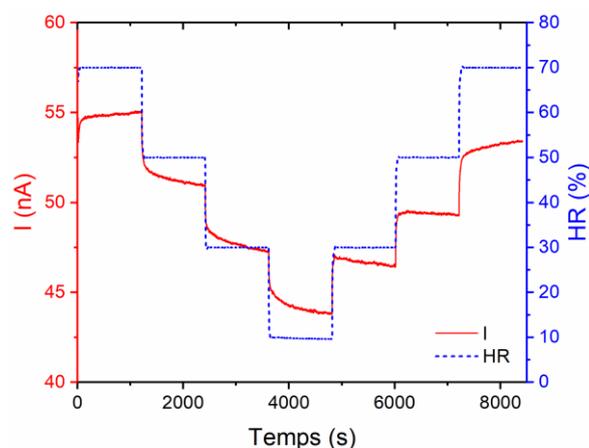


Figure 89. Variation du courant lors de l'exposition à différents taux d'humidité d'une double hétérojonction latérale PDMA – Pc_2Lu .

VI.3.2. Impact de la variation d'humidité relative sur la détection d'ammoniac

À taux d'humidité fixe, la ligne de base, I_0 , du capteur est stable, excepté à 70 % où l'on remarque une légère dérive positive (Figure 90a). Quand l'humidité augmente, on retrouve une diminution de I_0 similaire à celle observée sans ammoniac (Figure 89). Le capteur détecte l'ammoniac dans la gamme 30 – 90 ppm, quel que soit le taux d'humidité, au travers d'une diminution du courant durant la phase d'exposition à l'ammoniac. Cependant, la détection d'ammoniac diffère avec le taux d'humidité (Figure 90b). La discrimination optimale des trois concentrations testées est atteinte pour un taux d'humidité de 50 %. Le capteur ne discrimine plus 60 et 90 ppm d'ammoniac à 70 % d'humidité. Une analyse détaillée montre qu'à 30 ppm, ΔI évolue de 5,4 nA à 11,4 nA et cette tendance se retrouve à toutes les concentrations.

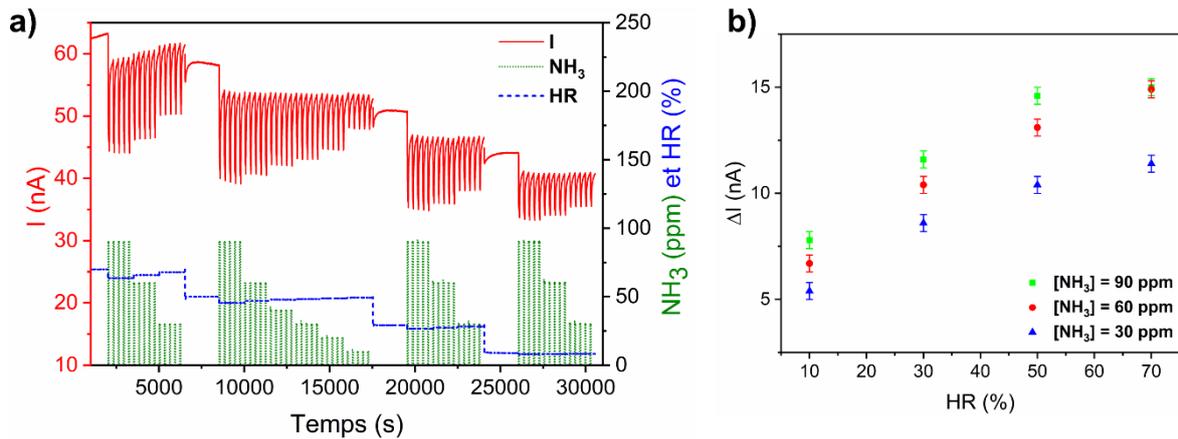


Figure 90. a) Variation du courant d'une double hétérojonction latérale PDMA – Pc_2Lu , lors de l'exposition à l'ammoniac (90, 60 et 30 ppm) via des cycles exposition / repos de 1 min / 4 min, à différents taux d'humidité relative (70, 50, 30, 10 %), b) évolution de ΔI , moyennée sur 5 cycles, en fonction du taux d'humidité pour différentes concentrations d'ammoniac (90, 60 et 30 ppm). Les barres d'erreur représentent l'écart-type.

VI.3.3. Construction de la courbe d'étalonnage du dispositif

Contrairement à l'hétérojonction à base de PANI, la réponse du dispositif dans la gamme 1 – 9 ppm d'ammoniac est satisfaisante, avec I_0 à 52 nA, en accord avec le courant obtenu à 50 % d'humidité (Figure 91a). Le dispositif détecte l'ammoniac par une diminution du courant en phase d'exposition, avec une réponse ΔI corrélée à la concentration de l'analyte, même à 1 ppm où ΔI est de 1 nA (Figure 91a). La courbe d'étalonnage (Figure 91b) fait apparaître une réponse non linéaire allant de 29,2 % à 90 ppm à 2,35 % à 1 ppm. À très faible concentration (≤ 6 ppm), la régression linéaire ($R^2 = 0,962$) conduit à une sensibilité de $1,49 \text{ \%} \cdot \text{ppm}^{-1}$. En tenant compte du bruit B (0,1 nA) et de I_0 à 1 ppm (52 nA), la LOD peut être estimée de l'ordre de 380 ppb (éq. 27).

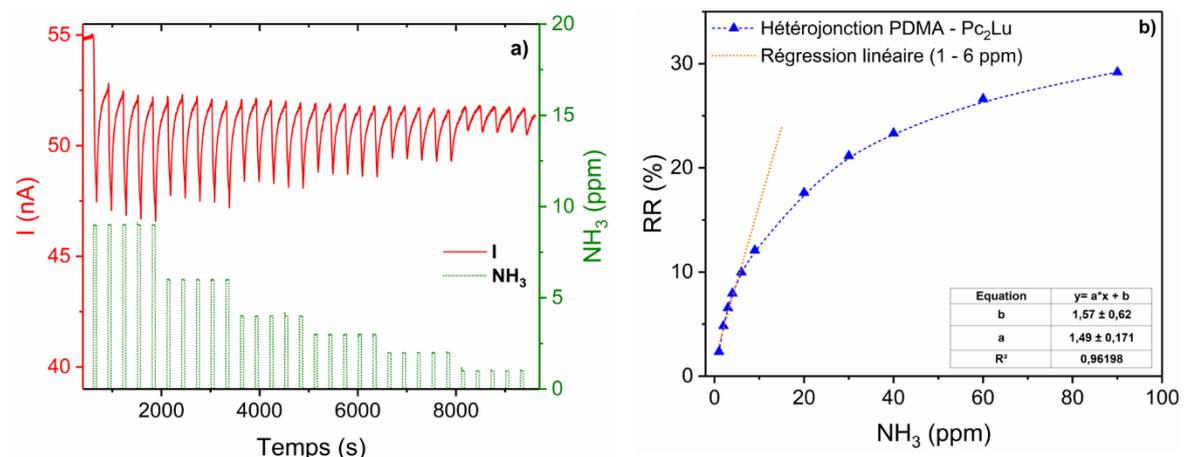


Figure 91. a) Réponse d'une double hétérojonction latérale PDMA – Pc_2Lu , lors de l'exposition à l'ammoniac (9, 6, 4, 3, 2, 1 ppm) via des cycles exposition / repos de 1 min / 4 min à 50 % HR, b) réponse relative $RR = \Delta I / I_0$ du capteur sur la gamme 1 – 90 ppm d'ammoniac, à 50 % HR, avec détermination de la sensibilité par régression linéaire entre 1 et 6 ppm.

VI.4. Hétérojonction latérale PTFA - P_cLu

VI.4.1. Comportement du dispositif vis-à-vis de l'humidité

Contrairement aux deux capteurs précédents, la double hétérojonction PTFA – P_cLu voit son courant diminuer lorsque l'humidité augmente (Figure 92). La réponse est quasi réversible entre les phases de diminution et d'augmentation d'humidité. Ainsi, à 70 % d'humidité, le courant est de 133,4 nA quand l'humidité diminue contre 131,6 nA lorsqu'elle augmente. En phase de croissance de l'humidité, le courant diminue de 182,4 nA à 131,7 nA entre 10 et 70 % d'humidité. Cette importante variation (de l'ordre de 33 %) ne se répartit pas de manière homogène sur toute la gamme d'humidité. En effet, on remarque une brusque variation entre les paliers à 10 % et 30 % d'humidité avec un courant qui passe de 182,4 à 149 nA. Ainsi, les deux tiers de la variation d'humidité se concentrent entre ces deux paliers. Ce phénomène peut s'expliquer par une forte désorption d'eau qui modifie fortement les propriétés électriques du dispositif. Grâce à ses doublets non liants, la molécule d'eau est capable de neutraliser des charges mobiles positives. Or notre dispositif est composé de deux matériaux de type p, donc diminuer l'humidité augmente la densité de porteurs p majoritaires ce qui accroît la conductivité du dispositif.

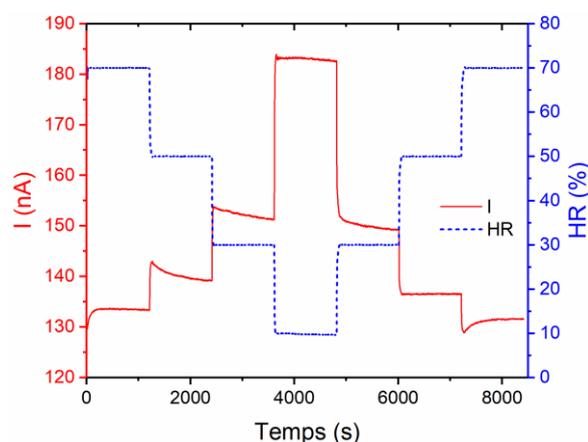


Figure 92. Variation du courant lors de l'exposition à différents taux d'humidité d'une double hétérojonction latérale PTFA – P_cLu.

VI.4.2. Impact de la variation d'humidité relative sur la détection d'ammoniac

À un taux d'humidité fixe, le courant de base I_0 semble globalement stable, excepté à 70 % où l'on remarque une légère dérive négative (Figure 93a). Quand l'humidité diminue, I_0 augmente de 115 nA à 70 % jusqu'à 174 nA à 10 % d'humidité, et cet accroissement s'accroît entre 30 % et 10 % d'humidité, comme observé précédemment (Figure 92). Le capteur détecte l'ammoniac, quel que soit le taux d'humidité, avec une diminution du courant durant la phase d'exposition. Par ailleurs, la réponse à une concentration fixe d'ammoniac dépend assez peu de l'humidité (Figure 93b). Ce comportement atypique, non

observé dans les deux cas précédents, tend à prouver le rôle de la sous-couche dans le comportement des hétérojonctions, bien que celle-ci ne soit pas en contact direct avec l'atmosphère. Le caractère fluoré hydrophobe de la sous-couche semble rendre la réponse ΔI quasi indépendante de l'humidité, bien que le courant de base I_0 y soit sensible. Néanmoins, ce capteur présente une sensibilité assez faible dans la gamme étudiée, puisque ΔI vaut en moyenne 22 nA à 90 ppm d'ammoniac contre 16 nA à 30 ppm.

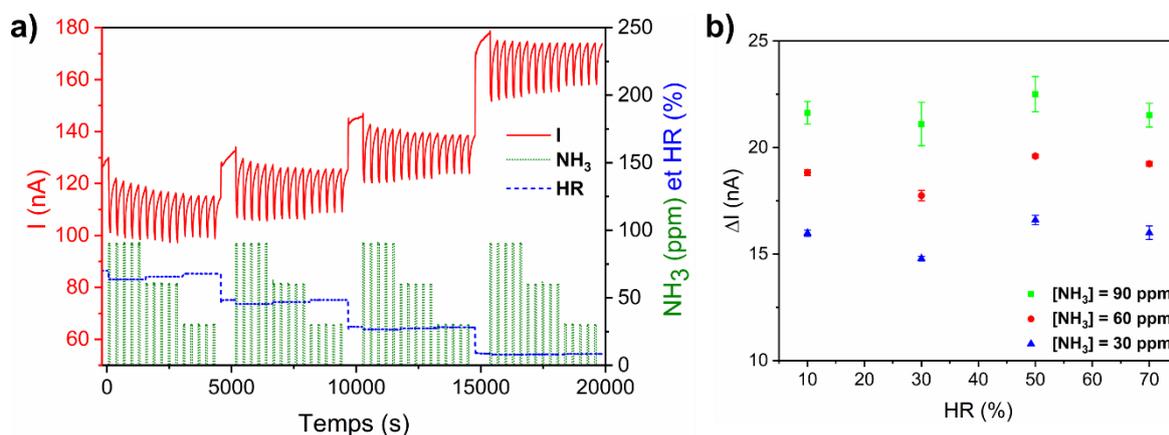


Figure 93. a) Variation du courant d'une double hétérojonction latérale PTFA – Pc_2Lu , lors de l'exposition à l'ammoniac (90, 60 et 30 ppm) via des cycles exposition / repos de 1 min / 4 min, à différents taux d'humidité relatives (70, 50, 30, 10 %) ; b) évolution de ΔI , moyennée sur 5 cycles, en fonction du taux d'humidité pour différentes concentrations d'ammoniac (90, 60 et 30 ppm). Les barres d'erreur représentent l'écart-type standard.

VI.4.3. Construction de la courbe d'étalonnage du dispositif

Le dispositif demeure sensible à l'ammoniac à faible concentration, avec une diminution progressive de ΔI avec la concentration de l'analyte, jusqu'à 0,8 nA à 1 ppm d'ammoniac (Figure 94a). La courbe d'étalonnage montre deux comportements distincts (Figure 94b). D'une part, aux fortes concentrations (≥ 30 ppm), le capteur passe d'une réponse de 10,7 % à 13,9 % entre 30 et 90 ppm soit une sensibilité moyenne de $0,05 \text{ \%} \cdot \text{ppm}^{-1}$, indiquant la saturation du capteur. Alors qu'à faible concentration (≤ 6 ppm), la réponse est quasi linéaire, avec une régression donnant un R^2 de 0,990 et une sensibilité de $1,05 \text{ \%} \cdot \text{ppm}^{-1}$. En tenant compte du bruit B (0,1 nA) et de I_0 à 1 ppm (64 nA) on calcule une LOD de 450 ppb (éq. 27), ce qui est légèrement moins performant que le dispositif à base de PDMA.

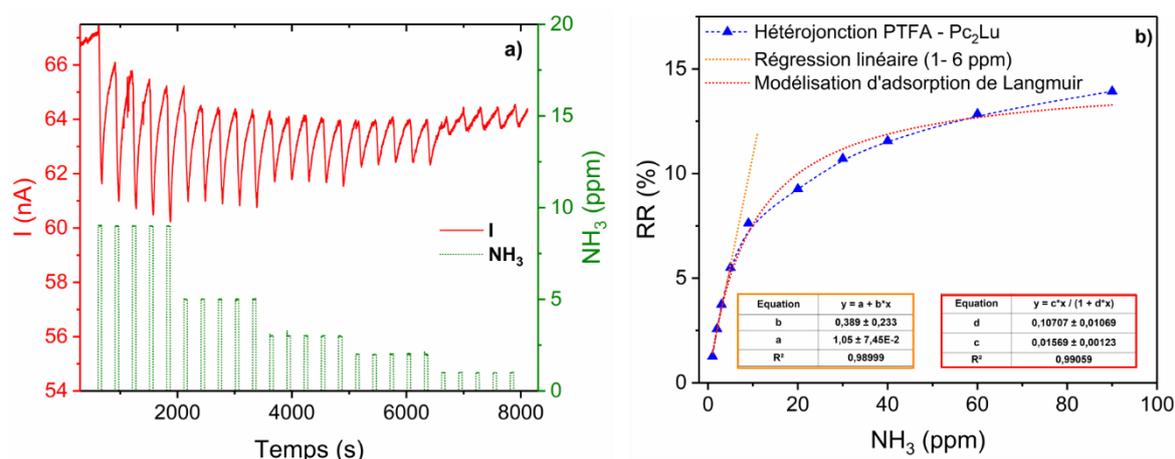


Figure 94. a) Réponse d'une double hétérojonction latérale PTFA – Pc₂Lu, lors de l'exposition à l'ammoniac (9, 6, 3, 2, 1 ppm) via des cycles exposition / repos de 1 min / 4 min à 50 % HR ; b) réponse relative $RR = \Delta I / I_0$ du capteur sur la gamme 1 – 90 ppm d'ammoniac, à 50 % HR avec détermination de la sensibilité par régression linéaire entre 1 et 6 ppm et modélisation de RR (1 – 90 ppm) basé sur l'adsorption de Langmuir (éq. 19).

La forme de la courbe et sa quasi linéarité aux très faibles concentrations suggère que l'interaction de l'ammoniac avec le dispositif respecte le comportement décrit par l'adsorption selon l'isotherme de Langmuir [232]. La fraction occupée de sites d'adsorption à la surface de Pc₂Lu, noté θ , est définie par l'éq. 18, en fonction de la concentration d'ammoniac $[NH_3]$ et de la constante d'équilibre d'adsorption K_{ad} . On peut alors montrer que la réponse relative RR du système suit l'éq. 19 où β et β' sont des constantes [233,234]. La modélisation est alors correcte ($R^2 > 0,99$) compte tenu de la simplicité du modèle utilisé qui ne tient pas compte de l'effet de l'humidité.

$$\theta = \frac{K_{ad} * [NH_3]}{1 + K_{ad} * [NH_3]} \quad (18)$$

$$RR = \frac{\beta * [NH_3]}{1 + \beta' [NH_3]} \quad (19)$$

Conclusion

L'objectif de ce chapitre émane de l'originalité et de l'efficacité des MSDI comme capteurs conductimétriques de gaz aux fortes propriétés d'oxydoréduction (O₃, NO_x, NH₃, etc...). Ce dispositif bicouche s'appuie sur une sous-couche peu conductrice, déposée uniformément sur IDE par sublimation sous vide ou par des techniques de dépôt en solution. L'idée fut alors de changer la géométrie de la sous-couche en la déposant sélectivement à la surface de l'ITO. Nous nous sommes donc naturellement tourné vers la famille des polyanilines pour leur capacité d'électropolymérisation et la possibilité de moduler leur conductivité par dopage acido-basique. En effet, ce polymère, largement utilisé en

électronique organique, possède plusieurs états d'oxydoréduction dont les propriétés de conduction oscillent entre celles d'un isolant ($\sigma = 10^{-10} \text{ S.cm}^{-1}$) et d'un semi-conducteur dopé ($\sigma > 1 \text{ S.cm}^{-1}$)

L'une des MSDI les plus pertinentes est basée sur une sous-couche de F_{16}PcCu [78]. C'est pourquoi, par mimétisme, nous nous sommes orientés vers un polymère hautement fluoré comme PTFA. Ce polymère étant très peu décrit dans la littérature, nous l'avons complètement caractérisé en le comparant à PANI, ainsi qu'à PDMA, afin d'avoir un polymère aux propriétés diamétralement opposées, par la présence des groupements méthoxyles électrodonneurs.

La caractérisation de PTFA tend à prouver que, contrairement à ses analogues PANI et PDMA, ce matériau ne peut être considéré comme un polymère conducteur, même en milieu acide, pourtant propice au dopage acido-basique.

Les chronoampérogrammes d'électropolymérisation de PANI et PTFA indiquent que cette dernière est un polymère très peu conducteur. Son étude par voltamétrie cyclique révèle la présence d'un unique système électrochimique de faible intensité et fortement irréversible, là où PANI arbore deux systèmes quasi réversibles, montrant l'existence des trois formes d'oxydoréduction LE, E et PN.

La spectroélectrochimie UV-Vis, la spectroscopie IR ou encore l'analyse XPS tendent à prouver que les fluors entravent l'oxydation de PTFA avec un ratio imine/amine de l'ordre de 0,4, alors que ce ratio tend vers 1 pour PDMA et PANI dans leur forme émeraude. L'effet électroattracteur des fluors va prévenir la protonation des fonctions imines rendant le dopage acido-basique du polymère, sous sa forme sel d'émeraude, plus difficile. En effet, le tracé du diagramme E(pH) de PTFA indique un décalage du pKa du couple ES/EB de 3 pour PANI à 1,85 pour PTFA. Par ailleurs, des mesures EQCM sur la migration des anions indiquent un dopage en perchlorate de 30 % (soit 1 ClO_4^- pour 3 unités monomériques) à pH 1, alors que le dopage est quasi nul à pH 4, en accord avec le diagramme E(pH). On retrouve ce même taux de dopage en anions lors des mesures XPS (30 %). Le taux de dopage de PDMA et PANI est plus important puisqu'il atteint 50 %, révélant que ces deux polymères sont sous la forme sel d'émeraude conductrice. L'imagerie MEB atteste de la croissance rapide de PDMA et PANI au travers de structures poreuses alors que PTFA affiche une structure compacte, témoin d'une croissance lente, car ce polymère fluoré joue le rôle de barrière isolante et hydrophobe.

L'utilisation de ces trois polymères sous leur forme peu conductrice EB nous a permis de construire des doubles hétérojonctions latérales polymère – Pc_2Lu . Les caractérisations électriques, caractéristique courant-tension et spectroscopie d'impédance, indiquent que le transport électrique aux faibles tensions est dominé par des effets interfaciaux de barrière d'énergie dans le cas des hétérojonctions à base de PDMA et PTFA. Le dispositif à base de

PANI montre quant à lui une caractéristique courant-tension linéaire indiquant l'absence de barrière d'énergie.

Il en résulte des propriétés capteur médiocres pour l'hétérojonction à base de PANI. En revanche, les capteurs basés sur PDMA et PTFA ont démontré leur capacité à détecter l'ammoniac dans la gamme 1 – 90 ppm sous atmosphère humide. Avec des LOD respectives de 450 ppb et 320 ppb pour les capteurs à base de PTFA [172] et PDMA, ces dispositifs, faiblement perturbés par l'humidité, ont démontré leur possible utilisation en conditions atmosphériques réelles.

Les différentes interfaces de la double hétérojonction latérale, hétérojonction entre les deux matériaux et interface électrode / sous-couche, semblent jouer un rôle prépondérant dans la sensibilité du dispositif à l'ammoniac. On retrouve le même comportement chez les n-MSDI, qui présentent un fort effet de barrière d'énergie causé par l'hétérojonction p-n, et possèdent des propriétés capteur plus intéressantes que les p-MSDI. Cependant, le changement de sous-couche modifie simultanément l'hétérojonction entre les deux matériaux et l'interface électrode / sous-couche, si bien qu'il est difficile de décorrélérer le rôle de chacune des interfaces.

L'idée du prochain chapitre est alors de modifier sélectivement l'interface électrode / sous-couche, par électrochimie, sur un dispositif connu, la MSDI $F_{16}PcCu - Pc_2Lu$, en partant des mêmes anilines substituées utilisées dans ce chapitre. Cette modification de surface par réduction électrochimique de sels de diazonium permettra alors de transformer l'interface en fonction de la nature des substituants de l'aniline greffée. La caractérisation électrique et les mesures capteur permettront de comprendre le rôle de cette interface sur les propriétés globales de la MSDI.

CHAPITRE 4

IMPACT DE LA MODIFICATION DE SURFACE DE L'ITO SUR DES DISPOSITIFS À BASE DE PHTALOCYANINES

Table des matières

I. Greffage covalent par réduction de sels de diazonium.....	137
II. Caractérisations électrochimiques du greffage.....	139
II.1. Taux de blocage des électrodes modifiées	139
II.2. Mesure du taux de recouvrement par EQCM	141
III. Caractérisations électriques des dispositifs sur surface d'ITO modifiée	143
III.1. Résistor de Pc₂Lu sur IDE modifiée.....	143
III.1.1. Caractéristiques courant-tension	143
III.1.2. Spectroscopie d'impédance	145
III.2. n-MSDI sur IDE modifiées.....	147
III.2.1. Caractéristiques courant-tension	147
III.2.2. Spectroscopie d'impédance	150
IV. Détection d'ammoniac en milieu humide.....	154
IV.1. Résistor de Pc₂Lu	154
IV.2. n-MSDI F₁₆PcCu – Pc₂Lu sur ITO modifiée	156
IV.2.1. Effet de l'humidité relative.....	156
IV.2.2. Réponse à l'ammoniac en milieu humide	157
IV.2.3. Courbes d'étalonnage	161
IV.3. Bilan comparatif de l'ensemble des dispositifs de la thèse	163
Conclusion.....	165

Chapitre 4. Impact de la modification de surface de l'ITO sur des dispositifs à base de phtalocyanines

Les précédents travaux de l'équipe sur la conception de MSDI à partir de différentes sous-couches ont permis de souligner le rôle du dopage (type p ou n) dans le comportement électrique et la détection d'ammoniac de ces dispositifs. Les n-MSDI sont les plus prometteuses car leur comportement non linéaire leur confère de bonnes propriétés de capteur. Le chapitre 2 a permis d'expliquer que les interfaces étaient à l'origine de ce comportement. Cependant, changer la nature chimique de la sous-couche revient à modifier simultanément les interfaces ITO – sous-couche et sous-couche – Pc₂Lu. Dans ce chapitre, nous allons donc traiter de la modification électrochimique sélective de l'interface ITO – sous-couche. Nous allons greffer différents dérivés de l'aniline par réduction électrochimique de sels de diazonium. La qualité du greffage obtenu sera contrôlée à l'aide d'une sonde rédox et par EQCM. Puis, nous nous intéresserons à l'impact de cette fonctionnalisation sur la caractéristique courant-tension et la spectroscopie d'impédance de deux dispositifs bien connus au laboratoire, le résistor de Pc₂Lu et la n-MSDI F₁₆PcCu – Pc₂Lu. Nous mettrons en relation la nature chimique de la monocouche déposée avec la modification du comportement électrique et regarderons si cette modification de surface influe sur la réponse capteur de nos dispositifs.

I. Greffage covalent par réduction de sels de diazonium

Compte tenu de la nature fortement fluorée de la sous-couche de F₁₆PcCu, nous avons tout d'abord opté pour une fonctionnalisation à base de 2,3,5,6-tétrafluoroaniline (TFA) et de 4-trifluoroéthoxyaniline (TFEA) afin d'améliorer l'affinité de la sous-couche pour le substrat. Nous avons utilisé deux composés présentant des structures moléculaires différentes. Dans le cas de TFA, l'hydrogène aromatique en para du groupement NH₂ permet d'envisager une polymérisation conduisant à une multicouche tandis que TFEA, de par son fort encombrement stérique, devrait plutôt conduire à la formation d'une couche fine voir d'une monocouche. À titre de comparaison, nous avons également utilisé l'aniline (ANI) comme témoin et un dérivé contenant des groupements électrodonneurs, la 2,5-diméthoxyaniline (DMA).

Les sels de diazonium ont été générés *in situ* dans HClO₄ plutôt que dans HCl afin d'accroître le domaine d'électroactivité du solvant en augmentant la stabilité en réduction de l'ITO. En effet, en réduction l'ITO se dégrade assez rapidement en milieu acide [235].

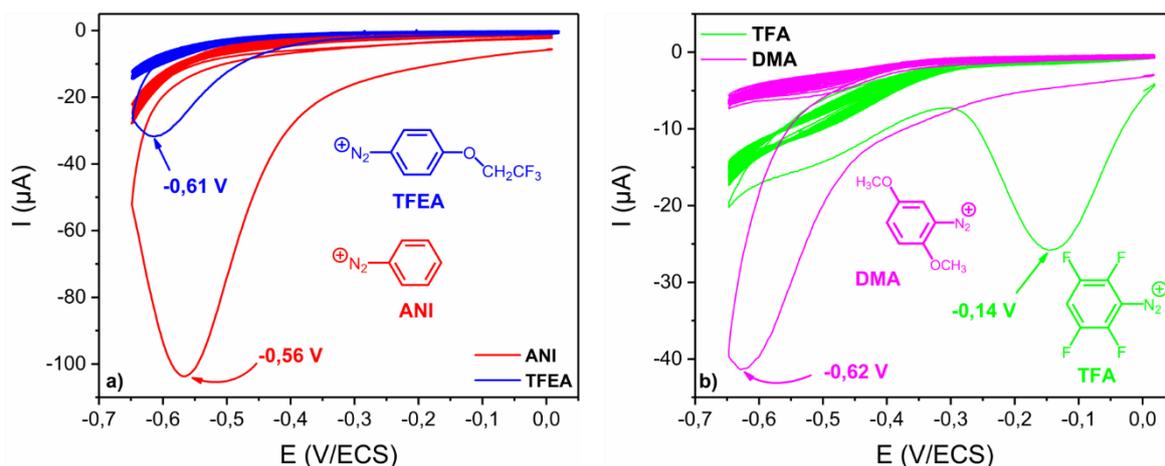


Figure 95. a) CV sur IDE de **TFEA (ANI)** 2 mM + NaNO_2 4 mM dans HClO_4 1 M, b) CV sur IDE de **TFA (DMA)** 2 mM + NaNO_2 4 mM dans HClO_4 1 M, $v = 40 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Les voltammogrammes des différents sels de diazonium montrent un important pic de réduction irréversible au premier balayage, suivi d'un rapide effondrement du courant au fil des cycles (Figure 95). Ce comportement est typique du greffage covalent [236] : la réduction du diazonium au voisinage de l'électrode génère un radical qui participe à la formation de la liaison covalente par mise en commun d'électrons avec l'électrode (cf. chap. 1 § III.2.1). Dans le cas d'une électrode de carbone, une liaison C-C se forme [237], mais la nature de la liaison est beaucoup moins évidente dans le cas de l'ITO [106]. Cependant, de récents travaux démontrent, par déconvolution du spectre XPS de O(1s), la création d'une liaison In-O-Phényle [238]. Par ailleurs, le greffage engendre une passivation progressive qui explique l'effondrement du courant observé.

La nature des substituants sur le cycle aromatique va influencer sur la position du potentiel de réduction. Les groupements électroattracteurs vont faciliter la réduction du diazonium alors que les groupements électrodonneurs vont la rendre plus difficile. Ainsi, pour TFA le pic de réduction est déplacé vers les potentiels positifs, à -0,14 V, tandis qu'il est déplacé vers les potentiels négatifs, à -0,62 V, pour DMA (Figure 95b), comparé à l'aniline où ce même pic est à -0,56 V. La réduction de TFEA à -0,61 V est plus difficile que l'aniline donc l'effet électrodonneur de OCH_2 l'emporte sur l'effet électroattracteur de CF_3 en bout de chaîne (Figure 95a).

On peut corréliser l'effet des substituants en position méta et para de l'aniline au potentiel de réduction du diazonium, grâce aux constantes de Hammett [239,240]. Cette théorie ne permet cependant pas de prédire l'effet σ_o des substituants en position ortho de l'aniline [241]. La constante σ_p du groupement OCH_2CF_3 en position para n'est pas connue dans la littérature. Néanmoins le coefficient σ_p du groupement OCH_3 est de -0,27 [239] contre +0,54 [239] pour le groupement CF_3 . On peut qualitativement envisager que les deux contributions se compensent ce qui explique la position du potentiel de réduction du diazonium issu de TFEA qui est plus négatif que celui de l'aniline. Dans l'hypothèse simplificatrice où σ_o et

σ_p sont du même ordre, il est possible d'estimer la valeur des coefficients globaux de Hammett à 0,8 pour TFA et -0,15 pour DMA. Ceci expliquerait que la fonction diazonium issue de TFA soit plus facile à réduire que celle issue de l'aniline, alors que c'est l'inverse pour DMA.

Après réduction de la fonction diazonium, l'utilisation de DMA conduit au greffage du 1,4-diméthoxybenzène (DMBz), l'utilisation de TFA au greffage du 1,2,4,5-tétrafluorobenzène (TFBz), l'utilisation de TFEA au greffage du trifluoroéthoxybenzène (TFEBz) et enfin l'utilisation d'aniline au greffage du benzène (Bz).

Le greffage des différents sels de diazonium a été mené soit sur les deux peignes de l'IDE, on parlera alors de dispositifs symétriques, soit sur un seul des deux peignes et on parlera de dispositifs asymétriques, préparés pour étudier l'influence potentielle du sens de polarisation de la tension appliquée.

II. Caractérisations électrochimiques du greffage

II.1. Taux de blocage des électrodes modifiées

Avant d'utiliser ces IDE modifiées pour fabriquer des dispositifs, il faut s'assurer de la qualité du greffage réalisé, notamment son homogénéité. En effet, il est primordial qu'aucune portion d'ITO ne demeure non fonctionnalisée, sinon il serait difficile de conclure quant à l'impact de la fonctionnalisation sur le comportement des dispositifs. Afin de contrôler l'homogénéité du greffage, nous utilisons une sonde électrochimique, le couple hexacyanoferrate (III) / (II), connu pour avoir une réaction d'oxydoréduction réversible avec transfert d'un électron par sphère externe [242]. Le greffage covalent à la surface de l'ITO va alors ralentir, voire bloquer, le transfert électronique. Plus le greffage est homogène et plus ce blocage est important. Théoriquement, pour un système électrochimique réversible à un électron, l'écart ΔE entre les pics anodique et cathodique est de 58 mV. On constate que cet écart est bien plus important sur ITO [243,244], de l'ordre de 120 mV (Figure 96a) et s'explique par la résistivité du matériau, plus grande que celle du carbone vitreux ou des métaux nobles.

La quasi disparition du signal de la sonde montre que l'ensemble des greffages engendre un blocage significatif du transfert électronique (Figure 96). Le calcul du taux de blocage permet de quantifier cet effet (éq. 20) :

$$\text{Taux de blocage (\%)} = \left(1 - \frac{I_{p_{oxf}}}{I_{p_{oxi}}}\right) * 100 \quad (20)$$

avec $I_{p_{ox\ i}}$ et $I_{p_{ox\ f}}$ (A) les courants de pic anodique de la sonde respectivement avant et après greffage. Une autre possibilité serait de déterminer la résistance au transfert de charge à l'électrode par spectroscopie d'impédance électrochimique [105,115,245].

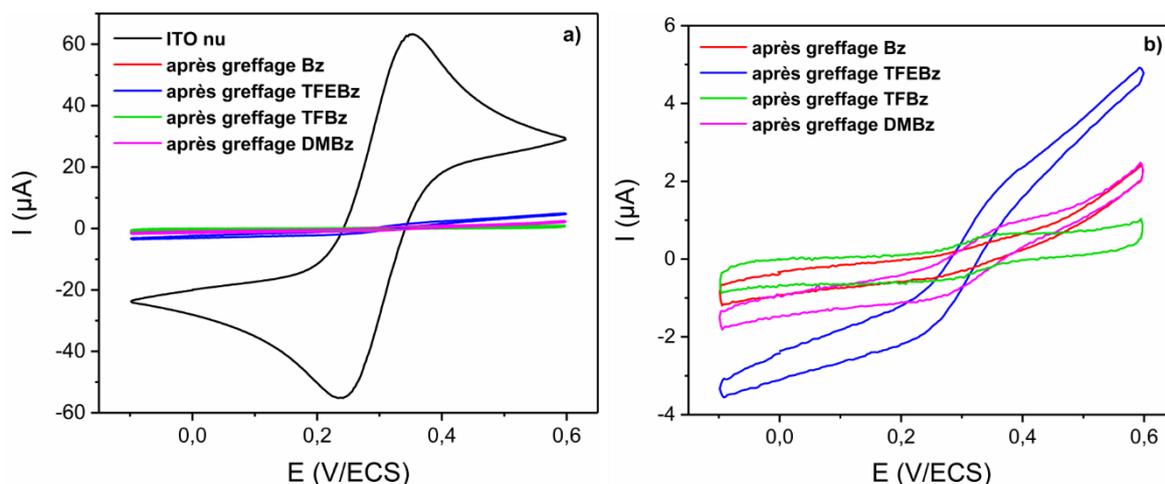


Figure 96. CV d'une solution $K_3[Fe(CN)_6]$ 1 mM + $K_4[Fe(CN)_6]$ dans KCl 0,1 M sur IDE nue (noir), après greffage de DMBz (magenta), TFBz (vert), TFEBz (bleu) et Bz (rouge), b) zoom à faible courant des voltammogrammes précédents.

Le taux de blocage dépasse 99 % pour les greffages de DMBz, TFBz et Bz alors qu'il est de 96 % pour TFEBz. Cette différence se caractérise par l'allure de la réponse de la sonde après greffage de TFEBz qui s'approche d'une sigmoïde. Dans le cas d'une macroélectrode, le courant est limité par la diffusion planaire des espèces jusqu'à l'électrode et on obtient des voltammogrammes comportant des pics. Pour une microélectrode, le courant est régi par la diffusion hémisphérique des espèces qui donne une réponse de type sigmoïde [246,247]. Ainsi la couche de TFEBz présente des micropores permettant à la sonde de diffuser jusqu'à l'électrode.

	Bz	DMBz	TFBz	TFEBz
Taux de blocage (%)	99,8	99,1	99,4	96,2

Tableau 8. Taux de blocage mesuré par la sonde hexacyanoferrate (III) / (II) en fonction du dérivé d'aniline utilisé lors du greffage.

Afin de m'assurer de la robustesse du greffage, j'ai vérifié le signal d'une électrode d'ITO modifiée soumise aux ultrasons durant plusieurs minutes dans l'eau, puis dans l'éthanol (Figure 97). La réponse de la sonde hexacyanoferrate (III) / (II) révèle clairement que le greffage est robuste puisque le blocage de la surface de l'ITO reste effectif. On note une légère augmentation du signal de la sonde après le passage dans l'éthanol (courbe en vert).

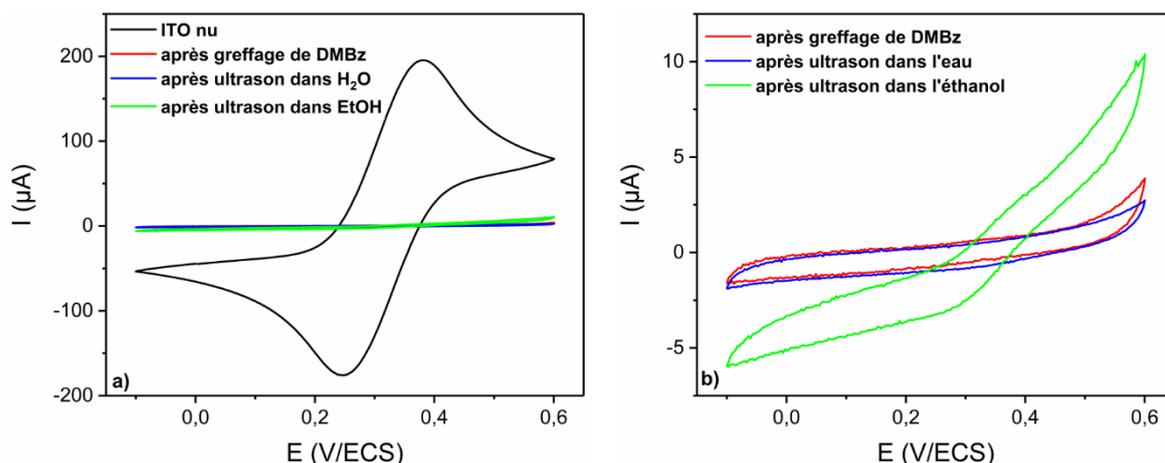


Figure 97. a) CV d'une solution $K_3[Fe(CN)_6]$ 1 mM + $K_4[Fe(CN)_6]$ dans KCl 0,1 M sur plaque d'ITO nue (noir), après greffage de DMA (rouge) et après passage aux ultrasons de l'électrode modifiée dans l'eau (bleu) puis dans l'éthanol (vert), b) zoom à faible courant des voltamogrammes précédents.

II.2. Mesure du taux de recouvrement par EQCM

L'utilisation de la sonde rédox nous renseigne sur l'homogénéité du greffage mais pas sur la quantité de matière greffée, caractérisée par le taux de recouvrement, noté Γ . Dans le cas du greffage d'une espèce électroactive comme le nitrobenzène, en partant de la 4-nitroaniline, on peut aisément quantifier Γ . Il correspond à l'aire du pic de réduction du groupement nitro visible lors d'une CV. Si l'espèce greffée n'est pas électroactive, Γ peut être obtenu par EQCM [248].

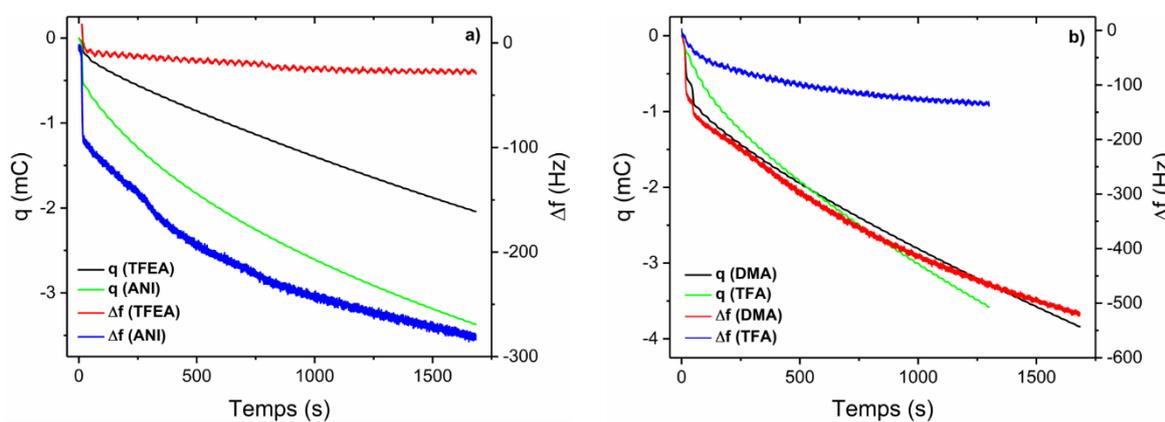


Figure 98. Suivi de la charge consommée et de la variation de fréquence dans des solutions de : a) TFEA et ANI, b) DMA et TFA.

Le greffage à partir des différents dérivés d'aniline mené par CV sur quartz recouvert d'ITO a été suivi par coulométrie et EQCM (Figure 98). On remarque que la variation de fréquence mesurée est plus faible pour TFBz et TFEBz. Pour TFEBz, la masse déposée se stabilise dès la fin du premier cycle et n'évolue plus ensuite. L'hypothèse est que le fort encombrement stérique et la forte hydrophobicité des atomes de fluor de ces deux espèces

inhibent le mécanisme de polymérisation radicalaire qui conduit à la formation de multicouches (cf. chap. 1 § III.2.1). Au contraire Bz et DMBz possèdent des positions méta accessibles pour la polymérisation. Les taux de blocage mesurés à l'aide de la sonde hexacyanoferrate (III) / (II) sont similaires à ceux obtenus sur IDE. On retrouve également le pic de réduction des différents sels de diazonium sauf pour TFBz. Lorsque le dérivé diazonium est facilement réductible, il est préférable d'imposer un potentiel positif largement supérieur au pic de réduction du diazonium avant de démarrer le greffage. En effet, cela permet d'éviter le greffage spontané des radicaux avant le démarrage de l'expérience. Ceci peut expliquer l'absence du pic de réduction du diazonium de TFA. Nous n'avons pas procédé ainsi car nous injectons la solution dans la cellule au dernier moment. Malgré l'absence d'un pic de réduction visible, une prise de masse progressive au fil des cycles est cependant observée, mais qui reste bien inférieure à celle de DMA et ANI. La valeur de Γ obtenue pour TFBz est de ce fait certainement légèrement sous-estimée.

Nous avons calculé le taux de recouvrement par coulométrie, noté Γ_q , et par EQCM, noté $\Gamma_{\Delta f}$. Le rapport des deux donne accès au rendement de greffage noté η (éqs. 21):

$$\Gamma_q = \frac{q}{n * A * F} \quad \Gamma_{\Delta f} = \frac{-\Delta f}{K * M_i} \quad \eta = \frac{\Gamma_{\Delta f}}{\Gamma_q} * 100 \quad (21)$$

avec q (C) la charge consommée, F ($C \cdot mol^{-1}$) le Faraday, A (cm^2) la surface active de l'électrode, n le nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction, Δf (Hz) la variation de fréquence du quartz, M_i ($g \cdot mol^{-1}$) la masse molaire de l'espèce greffée et K ($Hz \cdot cm^2 \cdot g^{-1}$) le facteur de calibration de la microbalance. η représente la fraction de charge réellement utilisée lors du greffage.

Dans le cas de la réduction et du greffage de sels de benzène diazonium, le taux de recouvrement correspondant à une mono-couche [249] est de l'ordre de $5 \cdot 10^{-10} \text{ mol} \cdot cm^{-2}$. Nous nous servons de cette valeur pour estimer le nombre de couches déposées, N_{couches} .

	Bz	DMBz	TFEBz	TFBz
q (mC)	3,84	2,04	2,04	3,6
-Δf (Hz)	280	520	28,3	133
Γ_q (nmol.cm⁻²)	175	200	106	186
Γ_{Δf} (nmol.cm⁻²)	28	25	1,2	6,9
η (%)	16	12,5	1,1	3,7
N_{couches quartz}	56	60	2	14

Tableau 9. Détermination des taux de recouvrement des différents greffages menés sur quartz recouvert d'ITO.

On constate que $\Gamma_{\Delta f}$ est faible pour les espèces fluorées, respectivement de 6,9 et $1,2 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot cm^{-2}$ pour TFBz et TFEBz, alors qu'il est de l'ordre de $30 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot cm^{-2}$ pour DMBz et Bz. Le greffage tend vers une monocouche pour TFEBz tandis que le nombre de couches augmente à 60 pour DMBz et Bz, ce qui indique une polymérisation radicalaire. Par ailleurs,

le rendement de greffage est inférieur à 20 % pour l'ensemble des composés et tombe à 1 % pour le greffage de TFEBz. La mesure de la charge rend compte de toutes les réactions électrochimiques qui ont lieu, or de nombreuses réactions parasites en solution vont détruire les radicaux formés et de ce fait l'EQCM permet une mesure plus fiable du taux de recouvrement.

Malheureusement, ces expériences d'EQCM ont été menées à la fin de ma thèse puisque l'acquisition de l'appareillage date d'environ un an. Ainsi, la modification des IDE qui ont servi à la fabrication des n-MSDI et leur étude ont été effectuées avant. C'est pourquoi, l'épaisseur de la couche électrodéposée ne sera pas la même pour les différents dispositifs, ce qui rendra plus difficile l'analyse de l'impact de la nature des substituants sur le comportement électrique des dispositifs (Tableau 10). En supposant, d'une part, que le greffage sur IDE et sur quartz recouvert d'ITO sont identiques, et d'autre part, que le rendement de greffage reste constant en fonction de la charge utilisée, il est possible d'estimer l'épaisseur de la fonctionnalisation réalisée sur les IDE (éq. 22) :

$$N_{couches\ IDE} = \frac{q_{IDE} * A_{quartz}}{q_{quartz} * A_{IDE}} * N_{couches\ quartz} \quad (22)$$

avec q_{IDE} et q_{EQCM} (mC) la charge consommée sur les IDE et les quartz, A_{quartz} et A_{IDE} la surface active du quartz et des IDE et $N_{couche\ IDE}$ et $N_{couche\ quartz}$ le nombre de monocouches déposé sur IDE et sur quartz.

	Bz	DMBz	TFEBz	TFBz
$N_{couches\ IDE}$	40	75	3	13

Tableau 10. Détermination du nombre de couches des différents greffages menés sur quartz recouvert d'ITO.

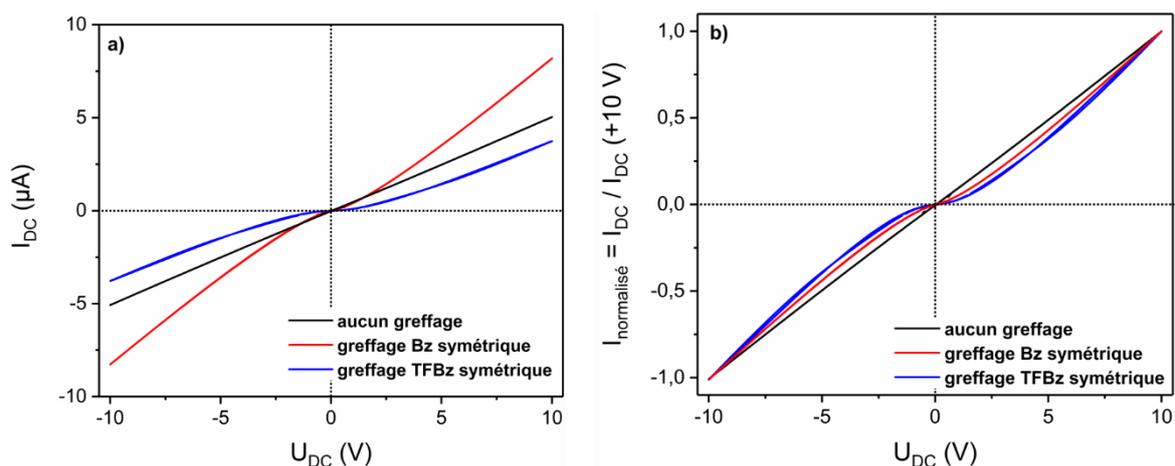
III. Caractérisations électriques des dispositifs sur surface d'ITO modifiée

III.1. Résistor de Pc_2Lu sur IDE modifiée

III.1.1. Caractéristiques courant-tension

Nous nous sommes tout d'abord intéressés au résistor de Pc_2Lu sur lequel nous avons modifié symétriquement la surface des électrodes. Les caractéristiques courant-tension révèlent que le greffage de Bz et TFBz change radicalement le comportement des résistors passant d'un régime ohmique à un régime non linéaire présentant un affaiblissement du courant aux faibles tensions (Figure 99a). La modification de surface a un impact mineur sur la conductivité globale du dispositif. En effet, à 10 V, le courant est de 5 μA pour le

résistor sans modification de surface contre 3,7 et 8,2 μA respectivement pour les résistors modifiés par TFBz et Bz. Le fait que les IDE fabriquées ne soient pas parfaitement identiques peut expliquer cette variation. La normalisation permet de s'affranchir des différences de fabrication des IDE et de souligner l'aspect non linéaire des différentes courbes (Figure 99b). Il apparaît que le greffage de TFBz engendre un effet de seuil plus important malgré sa plus faible épaisseur.



La tension de seuil U_{seuil} (cf. chapitre 2 § IV.1.2) permet d'évaluer le caractère non linéaire des dispositifs (Tableau 11). La caractéristique du résistor sans modification de surface n'est pas parfaitement ohmique, comme nous le verrons dans la partie spectroscopie d'impédance, avec une légère tension de seuil à 0,19 V. Le résistor modifié par TFBz présente le plus fort caractère non linéaire, avec une tension de seuil de 2,4 V, proche de celle des n-MSDI. Elle n'est que de 1,4 V pour DMBz bien que le film de DMBz soit plus épais que celui de TFBz. On peut donc en conclure que les atomes de fluor contribuent à rehausser la barrière d'énergie au niveau de l'interface ITO – Pc_2Lu .

Nous avons vérifié que le courant des résistors présentant une caractéristique non linéaire ne suivait pas un régime SCLC. En effet, le tracé $\log(I)$ - $\log(U)$ donne, après régression linéaire entre 6 et 10 V, des pentes respectives de 1,4 et 1,2 pour les résistors fabriqués sur électrode d'ITO modifiée par TFBz et DMBz. La valeur est faible devant 2, il ne s'agit pas d'un régime de courant limité par une charge d'espace.

	U_{seuil} (V)
Résistor Pc_2Lu sur IDE non modifié	0,19
Résistor Pc_2Lu sur IDE modifiées avec Bz	1,4
Résistor Pc_2Lu sur IDE modifiées avec TFBz	2,4

Tableau 11. Détermination de la tension de seuil pour les différents résistors de Pc_2Lu préparés sur IDE fonctionnalisées par réduction de sels de diazonium.

L'origine physique de cette variation de barrière d'énergie interfaciale s'explique, *a priori*, par la modification du travail de sortie de l'électrode due à la formation d'un dipole de surface (chap. 1 p. 56). Cependant, dans notre cas, la modification de surface est une multicouche, ce qui nous éloigne du cas de la monocouche assimilable à un dipôle. C'est pourquoi, il est plus correct d'envisager le film greffé comme un matériau à part entière, possédant ses propres orbitales HOMO / LUMO.

Le greffage induit une augmentation de la barrière d'injection des électrons et des trous au niveau de l'électrode (Figure 100). L'interface ITO – Pc₂Lu admet une barrière d'injection des trous (h⁺) et des électrons (e⁻) négligeable car cette molécule possède une orbitale semi-occupée (SOMO) [250] proche du niveau de Fermi de l'ITO [19]. En revanche, la position des orbitales d'un oligomère de poly(tétrafluorobenzène) comprenant 6 unités noté (TFBz)₆ indique une nette augmentation de la barrière d'injection des trous à 2,7 eV et des électrons à 1,5 eV à l'interface avec l'électrode [251]. Ceci explique donc l'apparition d'une tension seuil que l'on doit dépasser pour être en mesure d'injecter des charges. Le greffage du benzène conduit pourtant à un film épais (40 couches) de poly(phénylène). Pourtant, la tension seuil résultante est plus faible, certainement car l'alignement de ses HOMO / LUMO avec le niveau de Fermi de l'ITO et les HOMO / SOMO de Pc₂Lu est moins défavorable que son homologue fluoré.

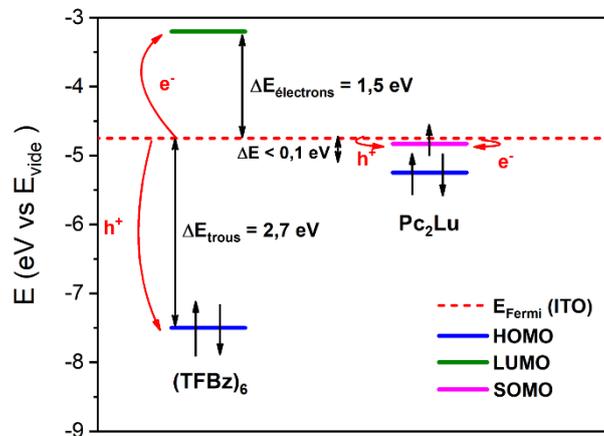


Figure 100. Diagramme des orbitales frontières de Pc₂Lu et (TFBz)₆ comparées à l'énergie de Fermi de l'ITO.

III.1.2. Spectroscopie d'impédance

Le diagramme de Nyquist du résistor sans modification de surface de l'ITO révèle un unique demi-cercle non déformé dont le diamètre modélisé par R₁ diminue légèrement de 1,58 MΩ à 1,45 MΩ quand la tension U_{DC} passe de 0 à 10 V (Figure 101a). La variation relative de résistance, de l'ordre de 8 %, est en accord avec le comportement non purement ohmique observé précédemment sur la caractéristique courant-tension. Ce résistor possède une capacité de 6 pF et un coefficient α proche de 1 (0,97), ce qui atteste de l'homogénéité

du matériau. La modification de surface bouleverse l'allure du diagramme de Nyquist, avec l'apparition d'un second demi-cercle à basse fréquence dont le diamètre varie de manière significative avec U_{DC} . Les résistors modifiés avec Bz et TFBz ayant le même comportement, je me limiterai à l'analyse du résistor modifié avec Bz (Figure 75b). Ce demi-cercle BF est incomplet car l'analyse n'a pas été poussée à des fréquences plus basses. En effet, l'analyseur de fréquence, paramétré en couplage AC, filtre les signaux avec une fréquence de coupure de 1 Hz. À haute tension, le demi-cercle BF semble intégralement disparaître.

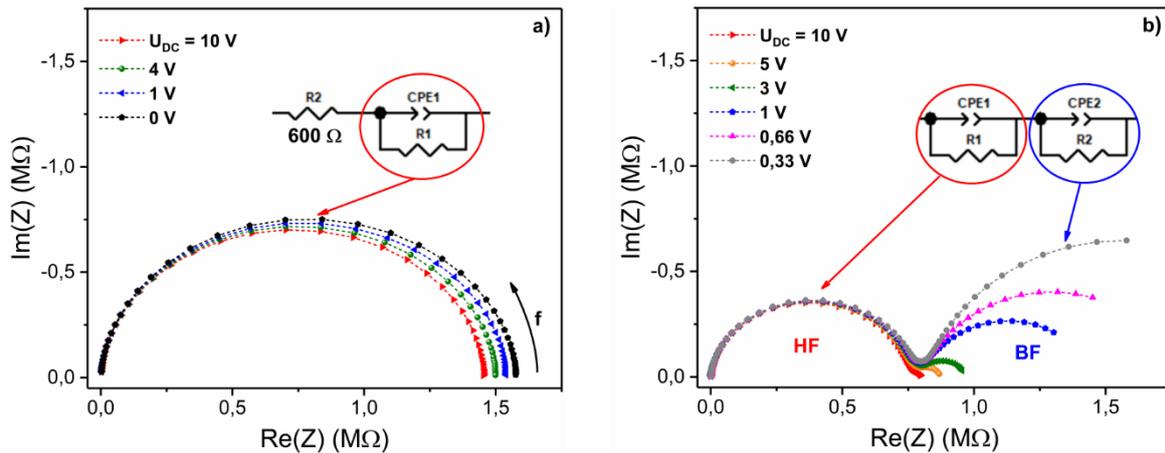


Figure 101. Diagramme de Nyquist en fonction de U_{DC} de résistors de Pc_2Lu , a) sans modification de surface, b) avec greffage de Bz à la surface des IDE. Fréquence 10 Hz – 10 MHz, $U_{AC} = 200$ mV.

La modélisation du diagramme de Nyquist de la n-MSDI modifiée avec Bz s'appuie sur un circuit équivalent comportant deux blocs R-CPE. En raison du faible nombre de points acquis en basse fréquence, la modélisation du demi-cercle BF est médiocre. Pour y remédier, la modélisation a été menée en minimisant l'écart absolu et non relatif entre courbe expérimentale et modélisation. Cela permet d'augmenter artificiellement le poids statistique des points expérimentaux de hautes impédances (cf. chap. 2 § II.2). Ici, l'hypothèse est que le second bloc R-CPE modélise la barrière d'énergie à l'interface ITO – Pc_2Lu due au greffage de Bz qui joue le rôle de barrière isolante.

Le bloc R_1 -CPE₁ possède des paramètres stables, avec une résistance moyenne R_1 de 760 ± 30 k Ω , un coefficient moyen α_1 de $0,95 \pm 0,01$ et une capacité effective $C_{eff 1}$ de $5,8 \pm 0,1$ pF (Figure 102), proche de celle du résistor sans modification de surface. $C_{eff 2}$ qui varie de 11 à 3,5 nF entre 0 et 10 V est mille fois supérieure à $C_{eff 1}$, ce qui indique que le phénomène rattaché au bloc R_2 -CPE₂ se déroule sur une épaisseur très faible. On observe cette même tendance pour α_2 qui passe de 0,83 à 0,65 et surtout pour R_2 qui diminue de 2,3 M Ω à 66 k Ω entre 0 et 10 V. Ainsi R_2 devient inférieur à R_1 pour U_{DC} compris entre 1 et 2 V ce qui correspond à l'ordre de grandeur de la tension de seuil précédemment déterminée sur la caractéristique courant-tension. Le résistor modifié avec TFBz présente le même comportement où R_2 devient inférieure à R_1 pour une tension U_{DC} de l'ordre de 3 V.

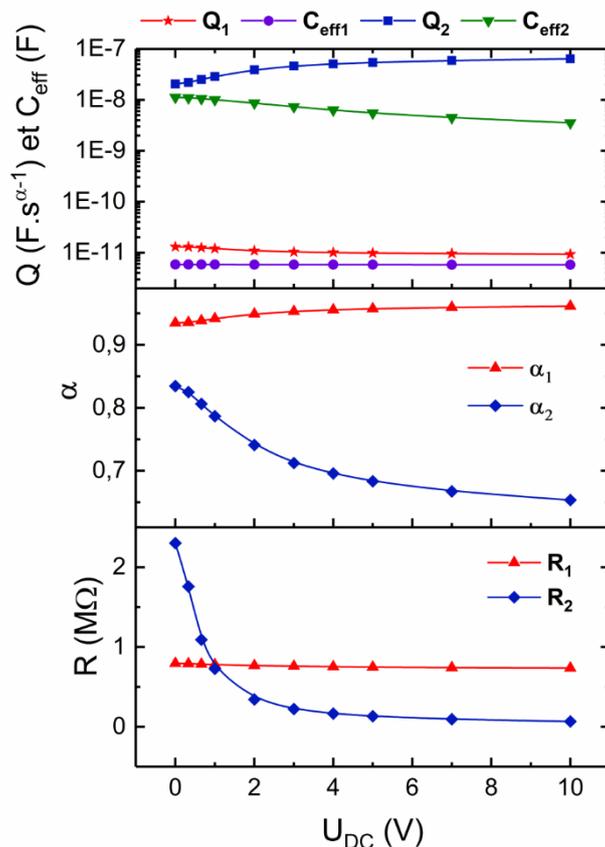


Figure 102. Évolution des paramètres du circuit équivalent en fonction de U_{DC} d'un résistor de Pc_2Lu avec greffage de Bz.

Le greffage de benzènes substitués par réduction de sels de benzène diazonium a ainsi créé une barrière d'énergie à l'interface ITO – Pc_2Lu alors qu'elle était marginale à l'origine. Il reste à étudier l'impact de cette modification de surface sur l'interface ITO – $F_{16}PcCu$ au sein de la n-MSDI.

III.2. n-MSDI sur IDE modifiées

III.2.1. Caractéristiques courant-tension

Nous avons étudié l'influence de la modification de surface des IDE sur le comportement électrique de n-MSDI $F_{16}PcCu$ – Pc_2Lu dont les couches ont des épaisseurs respectives de 40 et 50 nm. Le greffage asymétrique de Bz engendre une brisure de symétrie de la réponse de la n-MSDI ainsi qu'une augmentation globale de la conductivité du dispositif, le courant à 10 V passant de 3,5 à 24 μA (Figure 103a). Cette augmentation de conductivité, que l'on n'observe pas pour le dispositif symétrique est certainement due à l'utilisation d'électrodes qui n'étaient pas parfaitement identiques. Les courbes normalisées permettent de visualiser l'augmentation du palier de courant grâce à la modification de surface. Dans le cas du dispositif asymétrique, on remarque clairement que pour les tensions

négatives, la tension de seuil est plus élevée et le courant plus faible puisqu'il est divisé par 2 entre +10 V et -10 V.

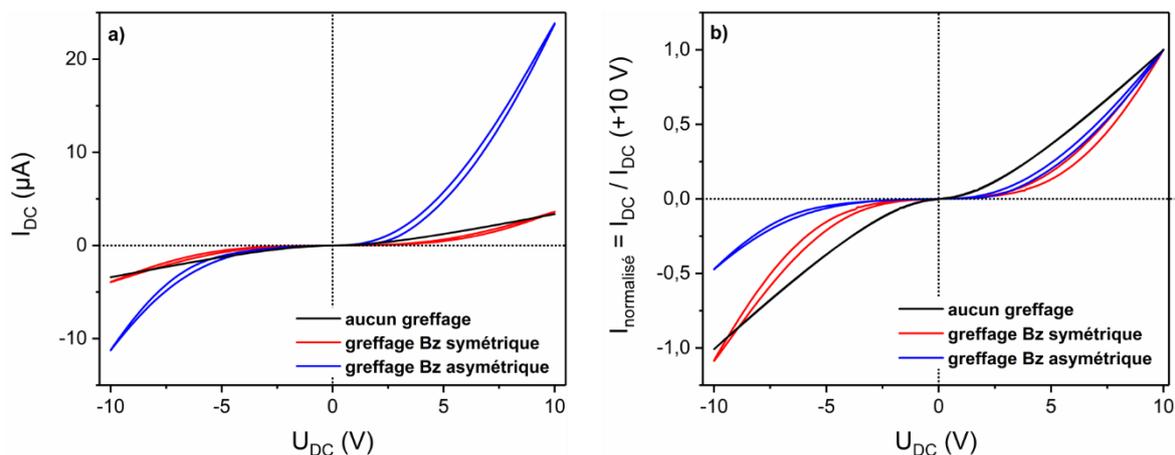


Figure 103. a) Caractéristiques courant-tension d'une n-MSDI $F_{16}PcCu - Pc_2Lu$ sur IDE non modifiées (noir) et sur IDE modifiées par greffage symétrique (rouge) et asymétrique (bleue) de Bz,, b) caractéristiques précédentes normalisées par le courant maximal à + 10 V.

Le greffage de TFBz conduit aux mêmes résultats, avec une légère augmentation du courant par rapport au témoin sans greffage. À +10 V, le courant est de 5 μA pour la n-MSDI témoin, 9 μA pour le greffage symétrique et 16 μA pour le greffage asymétrique (Figure 104a). La non superposition des courbes en balayage aller et retour indique un phénomène d'hystérésis. L'augmentation du pallier de courant visible sur les courbes normalisées est encore plus important que pour le greffage issu de l'aniline. On retrouve la brisure de symétrie avec un courant divisé par 2 entre +10 et -10 V.

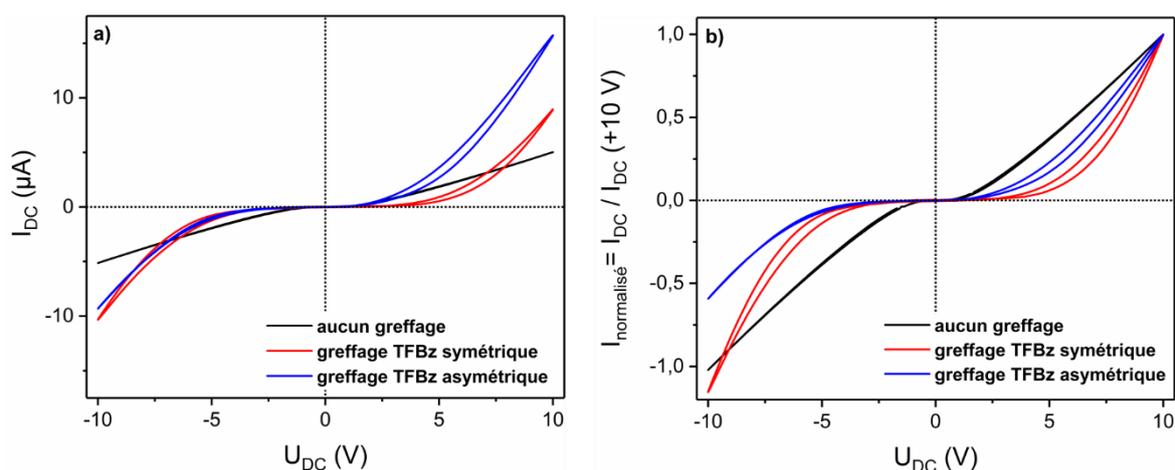


Figure 104. a) Caractéristiques courant-tension d'une n-MSDI $F_{16}PcCu - Pc_2Lu$ sur IDE non modifiées (noir) et sur IDE modifiées par greffage symétrique (rouge) et asymétrique (bleue) de TFBz, b) caractéristiques précédentes normalisées par le courant maximal à + 10 V.

Les greffages de TFEBz et DMBz ne provoquent qu'une faible augmentation du caractère non linéaire de la courbe avec un faible impact sur la conductivité de la n-MSDI.

Les dispositifs asymétriques pour ces deux modifications de surface révèlent une faible brisure de symétrie (Figure 105).

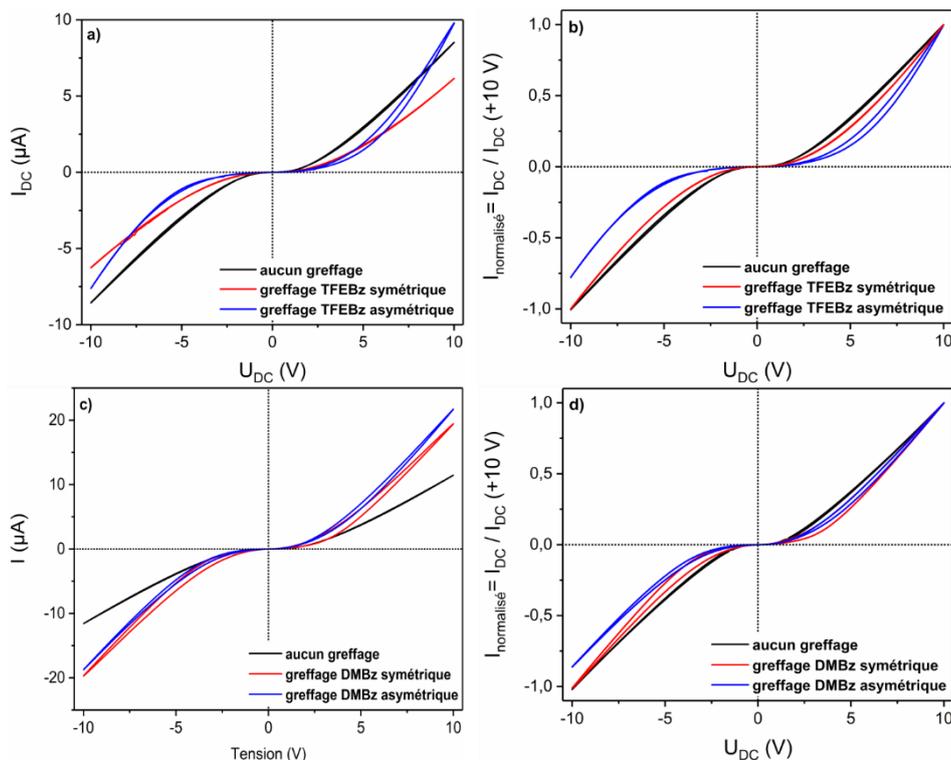


Figure 105. a) Caractéristiques courant-tension d'une n-MSDI $F_{16}PcCu - Pc_2Lu$ sur IDE non modifiées (noir) et sur IDE modifiées par greffage symétrique (rouge) et asymétrique (bleue) de TFEBz, b) caractéristiques précédentes normalisées par le courant maximal à + 10 V, c) et d) idem avec greffage de DMBz.

La tension de seuil permet de mieux comparer l'impact des différents greffages. Sur les dispositifs symétriques, les greffages issus de TFBz et Bz provoquent une large augmentation de U_{seuil} , respectivement à 5,3 et 6,3 V. Les greffages de DMBz et TFEBz n'augmentent pas sensiblement la barrière d'énergie. La tension de seuil est dépendante du sens de polarisation pour les dispositifs asymétriques, et est systématiquement plus importante quand la tension est négative, là où le courant est le plus faible.

	Témoin	Bz		DMBz		TFBz		TFEBz	
		Sym	Asym	Sym	Asym	Sym	Asym	Sym	Asym
$U_{seuil} (V>0)$	2,6*	5,3	4,5	3,3	3,2	6,3	4,7	3,8	5,1
$U_{seuil} (V<0)$	-2,6*	-5,3	-6,2	-3,2	-3,7	-6	-5,9	-3,8	-5,4

Tableau 12. Tension de seuil des différentes n-MSDI en fonction de la nature du greffage réalisé. Sym et Asym désignent les greffages respectivement symétriques, effectués sur les deux électrodes des IDE, et asymétriques, effectués sur une seule des deux électrodes.

Une autre manière de visualiser la non symétrie des caractéristiques courant-tension est d'analyser le facteur de rectification, défini comme le rapport $I(U_{DC}) / I(-U_{DC})$ (Figure 106).

Dans le cas d'une réponse purement symétrique, ce facteur est proche 1 quelle que soit la valeur de la tension. On remarque clairement que ce n'est pas le cas pour les dispositifs asymétriques avec greffage de TFBz et Bz (Figure 106). Le facteur de rectification passe par un maximum à 4,4 vers 3 V, puis diminue à 2 pour une tension de 10 V. Les dispositifs dont la surface d'électrode est modifiée par DMBz et TFEBz présentent une faible asymétrie avec un facteur de rectification maximal de l'ordre de 1,5.

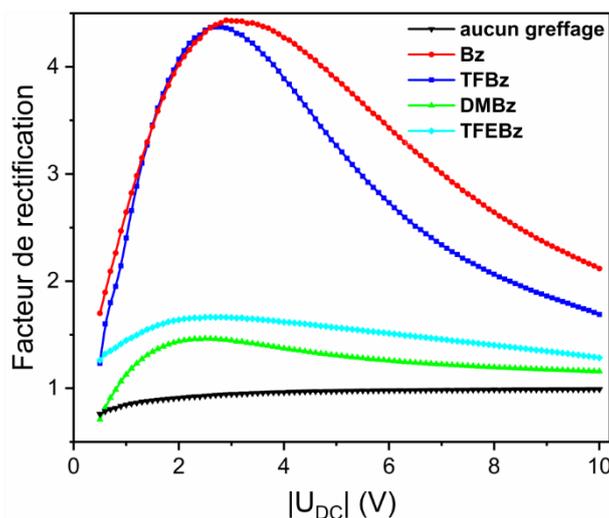


Figure 106. Évolution du facteur de rectification en fonction $|U_{DC}|$ de n-MSDI préparées sur différentes IDE modifiées.

III.2.2. Spectroscopie d'impédance

La n-MSDI F₁₆PcCu (40 nm) – Pc₂Lu (50 nm) sans modification de surface présente les mêmes caractéristiques que celle décrite au chap. 2 § IV.1.1 (Figure 107). On retrouve deux demi-cercles, le premier à haute fréquence (HF) est quasi indépendant de U_{DC} et le second à basse fréquence (BF) voit son diamètre diminuer quand U_{DC} augmente. La n-MSDI a une réponse indépendante du sens de polarisation de U_{DC} , comme attendu pour un dispositif symétrique. On note qu'entre 2 et 3 V, le demi-cercle BF devient inférieur au demi-cercle HF et finit par devenir complètement négligeable à 10 V.

Le greffage issu de la réduction de sels de diazonium ne modifie pas l'allure globale du diagramme (Figure 108). La modification de surface joue essentiellement sur la proportion des deux demi-cercles. En l'absence de greffage, le demi-cercle BF est inférieur au demi-cercle HF pour une tension U_{DC} de 3 V. Cette tension se décale vers 5 V avec le greffage de DMBz (Figure 108a) et elle dépasse les 10 V pour TFBz (Figure 108b). Pour ce dernier, l'augmentation du diamètre du demi-cercle BF est extrêmement élevée aux faibles tensions, ce qui explique que le tracé soit incomplet. L'augmentation de la résistance décale la fréquence propre f_0 vers les très basses fréquences si bien qu'on ne parvient pas à tracer le demi-cercle BF, la plage de fréquences s'arrêtant à 10 Hz.

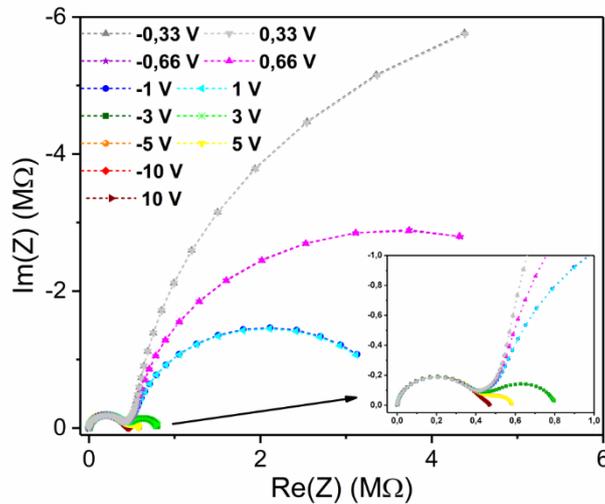


Figure 107. Diagramme de Nyquist en fonction de U_{DC} d'une n-MSDI $F_{16}PcCu$ (40 nm) – Pc_2Lu (50 nm) avec zoom à faible impédance en insert. Fréquence 10 Hz – 10 MHz, $U_{AC} = 300$ mV.

Ces dispositifs symétriques admettent globalement une réponse qui ne dépend pas du signe de U_{DC} , sauf pour le dispositif avec TFBz pour lequel nous avons déjà constaté que sa caractéristique courant-tension était légèrement asymétrique. Il est possible que les contacts électriques utilisés lors de la réduction du sel de diazonium n'aient pas été fixés de manière identique et ainsi le diazonium ne s'est pas réduit à l'identique sur les deux peignes de l'IDE.

On aboutit à la même conclusion issue de l'étude des caractéristiques courant-tension : la modification de surface exalte l'effet de seuil des dispositifs en augmentant les énergies de barrière.

L'analyse détaillée des paramètres du circuit équivalent pour le dispositif avec greffage de DMBz montre que (Figure 108a) :

- Les paramètres sont indépendants du signe de U_{DC} de par la superposition des courbes ;
- α_1 fluctue entre 0,92 et 0,96 alors que $C_{eff 1}$ est stable à 6 pF et R_1 à 215 ± 15 k Ω ;
- α_2 fluctue entre 0,84 et 0,91 alors que $C_{eff 2}$ est stable à 1,7 nF et R_2 diminue de 11,4 M Ω à 84 k Ω quand U_{DC} augmente de 0 à 10 V. La majeure partie de cette diminution se déroule avant 3 V.

On retrouve le comportement classique d'une n-MSDI où le demi-cercle BF représente le rôle des interfaces, prépondérant aux faibles tensions (< 3V), ce qui correspond à la tension U_{seuil} de 3,3 V (Tableau 12). Cette hypothèse est étayée par le fait que $C_{eff 2}$ est mille fois plus grande que $C_{eff 1}$, qui représente la capacité globale du dispositif.

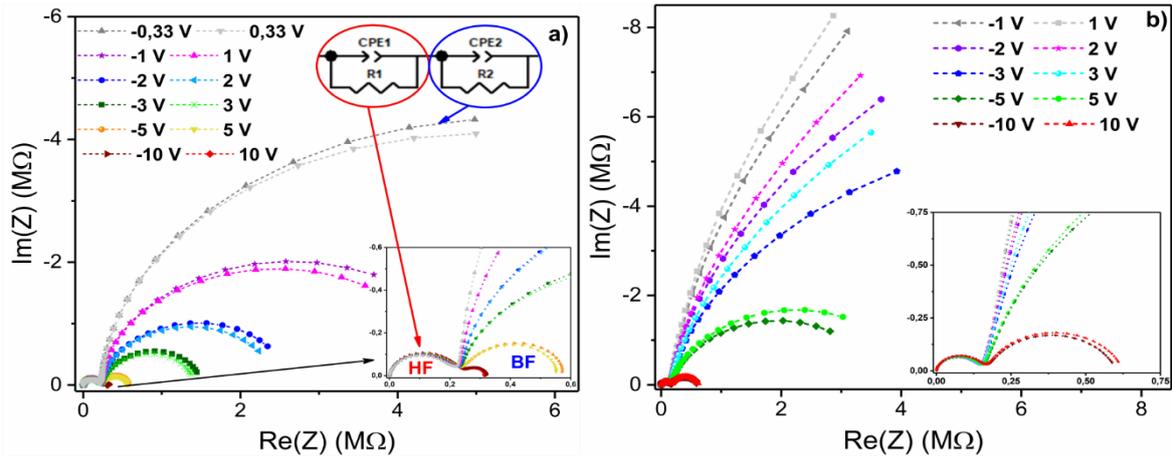


Figure 108. a) Diagramme de Nyquist en fonction de U_{DC} d'une n -MSDI avec greffage de DMBz, Zoom à faible impédance et circuit équivalent en insert, b) idem avec greffage de TFBz. Fréquence 10 Hz – 10 MHz, $U_{AC} = 300$ mV.

Le greffage de TFBz donne des résultats assez ressemblants à ceux obtenus avec DMBz. On retrouve des capacités effectives C_{eff1} et C_{eff2} stables, respectivement à 6,3 pF et 2,3 nF, α_1 et α_2 fluctuent entre 0,86 et 0,97 et R_1 est stable à 150 k Ω (Figure 108b). La différence majeure se trouve dans le comportement de R_2 qui varie de 80 M Ω à 460 k Ω . R_2 , dont la majeure partie de la diminution s'effectue pour une tension inférieure à 7 V, reste cependant toujours supérieure à R_1 . Cela signifie que, même à 10 V, l'effet des interfaces reste non négligeable. Il faut traiter ses résultats avec prudence car la modélisation de R_2 s'appuie sur les points du demi-cercle BF qui est incomplet aux faibles tensions.

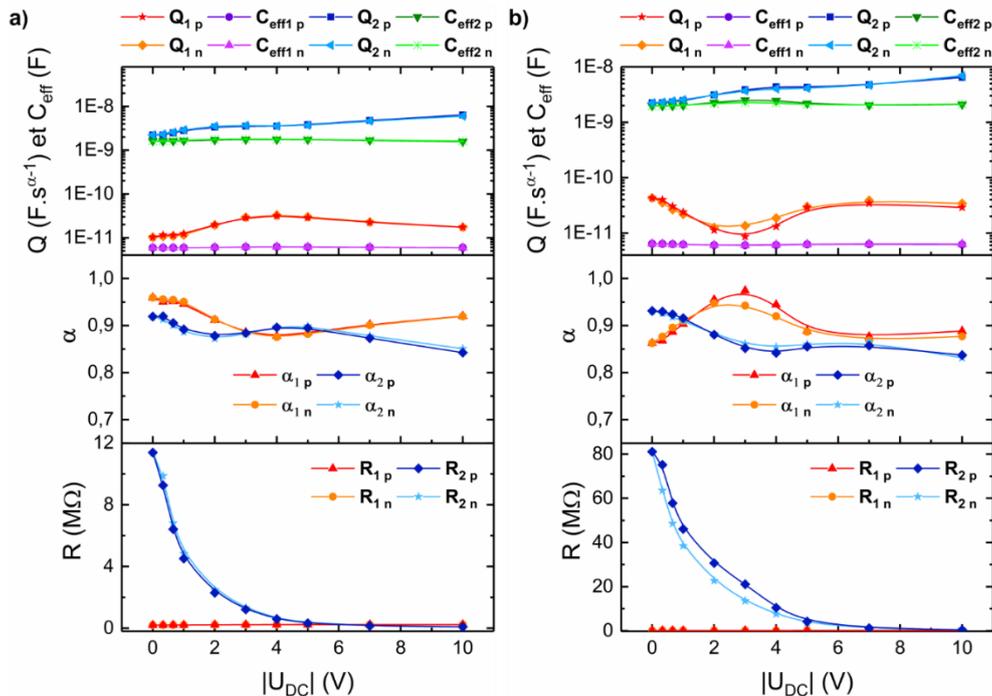


Figure 109. Évolution des paramètres du circuit équivalent en fonction de $|U_{DC}|$ d'une n -MSDI avec : a) greffage de DMBz, b) greffage de TFBz. Les indices p et n désignent le signe de la tension U_{DC} , respectivement positif et négatif.

L'analyse d'une MSDI asymétrique par greffage sur un seul des deux peignes montre une franche rupture de symétrie de la réponse avec le signe de U_{DC} (Figure 110). Sans entrer dans le détail de l'analyse du circuit équivalent, le paramètre le plus influencé par le signe de U_{DC} est R_2 qui modélise le diamètre du demi-cercle BF. Par exemple, à -1 V, R_2 vaut 16,8 M Ω contre 5,9 M Ω à +1 V. Le dispositif est donc moins résistif pour les tensions positives, en accord avec la caractéristique courant-tension (Figure 105b en bleu).

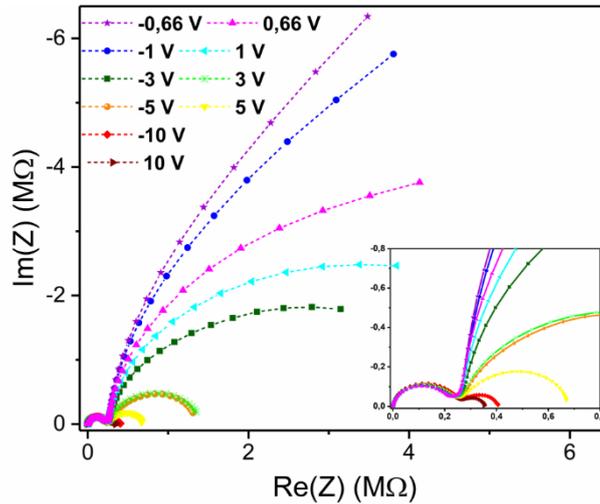


Figure 110. Diagramme de Nyquist en fonction de U_{DC} d'une n-MSDI avec greffage asymétrique de TFBz. Zoom à faible impédance en insert. Fréquence 10 Hz – 10 MHz, $U_{AC} = 300$ mV.

L'évolution $(R_2 - R_1) / R_1$ permet de comparer l'effet des interfaces sur les différentes n-MSDI modifiées (Figure 111). On visualise nettement que la modification de surface étend la prépondérance de l'effet des interfaces quand R_2 est supérieur à R_1 . Pour le témoin sans greffage, le rapport $(R_2 - R_1)/R_1$ s'annule entre 3 et 4 V alors qu'il s'annule entre 5 et 7 V pour la n-MSDI avec DMBz et au-delà de 10 V pour TFBz.

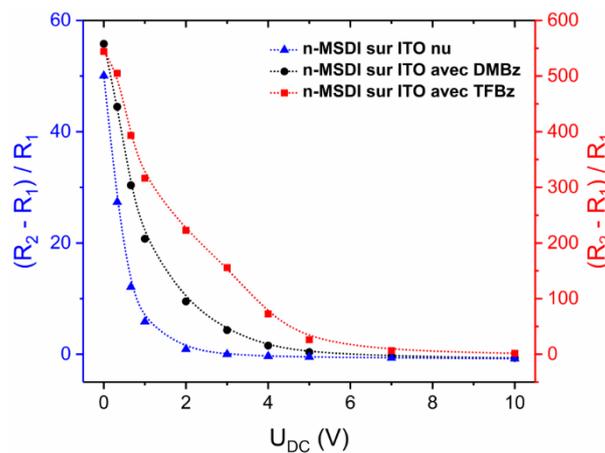


Figure 111. Comparaison de l'effet de seuil des n-MSDI modifiées au travers de l'évolution de $(R_2 - R_1) / R_1$ en fonction de U_{DC} . Les courbes noire et bleue se lisent sur l'axe Oy de gauche et la courbe rouge sur l'axe Oy de droite.

Je ne présente pas le comportement en spectroscopie d'impédance des n-MSDI avec greffages de TFEBz et Bz car ils sont similaires respectivement à ceux des dispositifs avec greffages de DMBz et TFBz.

IV. Détection d'ammoniac en milieu humide

IV.1. Résistor de Pc_2Lu

Le simple résistor de Pc_2Lu est un piètre capteur d'ammoniac car la variation de courant engendrée par l'interaction avec NH_3 est très faible (Figure 112a). On note une importante dérive de la ligne de base dont la valeur est proche de $2 \mu A$, ainsi que la présence d'artéfacts, en début et fin de période d'exposition à NH_3 , identiques à ceux observés pour la double hétérojonction latérale PANI – Pc_2Lu (Figure 88 p. 127). Le comportement est totalement différent pour le résistor comportant un greffage de benzène (Figure 112b). On observe une excellente stabilité de la ligne de base à 125 nA et une nette diminution du courant à l'exposition à l'ammoniac. Cette diminution est corrélée à la concentration de NH_3 injectée car elle est de 17 nA à 90 ppm contre 7 nA à 10 ppm . Une réponse négative à NH_3 indique que la circulation du courant est assurée par des porteurs majoritaires positifs, en accord avec le type p de Pc_2Lu à l'air.

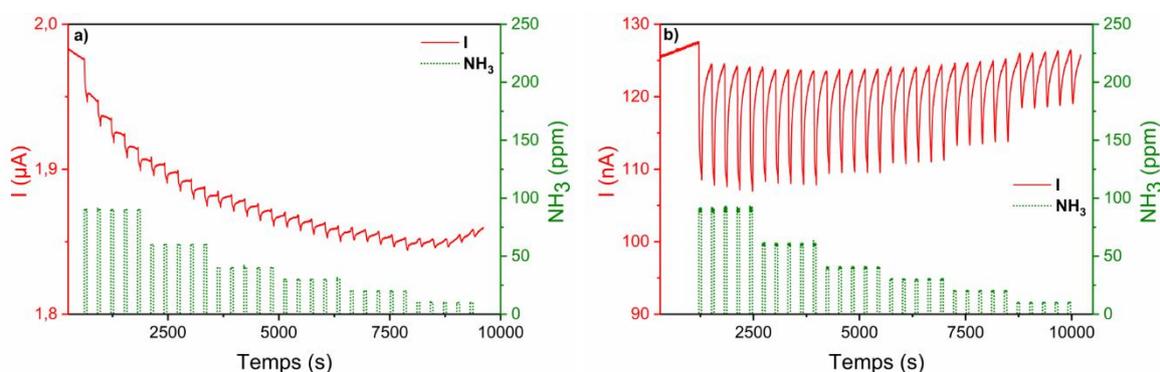


Figure 112. Variation du courant, lors de l'exposition à l'ammoniac (10, 20, 30, 40, 60, 90 ppm) via des cycles exposition / repos de 1 min / 4 min, à 50 % d'humidité relative, d'un résistor de Pc_2Lu préparé : a) sur ITO nu, b) sur ITO avec greffage de benzène.

Les mesures capteur présentées Figure 112b ont été réalisées avec une tension de polarisation de $0,5 \text{ V}$ et non 1 V comme pour le résistor sur ITO nu. En effet, il semble que la réponse relative de dispositifs présentant un effet de seuil est optimale quand on choisit de polariser le dispositif en dessous de sa tension de seuil [80]. Cela permet de minimiser I_0 , sans trop diminuer ΔI , et donc, de maximiser la réponse relative, comme le démontre les résultats du Tableau 13. La réponse du dispositif est optimale à $0,5 \text{ V}$ ce qui est bien en dessous de sa tension de seuil, déterminée à $1,4 \text{ V}$ (Tableau 11). Je n'ai pas osé descendre à

des tensions plus faibles car, même si la réponse relative du dispositif pourrait augmenter, le rapport signal/bruit serait trop dégradé.

U_{DC} (V)	I_0 (nA)	ΔI (nA)	$\Delta I / I_0$ (%)
0,5	160	20	12,5
1	410	41	10
1,5	700	60	8,6
2	1040	82	7,9

Tableau 13. Réponse capteur à 90 ppm d'ammoniac d'un résistor de Pc_2Lu avec greffage de benzène, en fonction de U_{DC} . Valeurs moyennes sur 4 cycles exposition - repos 1 min / 4 min sous air à 50 % d'humidité relative

Le tracé des courbes de calibration dans la gamme 10 – 90 ppm permet de mettre en lumière l'incidence de la modification de surface de l'ITO (Figure 113). Certes, les trois courbes présentées n'ont pas été réalisées avec la même tension de polarisation, néanmoins il est indéniable que le greffage démultiplie la réponse relative qui passe de 0,9 % pour le résistor témoin à 8,5 % et 12,5 % pour les dispositifs comprenant un greffage respectivement de TFBz et Bz.

Ainsi, la modification de surface apporte un effet de seuil qui rompt le régime ohmique du résistor et lui confère des propriétés capteur plus intéressantes. Je n'ai pas davantage poussé l'étude capteur de ces dispositifs, le but étant d'apporter une preuve de concept.

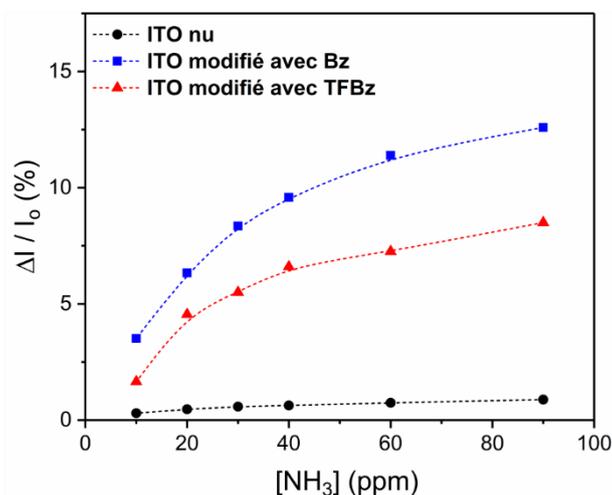


Figure 113. Réponses relatives dans la gamme 10 - 90 ppm d'ammoniac de différents résistors de Pc_2Lu comprenant une modification de surface, à l'air à 50 % d'humidité relative. Tension de polarisation de 1 V pour les courbes rouge et noire, 0,5 V pour la courbe bleue.

IV.2. n-MSDI F₁₆PcCu – Pc₂Lu sur ITO modifiée

IV.2.1. Effet de l'humidité relative

Nous avons tout d'abord étudié l'effet de l'humidité en l'absence d'ammoniac, entre 70 et 10 % puis entre 10 % et 70 % d'humidité relative (Figure 114). La première observation est l'absence de symétrie entre la phase de diminution et d'augmentation d'humidité, ce qui indique que la vitesse de désorption de l'eau est plus faible que la vitesse d'adsorption. J'ai utilisé comme référence le courant à 50 % d'humidité car la plupart des expériences capteur sont menées à ce taux. L'augmentation d'humidité engendre une augmentation de courant quel que soit le dispositif. Cette observation est logique car la circulation du courant au sein d'une n-MSDI est assurée par des porteurs négatifs. L'eau, avec ses doublets non liants donneurs d'électrons, va ainsi venir exalter le caractère n du dispositif et augmenter sa conductivité.

La n-MSDI préparée sur ITO nu voit son courant augmenter de 15 % entre 50 et 70 % d'humidité alors qu'il diminue de 20 % entre 50 et 10 % d'humidité, soit une variation relative totale sur toute la gamme d'humidité de 35 %. La modification de surface augmente la sensibilité du dispositif. En effet, avec le greffage de DMBz, la variation relative totale de courant est de 45 % et augmente à 60 % pour le greffage de TFBz. Il faut noter que la modification de surface a diminué d'un facteur 10 le courant des dispositifs, ce qui n'est pas visible si l'on trace le courant normalisé et qui pourrait expliquer leur plus grande sensibilité à l'humidité.

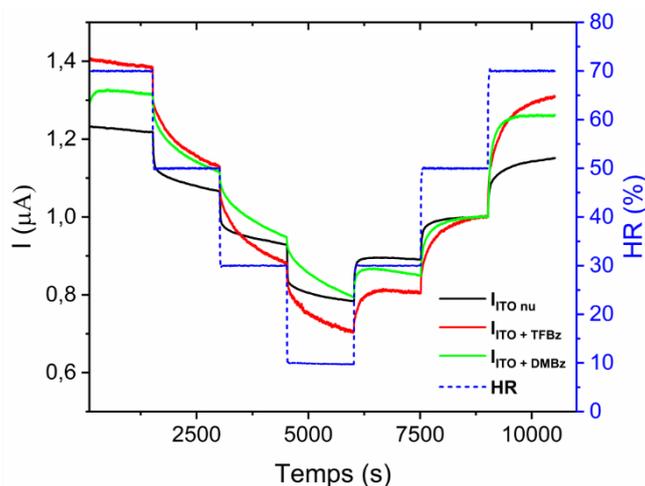


Figure 114. Évolution du courant normalisé (par rapport à sa valeur à 50 % HR) de différentes n-MSDI avec modification de surface, sous l'effet de l'humidité relative entre 10 et 70 %, par paliers de 1500 s.

IV.2.2. Réponse à l'ammoniac en milieu humide

IV.2.2.1 n-MSDI témoin sans modification de surface de l'ITO

J'ai tout d'abord étudié une n-MSDI sur électrode d'ITO non modifiée que j'utiliserai en tant que témoin (Figure 115). On note une augmentation significative du courant en phase d'exposition à l'ammoniac et ce, quel que soit le taux d'humidité. La ligne de base du capteur reste globalement stable à taux d'humidité constant. Elle diminue de 306 à 220 nA quand l'humidité relative passe de 50 à 10 %. Le décrochement de la ligne de base est plus important entre 70 et 50 % d'humidité car le temps total de préconditionnement entre ces deux taux d'humidité est de 2100 s contre 1200 s pour les autres transitions. Si la dérive du capteur est due au changement d'humidité, alors il faudrait un préconditionnement supérieur à 2100 s afin qu'il atteigne son état d'équilibre avec l'humidité ambiante. L'eau et l'ammoniac sont des donneurs d'électrons grâce à leurs doublets non liants. Ils provoquent tous deux une augmentation du courant dans le dispositif. Cela démontre que la circulation du courant est assurée par des porteurs de type n. Ainsi, quand l'eau ou l'ammoniac interagit avec Pc_2Lu , semi-conducteur moléculaire de type p à l'air, il neutralise des trous ce qui, par conservation de la charge, va augmenter la densité de porteurs n minoritaires. À l'image des diodes p-n polarisées dans le sens direct, le courant est assuré par les porteurs minoritaires.

La réponse relative du capteur à l'ammoniac est cependant peu affectée par le taux d'humidité comme démontré dans de précédents travaux [252](Figure 115b). Pour une concentration de 90 ppm, la réponse relative du capteur se situe entre 57 et 68 % sur toute la gamme d'humidité, alors qu'elle se trouve entre 47 et 56 % pour 60 ppm et enfin entre 34 et 42 % à 30 ppm. C'est vraiment remarquable quand on sait que 70 % d'humidité relative correspond à environ 16800 ppm d'eau à température ambiante, contre 2400 ppm à 10 % !

Enfin, la réponse du capteur a été déterminée dans la gamme 1 – 9 ppm pour une humidité constante de 50 % (Figure 115c). On retrouve une nette augmentation du courant, de 73 nA à 9 ppm, qui semble être proportionnelle à la concentration en gaz. À 1 ppm la variation de courant est de 6,5 nA. On conserve un excellent rapport signal/bruit qui permettra d'atteindre une limite de détection du dispositif sub ppm. Il faut remarquer que la dérive du courant de base n'est pas la même que celle observée à fortes concentrations d'ammoniac. En effet, les deux expériences ont été réalisées à deux semaines d'intervalle. Entre temps le capteur conservé sous air sec, semble avoir légèrement évolué.

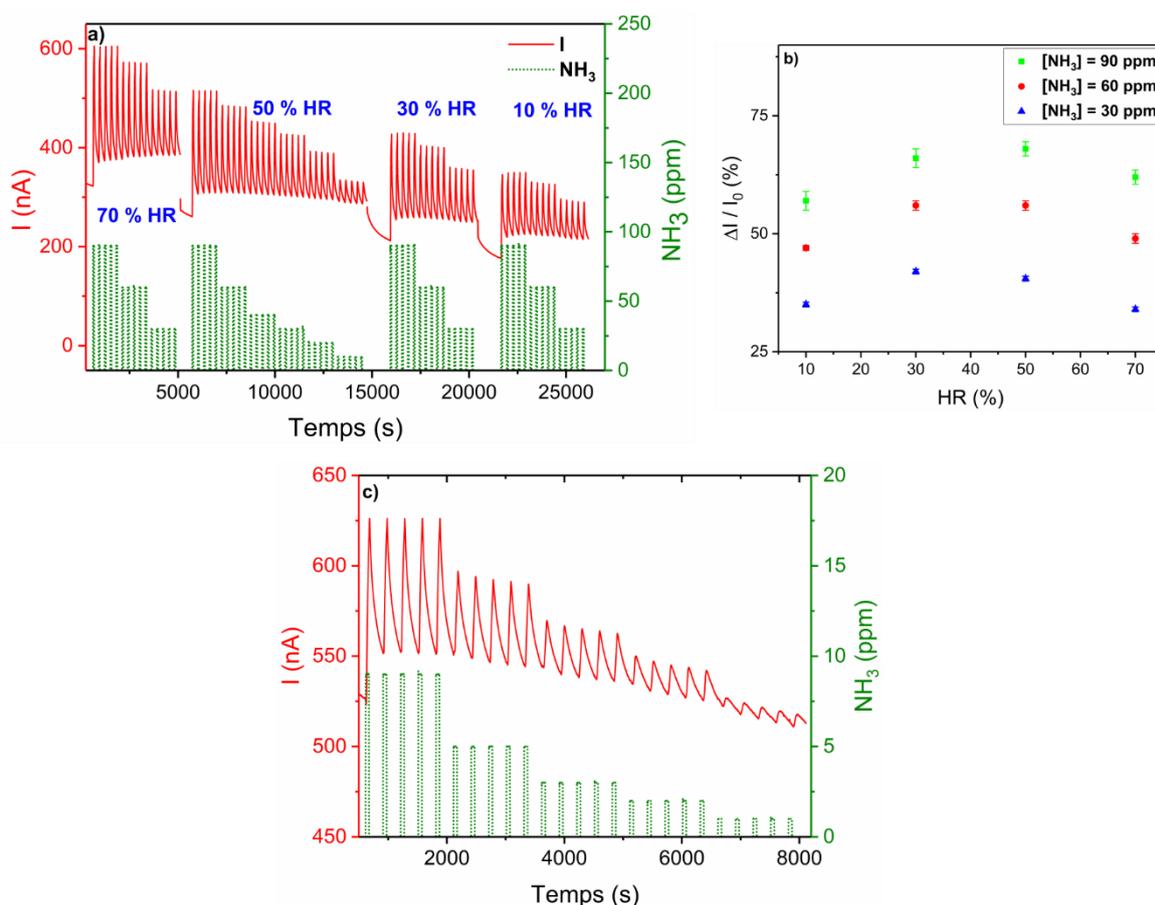


Figure 115. a) Variation du courant d'une n-MSDI $F_{16}\text{PcCu} - \text{Pc}_2\text{Lu}$ sur ITO nu, lors de l'exposition à l'ammoniac via des cycles exposition / repos de 1 min / 4 min, à différents taux d'humidité relative. Un conditionnement supplémentaire de 1500 s entre 70 et 50 % d'humidité n'est pas représenté. b) Évolution de $\Delta I / I_0$, moyennée sur 4 cycles (\pm écart-type), en fonction du taux d'humidité pour différentes concentrations d'ammoniac. c) Réponse du même capteur à faibles concentrations d'ammoniac (1 – 9 ppm) et à humidité relative constante (50 %).

IV.2.2.1 n-MSDI avec greffage de DMBz

Le greffage de DMBz apporte d'importantes modifications à la réponse capteur de la n-MSDI. On note tout d'abord un effet sur le courant de base I_0 qui est plus faible, évoluant de 61 à 47 nA quand l'humidité relative diminue de 50 à 10 % (Figure 116a). Le capteur répond toujours positivement à l'ammoniac sur toute la gamme d'humidité, mais avec une réponse relative plus élevée, avec par exemple une réponse de 138 % à 90 ppm pour un taux d'humidité de 50 % (Figure 116b). La modification de surface conserve la faible dépendance de la réponse relative du capteur vis-à-vis de l'humidité. Enfin, la réponse à faible concentration semble excellente, avec un ΔI de 18 nA à 9 ppm contre 2 nA à 1 ppm d'ammoniac. Ces valeurs sont certes plus faibles que celles de la n-MSDI sur ITO nu, mais l'importante diminution de I_0 va permettre en réalité d'augmenter la réponse relative du capteur et donc d'améliorer sa sensibilité, comme nous le verrons au prochain paragraphe.

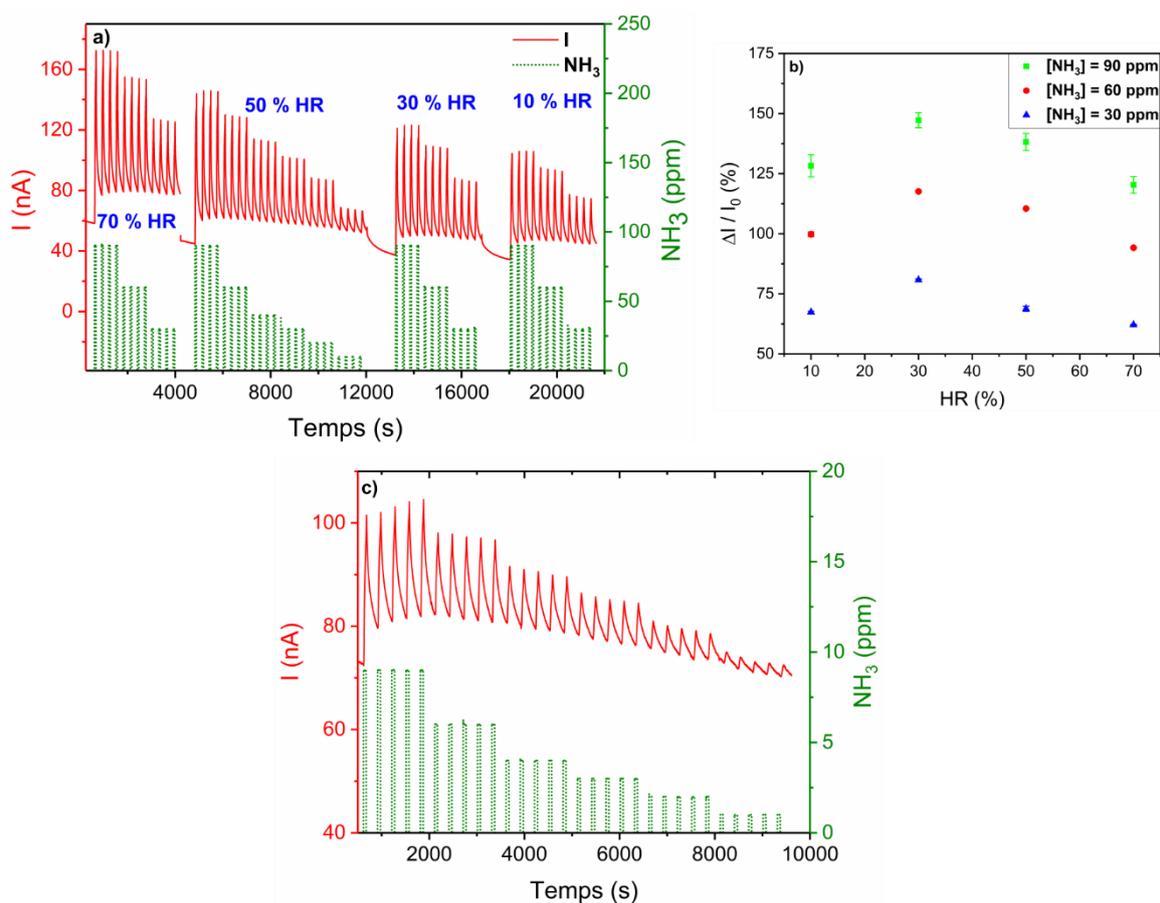


Figure 116. a) Variation du courant d'une n-MSDI $F_{16}PcCu - Pc_2Lu$ modifiée avec DMBz, lors de l'exposition à l'ammoniac via des cycles exposition / repos de 1 min / 4 min, à différents taux d'humidité relative. Un conditionnement supplémentaire de 1500 s entre 70 et 50 % d'humidité n'est pas représenté. b) Évolution de $\Delta I/I_0$, moyennée sur 4 cycles (\pm écart-type), en fonction du taux d'humidité pour différentes concentrations d'ammoniac. c) Réponse du même capteur aux faibles concentrations d'ammoniac (1 – 9 ppm) et à humidité relative constante (50%).

IV.2.2.1 n-MSDI avec greffage de TFBz

Le greffage de TFBz altère le potentiel de détection de l'ammoniac de la n-MSDI $F_{16}PcCu - Pc_2Lu$. Le courant I_0 , mesuré à 2 V, est de 30 nA à 50 % d'humidité contre 20 nA à 10 % d'humidité. Il est deux fois plus faible que le courant mesuré à 1 V pour la n-MSDI avec greffage de DMBz, ce qui atteste du fort effet isolant de TFBz. La réponse relative de ce capteur dépend clairement du taux d'humidité, avec une augmentation de 30 à 55 % à 90 ppm d'ammoniac, quand le taux d'humidité augmente de 10 à 70 % (Figure 117b). À faible concentration, la réponse du capteur à 1 ppm est difficilement perceptible (Figure 117c).

Même si ce dispositif répond positivement à l'ammoniac, le greffage de TFBz, qui provoque une importante augmentation de la tension de seuil, affaiblit les propriétés capteur de la n-MSDI. Ainsi chercher à trop augmenter l'effet de seuil ne permet pas forcément

d'améliorer les propriétés capteur, contrairement à ce que nous avons supposé pour le résistor.

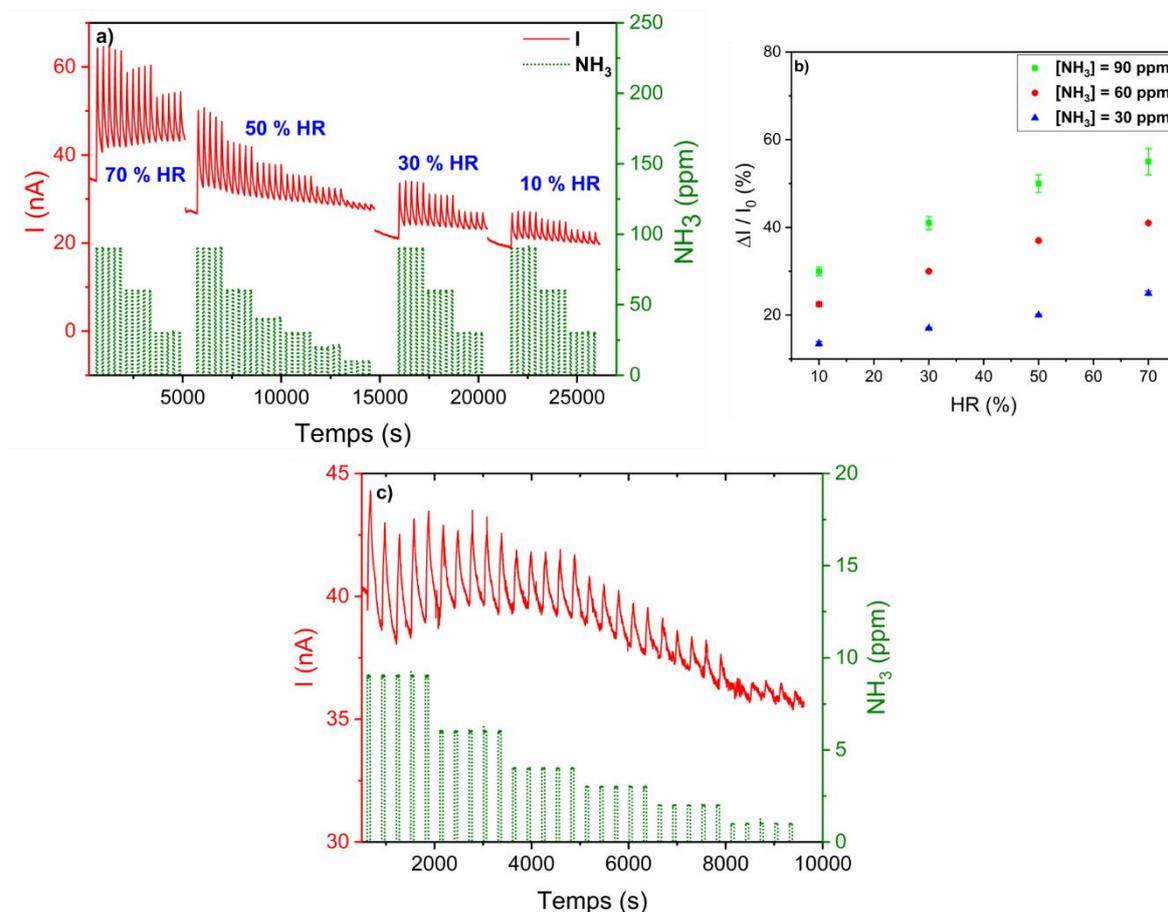


Figure 117. a) Variation du courant d'une $n\text{-MSDI } F_{16}\text{PcCu} - \text{Pc}_2\text{Lu}$ modifiée avec TFBz, lors de l'exposition à l'ammoniac via des cycles exposition / repos de 1 min / 4 min, à différents taux d'humidité relative. Un conditionnement supplémentaire de 1500 s entre 70 et 50 % d'humidité n'est pas représenté. b) Évolution de $\Delta I / I_0$, moyennée sur 4 cycles (\pm écart-type), en fonction du taux d'humidité pour différentes concentrations d'ammoniac. c) Réponse du même capteur à faibles concentrations d'ammoniac (1 – 9 ppm) et à humidité relative constante (50%). Mesures réalisées pour une tension de 2 V.

Les expériences présentées Figure 117 ont été menées avec une polarisation de 2 V. Ce choix s'explique par les résultats résumés Tableau 14, où la réponse relative augmente quand on diminue la tension de polarisation U_{DC} . Cependant, j'ai choisi de me placer à une valeur de 2 V pour minimiser le bruit et conserver un rapport signal/bruit (I_0 / B) d'au moins 100 à 90 ppm d'ammoniac. Par exemple, à 1 V, le bruit est supérieur à la réponse capteur à 10 ppm d'ammoniac.

U_{DC} (V)	I_0 (nA)	ΔI (nA)	$\Delta I / I_0$ (%)	I_0 / B
1	10	5,5	55	35
2	57	22	39	100
3	200	81	41	400
4	600	155	26	> 400

Tableau 14. Réponse capteur à 90 ppm d'ammoniac d'un résistor de Pc_2Lu avec greffage de TFBz, en fonction de U_{DC} . Valeurs moyennes sur 4 cycles exposition - repos 1 min / 4 min sous air à 50 % d'humidité relative.

IV.2.3. Courbes d'étalonnage

La n-MSDI sans modification de surface de l'ITO admet une sensibilité S de $1,52 \text{ \%} \cdot \text{ppm}^{-1}$ pour des concentrations d'ammoniac inférieures à 10 ppm (Figure 118a). Pour les plus fortes concentrations, le capteur voit sa sensibilité diminuer à $0,5 \text{ \%} \cdot \text{ppm}^{-1}$ entre 20 et 90 ppm, en accord avec de précédents résultats [253], pour aboutir à une réponse relative de 67 % à 90 ppm d'ammoniac. Ce capteur présente un régime quasi-linéaire à faible concentration, puis une saturation de sa réponse à forte concentration qui suit le comportement d'une isotherme d'adsorption de Langmuir (éq. 19 p. 132 $R^2 = 0,9964$). Ce dispositif, étudié précédemment [78,253], n'avait jamais fait l'objet d'études à faibles concentrations. Nous avons déterminé sa LOD à 200 ppb (éq. 27 p. 196).

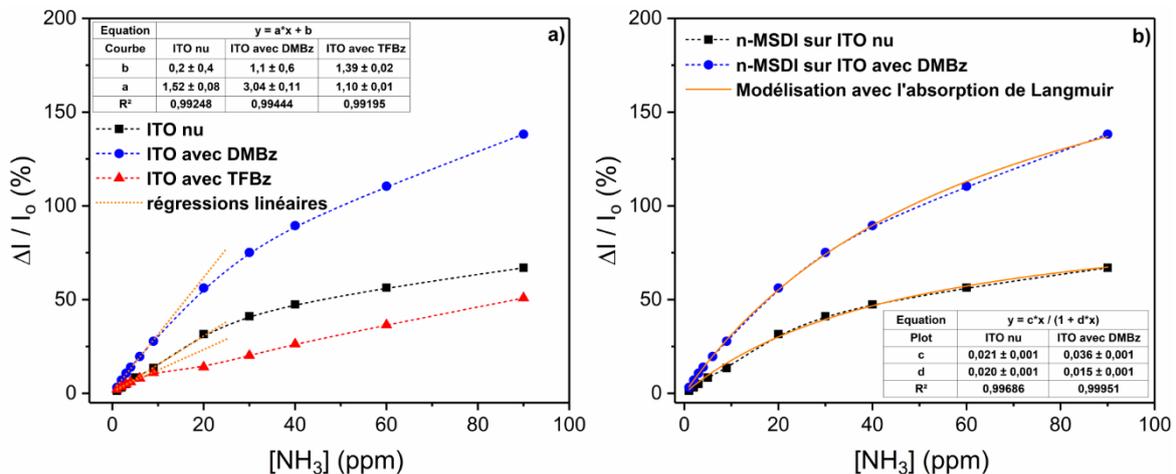


Figure 118. a) Réponses relatives $RR = \Delta I / I_0$ des différentes n-MSDI dans la gamme 1 – 90 ppm d'ammoniac, à 50 % HR, avec détermination de la sensibilité par régression linéaire (1 – 9 ppm) ; b) modélisation de RR (1 – 90 ppm) basée sur l'isotherme d'adsorption de Langmuir (éq. 19).

Si l'on compare les courbes d'étalonnage des différentes n-MSDI, on s'aperçoit que le greffage de DMBz améliore les performances du capteur alors que le greffage de TFBz les détériore. En effet, pour ce dernier, la sensibilité à faible concentration tombe à $1,1 \text{ \%} \cdot \text{ppm}^{-1}$. Ceci est certainement dû à l'effet isolant trop prononcé de la couche fluorée. Compte tenu

de l'affaiblissement de I_0 (36 nA) et de l'augmentation du bruit B estimé à 0,3 nA (Figure 117c), la LOD de ce capteur est de l'ordre de 2 ppm.

La n-MSDI comprenant une modification par le DMBz voit sa sensibilité augmenter à $3,04 \text{ \%} \cdot \text{ppm}^{-1}$, dans la gamme 1 – 9 ppm, soit le double de la n-MSDI sans fonctionnalisation. La réponse relative du capteur atteint 137 % à 90 ppm d'ammoniac. En tenant compte de I_0 (70 nA) et B (0,1 nA) à 1 ppm, ce dispositif possède une LOD de 140 ppb. L'excellente modélisation ($R^2 = 0,9995$) par l'isotherme d'adsorption de Langmuir montre, qu'*a priori*, le dispositif pourrait avoir une sensibilité encore plus grande pour une concentration inférieure à 1 ppm. En effet, à cette concentration, le terme $d \cdot x$ sera très petit devant 1 et pourra être négligé (cf. insert Figure 118b). L'équation se ramène ainsi à une fonction linéaire dont la pente c de $3,6 \text{ \%} \cdot \text{ppm}^{-1}$ représente la sensibilité maximale du dispositif.

Le greffage de TFEBz modifie très peu les propriétés capteur de la n-MSDI. Ce dispositif possède une sensibilité de $1,35 \text{ \%} \cdot \text{ppm}^{-1}$ dans la gamme 1 – 9 ppm et une réponse relative de 45 % à 90 ppm. Le comportement est similaire à celui du capteur modifié avec Bz et ne sera donc pas détaillé.

Au final, le dispositif modifié par greffage de DMBz donne de très bons résultats avec une LOD de 140 ppb. Au départ, nous avons supposé que les barrières d'énergie interfaciales renforçaient la sensibilité des dispositifs. Cependant, la modification de surface qui a le plus augmenté cet effet de barrière est celle avec TFBz et ce dispositif a pourtant vu ses propriétés capteur se détériorer.

Néanmoins, les résultats issus de la modification de surface des résistors de Pc_2Lu démontrent que la sensibilité d'une n-MSDI provient en réalité de la barrière d'énergie au niveau de l'hétérojonction p-n entre Pc_2Lu et F_{16}PcCu . Les mesures capteur sont réalisées avec une polarisation de 1 V pour les n-MSDI sans modification de surface. À cette tension le courant est limité par la barrière d'énergie de la jonction p-n, ce qui rend le dispositif extrêmement sensible à toute interaction chimique à sa surface. En effet, cela modifie sa densité de porteurs de charge et donc indirectement la zone de déplétion au niveau de la jonction. C'est d'ailleurs pour cette même raison que la réponse relative d'une n-MSDI diminue quand on augmente la tension à ses bornes (Tableau 14) [80]. Une tension trop forte abolit la barrière d'énergie et diminue donc la sensibilité du dispositif. Finalement, pour optimiser la sensibilité de ce type de capteur conductimétrique, il faut trouver un équilibre entre tension de polarisation et importance de l'effet de seuil.

IV.3. Bilan comparatif de l'ensemble des dispositifs de la thèse

Je n'ai pas développé dans le chapitre bibliographique l'état de l'art détaillé sur les capteurs d'ammoniac [254,255] car le cœur de ma thèse ne porte pas sur la détection de gaz. Cependant, afin de récapituler les résultats capteur des différents dispositifs développés, j'ai résumé Tableau 15, leur réponse relative à une concentration donnée d'ammoniac, leur sensibilité moyenne et leur LOD, en les comparant à ceux de la littérature. Il apparaît que le capteur le plus performant est la n-MSDI avec greffage de DMBz, suivi de la n-MSDI sans greffage et enfin la double hétérojonction latérale à base de PDMA. La sensibilité de ces trois dispositifs est élevée à faible concentration (<10 ppm), dans la zone où la courbe d'étalonnage tend vers un régime linéaire, en accord avec l'isotherme d'adsorption de Langmuir. La n-MSDI $F_{16}PcCu - Pc_2Lu$ avec greffage de DMBz se révèle être la meilleure MSDI développée au laboratoire [14,80,256]. Sa sensibilité est du même ordre de grandeur que les dispositifs à base de polymère [257–260], sauf quand celui-ci combine plusieurs matériaux nanostructurés comme les nanotubes de carbone et les nanoparticules d'or (AuNP) [261]. Notre n-MSDI n'est pas le capteur le plus sensible mais elle possède l'énorme avantage de fonctionner en milieu humide contrairement aux autres dispositifs cités dans la littérature [262,263]. En effet, l'humidité ambiante, qui correspond en général à de fortes concentrations en molécules d'eau (45 % HR $\sim 10^4$ ppm à température ambiante), est le principal interférent des capteurs d'ammoniac. D'autre part, le dispositif à base d'oxydes de tungstène et molybdène [262] tire son excellente sensibilité de sa très haute température de fonctionnement (450 °C) alors que nos dispositifs organiques fonctionnent à température ambiante.

Dispositifs		RR (%)	[NH ₃] (ppm)	S (%.ppm ⁻¹)	[NH ₃] (ppm)	LOD (ppm)
Hétérojonctions latérales	PANI – Pc ₂ Lu	7,2	90	0,19	1-6	
	PTFA – Pc ₂ Lu	14	90	1,05	1-6	0,45
	PDMA – Pc ₂ Lu	29	90	1,6	1-6	0,32
Résistor Pc ₂ Lu	ITO nu	0,9	90	0,015	10-30	
	ITO avec Bz	13	90	0,24	10-30	
	ITO avec TFBz		90		10-30	
n-MSDI F ₁₆ PcCu – Pc ₂ Lu	ITO nu	67	90	1,5	1-9	0,2
	ITO avec DMBz	137	90	3	1-9	0,14
	ITO avec TFBz	50	90	1,1	1-9	2
	ITO avec TFEBz	45	90	1,3	1-9	
n-MSDI PTCDI – Pc ₂ Lu [80]		34	90	0,6	10-30	
n-MSDI TPDO – Pc ₂ Lu [14]		26	90	0,2	30-90	
n-MSDI WO ₃ – Pc ₂ Lu [256]		42	90	2,5	1-9	
Résistor PANI-TsPcCu [257]		78	30	1,9	10-30	
Résistor PPy [258]		16	40	0,2	40-75	1
PPY – SWCNT [259]		26	10	0,5	10-140	
PEDOT/PSS-SWCNT [260]		33	300	0,21	2-100	0,2
AuNP-PANI-MWCNT [261]		64	25	6	1-10	0,2
Résistor MoO ₃ -WO ₃ [262]		1000	5	200	5	
CeO ₂ – PANI [263]		550	50	11	2-50	

Tableau 15. Résumé des propriétés capteur de l'ensemble des dispositifs développés dans ce manuscrit, comparées à la littérature.

Conclusion

Ce chapitre a permis d'explorer l'impact de la modification de surface des électrodes sur les propriétés des transducteurs conductimétriques développés au laboratoire. La fonctionnalisation de l'ITO a été menée par réduction de sels de diazonium générés in situ en milieu aqueux. La qualité du greffage, mesurée au travers du taux de blocage d'une sonde rédox, le couple hexacyanoferrate (III) / (II), s'est révélée très bonne (supérieure à 99 %) sauf dans le cas du greffage du TFEBz. Les mesures EQCM ont révélé que le groupement trifluoroéthoxyle en position para engendre un tel encombrement stérique qu'il inhibe la polymérisation radicalaire et donc la formation de multicouches propices au bon recouvrement de l'électrode. Le suivi de la prise de masse a ainsi démontré la formation d'une dizaine de monocouches pour le greffage du TFBz et jusqu'à plusieurs dizaines de monocouches pour le greffage du benzène et du DMBz.

Dans le cas du résistor de Pc_2Lu , l'interface ITO – Pc_2Lu est un contact ohmique. La modification de surface de l'électrode a permis de changer le comportement du dispositif qui est devenu non linéaire. Elle engendre une barrière isolante qui inhibe le transfert de charge à faible tension, dont la hauteur dépend de la nature chimique du greffage effectué. Par spectroscopie d'impédance, le greffage fait apparaître un second demi-cercle à basse fréquence, dont le comportement est similaire aux effets interfaciaux déjà observés pour les n-MSDI (chap. 2) et les hétérojonctions latérales (chap. 3).

Les n-MSDI, qui affichent déjà un comportement non linéaire de par l'hétérojonction p-n, voient leur tension de seuil augmenter par la modification de l'interface ITO – F_{16}PcCu . Cette augmentation de l'effet de seuil dépend de la nature chimique du greffage puisqu'elle est maximale pour le greffage de TFBz et minimale pour le greffage de DMBz. La spectroscopie d'impédance conduit aux mêmes conclusions, avec une nette augmentation de l'effet des interfaces après greffage.

En ce qui concerne la détection d'ammoniac, la modification de surface augmente significativement la réponse relative des résistors de Pc_2Lu qui passe, par exemple, de 0,9 % à 12 % à 90 ppm, après greffage du benzène. Dans le cas des n-MSDI, les résultats sont plus contrastés puisque le greffage de TFBz diminue la capacité de détection de la n-MSDI alors que celle-ci augmente avec le greffage de DMBz. En effet, pour ce dernier, la sensibilité du dispositif est doublée dans la gamme 1 – 9 ppm, passant de 1,5 à 3 %. ppm^{-1} , par rapport à la n-MSDI sans modification de surface. Ces expériences ont, pour la première fois, permis de déterminer les LOD des n-MSDI, atteignant 140 ppb en milieu humide, pour la plus performante.

Au final, ces résultats capteur ont mis en évidence le rôle primordial de la barrière d'énergie provenant de l'hétérojonction p-n dans la capacité de détection des n-MSDI. Elle permet d'augmenter significativement la sensibilité au gaz qui vient interagir avec les

porteurs majoritaires de Pc_2Lu et donc, indirectement sur la zone de déplétion qui limite le passage du courant. Cette hypothèse est confirmée par la diminution de la sensibilité de la n-MSDI quand la tension de polarisation appliquée est trop grande car celle-ci abolit les barrières d'énergie. C'est pourquoi un simple résistor de Pc_2Lu , qui ne dispose d'aucune barrière d'énergie, est un piètre capteur d'ammoniac tandis que son alter-ego muni d'une barrière d'énergie provenant du greffage de benzène dispose d'une bonne sensibilité au gaz, pourvu que la tension appliquée soit inférieure à la tension de seuil. Les travaux de ce chapitre font l'objet d'une publication en cours de rédaction.

La maximisation de la réponse à l'ammoniac des n-MSDI nécessite donc une tension de seuil suffisamment élevée pour rendre sensible le dispositif sans non plus être excessive comme dans le cas de la MSDI modifiée avec TFBz. Cette première étude nécessiterait d'être approfondie en réalisant une modification de surface d'épaisseur constante, se rapprochant de la monocouche, ce qui n'a pas été le cas ici comme nous l'ont révélé les mesures EQCM, intervenues en fin de thèse. Une optimisation du protocole de réduction des sels de diazonium est à envisager afin de pouvoir réellement isoler le rôle de l'effet électrodonneur / électroattracteur de la monocouche greffée sur l'injection de charge à l'interface électrode / matériau organique.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Conclusion générale

L'électronique organique appliquée à la conception de transducteurs conductimétriques et l'électrochimie analytique étaient deux thématiques qui coexistaient séparément au sein de l'équipe E.M.M.D. Mon travail de thèse a permis de tirer profit de ces deux compétences afin de construire de nouveaux dispositifs électroniques organiques et modifier l'interface matériaux moléculaires – électrodes dans ces dispositifs. En effet, l'électrochimie permet la mise en forme de matériaux à partir de solutions, de manière ciblée et reproductible, par électro-adressage. Le greffage électrochimique est une voie prometteuse pour la fonctionnalisation de surface, essentielle pour améliorer la circulation des charges dans les dispositifs.

Outre le tracé de la caractéristique courant-tension, qui nous renseigne sur les propriétés de transport électronique des dispositifs, la spectroscopie d'impédance, introduite au laboratoire durant ma thèse, est un outil d'analyse électrique bien plus puissant. J'ai alors pris en charge le développement de cette technique pour améliorer la compréhension de nos dispositifs, notamment la MSDI, dispositif breveté par mon directeur de thèse [1].

La majeure partie de mon travail a porté sur l'élaboration d'hétérojonctions latérales polymère – phtalocyanine en utilisant les propriétés des polyanilines. J'ai été en mesure de complètement caractériser la poly(2,3,5,6-tétrafluoroaniline) [172] qui se révèle être un polymère peu conducteur, en comparaison de la polyaniline dont la conductivité peut être augmentée par dopage acido-basique. La présence des quatre atomes de fluor empêche l'émergence de la forte conductivité de la forme sel d'éméraldine que l'on retrouve en milieu acide pour la polyaniline ou encore la poly(2,5-diméthoxyaniline). Ces trois polymères, électrodéposés sur électrodes d'ITO interdigitées ont permis, après sublimation sous vide de la bisphthalocyanine de lutécium, de construire les hétérojonctions latérales. Le comportement électrique des différents dispositifs, notamment étudiés par spectroscopie d'impédance, diffère en fonction de la nature des substituants de l'aniline. Enfin, des mesures capteur ont montré la possibilité de détecter l'ammoniac en milieu humide, avec une limite de détection sub ppm.

L'élaboration de nombreuses MSDI, différentes par la nature chimique de la sous-couche employée, a souligné le rôle primordial des interfaces, notamment dans le cas des n-MSDI qui présentent une hétérojonction p-n. Une autre manière de jouer sur les interfaces est de modifier électrochimiquement la surface des électrodes interdigitées, par réduction de sels de diazonium. J'ai ainsi greffé différents benzènes substitués, dont certains ont conduit à la formation de multicouches comme l'ont révélée des mesures de microbalance à quartz électrochimique. Les différentes modifications de surface ont surtout joué le rôle de barrière isolante qui a notamment accru le comportement non linéaire des caractéristiques

courant-tension des n-MSDI. Le greffage du 2,5-diméthoxybenzène a en outre permis d'améliorer significativement la sensibilité à l'ammoniac de la n-MSDI F₁₆PcCu – Pc₂Lu.

Ce travail constitue la première étape dans le développement de perspectives prometteuses mêlant astucieusement électrochimie et électronique organique.

L'élaboration des hétérojonctions latérales a validé l'utilisation de l'électrochimie comme technique fiable de dépôt en solution. Cependant, si l'on veut entièrement fabriquer un transducteur conductimétrique par des techniques de dépôt en solution moins chères et plus faciles à mettre en œuvre, il est nécessaire de déposer le semi-conducteur moléculaire par évaporation spontanée de solvant. Une première perspective serait donc de chercher à remplacer Pc₂Lu par un matériau aux propriétés électroniques similaires, mais possédant une meilleure solubilité, ou bien de tenter d'accroître la solubilité de Pc₂Lu par l'ajout de groupements solubilisants.

L'hétérojonction à base de PDMA s'est révélée être la plus prometteuse pour la détection d'ammoniac car elle présente une importante énergie de barrière. Une piste à creuser pour améliorer la sensibilité du dispositif est d'opter pour une copolymérisation faisant intervenir différentes anilines substituées.

À l'origine, la modification de surface par réduction de sels de diazonium avait pour but de modifier le travail de sortie des électrodes. Néanmoins la microbalance à quartz a révélé que nos conditions expérimentales engendraient des réactions parasites aboutissant à la formation de multicouches. Si l'on souhaite réellement tendre vers une modulation fine (tuning) du travail de sortie, on doit s'approcher de la monocouche. Notre stratégie de greffage pourrait être améliorée en se plaçant en milieu organique et en utilisant des piègeurs de radicaux [117,245] ou des médiateurs rédox comme les quinones [124] qui vont inhiber le greffage des radicaux à la surface. L'utilisation de substituants fortement encombrés comme le trifluoroéthoxyle a également fait ses preuves. Néanmoins, pour réellement mesurer l'impact d'une modification aussi fine des dispositifs, il est nécessaire de réduire la taille des dispositifs et surtout de grandement améliorer la reproductibilité de leur fabrication en se tournant vers la gravure plasma de l'ITO. Outre le greffage par réduction de diazonium, il est possible de greffer de manière covalente, après activation de l'ITO des silanes [244,264] et des dérivés d'acides phosphonique ou carboxylique [94,132,243] formant ainsi des SAM. Ces procédés de greffage, plus simples à mettre en œuvre ne sont cependant pas électro-adressables.

L'impédance pourrait être utilisée simultanément à la détection d'ammoniac pour approfondir la compréhension de l'interaction entre le gaz et le capteur. Cette interaction peut être modifiée, par exemple, si le dispositif est exposé à la lumière [265]. Là encore la spectroscopie d'impédance pourrait nous renseigner sur l'interaction lumière matière, comme la littérature le décrit dans le cas des cellules photovoltaïques.

La MSDI est un capteur dont la sélectivité catégorielle est liée au pouvoir oxydant ou réducteur du gaz cible. Vu le grand nombre de paramètres accessibles grâce l'impédance, on peut envisager un traitement statistique de données comme l'analyse en composantes principales, comme cela a été fait dans le cadre d'une collaboration avec le Pr Schütze de l'université de Saarland (Allemagne) pour discriminer l'eau de l'ammoniac [265]. Un réseau de capteurs conductimétriques comprenant résistors et MSDI, pourrait, sur le modèle du nez électronique [64,266,267], discriminer un mélange de gaz.

Enfin, la dernière perspective développée au travers d'une collaboration avec le Pr Llobet de l'université de Tarragone (Espagne) est la conception d'hétérojonctions hydrides mêlant matériaux moléculaires et inorganiques.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Table des matières

I. Réactifs	175
II. Electrochimie	175
II.1. Méthodes.....	175
II.2. Matériel et nettoyage.....	176
II.3. Formation des films polymères sur IDE.....	178
II.4. Étude électrochimique de TFA et PTFA.....	179
II.5. Étude en fonction du pH.....	179
II.6. Électrosynthèse de PTFA.....	179
II.7. Greffage covalent par réduction de sels de diazonium.....	180
II.8. EQCM.....	181
II.9. Spectroélectrochimie.....	184
III. Caractérisation chimique	184
III.1. Spectroscopie IR.....	184
III.2. Spectroscopie RMN.....	184
III.3. ATG et DSC.....	185
IV. Caractérisation physique de surface	185
IV.1. Préparation des films polymères.....	185
IV.2. MEB.....	185
IV.3. XPS.....	186
V. Fabrication des dispositifs électroniques organiques	187
V.1. Fabrication de résistors de PTFA par évaporation spontanée de solvant.....	187
V.2. Fabrication d'hétérojonctions latérales et MSDI par sublimation sous vide.....	188
VI. Caractérisations électriques	190
VI.1. Caractéristiques courant-tension.....	190
VI.2. Spectroscopie d'impédance.....	190
VII. Mesures capteur	191
VII.1. Banc de mesure.....	191
VII.2. Protocole des mesures.....	193

Partie expérimentale

I. Réactifs

L'acide perchlorique HClO_4 70%, l'acide acétique $\text{CH}_3\text{COOH} \geq 99,8 \%$, l'acide phosphorique H_3PO_4 85%, l'acide borique $\text{H}_3\text{BO}_3 \geq 99,5 \%$, la 2,5-diméthoxyaniline (DMA), la 2,3,5,6-tétrafluoroaniline (TFA), la 4-(2,2,2-trifluoroéthoxy)aniline (TFEA), la phtalocyanine de cuivre (CuPc), le nitrite de sodium NaNO_2 , l'hydroxyde de potassium (KOH), le chlorure de potassium (KCl) et le perchlorate de potassium (KClO_4) ont été achetés auprès d'Aldrich et utilisés en l'état. L'hexacyanoferrate (II) de potassium $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, l'hexacyanoferrate (III) de potassium $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ et le perchlorate de potassium KClO_4 ont été achetés auprès d'Arcos Organics et utilisés en l'état. L'aniline, obtenue auprès d'Aldrich, a été préalablement distillée sous basse pression à $120 \text{ }^\circ\text{C}$, puis conservée sous argon à $4 \text{ }^\circ\text{C}$ avant utilisation. L'éthanol absolu a été acheté auprès de Carlo Erba.

Pc_2Lu a été synthétisée suivant un protocole de synthèse sans solvant à haute température à partir d'acétate de lutétium et de phtalonitrile [268]. La purification du brut réactionnel est menée par lavage et centrifugation dans le DMF puis EtOH. F_{16}PcCu a été synthétisée à partir de tétrafluorophtalonitrile en présence de chlorure de cuivre CuCl_2 à reflux dans du chloronaphtalène durant 48h [269,270]. La purification est réalisée par lavages et centrifugations successifs dans le méthylcyclohexane et le DMF. La pureté du produit obtenu est contrôlée par analyse élémentaire. Ces deux synthèses ont été réalisées au laboratoire par le Dr Amélie Wannebroucq.

II. Electrochimie

II.1. Méthodes

Les expériences d'électrochimie présentées dans ce manuscrit s'appuient sur deux techniques : la chronoampérométrie (ChA) et la voltamétrie cyclique (CV). La CV consiste à appliquer une rampe triangulaire de potentiel, E , à une vitesse de balayage fixée, v , entre deux valeurs extrémales de potentiel. Il en résulte un courant I que l'on trace sur un voltamogramme $I(E)$. En présence d'espèces électroactives dans la fenêtre de potentiel balayé, il apparaît une réponse électrochimique traduisant les réactions d'oxydoréduction se déroulant à la surface de l'électrode de travail. Par convention, un courant positif désigne une réaction d'oxydation et un courant négatif une réduction. La Figure 119a donne une réponse typique d'un système réversible [271] où apparaît un pic anodique caractérisé par

son potentiel $E_{p_{ox}}$, et son courant de pic $I_{p_{ox}}$, ainsi qu'un pic cathodique caractérisé par $E_{p_{red}}$ et $I_{p_{red}}$.

La ChA consiste à appliquer un potentiel fixe auquel la réaction d'oxydoréduction a lieu puis à mesurer l'évolution temporelle du courant qui en résulte. Généralement, ce potentiel est prédéterminé par CV. On parlera alors d'électrolyse. Dans le cas d'une réaction dont la cinétique est limitée par la diffusion plane des espèces électroactives à l'électrode, le courant suivra la loi de Cottrell [271]. La Figure 119b présente un exemple de ChA menée à $E = E_{p_{ox}}$.

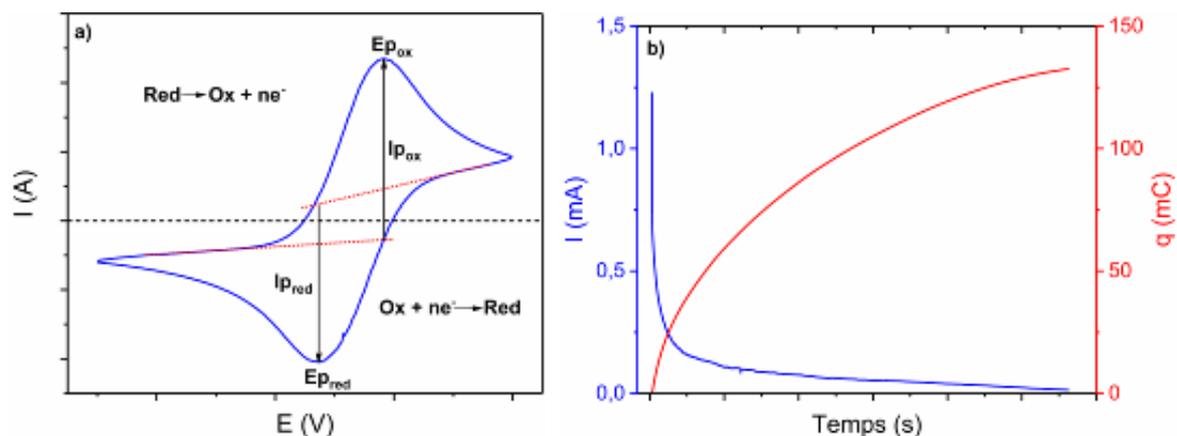


Figure 119. a) Allure d'une CV d'un système réversible, b) allure d'une ChA en oxydation.

Ces deux techniques s'appuient sur un montage à trois électrodes (Figure 120a) comprenant une électrode de travail, une électrode de référence et enfin une contre-électrode. Celles-ci sont connectées à un potentiostat-galvanostat dont le double rôle est d'imposer une différence de potentiel E entre l'électrode de travail et l'électrode de référence (dont le potentiel interne est constant) et de mesurer le courant I entre l'électrode de travail et la contre-électrode. La circulation du courant au sein de la cellule électrochimique est assurée par un électrolyte support. Le transfert d'électrons à l'interface électrode / électrolyte est permis par les réactions d'oxydoréduction des espèces électroactives au niveau de l'électrode de travail et de la contre-électrode.

II.2. Matériel et nettoyage

Les expériences d'électrochimie ont été menées à l'aide d'un potentiostat Autolab PGSTAT302N (entreprise Metrohm), piloté par ordinateur à l'aide du logiciel Nova® 2.1. Le montage à trois électrodes est constitué d'une contre-électrode en platine, d'une électrode de référence au calomel saturée (ECS) plongée dans une allonge électrolytique remplie de $HClO_4$ 2 M et d'une électrode de travail en ITO. Il s'agit soit d'une plaque d'ITO ($1 \times 2 \text{ cm}^2$, $8 - 12 \Omega^2$ de résistance surfacique, entreprise Solems, France), d'une surface active d'un

diamètre de 9 mm, soit d'une paire d'électrodes interdigitées (IDE) en ITO, comprenant 16 peignes espacés de 75 μm et d'une épaisseur de 50 nm (Figure 120b).

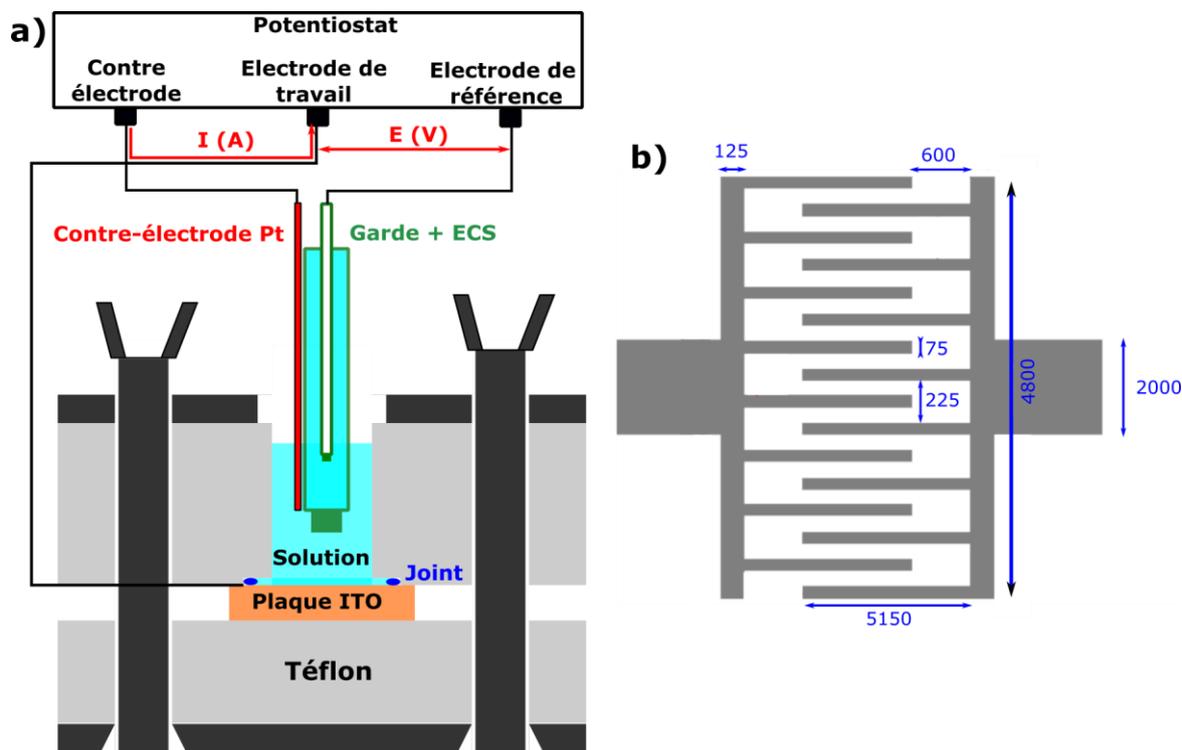


Figure 120. a) Schéma de la cellule électrochimique en inox et téflon, b) schéma d'une paire d'électrodes interdigitées (longueurs en μm).

Les IDE ont été fabriquées à l'Institut de Physique et de Chimie des Matériaux de Strasbourg (ICPMS) par lithographie comprenant une étape de photolithographie qui permet de déterminer la zone à graver puis une gravure chimique par attaque acide de l'ITO. Il faut noter que l'attaque du substrat peut parfois être inhomogène et conduire à une légère variabilité de la géométrie des électrodes. La fabrication des dispositifs, qui n'est donc pas parfaitement reproductible, va rendre plus délicate la comparaison des résultats.

J'ai tenté de contourner cette difficulté en démarrant une collaboration avec la plateforme technique du Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne (LICB), afin d'effectuer la gravure par plasma réputée plus reproductible. Malheureusement des contraintes de temps nous ont empêché de poursuivre le projet. J'ai alors pris en charge la gravure chimique en modifiant la concentration d'acide utilisée, le temps d'attaque et l'agitation du milieu, sans réelle amélioration par rapport aux électrodes fabriquées à Strasbourg.

La cellule électrochimique (Figure 120a) a été fabriquée sur plan auprès de la plateforme technique du LICB. Elle comprend une cavité avec un volume de travail de 500 μL . L'électrode de travail est placée au fond de la cavité. Le contact électrique est assuré

par de l'adhésif cuivré et de la laque d'argent. On insère les deux autres électrodes par le dessus.

À chaque changement de matériau à déposer (polymère ou diazonium), le joint Viton® est remplacé et la cellule électrochimique ainsi que l'allonge et la contre-électrode sont découpées dans un mélange Piranha (H_2O_2 30% + H_2SO_4 concentré ratio 1:1) puis abondamment rincées à l'eau. Entre chaque série d'expériences, la contre-électrode, l'allonge et la cellule sont nettoyées sous ultrasons dans un mélange eau / éthanol et séchées sous flux d'air sec.

L'électrode de travail est nettoyée sous ultrasons durant 10 minutes dans le dichlorométhane, dans l'acétone puis dans un mélange eau / éthanol. Elle est ensuite séchée sous flux d'air sec et rincée avec HClO_4 2 M.

Avant utilisation d'une nouvelle électrode de travail fraîchement nettoyée, on contrôle sa propreté en effectuant une CV dans HClO_4 . L'électrode est considérée comme propre lorsqu'on observe uniquement un courant capacitif. Dans le cas contraire, on réitère le nettoyage de l'ensemble du matériel.

II.3. Formation des films polymères sur IDE

II.3.1. PDMA

Ce polymère est électrodéposé sur IDE par CV, de -0,25 à 0,9 V, d'une solution de DMA 50 mM dans HClO_4 2 M, à une vitesse de $40 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, jusqu'à consommation d'une charge surfacique de $173 \text{ mC}\cdot\text{cm}^2$. Le film polymère est alors rincé dans HClO_4 0,2 M, puis dans l'eau, pour éliminer l'excès de DMA. PDMA est neutralisée par trempage dans une solution de KOH 1 mM durant 5 min, puis rincée à l'eau et à l'éthanol absolu. Pour finir l'IDE est séchée sous vide dans un dessiccateur à température ambiante, puis stockée sous air sec.

II.3.2. PANI

Ce polymère est électrodéposé sur IDE par électrolyse à 0,9 V d'une solution d'aniline 0,15 M dans HClO_4 2 M, jusqu'à consommation d'une charge surfacique de $115 \text{ mC}\cdot\text{cm}^2$. Le film polymère est alors rincé dans HClO_4 0,2 M, puis dans l'eau, pour éliminer l'excès d'aniline. PANI est neutralisée par trempage dans une solution de KOH 1 mM durant 5 min, puis rincée à l'eau et à l'éthanol absolu. Pour finir l'IDE est séchée sous vide au dessiccateur à température ambiante, puis stockée sous air sec.

II.3.3. PTFA

Ce polymère est électrodéposé sur IDE par électrolyse à 1,4 V d'une solution de TFA 50 mM dans HClO₄ 2 M, jusqu'à consommation d'une charge surfacique de 255 mC.cm². Le film polymère est alors rincé dans HClO₄ 0,2 M, puis dans l'eau. Ce polymère étant soluble dans la plupart des solvants organiques polaires, le rinçage à l'éthanol n'est pas possible. Pour finir, l'IDE est séchée sous vide secondaire au dessiccateur à 35 °C, puis stockée sous air sec.

II.4. Étude électrochimique de TFA et PTFA

L'électrode de travail utilisée est constituée soit d'une plaque d'ITO (1 x 2 cm², 8 – 12 Ω² de résistance surfacique, entreprise Solems, France), soit d'un disque de carbone vitreux (3 mm de diamètre, entreprise Bioanalytical Systems). L'électrode de carbone est d'abord trempée dans KOH 2 M puis polie avec de la poudre d'alumine (0,1 μm) et enfin nettoyée sous ultrasons 10 min dans l'éthanol puis dans l'eau et finalement rincée avec HClO₄ 2 M.

II.5. Étude en fonction du pH

L'électrode de travail utilisée est une plaque d'ITO sur laquelle un film mince de PTFA a été déposé par CV, de -0,2 à 1,4 V, à 0,05 V.s⁻¹ (x 25 cycles, q_A = 36 mC.cm⁻²), d'une solution de TFA 50 mM dans HClO₄ 2 M. Le film est ensuite abondamment rincé à l'eau avant d'être étudié dans les différents tampons. La gamme de pH est réalisée à l'aide de tampons Britton-Robinson [272] + KClO₄ 0,1 M pour les pH entre 1,8 et 7 et des solutions diluées de HClO₄ sont utilisées pour les pH entre -0,3 et 1. Entre chaque changement de tampon, le film est abondamment rincé à l'eau. De par la dégradation rapide du polymère, j'ai dû utiliser deux films, un pour les pH acides (-0,3 à 1) et un pour les pH plus basiques (1,8 à 7).

II.6. Électrosynthèse de PTFA

La synthèse du polymère a été réalisée sur panier de platine. L'électrolyse a été menée à courant constant (50 mA), sous agitation magnétique, à partir d'une solution de TFA 85 mM dans HClO₄ 1,2 M. La concentration en acide a été diminuée pour limiter la dissolution du polymère. L'électrolyse de la solution a été répétée à plusieurs reprises jusqu'à atteindre un potentiel de 1,6 V en fin d'électrolyse. En effet, la polymérisation de PTFA à la surface du panier provoque une augmentation progressive de la tension appliquée (Figure 121). À chaque fois, le panier a été rincé dans HClO₄ 0,5 M pour éliminer TFA,

puis dans l'éthanol absolu afin de dissoudre le film polymère. Une large fraction d'éthanol a été évaporée puis le polymère a été recristallisé dans un mélange EtOH / HClO₄ 0,2 M. Après filtration, le polymère est séché au dessiccateur sous vide à 55°C. La poudre ainsi obtenue a permis d'effectuer les différentes analyses chimiques (RMN, ATG, DSC, IR).

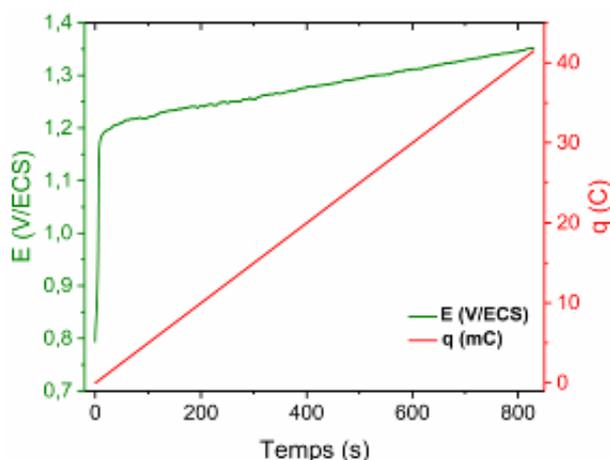


Figure 121. Électrolyse à courant imposé (50 mA) de TFA 85 mM dans HClO₄ 1,2 M sur panier de platine et sous agitation magnétique.

Une charge de 240 C a été consommée sur l'ensemble des électrolyses pour aboutir à 152 mg de PTFA en partant de 562 mg de TFA, soit un rendement massique de 27%. Ce faible rendement s'explique par la faible charge consommée. Dans l'hypothèse d'un rendement faradique de 100% et d'une consommation de 2,5 électrons par unité monomérique, la polymérisation complète du monomère en solution aurait nécessité au minimum 821 C.

II.7. Greffage covalent par réduction de sels de diazonium

Le montage à trois électrodes se compose d'une électrode de référence ECS isolée dans une allonge, d'une contre-électrode en platine et d'une paire d'électrodes interdigitées (IDE) en ITO en guise d'électrode de travail. Les électrodes sont installées dans la cellule décrite Figure 120a et nettoyées selon le protocole décrit § II.2.

Un nettoyage RCA qui consiste à laisser les IDE tremper durant 15 min dans un mélange H₂O / H₂O₂ (30%) / NH₃ (25%) ratio 5 / 1 / 1 chauffé à 80 °C permet d'améliorer la propreté de l'ITO.

Après nettoyage du matériel, une CV dans HClO₄ 1 M à 0,1 V.s⁻¹ de -0,4 à 1,2 V à 0,1 V.s⁻¹ est effectuée pour s'assurer de la propreté de la surface des IDE. En l'absence d'impureté, on mesure alors uniquement un courant capacitif.

Après rinçage abondant à l'eau distillée, une CV d'une solution K₃[Fe(CN)₆] 1 mM + K₄[Fe(CN)₆] 1 mM dans KCl 0,1 M est enregistrée de -0,1 à 0,6 V avec une vitesse de

balayage de $0,1 \text{ V.s}^{-1}$. L'écart ΔE entre pics anodique et cathodique de la sonde est également un indicateur de propreté de la surface de l'ITO. Si celui-ci augmente au-delà de 150 mV , cela indique que le transfert d'électrons est ralenti par un mauvais état de surface de l'ITO qui doit être à nouveau nettoyé.

On prépare une solution concentrée de NaNO_2 $0,1 \text{ M}$ dans l'eau ainsi qu'une solution dégazée à l'argon pendant 15 min contenant le dérivé d'aniline à 2 mM dans HClO_4 1 M . On mélange ensuite $40 \mu\text{L}$ de la première solution avec 1 mL de la seconde et on laisse réagir 5 minutes à l'abri de la lumière dans un tube eppendorf® fermé. On injecte ensuite $400 \mu\text{L}$ du mélange dans la cellule et on effectue entre 25 et 40 cycles de 0 à $-0,65 \text{ V}$ à 40 mV.s^{-1} , jusqu'à stabilisation du courant et consommation d'une charge de l'ordre de 15 mC.cm^{-2} . L'électrode est ensuite rincée à l'eau et on réitère la CV de la sonde redox. Pour finir, l'électrode est rincée à l'eau, séchée au dessiccateur sous vide à température ambiante et stockée sous air sec. Afin que le greffage ne se détériore pas, l'IDE est utilisée dans les 72 h pour la fabrication des dispositifs.

Les différents paramètres du protocole de greffage du diazonium (concentration du diazonium, plage de potentiels, charge consommée et vitesse de balayage) ont été optimisés pour assurer un taux de blocage de la sonde électrochimique supérieure à 98% . Un tel choix conduit souvent au dépôt de multicouches mais il est plus important d'assurer le recouvrement total du substrat et d'éviter la présence de zones où l'électrode est restée nue sans quoi l'impact sur les propriétés électriques des dispositifs sera imperceptible.

II.8. EQCM

II.8.1. Principe et matériel

Ce dispositif s'appuie sur les propriétés piézo-électriques du quartz. En appliquant un champ électrique alternatif convenablement orienté sur une lame de quartz, celle-ci va entrer en vibration. L'amplitude maximale de vibration est obtenue à f_0 , fréquence de résonance de la lame de quartz qui dépend de sa géométrie. Sauerbrey fut le premier en 1959 à développer le concept de microbalance pour suivre la prise de masse à la surface du quartz [273] (Figure 122). Il a notamment déterminé la relation entre la variation de masse Δm et la variation de fréquence Δf , suivant l'éq. 23 qui porte son nom [274] :

$$\Delta f = -N \frac{2f_0^2}{\sqrt{\rho_q \mu_q}} = -K \frac{\Delta m}{A} \quad (23)$$

avec A (cm^2) l'aire de l'électrode, N le rang de l'harmonique, ρ_q (g.cm^{-3}) la masse volumique du quartz, f_0 (Hz) sa fréquence de résonance et μ_q ($\text{g.cm}^{-1}.\text{s}^{-1}$) son module de cisaillement. Le facteur de proportionnalité théorique K est ici de $183,4 \text{ MHz.cm}^2.\text{g}^{-1}$. Cette relation n'est valable que pour des dépôts solides et de faible épaisseur ($\Delta f / f_0 < 1\%$). Dans

le cas contraire l'équation devient plus complexe, car il faut tenir compte de la dynamique propre du dépôt. La très grande valeur de K rend cette technique extrêmement sensible, capable de détecter des masses de l'ordre du ng.

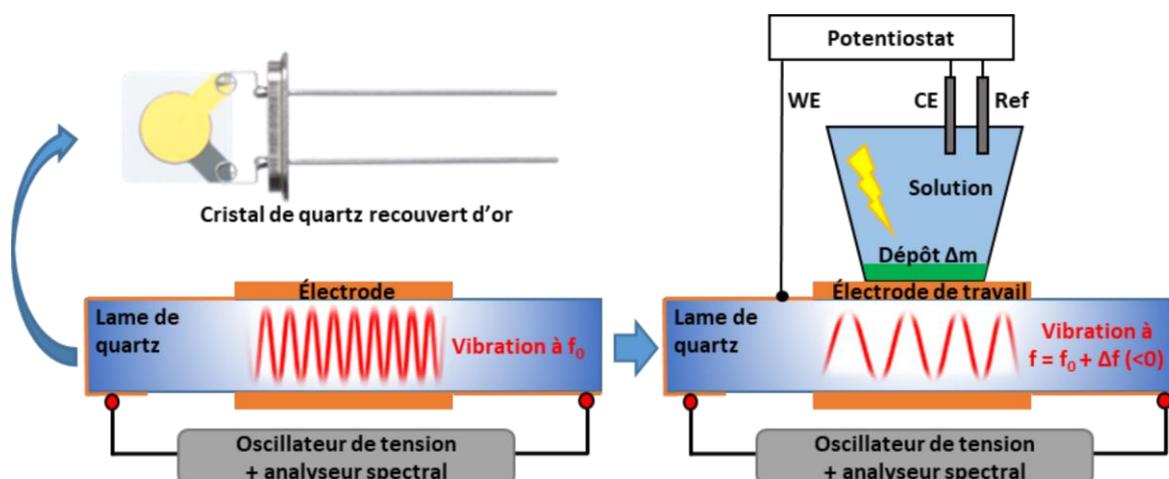


Figure 122. Schéma de principe d'une microbalance à quartz électrochimique où WE, CE et Ref désignent respectivement l'électrode de travail, la contre-électrode et l'électrode de référence.

Cette méthode connaît une démocratisation croissante en électrochimie. Elle permet de suivre, en temps réel, le dépôt de matériaux pour la conception d'électrodes modifiées à base de polymères comme le polypyrrole [275], le polythiophène [276] et la polyaniline [277] ou tout autre matériau électro-déposable. Sa grande sensibilité permet d'observer et de quantifier la formation de monocouches auto-assemblées à base de thioalcanes [278] ou de dérivés d'aniline par réduction de sels de diazonium [245,248]. Par ailleurs, elle permet de visualiser la migration d'ions dans des films polymères [279] ou des couches d'oxydes métalliques [280]. Enfin, elle est très largement utilisée dans le domaine des biocapteurs [281–283].

Les expériences d'EQCM ont été menées à l'aide d'un analyseur QCA922A (Seiko-EG&G, Princeton Applied Research) dans une micro-cellule électrochimique (modèle 092-QCA-FC, Biologic). Celle-ci était équipée d'un cristal de quartz recouvert d'or ou d'ITO (SE-9C-M, Biologic, f_0 de 9 MHz, surface de $0,196 \text{ cm}^2$, Figure 122), d'un fil de platine comme contre-électrode et enfin d'une électrode Ag/AgCl comme électrode de référence.

II.8.2. Calibration de la microbalance

Afin de calculer Δm , il est nécessaire de déterminer expérimentalement K (éq. 23). Cela passe par le suivi du dépôt d'un métal par réduction de son sel. Dans la littérature, cette calibration peut se faire à partir de sels d'argent AgNO_3 [284] ou de cuivre CuSO_4 [285]. Nous avons suivi la réduction par électrolyse à $-0,4 \text{ V}$ d'une solution de CuSO_4 5 mM dans H_2SO_4 1 M, en mesurant la charge consommée, Q , et la variation de fréquence, Δf . Les deux courbes ont la même allure (Figure 123a). On trace Δf en fonction de Q et l'on obtient une

droite dont la régression ($R^2 = 0,9998$) donne la pente $k = 305,5 \text{ kHz}\cdot\text{C}^{-1}$ (Figure 123b). On peut ensuite remonter à K_{exp} via l'éq. 24 :

$$K_{\text{exp}} = \frac{k * A * n * F}{M_{\text{Cu}}} = \frac{305500 * 0,196 * 2 * 96500}{63,5} = 182,3 \cdot 10^6 \text{ Hz}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{g}^{-1} \quad (24)$$

avec A (cm^2) l'aire de l'électrode, n le nombre d'électrons mis en jeu, F ($\text{C}\cdot\text{mol}^{-1}$) le Faraday, M_{Cu} ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) la masse molaire du cuivre et k ($\text{Hz}\cdot\text{C}^{-1}$) la pente de la courbe $\Delta f(Q)$. Nous pouvons vérifier que la constante K_{exp} est proche de la valeur déterminée théoriquement via l'éq. 23 ($183,4 \text{ MHz}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{g}^{-1}$).

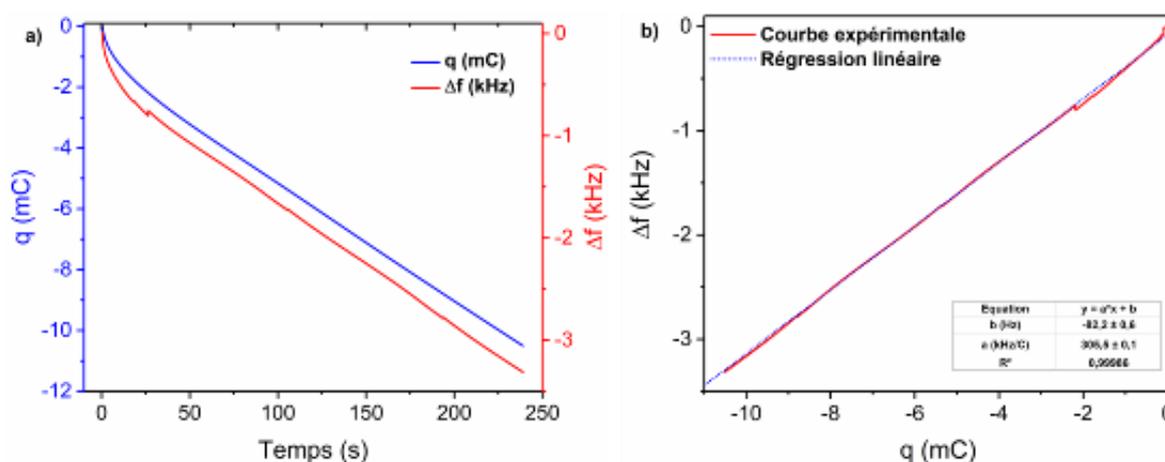


Figure 123. Suivi de q et Δf lors de l'électrolyse à $-0,4 \text{ V}$ d'une solution de CuSO_4 5 mM dans H_2SO_4 1 M sur quartz recouvert d'or. b) Courbe $\Delta f(Q)$ issue des données précédentes avec détermination de la pente par régression linéaire.

II.8.3. Étude de la migration d'ions dans un film polymère de PTFA

L'électrode de travail, constituée d'un cristal de quartz recouvert d'or a été nettoyée sous ultrasons dans CH_2Cl_2 pendant 5 min puis rincée dans EtOH. Après contrôle de la propreté de surface par CV dans HClO_4 2 M de $-0,2 \text{ V}$ à $1,4 \text{ V}$ à $0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$, le film de PTFA est électrodéposé par électrolyse à $1,4 \text{ V}$ d'une solution de TFA 50 mM dans HClO_4 2 M. L'électrolyse est arrêtée après la consommation d'une charge q_A de $33 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$ et une variation de fréquence de 2 kHz. Le film est ensuite abondamment rincé avec HClO_4 0,1 M puis une CV est effectuée dans ce milieu à $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ de $-0,3$ à $1,3 \text{ V}$ afin d'étudier la migration des ions. La même expérience a été réalisée en déposant PTFA dans CH_3COOH 2 M ($q_A = 62 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$, $\Delta f = 19,83 \text{ kHz}$) puis en étudiant le film dans un tampon acétate pH 4.

II.8.4. Suivi de la modification de surface d'ITO par réduction de sels de diazonium

L'électrode de travail, constituée d'un cristal de quartz recouvert d'ITO a été nettoyée sous ultrasons dans CH_2Cl_2 pendant 5 min puis rincée dans EtOH. Sa propreté a été vérifiée

par CV de HClO_4 0,1 M de -0,5 à 1,2 V. Puis, après rinçage abondant à l'eau distillée, on effectue une CV d'une solution $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 1 mM + 1 mM $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ dans KCl 0,1 M de -0,1 à 0,6 V avec une vitesse de balayage de $0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$.

On prépare une solution de NaNO_2 0,1 M dans l'eau ainsi qu'une solution dégazée à l'argon pendant 15 min contenant le dérivé d'aniline à 2 mM dans HClO_4 0,1 M. On mélange ensuite les deux solutions de sorte à obtenir des concentrations finales en dérivé d'aniline de 2 mM et en NaNO_2 de 4 mM. On laisse se former le diazonium durant 5 minutes en conservant la solution sous argon. Le diazonium est alors immédiatement injecté dans la cellule et l'on effectue 50 cycles de 0 à -0,65 V, à $40 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Pour TFA, la CV est menée entre 0 et -0,5 V. Après rinçage à l'eau on effectue à nouveau une CV avec la sonde hexacyanoferrate (III) / (II).

II.9. Spectroélectrochimie

La spectroélectrochimie est une technique qui permet de suivre le spectre d'absorbance UV-visible du milieu réactionnel proche de l'électrode de travail, lors de réactions d'oxydoréduction se déroulant à sa surface. Elle s'appuie sur un montage à trois électrodes avec une grille en or (80 mesh, entreprise Biologic) comme électrode de travail, un fil de platine (0,5 mm de diamètre) comme contre-électrode et une électrode de référence ECS protégée dans une garde électrolytique avec HClO_4 2 M. Les trois électrodes sont placées dans une cuve en quartz d'un trajet optique de 1 mm qui est connectée par fibres optiques au spectromètre (Kinspec II / MMS-16, Biologic) et à la lampe (Xe, 150 W). Les mesures ont consisté à suivre, par UV-Vis, l'électropolymérisation du film polymère de PTFA par électrolyse (ChA à 1,25 V avec $q_A = 255 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$) d'une solution de TFA 50 mM dans HClO_4 2 M. Dans un second temps, on suit la réduction du film de PTFA par ChA à -0,2 V dans le même milieu.

III. Caractérisation chimique

III.1. Spectroscopie IR

Le spectre IR de la poudre de PTFA électrosynthétisée a été enregistré en transmission sur un appareil Bruker Vector 22 par dilution dans des pastilles en KBr.

III.2. Spectroscopie RMN

Les spectres ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre Bruker 300 MHz Avance III Nanobay. Les spectres ^1H RMN sont calibrés avec du tétraméthylsilane et les spectres ^{19}F

avec du CFCl_3 . Le polymère issu de l'électrosynthèse a été caractérisé par spectroscopie RMN dans l'acétone deutérée et son spectre comparé à celui du monomère TFA déterminé dans les mêmes conditions.

III.3. ATG et DSC

L'analyse par calorimétrie différentielle à balayage, DSC, qui permet d'accéder aux températures de transition de phases, a été réalisée sous flux d'azote à 20 °C.min^{-1} à l'aide d'un appareillage DSC Q1000 (V9.9 Build 303) de TA Instruments. L'analyse thermogravimétrique qui permet d'étudier la dégradation thermique du matériau a été réalisée avec une TGA Q500 de TA Instruments, en utilisant un creuset en platine, sous flux d'azote à 10 °C.min^{-1} . La perte de masse et les différentes températures ont été déterminées à l'aide du logiciel TA Universal Analysis 2000 fourni avec les appareils. Ces analyses ont été réalisées par le Dr Amélie Wannebroucq.

IV. Caractérisation physique de surface

IV.1. Préparation des films polymères

Les films polymères étudiés dans cette section ont été déposés sur plaques d'ITO ayant une surface active de 9 mm de diamètre. Néanmoins, afin d'obtenir un film épais assurant un recouvrement homogène du substrat, la charge surfacique consommée a été augmentée à 1 C.cm^{-2} pour PDMA, $0,415\text{ C.cm}^{-2}$ pour PANI et $0,25\text{ C.cm}^{-2}$ pour PTFA. Afin de conserver le dopage acido-basique, le rinçage des films n'a pas comporté d'étape de neutralisation avec KOH. PDMA et PANI ont été rincées avec HClO_4 0,2 M puis avec de l'éthanol absolu et enfin séchées sous vide secondaire à température ambiante. PTFA, qui est soluble dans la plupart des solvants organiques polaires, a été rincée dans HClO_4 0,2 M puis rapidement dans l'eau et enfin séchée sous vide secondaire à 35 °C . Conservés à l'air sec dans un dessiccateur, les échantillons ont été analysés dans les 48 h après leur fabrication.

IV.2. MEB

Cette technique d'analyse repose sur le bombardement de la surface de l'échantillon à l'aide d'un canon à électrons accélérés et focalisés par un système de lentilles électromagnétiques, le tout dans une enceinte sous ultravide. Une image est alors construite grâce à la densité d'électrons secondaires et rétrodiffusés émis par la surface de l'échantillon et captés via différents types de détecteurs [286].

L'imagerie MEB a été réalisée par le Dr Frédéric Herbst à l'aide d'un microscope électronique à balayage JEOL JSM6400F, avec une tension d'accélération de 2 kV. Pour chaque polymère, nous avons observé l'état de surface au bord et au centre du film.

IV.3. XPS

Cette technique, mise au point dans les années 60 par Kai Siegbahn [287] (prix Nobel 1981), permet d'analyser la composition atomique de surface d'un échantillon (profondeur d'analyse de quelques nm). Celui-ci, placé dans une enceinte sous ultravide, est irradié par un faisceau de rayons X dont l'énergie $h\nu$ est suffisante pour provoquer l'ionisation des atomes et l'émission des électrons de cœur. Ces photoélectrons sont captés par un détecteur qui permet de quantifier leur énergie cinétique E_C , directement liée à leur énergie de liaison E_L par la loi de conservation de l'énergie [288] : $h\nu = E_C + E_L$.

L'énergie de liaison des électrons de cœur dépend de l'interaction avec le noyau atomique et, dans une moindre mesure, de l'environnement chimique de l'atome (liaison chimique). Lorsque l'atome engage ses électrons de valence dans une liaison covalente avec un autre atome plus électronégatif, on va alors observer une légère augmentation de l'énergie de liaison des électrons de cœur [288]. À titre d'exemple, l'énergie de liaison d'un électron issu de la bande 1s du carbone à l'état pur (diamant ou graphite) sera de l'ordre de 284,6 eV [289], contre 287 eV [290] si le carbone est lié à un atome de fluor et au-delà de 290 eV [213] s'il est lié à plusieurs atomes de fluor.

Les analyses XPS ont été réalisées par le Dr Olivier Heintz à l'aide d'un spectromètre SIA100 (appareillage Cemelec Riber) en utilisant une source de rayons X issus de la raie non monochromatique $K\alpha$ de l'aluminium à 1489,6 eV.

L'analyse semi-quantitative donnant les ratios atomiques des atomes majoritaires constituant les films polymères a été déterminée à partir de l'aire des pics de C(1s), O(1s), Cl(2p), F(1s) et N(1s). Ce dernier est utilisé comme référence. Les spectres haute résolution des différents atomes ont été normalisés et calibrés à partir de la bande In(3d_{5/2}) de l'oxyde d'indium In₂O₃ contenu dans l'ITO dont la valeur est tabulée à 444,9 eV (Figure 124) [291]. La déconvolution de chaque spectre a été menée en utilisant des contributions possédant des largeurs à mi-hauteur proches les unes des autres (à $\pm 0,2$ eV près).

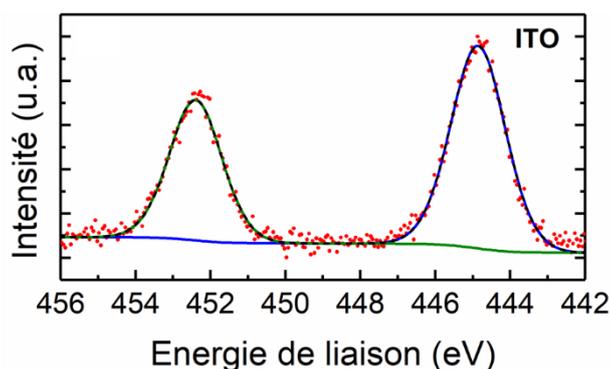


Figure 124. Spectre XPS haute résolution de $In(3d)$ d'une plaque d'ITO. Le spectre brut (points rouges) est déconvolué en plusieurs contributions (traits pleins).

V. Fabrication des dispositifs électroniques organiques

V.1. Fabrication de résistors de PTFA par évaporation spontanée de solvant

Les techniques de dépôt en solution peuvent être utilisées dans le cas de matériaux filmogènes solubles dans les solvants usuels. Pour obtenir un film homogène, le matériau doit avoir une affinité suffisante pour le substrat et ne pas cristalliser lors de l'évaporation du solvant. Les techniques usuelles sont l'évaporation spontanée de solvant (solvent-cast) [292], le dépôt à la tournette (spin-coating) [293], le dépôt en couche par couche (layer by layer) [257,294] ou encore les techniques de Langmir-Blodgett [295], Languir-Shäfer ou quasi Languir-Shäfer [296].

Contrairement à PANI dont la forme émeraude base n'est soluble que dans le DMSO ou la N-méthylpyrrolidinone [297,298], PTFA est soluble dans la plupart des solvants polaires (CH_2Cl_2 , EtOH, acétone ...). Nous avons ainsi réalisé des résistors de PTFA pour déterminer la conductivité du matériau, et construire des MSDI, en utilisant PTFA comme sous-couche faiblement conductrice.

Les films ont été préparés en déposant goutte à goutte à la surface des IDE un volume de $100 \mu L$ d'une solution de PTFA (issue de la poudre synthétisée, cf. Chapitre 3 § II.6) à 4 mg.mL^{-1} dans l'éthanol absolu. Les IDE sont ensuite chauffées à $40 \text{ }^\circ C$ dans un dessiccateur fermé, afin d'accélérer l'évaporation du solvant et augmenter l'homogénéité des films. Enfin, les dispositifs sont séchés sous vide pour totalement retirer toute trace de solvant. On aboutit ainsi à des résistors (Figure 125) possédant un film polymère homogène, d'une épaisseur théorique de l'ordre de $2 \mu m$. Cette épaisseur, calculée dans l'hypothèse d'un film uniforme, est surestimée car une partie du produit se concentre sur les bords.



Figure 125. Photographies de deux résistors de PTFA préparés par évaporation spontanée de solvant sur IDE.

V.2. Fabrication d'hétérojonctions latérales et MSDI par sublimation sous vide

De par leur grande stabilité thermique sous vide et leur faible solubilité dans les solvants organiques usuels, les phtalocyanines sont plus adaptées à la sublimation sous vide. C'est une technique reproductible dans laquelle on peut suivre la vitesse de dépôt et l'épaisseur du film avec une microbalance à quartz.

Le bâti d'évaporation sous vide utilisé au laboratoire est un UNIVEX 250 de la société OERLIKON, représenté schématiquement Figure 126. Afin de parvenir à sublimer des molécules peu volatiles comme les phtalocyanines et minimiser le libre parcours des molécules sublimées, il est nécessaire d'atteindre un vide secondaire de 10^{-6} mbar. Le système est équipé de deux pompes, une pompe primaire à palettes qui permet d'atteindre un vide de l'ordre de 1 mbar, et une pompe turbo moléculaire qui prend le relais et permet d'atteindre un vide inférieur à 10^{-6} mbar en quelques heures (réalisé durant la nuit).

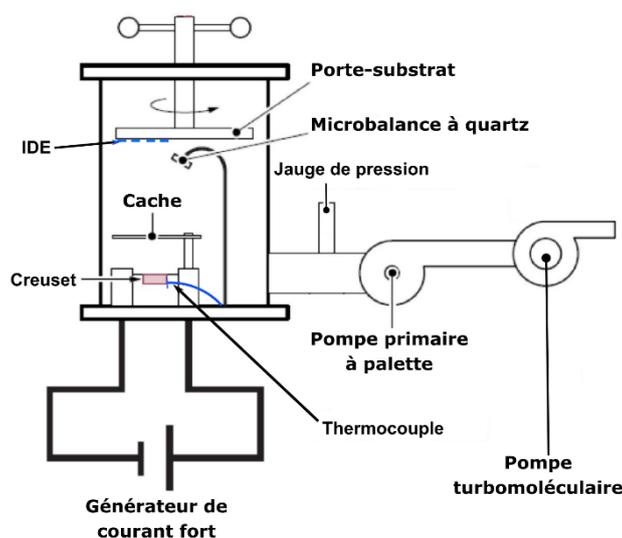


Figure 126. Schéma du bâti de sublimation sous vide où ne figure qu'un seul des deux creusets.

Avant de débiter le pompage, on fixe les IDE préalablement lavées (protocole § II.2) sur le porte-substrat, ainsi qu'une lame de verre afin d'effectuer un spectre UV-visible de contrôle du film déposé.

Pour la fabrication de mono hétérojonctions et doubles hétérojonctions latérales (Figure 127a et c), les IDE sont déjà fonctionnalisées avec une sous-couche polymère (PDMA, PTFA ou PANI) d'une épaisseur de l'ordre de 1 μm . Dans le cas de MSDI avec une sous-couche de PTFA (Figure 127b), on place directement les résistors de PTFA précédemment fabriqués sur le porte-substrat. Enfin, dans le cas des dispositifs avec modification de surface de l'ITO, on place directement sur le porte substrat les IDE fonctionnalisées par le greffage des différents sels de diazonium. Les creusets préalablement lavés (protocole § II.2) sont remplis avec 50 mg du matériau à déposer. Un thermocouple est fixé sur la paroi de chacun d'eux afin de suivre leur température pendant la sublimation.

Le chauffage du creuset par effet Joule permet d'atteindre la température de sublimation des phtalocyanines, de l'ordre de 400 à 500 $^{\circ}\text{C}$. Avant d'atteindre cette température, le cache est fermé, ce qui permet de protéger les IDE contre la sublimation d'éventuelles impuretés comme la phtalocyanine base libre PcH_2 qui se sublime vers 350 $^{\circ}\text{C}$ [268]. Une fois la sublimation commencée, on ouvre le cache et on contrôle manuellement la puissance de chauffe de l'appareil, afin de maintenir une vitesse de dépôt constante de 1 $\text{\AA}\cdot\text{s}^{-1}$. En effet, ce paramètre détermine la croissance et donc la morphologie du film déposé, qui se doit d'être reproductible. Sinon, l'interaction du gaz à détecter avec le matériau sensible peut être modifiée [299]. Une fois la sublimation terminée, les dispositifs obtenus sont stockés au dessiccateur sous air sec.

Il est aussi possible d'utiliser uniquement le creuset de Pc_2Lu pour fabriquer les résistors de Pc_2Lu (Figure 127d), les mono hétérojonctions et doubles hétérojonctions latérales (Figure 127a et c) et la MSDI PTFA – Pc_2Lu (Figure 127b). L'utilisation successive des deux creusets, sans rompre le vide entre les deux sublimations permet de fabriquer les MSDI, soit les p-MSDI quand le premier creuset est rempli avec CuPc (Figure 127e), soit les n-MSDI quand il est rempli avec F_{16}PcCu (Figure 127f). La source de courant alimente alors le premier creuset ce qui permet de sublimer la sous-couche, puis après refroidissement de celui-ci, on démarre le chauffage du second creuset qui contient Pc_2Lu .

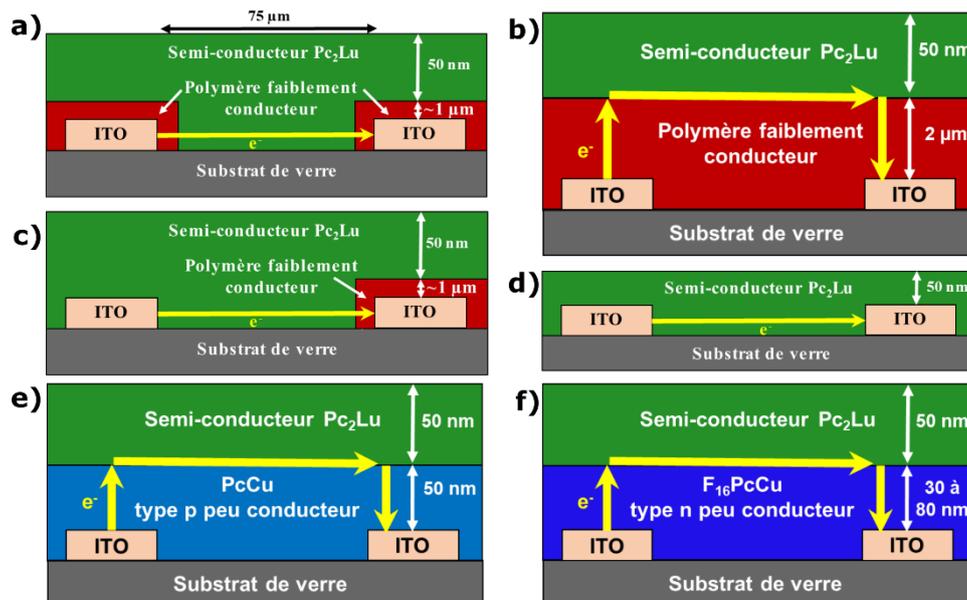


Figure 127. Schémas de coupe des différents dispositifs : a) double hétérojonction latérale polymère – Pc_2Lu , b) MSDI polymère – Pc_2Lu , c) mono hétérojonction latérale polymère – Pc_2Lu , d) résistor de Pc_2Lu , e) p-MSDI $CuPc$ – Pc_2Lu , f) n-MSDI $F_{16}PcCu$ – Pc_2Lu . Les flèches jaunes indiquent le trajet des charges.

VI. Caractérisations électriques

VI.1. Caractéristiques courant-tension

La caractéristique courant-tension est tracée à l'air ambiant en polarisant les dispositifs entre ± 10 V à une vitesse de $0,1 \text{ V.s}^{-1}$, à l'aide d'un Keithley jouant le rôle de générateur de tension et d'ampèremètre. Dans cette gamme de tensions, la limite de détection de l'appareil est de l'ordre de 5 pA. À chaque mesure, on effectue 5 cycles de balayage mais on ne représentera que le 5^{ème} cycle par souci de lisibilité. Dans le cas des dispositifs asymétriques, le peigne fonctionnalisé avec le polymère (mono hétérojonctions latérales) ou avec le sel de diazonium (n-MSDI avec modification de surface asymétrique) sera systématiquement connecté à la borne + du générateur de tension.

VI.2. Spectroscopie d'impédance

VI.2.1. Matériel

Les spectres d'impédance ont été acquis à l'aide d'un analyseur de fréquences Solartron 1260A (Ametek), piloté par le logiciel SMaRT 3.3.1 fourni avec l'appareil (Figure 128a). Le montage utilisé comprend une cage de Faraday, dans laquelle le contact électrique avec le dispositif est réalisé par clips métalliques (Figure 128b). Un soin particulier a été apporté au blindage du montage, tout en minimisant les sources de bruit (limitation de la longueur

des câbles coaxiaux et des soudures). L'ensemble des mesures a été réalisé à l'air libre et à température ambiante. Le logiciel commercial Zview (Ametek) permet ensuite de traiter et de modéliser les données.

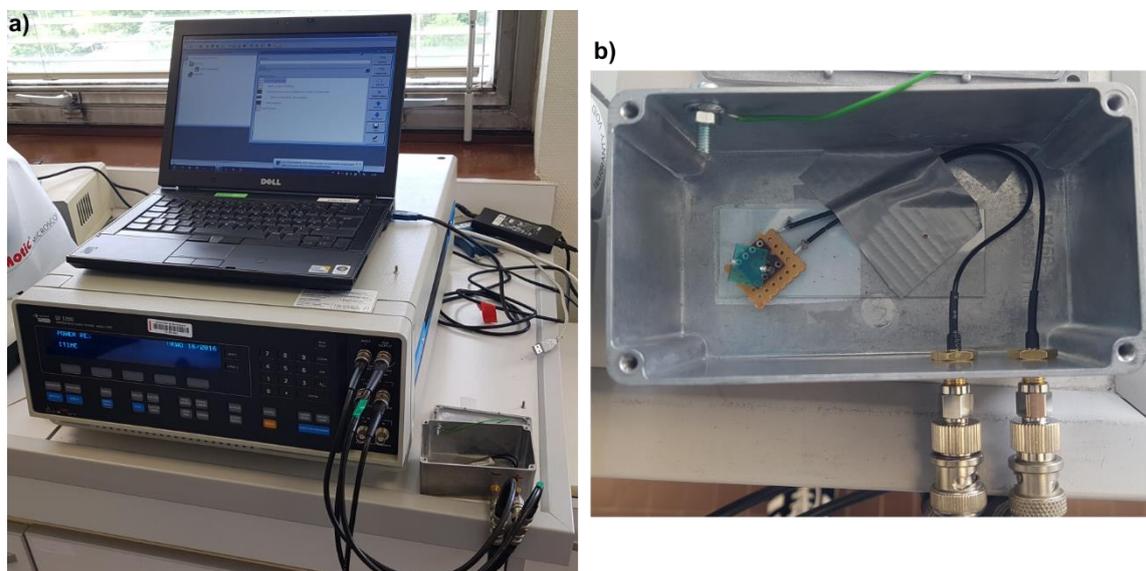


Figure 128. Photographie du montage pour la spectroscopie d'impédance, b) photographie de la cage de Faraday ouverte contenant une MSDI.

VI.2.2. Protocole de mesure

Chaque spectre d'impédance est mesuré entre 10 Hz et 10 MHz avec un temps d'intégration de 1 s et une densité de points mesurés de 10 pts / décade. La composante continue, U_{DC} , de la tension appliquée varie entre chaque spectre acquis, sous forme d'une boucle programmée avec l'enchaînement suivant : -10 V, +10 V, -7 V, +7 V, -5 V, +5 V, -4 V, +4V, -3V, +3 V, -2V, +2 V, -1 V, +1 V, -0,66 V, +0,66 V, -0,33 V, +0,33 V, 0 V. La tension d'entrée admet une amplitude d'oscillation U_{AC} constante de 200 mV dans le cas des dispositifs étudiés au chap. 2 et de 300 mV pour les dispositifs étudiés aux chap. 3 et chap. 4. Dans le cas des mono hétérojonctions latérales, l'électrode fonctionnalisée par le polymère sera systématiquement connectée à la borne + du générateur de tension. Il en est de même pour les MSDI où la fonctionnalisation de surface de l'ITO n'a été effectuée que sur une électrode.

VII. Mesures capteur

VII.1. Banc de mesure

Le banc de mesure développé au laboratoire se compose de deux parties, un étage fluide et un étage de mesures électriques (Figure 129). L'ensemble est piloté par ordinateur à l'aide du logiciel JSSensors, développé par le Dr Jean-Moïse Suisse. L'étage

électrique (cadre rouge Figure 129) comprend une cellule de mesure en acier inoxydable d'un volume interne de 12 cm³. Le capot de la cellule comporte deux pics métalliques afin de faire contact avec les deux pistes en ITO de l'IDE. La cellule, mise à la masse, fait office de cage de Faraday et le capteur est connecté à un Keithley qui est un générateur de tension et un ampèremètre. Toutes les mesures ont été réalisées à température ambiante.

L'étage fluidique se décompose en deux modules. Le module de génération d'humidité (cadre bleu Figure 129) comprend deux lignes d'injection d'air synthétique (bouteille achetée auprès d'Air Liquide), l'une sèche C, l'autre saturée en humidité D, par bullage au travers d'une colonne d'eau. Après mélange, un capteur d'humidité permet d'ajuster le débit des débitmètres C et D, afin de respecter le taux d'humidité relative choisi tout en conservant un débit total fixé à 500 NmL.min⁻¹. La valeur consigne du taux d'humidité noté HR peut varier de 0 % à 80 %.

Le module de génération d'ammoniac (cadre vert Figure 129) comprend une première ligne d'injection connectée à la bouteille d'air enrichi en ammoniac (985 ppm ou 98,5 ppm mol / mol selon la bouteille choisie). Le débit de cette voie est géré par le contrôleur de débit massique A qui va délivrer un flux variant de 5 à 50 mL.min⁻¹. Le flux injecté est ensuite dilué par le flux principal (500 mL.min⁻¹) issu du module d'humidité. Cela permet d'accéder à une gamme de concentrations de 10 à 90 ppm ou de 1 à 9 ppm. Le débitmètre A est suivi d'une électrovanne trois voies qui injecte le flux d'ammoniac soit vers la cellule pour exposer le capteur au gaz (voie a₂ ouverte) ce qui correspond à la phase d'exposition, soit vers l'extérieur ce qui correspond à la phase de repos.

La seconde voie qui compose le module de génération d'ammoniac est pilotée par le contrôleur de débit massique B qui délivre le même flux que le contrôleur A, mais avec de l'air synthétique sec uniquement. Ainsi, durant la phase d'exposition, l'électrovanne dévie l'air à l'extérieur du montage (b₁ ouvert) alors qu'en phase de repos ce flux est injecté dans la cellule de mesure (b₂ ouvert). La commutation des électrovannes, (tableau inclu Figure 129) permet de maintenir un flux injecté constant en sortie du module d'ammoniac entre les phases exposition / repos à une concentration d'ammoniac donnée. Le taux d'humidité est ainsi maintenu constant à une concentration d'ammoniac donnée. Cependant, ce taux fluctue légèrement lorsque la concentration d'ammoniac change. Ainsi, pour un taux d'humidité programmé à 50 %, lorsque la concentration d'ammoniac est de 90 ppm, le taux réel dans la cellule de mesure est de 44,5 %, à 60 ppm, il est de 46 % et à 30 ppm de 47,5 %.

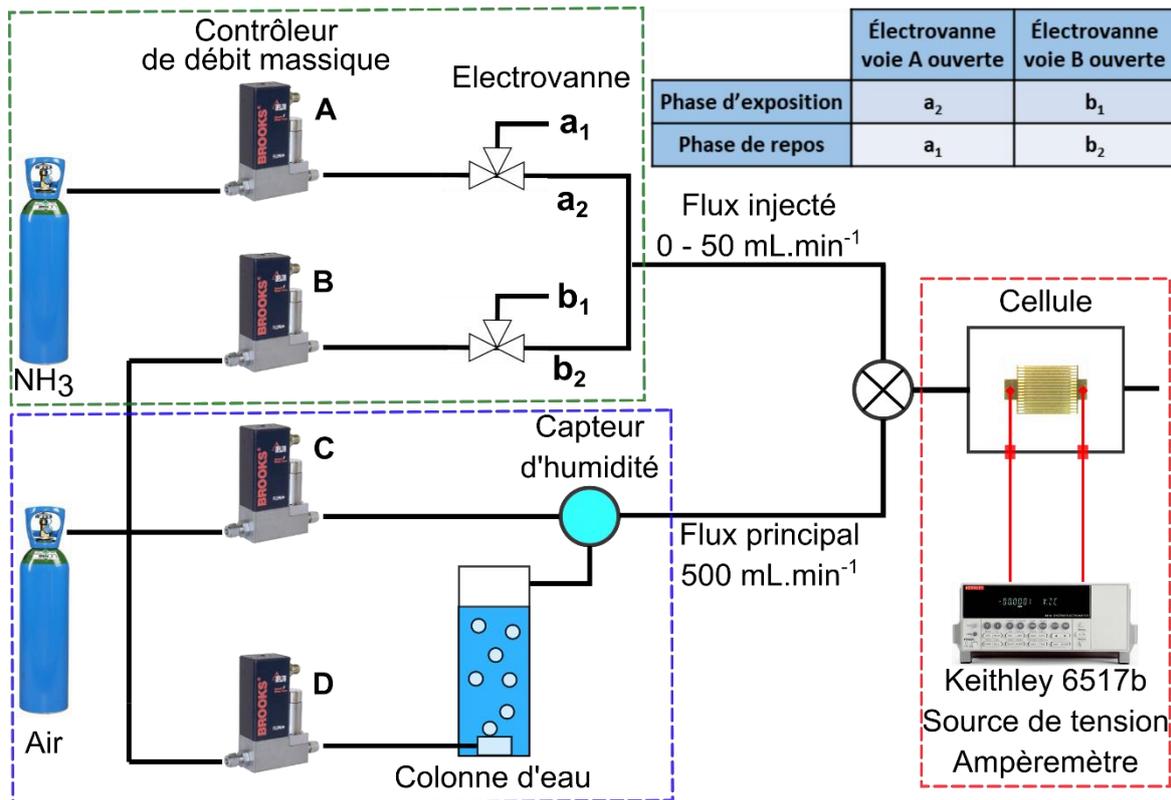


Figure 129. Schéma des lignes fluidiques du banc de mesure. Les modules de génération d'humidité et d'ammoniac sont indiqués respectivement par les cadres bleu et vert, tandis que le cadre rouge symbolise le compartiment mesure électrique.

VII.2. Protocole des mesures

VII.2.1. Comportement du dispositif vis-à-vis de l'humidité

L'eau, petite molécule polaire d'un diamètre moléculaire de 0,343 nm, est une espèce capable de former des liaisons hydrogène grâce aux deux doublets non liants de l'oxygène. Elle est à l'état liquide dans les conditions standard de température et de pression. La vapeur d'eau est en équilibre avec sa phase liquide avec une pression de vapeur saturante de 23 hPa à 20 °C. On définit alors le taux d'humidité relative (HR), à une température T, comme étant le rapport de la pression partielle en eau P_{eau} sur la pression de vapeur saturante P_{vsat} (éq. 25) :

$$HR (\%) = \frac{P_{eau}(T)}{P_{vsat}(T)} * 100 \quad (25)$$

Puisque cette grandeur dépend de T, pour un même taux d'humidité, la quantité d'eau en phase vapeur augmente avec la température. Ainsi, une humidité relative de 50 % à 20 °C correspond environ à 12000 ppm (mol/mol) d'eau dans l'air contre 21500 ppm d'eau à 30°C. De par sa forte concentration dans l'air et ses propriétés proches de celles de l'ammoniac, l'eau est l'interfèrent le plus important pour un capteur d'ammoniac. Elle va

pouvoir interagir avec le matériau sensible du capteur par adsorption à la surface. Ce phénomène entre en concurrence avec l'adsorption de l'ammoniac que l'on souhaite quantifier dans des proportions bien plus faibles (< 100 ppm). L'eau va en outre altérer les propriétés électriques du matériau sensible, par neutralisation ou piégeage des charges mobiles.

L'étude de l'impact de l'humidité s'effectue en variant son taux de 70 à 10 % et de 10 à 70 %, par pas de 20 %, avec des paliers d'une durée de 1200 s. Le capteur est constamment polarisé à 1 V. Cette mesure est précédée d'une phase de préconditionnement à 70 % d'humidité d'une durée de 1500 s. Au final, tout le protocole est répété deux fois et seuls les résultats de la seconde expérience sont extraits.

VII.2.2. Quantification d'ammoniac en milieu humide et courbe d'étalonnage

L'ammoniac, de formule NH_3 , est une petite molécule d'un diamètre de 0,31 nm [300], qui est à l'état gazeux dans les conditions standard de température et de pression. Comme la molécule d'eau, la molécule d'ammoniac est polaire et peut former des liaisons hydrogène. Cette espèce, donneuse d'électrons grâce au doublet non liant de l'azote, possède une odeur piquante caractéristique. Sa très forte pression de vapeur saturante [17] (8,6 bars à 20 °C) en équilibre avec sa forme aqueuse dissoute en fait une espèce extrêmement volatile. De par son caractère très irritant pouvant engendrer des lésions aux muqueuses (digestives, cutanées, oculaires et pulmonaires), les pouvoirs publics ont imposé des seuils d'exposition. En effet, l'utilisation d'ammoniac est courante dans la chimie des fluides frigorigènes et des engrais. Les autorités françaises fixent une valeur moyenne d'exposition au poste de travail de 10 ppm (7 mg.m³) et une valeur limite d'exposition à court terme de 20 ppm [301]. Ces normes motivent le développement de capteurs d'ammoniac fonctionnant en conditions réelles, c'est-à-dire dans une atmosphère chargée en humidité.

L'étude du comportement à l'ammoniac en milieu humide s'effectue en faisant varier la concentration d'ammoniac suivant l'enchaînement suivant : 90, 60, 40, 30, 20 et 10 ppm. L'expérience est menée à une humidité fixe de 50 % et le capteur est constamment polarisé à 1 V. Des cycles dynamiques sont effectués comportant 5 phases d'exposition et de repos de 1 min / 4 min, pour chaque concentration d'ammoniac testée. Ce protocole est précédé d'une phase de préconditionnement à l'humidité, sans ammoniac, durant laquelle le capteur polarisé est exposé à un taux d'humidité de 50 % de 1500 à 2100 s. Le protocole est répété deux fois et on extrait les résultats de la seconde expérience. Le fait de répéter deux fois le protocole conditionne le dispositif à l'ammoniac et à l'humidité, ce qui permet de minimiser la dérive du courant de base I_0 et d'augmenter la reproductibilité de la réponse ΔI . La même expérience est répétée en équipant le banc de mesure de la bouteille de NH_3 à 98,5 ppm, ce

qui permet de tester dans les mêmes conditions des concentrations d'ammoniac de 9, 6, 4, 3, 2 et 1 ppm.

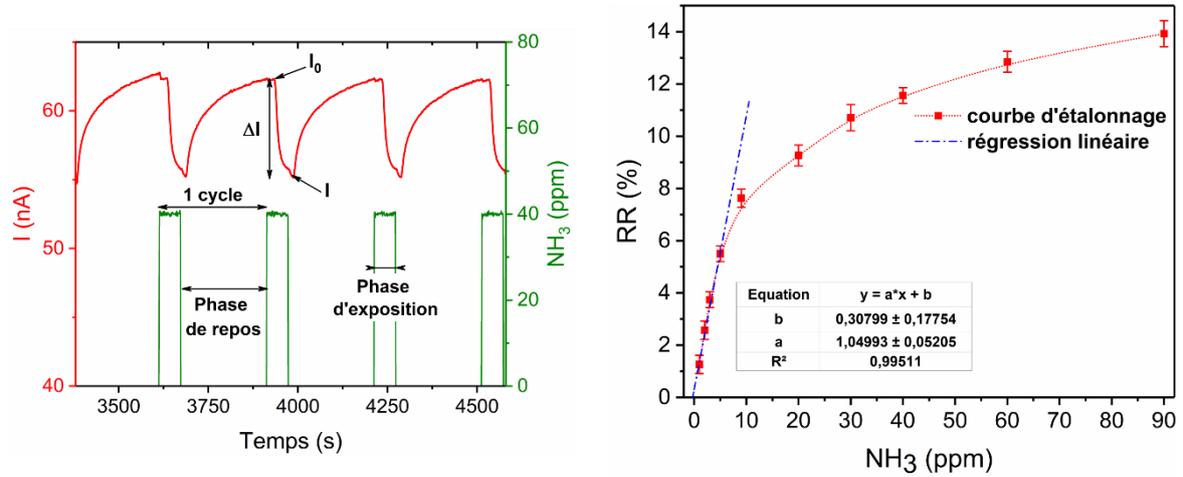


Figure 130. a) Réponse typique d'un capteur. b) courbe d'étalonnage typique où les barres d'erreur représentent l'écart-type σ .

La Figure 130a résume les concepts utiles à la compréhension de l'analyse de donnée dans le cas d'un capteur possédant une réponse négative à l'ammoniac. On y retrouve le courant de base I_0 correspondant au courant en fin de période de repos et ΔI correspondant à la variation maximale de courant durant la phase d'exposition. La réponse relative, notée RR (%) (éq. 26), constitue une autre façon d'évaluer la réponse d'un capteur, en facilitant la comparaison des capteurs entre eux. Elle est construite en moyennant la réponse du capteur sur les 4 derniers cycles et est accompagnée d'une incertitude correspondant à l'écart-type autour de la valeur moyenne \overline{RR} (éq. 26).

$$RR (\%) = \frac{|\Delta I|}{I_0} * 100 = \overline{RR} \pm \text{écart type} \quad (26)$$

$$\text{écart type} = \sqrt{\frac{\sum (RR - \overline{RR})^2}{n-1}} \quad \text{et} \quad \overline{RR} = \frac{\sum RR}{n}$$

Ce traitement permet de construire la courbe d'étalonnage du capteur dont un exemple est donné Figure 130b. On distingue généralement deux régimes :

- Le régime saturé, entre 30 et 90 ppm, où la réponse du capteur évolue faiblement avec la concentration de l'analyte cible ;
- Le régime pseudo-linéaire, entre 1 et 6 ppm, où l'on calcule la sensibilité, notée S (ppm^{-1}), donnée par la pente de la régression linéaire. En général, la faible qualité de la régression, effectuée sur peu de points ne donne qu'une estimation très approximative de S .

La limite de détection (LOD) du dispositif (éq. 27) s'obtient en tenant compte de sa sensibilité S et du bruit de l'appareillage B (A), déterminé sur le tracé de l'intensité en fonction du temps, et du courant de base I_0 à 1 ppm d'ammoniac.

$$LOD (ppm) = \frac{3B}{S * I_0} \quad (27)$$

VII.2.3. Impact de la variation d'humidité sur la réponse à l'ammoniac

Cette mesure est une combinaison des deux précédentes. Il s'agit de faire varier le taux d'humidité de 70 à 10 % par pas de 20 %. À chaque palier, le capteur est exposé à des concentrations d'ammoniac de 90, 60 et 30 ppm, suivant 5 cycles dynamiques d'exposition / repos de 1 min / 4 min. À chaque changement d'humidité, une phase de conditionnement de 1200 s est appliquée avec le nouveau taux d'humidité, sans ammoniac. Durant l'intégralité de l'expérience, le capteur est polarisé à 1 V. Enfin, toute cette séquence de mesures est répétée deux fois et on extrait les résultats de la seconde série. Pour finir, on évalue la réponse ΔI du dispositif en fonction du taux d'humidité, à une concentration constante d'ammoniac pour déterminer si sa réponse est perturbée par une variation d'humidité.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Bibliographie

- [1] M. Bouvet, V. Parra, Semi-conductor transducer, and the use thereof in an electron donor or electron acceptor species sensor, US8450725 B2, May 28, **2013**.
- [2] M. Henry, *Physique des semi-conducteurs et des composants électroniques*, Dunod, Paris, France, **2001**.
- [3] E. Vella, F. Messina, M. Cannas, R. Boscaino, Unraveling exciton dynamics in amorphous silicon dioxide: interpretation of the optical features from 8 to 11 eV, *Phys. Rev. B*, **2011**, 83, 174201.
- [4] R.A. Serway, J.W. Jewett, *Principles of physics*, Saunders College Pub. Fort Worth, TX, **1998**, Vol. 1.
- [5] M. Bouvet, Molecular material-based conductimetric gas sensors, In *Chemical Sensors and Biosensors*, R. Lalauze, Ed., Wiley, **2013**, pp. 127–142.
- [6] M. Bouvet, J. Simon, Electrical properties of rare earth bisphthalocyanine and bisnaphthalocyanine complexes, *Chem. Phys. Lett.*, **1990**, 172, 299–302.
- [7] A.R. Murphy, J.M.J. Fréchet, Organic semiconducting oligomers for use in thin film transistors, *Chem. Rev.*, **2007**, 107, 1066–1096.
- [8] C.D. Dimitrakopoulos, P.R.L. Malenfant, Organic thin film transistors for large area electronics, *Adv. Mater.*, **2002**, 14, 99–117.
- [9] M. Pfeiffer, K. Leo, X. Zhou, J.S. Huang, M. Hofmann, A. Werner, J. Blochwitz-Nimoth, Doped organic semiconductors: physics and application in light emitting diodes, *Org. Electron.*, **2003**, 4, 89–103.
- [10] J. Zaumseil, H. Sirringhaus, Electron and ambipolar transport in organic field-effect transistors, *Chem. Rev.*, **2007**, 107, 1296–1323.
- [11] C. Reese, Z. Bao, Organic single-crystal field-effect transistors, *Mater. Today*, **2007**, 10, 20–27.
- [12] A. Facchetti, Semiconductors for organic transistors, *Mater. Today*, **2007**, 10, 28–37.
- [13] R. Schmidt, J.H. Oh, Y.-S. Sun, M. Deppisch, A.-M. Krause, K. Radacki, H. Braunschweig, M. Könemann, P. Erk, Z. Bao, F. Würthner, High-performance air-stable n-channel organic thin film transistors based on halogenated perylene bisimide semiconductors, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 6215–6228.
- [14] A. Wannebroucq, G. Gruntz, J.-M. Suisse, Y. Nicolas, R. Meunier-Prest, M. Mateos, T. Toupance, M. Bouvet, New n-type molecular semiconductor-doped insulator (MSDI) heterojunctions combining a triphenyldioxazine (TPDO) and the lutetium bisphthalocyanine (LuPc2) for ammonia sensing, *Sens. Actuators B Chem.*, **2018**, 255, 1694–1700.
- [15] G.T. Byrne, R.P. Linstead, A.R. Lowe, Phthalocyanines. Part II. The preparation of phthalocyanine and some metallic derivatives from o-cyanobenzamide and phthalimide, *J. Chem. Soc.*, **1934**, 1017–1022.
- [16] N.B. McKeown, The Synthesis of Symmetrical Phthalocyanines, In *The porphyrin handbook*, K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard, Eds., Academic Press Amsterdam, **2003**, Vol. 15, chap. 98, pp. 61–124.
- [17] A. Wannebroucq, Synthèse de matériaux moléculaires et hétérojonctions, de l'intérêt des matériaux ambipolaires dans les capteurs de gaz conductimétriques, Thèse, Université de Bourgogne Franche-Comté, **2017**.
- [18] J. Vacus, Synthèse et étude de phthalocyanines luminescentes pour le marquage biologique, Thèse, Université Paris 6, **1994**.
- [19] R. Schlaf, H. Murata, Z.H. Kafafi, Work function measurements on indium tin oxide films, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **2001**, 120, 149–154.
- [20] A. Wannebroucq, S. Ouedraogo, R. Meunier-Prest, J.-M. Suisse, M. Bayo, M. Bouvet, On the interest of ambipolar materials for gas sensing, *Sens. Actuators B Chem.*, **2018**, 258, 657–664.
- [21] R. Murdey, N. Sato, M. Bouvet, Frontier electronic structures in fluorinated copper phthalocyanine thin films studied using ultraviolet and inverse photoemission spectroscopies, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **2006**, 455, 211–218.

- [22] P. Turek, P. Petit, J.-J. André, J. Simon, R. Even, B. Boudjema, G. Guillaud, M. Maitrot, A new series of molecular semiconductors: phthalocyanine radicals, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, *109*, 5119–5122.
- [23] A.G. MacDiarmid, “Synthetic metals”: a novel role for organic polymers (Nobel lecture), *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, *40*, 2581–2590.
- [24] J. Peet, A.J. Heeger, G.C. Bazan, “Plastic” solar cells: self-assembly of bulk heterojunction nanomaterials by spontaneous phase separation, *Acc. Chem. Res.*, **2009**, *42*, 1700–1708.
- [25] F.F. Runge, Ueber einige Produkte der Steinkohlendestillation, *Ann. Phys. Chem.*, **1834**, *31*, 65–78.
- [26] H. Letheby, On the production of a blue substance by the electrolysis of sulphate of aniline, *J. Chem. Soc.*, **1862**, *15*, 161–163.
- [27] E.M. Geniès, A. Boyle, M. Lapkowski, C. Tsintavis, Polyaniline: A historical survey, *Synth. Met.*, **1990**, *36*, 139–182.
- [28] S. Picart, F. Miomandre, V. Launey, À la découverte de l’univers fabuleux de la polyaniline..., *Bull. Union Phys.*, **2001**, *95*, 581–592.
- [29] Y. Kim, S. Fukai, N. Kobayashi, Photopolymerization of aniline derivatives in solid state and its application, *Synth. Met.*, **2001**, *119*, 337–338.
- [30] P. Xu, A. Singh, D.L. Kaplan, Enzymatic catalysis in the synthesis of polyanilines and derivatives of polyanilines, In *Enzyme-Catalyzed Synthesis of Polymers*, S. Kobayashi, H. Ritter, D. Kaplan, Eds., Advances in Polymer Science, Springer, Berlin, Heidelberg, **2006**, Vol. 194, pp. 69–94.
- [31] T. Mérian, Etude de la polymérisation plasma, en mode continu ou pulsé, de l’aniline et de la 3-fluoroaniline : application à la détection de gaz, l’ammoniac, Thèse, Le Mans Université, **2009**.
- [32] T. Mérian, D. Debarnot, F. Poncin-Epaillard, Effect of Fluorine Substitution of Aniline Ring on Pulsed Plasma Polymer Growth and Structure, *Plasma Process. Polym.*, **2011**, *8*, 763–772.
- [33] G. Ćirić-Marjanović, Recent advances in polyaniline research: polymerization mechanisms, structural aspects, properties and applications, *Synth. Met.*, **2013**, *177*, 1–47.
- [34] F. Lux, Properties of electronically conductive polyaniline: a comparison between well-known literature data and some recent experimental findings, *Polymer*, **1994**, *35*, 2915–2936.
- [35] J.-P. Travers, F. Genoud, C. Menardo, M. Nechtschein, Polyaniline: A material still under discussion, *Synth. Met.*, **1990**, *35*, 159–168.
- [36] G. D’Aprano, M. Leclerc, G. Zotti, G. Schiavon, Synthesis and characterization of polyaniline derivatives: poly(2-alkoxyanilines) and poly(2,5-dialkoxyanilines), *Chem. Mater.*, **1995**, *7*, 33–42.
- [37] G. D’Aprano, M. Leclerc, G. Zotti, Stabilization and characterization of pernigraniline salt: the “acid-doped” form of fully oxidized polyanilines, *Macromolecules*, **1992**, *25*, 2145–2150.
- [38] W.S. Huang, B.D. Humphrey, A.G. MacDiarmid, Polyaniline, a novel conducting polymer - morphology and chemistry of its oxidation and reduction in aqueous-electrolytes, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **1986**, *82*, 2385–2400.
- [39] T. Lindfors, A. Ivaska, pH sensitivity of polyaniline and its substituted derivatives, *J. Electroanal. Chem.*, **2002**, *531*, 43–52.
- [40] E. Pringsheim, E. Terpetschnig, O.S. Wolfbeis, Optical sensing of pH using thin films of substituted polyanilines, *Anal. Chim. Acta*, **1997**, *357*, 247–252.
- [41] H. Okamoto, T. Kotaka, Structure and properties of polyaniline films prepared via electrochemical polymerization. I: effect of pH in electrochemical polymerization media on the primary structure and acid dissociation constant of product polyaniline films, *Polymer*, **1998**, *39*, 4349–4358.
- [42] W.A. Marmisollé, M.I. Florit, D. Posadas, Acid–base equilibrium in conducting polymers. The case of reduced polyaniline, *J. Electroanal. Chem.*, **2014**, *734*, 10–17.

- [43] W.-S. Huang, A. MacDiarmid, A. Epstein, Polyaniline: non-oxidative doping of the emeraldine base form to the metallic regime, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1987**, 1784–1786.
- [44] W.W. Focke, G.E. Wnek, Y. Wei, Influence of oxidation state, pH, and counterion on the conductivity of polyaniline, *J. Phys. Chem.*, **1987**, *91*, 5813–5818.
- [45] R.J. Cushman, P.M. McManus, S. Cheng Yang, Spectroelectrochemical study of polyaniline: the construction of a pH-potential phase diagram, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **1987**, *219*, 335–346.
- [46] A.L. Sharma, V. Saxena, S. Annapoorni, B.D. Malhotra, Synthesis and characterization of a copolymer: Poly(aniline-co-fluoroaniline), *J. Appl. Polym. Sci.*, **2001**, *81*, 1460–1466.
- [47] A.L. Sharma, M. Gerard, R. Singhal, B.D. Malhotra, S. Annapoorni, Synthesis and characterization of fluoro-substituted polyaniline, *Appl. Biochem. Biotechnol.*, **2001**, *96*, 155–165.
- [48] S. Bhadra, D. Khastgir, N.K. Singha, J.H. Lee, Progress in preparation, processing and applications of polyaniline, *Prog. Polym. Sci.*, **2009**, *34*, 783–810.
- [49] A.G. MacDiarmid, J.C. Chiang, A.F. Richter, A.J. Epstein, Polyaniline: a new concept in conducting polymers, *Synth. Met.*, **1987**, *18*, 285–290.
- [50] L. Zhuang, Q. Zhou, J. Lu, Simultaneous electrochemical–ESR–conductivity measurements of polyaniline, *J. Electroanal. Chem.*, **2000**, *493*, 135–140.
- [51] W.S. Huang, A.G. MacDiarmid, Optical properties of polyaniline, *Polymer*, **1993**, *34*, 1833–1845.
- [52] M.C. Bernard, A. Hugot-Le Goff, Quantitative characterization of polyaniline films using Raman spectroscopy: I: polaron lattice and bipolaron, *Electrochim. Acta*, **2006**, *52*, 595–603.
- [53] K. Zhou, H. Wang, J. Jiu, J. Liu, H. Yan, K. Suganuma, Polyaniline films with modified nanostructure for bifunctional flexible multicolor electrochromic and supercapacitor applications, *Chem. Eng. J.*, **2018**, *345*, 290–299.
- [54] W.A. Marmisollé, M.I. Florit, D. Posadas, Coupling between proton binding and redox potential in electrochemically active macromolecules. The example of polyaniline, *J. Electroanal. Chem.*, **2013**, *707*, 43–51.
- [55] D. Chinn, J. DuBow, J. Li, J. Janata, M. Josowicz, Comparison of chemically and electrochemically prepared polyaniline films. 2. Optical properties, *Chem. Mater.*, **1995**, *7*, 1510–1518.
- [56] J.G. Masters, Y. Sun, A.G. MacDiarmid, A.J. Epstein, Polyaniline: allowed oxidation states, *Synth. Met.*, **1991**, *41*, 715–718.
- [57] M.M. Ayad, N.A. Salahuddin, M.O. Alghaysh, R.M. Issa, Phosphoric acid and pH sensors based on polyaniline films, *Curr. Appl. Phys.*, **2010**, *10*, 235–240.
- [58] Z. Jin, Y. Su, Y. Duan, An improved optical pH sensor based on polyaniline, *Sens. Actuators B Chem.*, **2000**, *71*, 118–122.
- [59] M. Joubert, M. Bouhadid, D. Bégué, P. Iratçabal, N. Redon, J. Desbrières, S. Reynaud, Conducting polyaniline composite: from syntheses in waterborne systems to chemical sensor devices, *Polymer*, **2010**, *51*, 1716–1722.
- [60] S. Carquigny, N. Redon, H. Plaisance, S. Reynaud, Development of a polyaniline/fluoral-p chemical sensor for gaseous formaldehyde detection, *IEEE Sens. J.*, **2012**, *12*, 1300–1306.
- [61] M. Bouhadid, N. Redon, H. Plaisance, J. Desbrières, S. Reynaud, Effect of humidity on ammonia gas sensitivity of intrinsically conducting composite films, *Macromol. Symp.*, **2008**, *268*, 9–13.
- [62] P. Clément, S. Korom, C. Struzzi, E.J. Parra, C. Bittencourt, P. Ballester, E. Llobet, Benzene detection: deep cavitated self-assembled on Au NPs-MWCNT as highly sensitive benzene sensing interface, *Adv. Funct. Mater.*, **2015**, *25*, 4172–4172.
- [63] Z.A. Barakeh, P. Breuil, N. Redon, C. Pijolat, N. Locoge, J.-P. Viricelle, Development of a normalized multi-sensors system for low cost on-line atmospheric pollution detection, *Sens. Actuators B Chem.*, **2017**, *241*, 1235–1243.
- [64] P. Mielle, E. Llobet, Le nez électronique, In *Microcapteurs de gaz*, F. Ménil, Ed., Lavoisier, Paris, **2008**.

- [65] A. Kumar Singh, R. Prakash, Organic Schottky diode based on conducting polymer – nanoclay composite, *RSC Adv.*, **2012**, 2, 5277–5283.
- [66] K. Potje-Kamloth, Semiconductor junction gas sensors, *Chem. Rev.*, **2008**, 108, 367–399.
- [67] K. Potje-Kamloth, Conducting polymer-based Schottky barrier and heterojunction diode and their sensor application, In *Handbook of Surfaces and Interfaces of Materials*, H.S. Nalwa, Ed., Academic Press, Burlington, **2001**, pp. 445–494.
- [68] M. Campos, L.O.S. Bulhões, C.A. Lindino, Gas-sensitive characteristics of metal/semiconductor polymer Schottky device, *Sens. Actuators A Phys.*, **2000**, 87, 67–71.
- [69] I. Muzikante, V. Parra, R. Dobulans, E. Fonavs, J. Latvels, M. Bouvet, A novel gas sensor transducer based on phthalocyanine heterojunction devices, *Sensors*, **2007**, 7, 2984–2996.
- [70] G. Guillaud, J. Simon, J.-P. Germain, Metallophthalocyanines: gas sensors, resistors and field effect transistors, *Coord. Chem. Rev.*, **1998**, 178–180, 1433–1484.
- [71] M. Bouvet, A. Leroy, J. Simon, F. Tournilhac, G. Guillaud, P. Lessnick, A. Maillard, S. Spirkovitch, M. Debliquy, A. de Haan, A. Decroly, Detection and titration of ozone using metallophthalocyanine based field effect transistors, *Sens. Actuators B Chem.*, **2001**, 72, 86–93.
- [72] M. Bouvet, G. Guillaud, A. Leroy, A. Maillard, S. Spirkovitch, F.-G. Tournilhac, Phthalocyanine-based field-effect transistor as ozone sensor, *Sens. Actuators B Chem.*, **2001**, 73, 63–70.
- [73] B. Crone, A. Dodabalapur, A. Gelperin, L. Torsi, H.E. Katz, A.J. Lovinger, Z. Bao, Electronic sensing of vapors with organic transistors, *Appl. Phys. Lett.*, **2001**, 78, 2229–2231.
- [74] L. Torsi, A.J. Lovinger, B. Crone, T. Someya, A. Dodabalapur, H.E. Katz, A. Gelperin, Correlation between oligothiophene thin film transistor morphology and vapor responses, *J. Phys. Chem. B*, **2002**, 106, 12563–12568.
- [75] L. Torsi, M.C. Tanese, N. Cioffi, M.C. Gallazzi, L. Sabbatini, P.G. Zambonin, Alkoxy-substituted polyterthiophene thin-film-transistors as alcohol sensors, *Sens. Actuators B Chem.*, **2004**, 98, 204–207.
- [76] J. Janata, M. Josowicz, Organic semiconductors in potentiometric gas sensors, *J. Solid State Electrochem.*, **2008**, 13, 41.
- [77] P.S. Barker, M.C. Petty, A.P. Monkman, J. McMurdo, M.J. Cook, R. Pride, A hybrid phthalocyanine/silicon field-effect transistor sensor for NO₂, *Thin Solid Films*, **1996**, 284–285, 94–97.
- [78] V. Parra, J. Brunet, A. Pauly, M. Bouvet, Molecular semiconductor - doped insulator (MSDI) heterojunctions, an alternative transducer for gas chemosensing, *Analyst*, **2009**, 134, 1776–1778.
- [79] M. Bouvet, H. Xiong, V. Parra, Molecular semiconductor-doped insulator (MSDI) heterojunctions: oligothiophene/bisphthalocyanine (LuPc₂) and perylene/bisphthalocyanine as new structures for gas sensing, *Sens. Actuators B Chem.*, **2010**, 145, 501–506.
- [80] P. Gaudillat, A. Wannebroucq, J.-M. Suisse, M. Bouvet, Bias and humidity effects on the ammonia sensing of perylene derivative/lutetium bisphthalocyanine MSDI heterojunctions, *Sens. Actuators B Chem.*, **2016**, 222, 910–917.
- [81] Y. Chen, M. Bouvet, T. Sizun, G. Barochi, J. Rossignol, E. Lesniewska, Enhanced chemosensing of ammonia based on the novel molecular semiconductor-doped insulator (MSDI) heterojunctions, *Sens. Actuators B Chem.*, **2011**, 155, 165–173.
- [82] D. Yan, H. Wang, B. Du, Interfacial electronic structure in organic semiconductor heterojunctions, In *Introduction to organic semiconductor heterojunctions*, Wiley, Singapour, **2010**, pp. 87–123.
- [83] H. Wang, J. Wang, H. Huang, X. Yan, D. Yan, Organic heterojunction with reverse rectifying characteristics and its application in field-effect transistors, *Org. Electron.*, **2006**, 7, 369–374.
- [84] M. Bouvet, P. Gaudillat, A. Kumar, T. Sauerwald, M. Schüler, A. Schütze, J.-M. Suisse, Revisiting the electronic properties of Molecular Semiconductor – Doped Insulator (MSDI) heterojunctions through impedance and chemosensing studies, *Org. Electron.*, **2015**, 26, 345–354.

- [85] M. Cohen-Atiya, D. Mandler, Studying thiol adsorption on Au, Ag and Hg surfaces by potentiometric measurements, *J. Electroanal. Chem.*, **2003**, 550–551, 267–276.
- [86] W. Paik, S. Eu, K. Lee, S. Chon, M. Kim, Electrochemical reactions in adsorption of organosulfur molecules on gold and silver: potential dependent adsorption, *Langmuir*, **2000**, 16, 10198–10205.
- [87] J.C. Love, L.A. Estroff, J.K. Kriebel, R.G. Nuzzo, G.M. Whitesides, Self-assembled monolayers of thiolates on metals as a form of nanotechnology, *Chem. Rev.*, **2005**, 105, 1103–1170.
- [88] A. Ulman, Formation and structure of self-assembled monolayers, *Chem. Rev.*, **1996**, 96, 1533–1554.
- [89] R. Meunier-Prest, G. Legay, S. Raveau, N. Chiffot, E. Finot, Potential-assisted deposition of mixed alkanethiol self-assembled monolayers, *Electrochim. Acta*, **2010**, 55, 2712–2720.
- [90] D. Captao, R. Sahli, N. Raouafi, B. Limoges, C. Fave, B. Schöllhorn, Electro-assisted deposition of binary self-assembled 1,2-dithiolane monolayers on gold with predictable composition, *ChemElectroChem*, **2016**, 3, 1422–1428.
- [91] D. Captao, B. Limoges, C. Fave, B. Schöllhorn, On the decisive role of the sulfur-based anchoring group in the electro-assisted formation of self-assembled monolayers on gold, *Electrochim. Acta*, **2017**, 257, 165–171.
- [92] S.P. Pujari, L. Scheres, A.T.M. Marcelis, H. Zuilhof, Covalent surface modification of oxide surfaces, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, 53, 6322–6356.
- [93] C. Queffélec, M. Petit, P. Janvier, D.A. Knight, B. Bujoli, Surface modification using phosphonic acids and esters, *Chem. Rev.*, **2012**, 112, 3777–3807.
- [94] P.J. Hotchkiss, H. Li, P.B. Paramonov, S.A. Paniagua, S.C. Jones, N.R. Armstrong, J.-L. Brédas, S.R. Marder, Modification of the surface properties of indium tin oxide with benzylphosphonic acids: a joint experimental and theoretical Study, *Adv. Mater.*, **2009**, 21, 4496–4501.
- [95] S.F. J. Appleyard, S. R. Day, R. D. Pickford, M. R. Willis, Organic electroluminescent devices: enhanced carrier injection using SAM derivatized ITO electrodes, *J. Mater. Chem.*, **2000**, 10, 169–173.
- [96] S.A. Paniagua, P.J. Hotchkiss, S.C. Jones, S.R. Marder, A. Mudalige, F.S. Marrikar, J.E. Pemberton, N.R. Armstrong, Phosphonic acid modification of indium–tin oxide electrodes: combined XPS/UPS/contact angle studies, *J. Phys. Chem. C*, **2008**, 112, 7809–7817.
- [97] I. Gouzman, M. Dubey, M.D. Carolus, J. Schwartz, S.L. Bernasek, Monolayer vs. multilayer self-assembled alkylphosphonate films: X-ray photoelectron spectroscopy studies, *Surf. Sci.*, **2006**, 600, 773–781.
- [98] N. Adden, L.J. Gamble, D.G. Castner, A. Hoffmann, G. Gross, H. Menzel, Phosphonic acid monolayers for binding of bioactive molecules to titanium surfaces, *Langmuir*, **2006**, 22, 8197–8204.
- [99] S. Marcinko, A.Y. Fadeev, Hydrolytic stability of organic monolayers supported on TiO₂ and ZrO₂, *Langmuir*, **2004**, 20, 2270–2273.
- [100] P.J. Hotchkiss, S.C. Jones, S.A. Paniagua, A. Sharma, B. Kippelen, N.R. Armstrong, S.R. Marder, The modification of indium tin oxide with phosphonic acids: mechanism of binding, tuning of surface properties, and potential for use in organic electronic applications, *Acc. Chem. Res.*, **2012**, 45, 337–346.
- [101] C. Yan, M. Zharnikov, A. Götzhäuser, M. Grunze, Preparation and characterization of self-assembled monolayers on indium tin oxide, *Langmuir*, **2000**, 16, 6208–6215.
- [102] D. Bélanger, J. Pinson, Electrografting: a powerful method for surface modification, *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, 40, 3995–4048.
- [103] M. Delamar, R. Hitmi, J. Pinson, J.M. Saveant, Covalent modification of carbon surfaces by grafting of functionalized aryl radicals produced from electrochemical reduction of diazonium salts, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 5883–5884.
- [104] P. Allongue, M. Delamar, B. Desbat, O. Fagebaume, R. Hitmi, J. Pinson, J.M. Saveant, Covalent modification of carbon surfaces by aryl radicals generated from the electrochemical reduction of diazonium salts, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 201–207.

- [105] M.C. Bernard, A. Chaussé, E. Cabet-Deliry, M.M. Chehimi, J. Pinson, F. Podvorica, C. Vautrin-UI, Organic layers bonded to industrial, coinage, and noble metals through electrochemical reduction of aryldiazonium salts, *Chem. Mater.*, **2003**, *15*, 3450–3462.
- [106] S. Maldonado, T.J. Smith, R.D. Williams, S. Morin, E. Barton, K.J. Stevenson, Surface modification of indium tin oxide via electrochemical reduction of aryldiazonium cations, *Langmuir*, **2006**, *22*, 2884–2891.
- [107] A. Merson, T. Dittrich, Y. Zidon, J. Rappich, Y. Shapira, Charge transfer from TiO₂ into adsorbed benzene diazonium compounds, *Appl. Phys. Lett.*, **2004**, *85*, 1075–1076.
- [108] R. Pazo-Llorente, C. Bravo-Diaz, E. Gonzalez-Romero, pH effects on ethanolsysis of some arenediazonium Ions: evidence for homolytic dediazonation proceeding through formation of transient diazo ethers, *Eur. J. Org. Chem.*, **2004**, *2004*, 3221–3226.
- [109] A. Adenier, C. Combellas, F. Kanoufi, J. Pinson, F.I. Podvorica, Formation of polyphenylene films on metal electrodes by electrochemical reduction of benzenediazonium salts, *Chem Mater*, **2006**, *18*, 2021–2029.
- [110] A. Mesnage, X. Lefèvre, P. Jégou, G. Deniau, S. Palacin, Spontaneous grafting of diazonium salts: chemical mechanism on metallic surfaces, *Langmuir*, **2012**, *28*, 11767–11778.
- [111] T. Menanteau, M. Dias, E. Levillain, A.J. Downard, T. Breton, Electrografting via diazonium chemistry: the key role of the aryl substituent in the layer growth mechanism, *J. Phys. Chem. C*, **2016**, *120*, 4423–4429.
- [112] P. Doppelt, G. Hallais, J. Pinson, F. Podvorica, S. Verneyre, Surface modification of conducting substrates. Existence of azo bonds in the structure of organic layers obtained from diazonium Salts, *Chem. Mater.*, **2007**, *19*, 4570–4575.
- [113] C. Saby, B. Ortiz, G.Y. Champagne, D. Bélanger, Electrochemical modification of glassy carbon electrode using aromatic diazonium salts. 1. Blocking effect of 4-nitrophenyl and 4-carboxyphenyl groups, *Langmuir*, **1997**, *13*, 6805–6813.
- [114] M. Toupin, D. Bélanger, Thermal stability study of aryl modified carbon black by in situ generated diazonium salt, *J. Phys. Chem. C*, **2007**, *111*, 5394–5401.
- [115] S. Baranton, D. Bélanger, Electrochemical derivatization of carbon surface by reduction of in situ generated diazonium cations, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*, 24401–24410.
- [116] M. Weissmann, O. Crosnier, T. Brousse, D. Bélanger, Electrochemical study of anthraquinone groups, grafted by the diazonium chemistry, in different aqueous media-relevance for the development of aqueous hybrid electrochemical capacitor, *Electrochim Acta*, **2012**, *82*, 250–256.
- [117] T. Menanteau, E. Levillain, A.J. Downard, T. Breton, Evidence of monolayer formation via diazonium grafting with a radical scavenger: electrochemical, AFM and XPS monitoring, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2015**, *17*, 13137–13142.
- [118] P.A. Brooksby, A.J. Downard, Electrochemical and atomic force microscopy study of carbon surface modification via diazonium reduction in aqueous and acetonitrile solutions, *Langmuir*, **2004**, *20*, 5038–5045.
- [119] D.J. Garrett, J. Lehr, G.M. Miskelly, A.J. Downard, Microcontact printing using the spontaneous reduction of aryldiazonium salts, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 15456–15457.
- [120] Y.-C. Liu, R.L. McCreery, Reactions of organic monolayers on carbon surfaces observed with unenhanced raman spectroscopy, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 11254–11259.
- [121] C. Combellas, F. Kanoufi, J. Pinson, F.I. Podvorica, Sterically hindered diazonium salts for the grafting of a monolayer on metals, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 8576–8577.
- [122] Y.R. Leroux, H. Fei, J.-M. Noel, C. Roux, P. Hapiot, Efficient covalent modification of a carbon Surface: use of a silyl protecting group to form an active monolayer, *J Am Chem Soc*, **2010**, *132*, 14039–14041.
- [123] L. Santos, J. Ghilane, J.-C. Lacroix, Formation of mixed organic layers by stepwise electrochemical reduction of diazonium compounds, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, 5476–5479.
- [124] I. López, M. Cesbron, E. Levillain, T. Breton, Diazonium grafting control through a redox cross-reaction: elucidation of the mechanism Involved when using 2,2-diphenylpicrylhydrazyl as an inhibitor, *ChemElectroChem*, **2018**, *5*, 1197–1202.

- [125] T. Breton, A.J. Downard, Controlling grafting from aryldiazonium salts: a review of methods for the preparation of monolayers, *Aust. J. Chem.*, **2017**, *70*, 960–972.
- [126] Y. Zhou, C. Fuentes-Hernandez, J. Shim, J. Meyer, A.J. Giordano, H. Li, P. Winget, T. Papadopoulos, H. Cheun, J. Kim, M. Fenoll, A. Dindar, W. Haske, E. Najafabadi, T.M. Khan, H. Sojoudi, S. Barlow, S. Graham, J.-L. Brédas, S.R. Marder, A. Kahn, B. Kippelen, A universal method to produce low-work function electrodes for organic electronics, *Science*, **2012**, *336*, 327–332.
- [127] B. Bröker, R.-P. Blum, J. Frisch, A. Vollmer, O.T. Hofmann, R. Rieger, K. Müllen, J.P. Rabe, E. Zojer, N. Koch, Gold work function reduction by 2.2 eV with an air-stable molecular donor layer, *Appl. Phys. Lett.*, **2008**, *93*, 446.
- [128] K.A. Singh, T.L. Nelson, J.A. Belot, T.M. Young, N.R. Dhumal, T. Kowalewski, R.D. McCullough, P. Nachimuthu, S. Thevuthasan, L.M. Porter, Effect of self-assembled monolayers on charge injection and transport in poly(3-hexylthiophene)-based field-effect transistors at different channel length scales, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2011**, *3*, 2973–2978.
- [129] D. Boudinet, M. Benwadih, Y. Qi, S. Altazin, J.-M. Verilhac, M. Kroger, C. Serbutoviez, R. Gwoziecki, R. Coppard, G. Le Blevenc, A. Kahn, G. Horowitz, Modification of gold source and drain electrodes by self-assembled monolayer in staggered n- and p-channel organic thin film transistors, *Org. Electron.*, **2010**, *11*, 227–237.
- [130] X. Crispin, V. Geskin, A. Crispin, J. Cornil, R. Lazzaroni, W.R. Salaneck, J.-L. Brédas, Characterization of the interface dipole at organic / metal interfaces, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 8131–8141.
- [131] G. Heimel, L. Romaner, E. Zojer, J.-L. Bredas, The interface energetics of self-assembled monolayers on metals, *Acc. Chem. Res.*, **2008**, *41*, 721–729.
- [132] E.L. Hanson, J. Guo, N. Koch, J. Schwartz, S.L. Bernasek, Advanced surface modification of indium tin oxide for improved charge injection in organic devices, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 10058–10062.
- [133] H. Zheng, F. Zhang, N. Zhou, M. Sun, X. Li, Y. Xiao, S. Wang, Self-assembled monolayer-modified ITO for efficient organic light-emitting diodes: the impact of different self-assemble monolayers on interfacial and electroluminescent properties, *Org. Electron.*, **2018**, *56*, 89–95.
- [134] H. Ma, H.-L. Yip, F. Huang, A.K.-Y. Jen, Interface engineering for organic electronics, *Adv. Funct. Mater.*, **2010**, *20*, 1371–1388.
- [135] J.-P. Diard, B. Le Gorrec, C. Montella, *Cinétique électrochimique*, Hermann, Paris, **1996**.
- [136] J.R. MacDonald, W.B. Johnson, Fundamentals of impedance spectroscopy, In *Impedance spectroscopy*, Wiley, Hoboken, USA, **2018**, pp. 1–20.
- [137] P. Fabry, C. Gondran, *Capteurs électrochimiques*, Ellipses, Paris, **2008**.
- [138] C.H. Hsu, F. Mansfeld, Technical note: concerning the conversion of the constant phase element parameter Y0 into a capacitance, *Corrosion*, **2001**, *57*, 747–748.
- [139] J.-B. Jorcin, Spectroscopie d'impédance électrochimique locale : caractérisation de la delamination des peintures et de la corrosion des alliages Al-Cu, Thèse, Université Toulouse, INPT, **2007**.
- [140] B. Tribollet, M.E. Orazem, Time-constant dispersion, In *Electrochemical impedance spectroscopy*, Wiley, Hoboken, USA, **2008**, pp. 233–263.
- [141] J.-B. Jorcin, M.E. Orazem, N. Pébère, B. Tribollet, CPE analysis by local electrochemical impedance spectroscopy, *Electrochim. Acta*, **2006**, *51*, 1473–1479.
- [142] N. Bonanos, B.C.H. Steele, E.P. Butler, J.R. MacDonald, W.B. Johnson, W.L. Worrell, G.A. Niklasson, S. Malmgren, M. Strømme, S.K. Sundaram, M.C.H. McKubre, D.D. Macdonald, G.R. Engelhardt, E. Barsoukov, B.E. Conway, W.G. Pell, N. Wagner, C.M. Roland, R.S. Eisenberg, Applications of impedance spectroscopy, In *Impedance spectroscopy*, Wiley, Dallas, USA, **2018**, pp. 175–478.
- [143] R. Gerhardt, Impedance and dielectric spectroscopy revisited: distinguishing localized relaxation from long-range conductivity, *J. Phys. Chem. Solids*, **1994**, *55*, 1491–1506.

- [144] C.-H. Kim, H. Hlaing, S. Yang, Y. Bonnassieux, G. Horowitz, I. Kymissis, Impedance spectroscopy on copper phthalocyanine diodes with surface-induced molecular orientation, *Org. Electron.*, **2014**, *15*, 1724–1730.
- [145] D. Braga, M. Campione, A. Borghesi, G. Horowitz, Organic metal-semiconductor field-effect transistor (OMESFET) fabricated on a rubrene single crystal, *Adv. Mater.*, **2010**, *22*, 424–428.
- [146] C. Yim, N. McEvoy, G.S. Duesberg, Characterization of graphene-silicon Schottky barrier diodes using impedance spectroscopy, *Appl. Phys. Lett.*, **2013**, *103*, 193106.
- [147] M.R. Kiran, H. Ulla, M.N. Satyanarayan, G. Umesh, Optoelectronic properties of hybrid diodes based on vanadyl-phthalocyanine and zinc oxide, *Superlattices Microstruct.*, **2017**, *112*, 654–664.
- [148] G. Garcia-Belmonte, A. Munar, E.M. Barea, J. Bisquert, I. Ugarte, R. Pacios, Charge carrier mobility and lifetime of organic bulk heterojunctions analyzed by impedance spectroscopy, *Org. Electron.*, **2008**, *9*, 847–851.
- [149] M. Glatthaar, M. Riede, N. Keegan, K. Sylvester-Hvid, B. Zimmermann, M. Niggemann, A. Hinsch, A. Gombert, Efficiency limiting factors of organic bulk heterojunction solar cells identified by electrical impedance spectroscopy, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2007**, *91*, 390–393.
- [150] T. Kuwabara, Y. Kawahara, T. Yamaguchi, K. Takahashi, Characterization of inverted-type organic solar cells with a ZnO layer as the electron collection electrode by ac impedance spectroscopy, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2009**, *1*, 2107–2110.
- [151] F. Fabregat-Santiago, G. Garcia-Belmonte, I. Mora-Seró, J. Bisquert, Characterization of nanostructured hybrid and organic solar cells by impedance spectroscopy, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2011**, *13*, 9083–9118.
- [152] G. Garcia-Belmonte, A. Guerrero, J. Bisquert, Elucidating operating modes of bulk-heterojunction solar cells from impedance spectroscopy analysis, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2013**, *4*, 877–886.
- [153] T. Kirchartz, W. Gong, S.A. Hawks, T. Agostinelli, R.C.I. MacKenzie, Y. Yang, J. Nelson, Sensitivity of the Mott–Schottky analysis in organic solar cells, *J. Phys. Chem. C*, **2012**, *116*, 7672–7680.
- [154] B. Hirschorn, B. Tribollet, M.E. Orazem, On selection of the perturbation amplitude required to avoid nonlinear effects in impedance measurements, *Isr. J. Chem.*, **2008**, *48*, 133–142.
- [155] T.C. VanCott, Z. Gasyna, P.N. Schatz, M.E. Boyle, Magnetic circular dichroism and absorption spectra of lutetium bis(phthalocyanine) isolated in an argon matrix, *J. Phys. Chem.*, **1995**, *99*, 4820–4830.
- [156] J.-J. André, K. Holczer, P. Petit, M.-T. Riou, C. Clarisse, R. Even, M. Fourmigué, J. Simon, Electrical and magnetic properties of thin films and single crystals of bis(phthalocyaninato)lutetium, *Chem. Phys. Lett.*, **1985**, *115*, 463–466.
- [157] P. van Gerwen, W. Laureyn, W. Laureys, G. Huyberegts, M. Op De Beeck, K. Baert, J. Suls, W. Sansen, P. Jacobs, L. Hermans, R. Mertens, Nanoscaled interdigitated electrode arrays for biochemical sensors, *Sens. Actuators B Chem.*, **1998**, *49*, 73–80.
- [158] M. Varshney, Y. Li, Interdigitated array microelectrodes based impedance biosensors for detection of bacterial cells, *Biosens. Bioelectron.*, **2009**, *24*, 2951–2960.
- [159] Z. Zou, J. Kai, M.J. Rust, J. Han, C.H. Ahn, Functionalized nano interdigitated electrodes arrays on polymer with integrated microfluidics for direct bio-affinity sensing using impedimetric measurement, *Sens. Actuators A Phys.*, **2007**, *136*, 518–526.
- [160] G.K. Gupta, A. Garg, A. Dixit, Electrical and impedance spectroscopy analysis of sol-gel derived spin coated $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ solar cell, *J. Appl. Phys.*, **2018**, *123*, 013101.
- [161] E.A. Silinsh, *Organic molecular crystals: their electronic states*, Springer series in solid-state sciences, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, **1980**.
- [162] F. Zhu, J. Yang, D. Song, C. Li, D. Yan, Single-crystal-like organic heterojunction with 40 nm thick charge accumulation layers, *Appl. Phys. Lett.*, **2009**, *94*, 143305.
- [163] F. Zhu, K. Lou, L. Huang, J. Yang, J. Zhang, H. Wang, Y. Geng, D. Yan, Crystalline organic superlattice, *Appl. Phys. Lett.*, **2009**, *95*, 203106.

- [164] G.D. Storrier, S.B. Colbran, D.B. Hibbert, Chemical and electrochemical syntheses, and characterization of poly(2,5-dimethoxyaniline) (PDMA) - a novel, soluble, conducting polymer, *Synth Met*, **1994**, *62*, 179–186.
- [165] B. Palys, A. Kudelski, A. Stankiewicz, K. Jackowska, Influence of anions on formation and electroactivity of poly-2,5-dimethoxyaniline, *Synth Met*, **2000**, *108*, 111–119.
- [166] P. Yin, P.A. Kilmartin, Formation of poly-2,5-dimethoxyaniline on steels, *Curr. Appl. Phys.*, **2004**, *4*, 141–143.
- [167] P. Mungkalodom, N. Paradee, A. Sirivat, P. Hormnirun, P. Mungkalodom, N. Paradee, A. Sirivat, P. Hormnirun, Synthesis of poly (2,5-dimethoxyaniline) and electrochromic properties, *Mater. Res.*, **2015**, *18*, 669–676.
- [168] F. Li, W.J. Albery, A novel mechanism of electrochemical deposition of conducting polymers: two-dimensional layer-by-layer nucleation and growth observed for poly(thiophene-3-acetic acid), *Electrochim. Acta*, **1992**, *37*, 393–401.
- [169] R. Córdova, M.A. del Valle, A. Arratia, H. Gómez, R. Schrebler, Effect of anions on the nucleation and growth mechanism of polyaniline, *J. Electroanal. Chem.*, **1994**, *377*, 75–83.
- [170] L. Astratine, E. Magner, J. Cassidy, A. Betts, Characterization and electrochromic properties of poly(2,3,5,6-tetrafluoroaniline): progress towards a transparent conducting polymer, *Electrochim. Acta*, **2012**, *74*, 117–122.
- [171] L. Astratine, Preparation and characterization of conducting polymer materials for electrochromic devices, PhD thesis, Dublin Institute of Technology, **2012**.
- [172] M. Mateos, R. Meunier-Prest, O. Heintz, F. Herbst, J.-M. Suisse, M. Bouvet, Comprehensive study of poly(2,3,5,6-tetrafluoroaniline): from electrosynthesis to heterojunctions and ammonia sensing, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2018**, *10*, 19974–19986.
- [173] P. Debye, E. Hückel, On the theory of electrolytes. II. Limiting law for electric conductivity, *Phys. Z.*, **1923**, 305–325.
- [174] L.P. Hammett, A.J. Deyrup, A series of simple basic indicators. I. The acidity functions of mixture of sulfuric and perchloric acids with water, *J. Am. Chem. Soc.*, **1932**, *54*, 2721–2739.
- [175] M.M. Ayad, E.A. Zaki, Doping of polyaniline films with organic sulfonic acids in aqueous media and the effect of water on these doped films, *Eur. Polym. J.*, **2008**, *44*, 3741–3747.
- [176] A. Baba, S. Tian, F. Stefani, C. Xia, Z. Wang, R.C. Advincula, D. Johannsmann, W. Knoll, Electropolymerization and doping/dedoping properties of polyaniline thin films as studied by electrochemical-surface plasmon spectroscopy and by the quartz crystal microbalance, *J. Electroanal. Chem.*, **2004**, *562*, 95–103.
- [177] D. Orata, D.A. Buttry, Determination of ion populations and solvent content as functions of redox state and pH in polyaniline, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, *109*, 3574–3581.
- [178] H. Daifuku, T. Kawagoe, N. Yamamoto, T. Ohsaka, N. Oyama, A study of the redox reaction mechanisms of polyaniline using a quartz crystal microbalance, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **1989**, *274*, 313–318.
- [179] J. Widera, M. Skompska, K. Jackowska, The influence of anions on formation, electroactivity, stability and morphology of poly(o-methoxyaniline) films—EQCM studies, *Electrochim. Acta*, **2001**, *46*, 4125–4131.
- [180] G.K. Rowe, S.E. Creager, Interfacial solvation and double-layer effects on redox reactions in organized assemblies, *J. Phys. Chem.*, **1994**, *98*, 5500–5507.
- [181] G. Valincius, G. Niaura, B. Kazakevičienė, Z. Talaikytė, M. Kažemėkaitė, E. Butkus, V. Razumas, Anion effect on mediated electron transfer through ferrocene-terminated self-assembled monolayers, *Langmuir*, **2004**, *20*, 6631–6638.
- [182] D.M. DeLongchamp, P.T. Hammond, High-contrast electrochromism and controllable dissolution of assembled prussian blue/polymer nanocomposites, *Adv. Funct. Mater.*, **14**, 224–232.
- [183] S.I. Cho, S.B. Lee, Fast electrochemistry of conductive polymer nanotubes: synthesis, mechanism, and application, *Acc. Chem. Res.*, **2008**, *41*, 699–707.

- [184] N. Ferrer-Anglada, M. Kaempgen, S. Roth, Transparent and flexible carbon nanotube/polypyrrole and carbon nanotube/polyaniline pH sensors, *Phys. Status Solidi B*, **2006**, *243*, 3519–3523.
- [185] U.-W. Grummt, A. Pron, M. Zagorska, S. Lefrant, Polyaniline based optical pH sensor, *Anal. Chim. Acta*, **1997**, *357*, 253–259.
- [186] M. Wan, Absorption spectra of thin film of polyaniline, *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.*, **1992**, *30*, 543–549.
- [187] A. Cihaner, A.M. Önal, Electrochemical polymerization of para-substituted haloanilines, *J. Macromol. Sci. Part A*, **2006**, *43*, 153–163.
- [188] A. Gruger, A. Novak, A. Régis, P. Colomban, Infrared and Raman study of polyaniline Part II: Influence of ortho substituents on hydrogen bonding and UV/Vis—near-IR electron charge transfer, *J Mol Struct*, **1994**, *328*, 153–167.
- [189] L.-M. Huang, T.-C. Wen, A. Gopalan, In situ UV–visible spectroelectrochemical studies on electrochromic behavior of poly(2,5-dimethoxy aniline), *Synth. Met.*, **2002**, *130*, 155–163.
- [190] K. Luo, N. Shi, C. Sun, Thermal transition of electrochemically synthesized polyaniline, *Polym. Degrad. Stab.*, **2006**, *91*, 2660–2664.
- [191] A. Cihaner, A.M. Önal, Synthesis and characterization of fluorine-substituted polyanilines, *Eur. Polym. J.*, **2001**, *37*, 1767–1772.
- [192] M. Sahin, L. Özcan, A. Özcan, B. Usta, Y. Sahin, K. Pekmez, The substituent effects on the structure and surface morphology of polyaniline, *J Appl Polym Sci*, **2010**, *115*, 3024–3030.
- [193] O.-K. Park, H.-S. Chae, G.Y. Park, N.-H. You, S. Lee, Y.H. Bang, D. Hui, B.-C. Ku, J.H. Lee, Effects of functional group of carbon nanotubes on mechanical properties of carbon fibers, *Compos. Part B Eng.*, **2015**, *76*, 159–166.
- [194] P.S. Vijayanand, J. Vivekanandan, A. Mahudeswaran, R. Jayaprakasam, Synthesis and characterization of aniline and 4-fluoroaniline conducting copolymer composites doped with silver nanoparticles, *Macromol. Symp.*, **2016**, *362*, 65–72.
- [195] K. Jones, E.F. Mooney, Fluorine-19 nuclear magnetic resonance spectroscopy, In *Annual reports on NMR spectroscopy*, E.F. Mooney, Ed., Academic Press, **1970**, Vol. 3, pp. 261–421.
- [196] X. Wang, T. Sun, C. Wang, C. Wang, W. Zhang, Y. Wei, ¹H NMR determination of the doping level of doped polyaniline, *Macromol. Chem. Phys.*, **211**, 1814–1819.
- [197] A. Cihaner, A.M. Onal, Electrochemical behaviour and electrochemical polymerization of fluoro-substituted anilines, *Polym. Int.*, **2002**, *51*, 680–686.
- [198] A.H. Kwon, J.A. Conklin, M. Makhinson, R.B. Kaner, Chemical synthesis and characterization of fluoro-substituted polyanilines, *Synth. Met.*, **1997**, *84*, 95–96.
- [199] G. Alvia, T. Matencio, B.R.A. Neves, G.G. Silva, Blends of poly(2,5-dimethoxy aniline) and fluoropolymers as protective coatings, *Electrochim. Acta*, **2004**, *49*, 3507–3516.
- [200] B.C. Roy, M.D. Gupta, L. Bhowmik, J.K. Ray, Synthesis and characterization of poly(2,5-dimethoxyaniline) and poly(aniline-co-2,5-dimethoxyaniline): The processable conducting polymers, *Bull. Mater. Sci.*, **2001**, *24*, 389–396.
- [201] D. Lee, K. Char, Thermal degradation behavior of polyaniline in polyaniline/Na⁺-montmorillonite nanocomposites, *Polym. Degrad. Stab.*, **2002**, *75*, 555–560.
- [202] C.-H. Chen, Thermal and morphological studies of chemically prepared emeraldine-base-form polyaniline powder, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2003**, *89*, 2142–2148.
- [203] L. Ding, X. Wang, R.V. Gregory, Thermal properties of chemically synthesized polyaniline (EB) powder, *Synth. Met.*, **1999**, *104*, 73–78.
- [204] Z. Wei, Z. Zhang, M. Wan, Formation mechanism of self-assembled polyaniline micro/nanotubes, *Langmuir*, **2002**, *18*, 917–921.
- [205] Z. Wei, M. Wan, Hollow microspheres of polyaniline synthesized with an aniline emulsion template, *Adv. Mater.*, **2002**, *14*, 1314–1317.
- [206] D. Chao, J. Chen, X. Lu, L. Chen, W. Zhang, Y. Wei, SEM study of the morphology of high molecular weight polyaniline, *Synth. Met.*, **2005**, *150*, 47–51.
- [207] Z. Wei, L. Zhang, M. Yu, Y. Yang, M. Wan, Self-assembling sub-micrometer-sized tube junctions and dendrites of conducting polymers, *Adv. Mater.*, **2003**, *15*, 1382–1385.

- [208] B. Suephatthima, N. Paradee, A. Sirivat, D. Pattavarakorn, Effect of electrolytes on electrochromic properties and morphology of poly(2,5-dimethoxy aniline) films, *Bull. Mater. Sci.*, **2014**, *37*, 975–982.
- [209] G. Pistoia, A further polymerization effect following the electrochemical synthesis of poly(2,5-dimethoxyaniline), *Adv. Mater.*, **1994**, *6*, 57–59.
- [210] R.K. Singh, A. Kumar, R. Singh, Mechanism of charge transport in poly(2,5-dimethoxyaniline), *J. Appl. Phys.*, **2010**, *107*, 113711.
- [211] S.E. Mavundla, G.F. Malgas, P. Baker, E.I. Iwuoha, Synthesis and characterization of novel nanophase hexagonal poly(2,5-dimethoxyaniline), *Electroanalysis*, **2008**, *20*, 2347–2353.
- [212] S. Golczak, A. Kancierzewska, M. Fahlman, K. Langer, J.J. Langer, Comparative XPS surface study of polyaniline thin films, *Solid State Ion.*, **2008**, *179*, 2234–2239.
- [213] Y.-S. Lee, Syntheses and properties of fluorinated carbon materials, *J. Fluor. Chem.*, **2007**, *128*, 392–403.
- [214] S.N. Kumar, F. Gaillard, G. Bouyssoux, A. Sartre, High-resolution XPS studies of electrochemically synthesized conducting polyaniline films, *Synth. Met.*, **1990**, *36*, 111–127.
- [215] M.A. Amin, Metastable and stable pitting events on Al induced by chlorate and perchlorate anions—Polarization, XPS and SEM studies, *Electrochim. Acta*, **2009**, *54*, 1857–1863.
- [216] S. Carquigny, J.-B. Sanchez, F. Berger, B. Lakard, F. Lallemand, Ammonia gas sensor based on electrosynthesized polypyrrole films, *Talanta*, **2009**, *78*, 199–206.
- [217] K.G. Neoh, E.T. Kang, K.L. Tan, Structural study of polyaniline films in reprotonation/deprotonation cycles, *J. Phys. Chem.*, **1991**, *95*, 10151–10156.
- [218] B. Schnyder, D. Alliata, R. Kotz, H. Siegenthaler, Electrochemical intercalation of perchlorate ions in HOPG: an SFM/LFM and XPS study, *Appl. Surf. Sci.*, **2001**, *173*, 221–232.
- [219] C.C. Han, H.Y. Chen, Highly conductive and electroactive fluorine-functionalized polyanilines, *Macromolecules*, **2007**, *40*, 8969–8973.
- [220] K.G. Neoh, E.T. Kang, K.L. Tan, Thermal degradation studies of perchlorate-doped conductive polymers, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1991**, *43*, 573–579.
- [221] Y. Chen, E.T. Kang, K.G. Neoh, S.L. Lim, Z.H. Ma, K.L. Tan, Intrinsic redox states of polyaniline studied by high-resolution X-ray photoelectron spectroscopy, *Colloid Polym. Sci.*, **2001**, *279*, 73–76.
- [222] X.-L. Wei, M. Fahlman, A.J. Epstein, XPS Study of highly sulfonated polyaniline, *Macromolecules*, **1999**, *32*, 3114–3117.
- [223] M. Hasik, E. Wenda, C. Paluszkiwicz, A. Bernasik, J. Camra, Poly(o-methoxyaniline)–palladium systems: effect of preparation conditions on physico-chemical properties, *Synth. Met.*, **2004**, *143*, 341–350.
- [224] J. Sui, L. Zhang, H. Peng, J. Travas-Sejdic, P.A. Kilmartin, Self-assembly of poly(o - methoxyaniline) hollow nanospheres from a polymeric acid solution, *Nanotechnology*, **2009**, *20*, 415606.
- [225] J.-C. Chiang, A.G. MacDiarmid, ‘Polyaniline’: protonic acid doping of the emeraldine form to the metallic regime, *Synth. Met.*, **1986**, *13*, 193–205.
- [226] B. Hirschorn, M.E. Orazem, B. Tribollet, V. Vivier, I. Frateur, M. Musiani, Constant-phase-element behavior caused by resistivity distributions in films I. Theory, *J. Electrochem. Soc.*, **2010**, *157*, C452–C457.
- [227] J. Drechsel, B. Männig, D. Gebeyehu, M. Pfeiffer, K. Leo, H. Hoppe, MIP-type organic solar cells incorporating phthalocyanine/fullerene mixed layers and doped wide-gap transport layers, *Org. Electron.*, **2004**, *5*, 175–186.
- [228] L.-M. Huang, T.-C. Wen, A. Gopalan, F. Ren, Structural influence on the electronic properties of methoxy substituted polyaniline/aluminum Schottky barrier diodes, *Mater. Sci. Eng. B*, **2003**, *104*, 88–95.
- [229] L.-M. Huang, T.-C. Wen, A. Gopalan, Electronic and junction properties of poly(2,5-dimethoxyaniline)–polyethylene oxide blend/metal Schottky diodes, *Thin Solid Films*, **2005**, *473*, 300–307.

- [230] H. Ishii, K. Sugiyama, E. Ito, K. Seki, Energy level alignment and interfacial electronic structures at organic/metal and organic/organic Interfaces, *Adv. Mater.*, **1999**, *11*, 605–625.
- [231] I. Muzikante, E. Fonavs, E. Silinsh, C. Fretigny, M. Bouvet, J. Simon, S. Spirkovitch, Charge carrier transport properties of thin films of an intrinsic molecular semiconductor: Lutetium bisphthalocyanine, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. Sect. C-Mol. Mater.*, **1998**, *9*, 301–331.
- [232] H. Bai, G. Shi, Gas sensors based on conducting polymers, *Sensors*, **2007**, *7*, 267–307.
- [233] M.G. Chung, D.H. Kim, H.M. Lee, T. Kim, J.H. Choi, D.K. Seo, J.-B. Yoo, S.-H. Hong, T.J. Kang, Y.H. Kim, Highly sensitive NO₂ gas sensor based on ozone treated graphene, *Sens. Actuators B Chem.*, **2012**, *166–167*, 172–176.
- [234] B.J. Hwang, J.-Y. Yang, C.-W. Lin, A microscopic gas-sensing model for ethanol sensors based on conductive polymer composites from polypyrrole and poly(ethylene oxide), *J. Electrochem. Soc.*, **1999**, *146*, 1231–1236.
- [235] M. Senthilkumar, J. Mathiyarasu, J. Joseph, K.L.N. Phani, V. Yegnaraman, Electrochemical instability of indium tin oxide (ITO) glass in acidic pH range during cathodic polarization, *Mater. Chem. Phys.*, **2008**, *108*, 403–407.
- [236] J. Pinson, F. Podvorica, Attachment of organic layers to conductive or semiconductive surfaces by reduction of diazonium salts, *Chem. Soc. Rev.*, **2005**, *34*, 429–439.
- [237] P. Allongue, M. Delamar, B. Desbat, O. Fagebaume, R. Hitmi, J. Pinson, J.-M. Savéant, Covalent modification of carbon surfaces by aryl radicals generated from the electrochemical reduction of diazonium salts, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 201–207.
- [238] M.R. Charlton, K.J. Suhr, B.J. Holliday, K.J. Stevenson, Electrochemical modification of indium tin oxide using di(4-nitrophenyl) iodonium tetrafluoroborate, *Langmuir*, **2015**, *31*, 695–702.
- [239] C. Hansch, A. Leo, R.W. Taft, A survey of Hammett substituent constants and resonance and field parameters, *Chem. Rev.*, **1991**, *91*, 165–195.
- [240] C.P. Andrieux, J. Pinson, The standard redox potential of the phenyl radical/anion couple, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 14801–14806.
- [241] L.P. Hammett, The effect of structure upon the reactions of organic compounds, benzene derivatives, *J. Am. Chem. Soc.*, **1937**, *59*, 96–103.
- [242] V. Mareček, Z. Samec, J. Weber, The dependence of the electrochemical charge-transfer coefficient on the electrode potential: Study of the Fe(CN)₆³⁻/Fe(CN)₆⁴⁻ redox reaction on polycrystalline Au electrode in KF solutions, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **1978**, *94*, 169–185.
- [243] M.-S. Kang, H. Ma, H.-L. Yip, A. K.-Y. Jen, Direct surface functionalization of indium tin oxide via electrochemically induced assembly, *J. Mater. Chem.*, **2007**, *17*, 3489–3492.
- [244] A. Muthurasu, V. Ganesh, Electrochemical characterization of Self-assembled Monolayers (SAMs) of silanes on indium tin oxide (ITO) electrodes – Tuning electron transfer behaviour across electrode–electrolyte interface, *J. Colloid Interface Sci.*, **2012**, *374*, 241–249.
- [245] T. Menanteau, E. Levillain, T. Breton, Electrografting via diazonium chemistry: from multilayer to monolayer using radical scavenger, *Chem. Mater.*, **2013**, *25*, 2905–2909.
- [246] D.A.C. Brownson, C.E. Banks, Interpreting electrochemistry, In *The handbook of graphene electrochemistry*, Springer, London, **2014**, pp. 23–77.
- [247] J.E. Osteryoung, M.I. Montenegro, M.A. Queiros, J.L. Daschbach, *Microelectrodes: Theory and Applications*, Applied Sciences, Springer, Alvo, Portugal, **1991**, Vol. 197.
- [248] T. Breton, D. Bélanger, Modification of carbon electrode with aryl groups having an aliphatic amine by electrochemical reduction of in situ generated diazonium cations, *Langmuir*, **2008**, *24*, 8711–8718.
- [249] T.-C. Kuo, R.L. McCreery, G.M. Swain, Electrochemical modification of boron-doped chemical vapor deposited diamond surfaces with covalently bonded monolayers, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **1999**, *2*, 288–290.
- [250] M. L’Her, Y. Cozien, J. Courtot-Coupez, Electrochemical behaviour of lutetium diphthalocyanine in methylene chloride, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **1983**, *157*, 183–187.

- [251] Q. van Nguyen, P. Martin, D. Frath, M.L. Della Rocca, F. Lafolet, C. Barraud, P. Lafarge, V. Mukundan, D. James, R.L. McCreery, J.-C. Lacroix, Control of rectification in molecular junctions: contact effects and molecular signature, *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, *139*, 11913–11922.
- [252] P. Gaudillat, J.M. Suisse, M. Bouvet, Humidity insensitive conductometric sensors for ammonia sensing, *Key Eng. Mater.*, **2014**, *605*, 181–184.
- [253] M. Bouvet, P. Gaudillat, J.-M. Suisse, Lanthanide macrocyclic complexes: from molecules to materials and from materials to devices, *J. Porphyr. Phthalocyanines*, **2013**, *17*, 628–635.
- [254] S. Pandey, Highly sensitive and selective chemiresistor gas/vapor sensors based on polyaniline nanocomposite: A comprehensive review, *J. Sci. Adv. Mater. Devices*, **2016**, *1*, 431–453.
- [255] A. Kaushik, R. Kumar, S.K. Arya, M. Nair, B.D. Malhotra, S. Bhansali, Organic–inorganic hybrid nanocomposite-based gas sensors for environmental monitoring, *Chem. Rev.*, **2015**, *115*, 4571–4606.
- [256] M. Bouvet, M. Mateos, A. Wannebroucq, E. Navarrete, E. Llobet, Tungsten oxide – lutetium bisphthalocyanine n-p-n hetero-junction: from nanomaterials to a new transducer for chemo-sensing, **submitted**.
- [257] P. Gaudillat, F. Jurin, B. Lakard, C. Buron, J.-M. Suisse, M. Bouvet, From the solution processing of hydrophilic molecules to polymer-phthalocyanine hybrid materials for ammonia sensing in high humidity atmospheres, *Sensors*, **2014**, *14*, 13476–13495.
- [258] T. Patois, J.-B. Sanchez, F. Berger, J.-Y. Rauch, P. Fievet, B. Lakard, Ammonia gas sensors based on polypyrrole films: influence of electrodeposition parameters, *Sens. Actuators B Chem.*, **2012**, *171–172*, 431–439.
- [259] N. Van Hieu, N.Q. Dung, P.D. Tam, T. Trung, N.D. Chien, Thin film polypyrrole/SWCNTs nanocomposites-based NH₃ sensor operated at room temperature, *Sens. Actuators B Chem.*, **2009**, *140*, 500–507.
- [260] J. Jian, X. Guo, L. Lin, Q. Cai, J. Cheng, J. Li, Gas-sensing characteristics of dielectrophoretically assembled composite film of oxygen plasma-treated SWCNTs and PEDOT/PSS polymer, *Sens. Actuators B Chem.*, **2013**, *178*, 279–288.
- [261] Q. Chang, K. Zhao, X. Chen, M. Li, J. Liu, Preparation of gold/polyaniline/multiwall carbon nanotube nanocomposites and application in ammonia gas detection, *J. Mater. Sci.*, **2008**, *43*, 5861–5866.
- [262] C.N. Xu, N. Miura, Y. Ishida, K. Matsuda, N. Yamazoe, Selective detection of NH₃ over NO in combustion exhausts by using Au and MoO₃ doubly promoted WO₃ element, *Sens. Actuators B Chem.*, **2000**, *65*, 163–165.
- [263] L. Wang, H. Huang, S. Xiao, D. Cai, Y. Liu, B. Liu, D. Wang, C. Wang, H. Li, Y. Wang, Q. Li, T. Wang, Enhanced sensitivity and stability of room-temperature NH₃ sensors using core–shell CeO₂ Nanoparticles cross-linked PANI with p–n heterojunctions, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2014**, *6*, 14131–14140.
- [264] J.S. Kim, J.H. Park, J.H. Lee, J. Jo, D.-Y. Kim, K. Cho, Control of the electrode work function and active layer morphology via surface modification of indium tin oxide for high efficiency organic photovoltaics, *Appl. Phys. Lett.*, **2007**, *91*, 112111.
- [265] M. Schüler, T. Sauerwald, A. Schütze, P. Gaudillat, J.-M. Suisse, M. Bouvet, Selective quantification of humidity and ammonia by optical excitation of molecular semiconductor-doped insulator (MSDI) sensors, *IEEE Sens.*, **2015**.
- [266] J.W. Gardner, P.N. Bartlett, A brief history of electronic noses, *Sens. Actuators B Chem.*, **1994**, *18*, 210–211.
- [267] C. Di Natale, R. Paolesse, E. Martinelli, R. Capuano, Solid-state gas sensors for breath analysis: a review, *Anal. Chim. Acta*, **2014**, *824*, 1–17.
- [268] C. Clarisse, M.-T. Riou, Synthesis and characterization of some lanthanide phthalocyanines, *Inorganica Chim. Acta*, **1987**, *130*, 139–144.
- [269] D.D. Eley, D.J. Hazeldine, T.F. Palmer, Mass spectra, ionisation potentials and related properties of metal-free and transition metal phthalocyanines, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **1973**, *69*, 1808–1814.

- [270] J.M. Birchall, R.N. Haszeldine, J.O. Morley, Polyfluoroarenes. Part XIV. Synthesis of halogenophthalocyanines, *J. Chem. Soc. C*, **1970**, 2667–2672.
- [271] A.J. Bard, L.R. Faulkner, J.L. Brisset, *Electrochimie: principes, méthodes et applications*, Masson, Paris, **1983**.
- [272] H.T.S. Britton, R.A. Robinson, Universal buffer solutions and the dissociation constant of veronal, *J. Chem. Soc.*, **1931**, 1456–1462.
- [273] G. Sauerbrey, Verwendung von schwingquarzen zur wägung dünner schichten und zur mikrowägung, *Z. Phys.*, **1959**, 155, 206–222.
- [274] T. Pauporté, D. Lincot, Microbalance à cristal de quartz, *Tech. Ing.*, **2006**, p2220.
- [275] M. Shi, Y. Peng, J. Zhou, B. Liu, Y. Huang, J. Kong, Immunoassays based on microelectrodes arrayed on a silicon chip for high throughput screening of liver fibrosis markers in human serum, *Biosens. Bioelectron.*, **2006**, 21, 2210–2216.
- [276] M.A. Rahman, M.-S. Won, Y.-B. Shim, Characterization of an EDTA bonded conducting polymer modified electrode: its application for the simultaneous determination of heavy metal Ions, *Anal. Chem.*, **2003**, 75, 1123–1129.
- [277] D.A. Buttry, M.D. Ward, Measurement of interfacial processes at electrode surfaces with the electrochemical quartz crystal microbalance, *Chem. Rev.*, **1992**, 92, 1355–1379.
- [278] T. Schneider, D.A. Buttry, Electrochemical quartz crystal microbalance studies of adsorption and desorption of self-assembled monolayers of alkyl thiols on gold, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 12391–12397.
- [279] M.C. Miras, C. Barbero, R. Kötz, O. Haas, Electrochemical quartz crystal microbalance investigation of the ion exchange mechanism in the first oxidation step of polyaniline in HClO₄, *J. Electroanal. Chem.*, **1994**, 369, 193–197.
- [280] M. Wehrens-Dijksma, P.H.L. Notten, Electrochemical quartz microbalance characterization of Ni(OH)₂-based thin film electrodes, *Electrochim. Acta*, **2006**, 51, 3609–3621.
- [281] K.A. Marx, Quartz crystal microbalance: a useful tool for studying thin polymer films and complex biomolecular systems at the solution–surface interface, *Biomacromolecules*, **2003**, 4, 1099–1120.
- [282] C.K. O’Sullivan, G.G. Guilbault, Commercial quartz crystal microbalances – theory and applications, *Biosens. Bioelectron.*, **1999**, 14, 663–670.
- [283] C.I. Cheng, Y.-P. Chang, Y.-H. Chu, Biomolecular interactions and tools for their recognition: focus on the quartz crystal microbalance and its diverse surface chemistries and applications, *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, 41, 1947–1971.
- [284] C. Gabrielli, M. Keddam, R. Torresi, Calibration of the electrochemical quartz crystal microbalance, *J. Electrochem. Soc.*, **1991**, 138, 2657–2660.
- [285] C. Gautier, O. Alévêque, F. Seladji, M. Dias, T. Breton, E. Levillain, Nitroxyl radical self assembled monolayers: ion pairing investigation in organic and aqueous media, *Electrochem. Commun.*, **2010**, 12, 79–82.
- [286] J. Ruste, Microscopie électronique à balayage - principe et équipement, *Tech. Ing.*, **2013**, p865.
- [287] K. Siegbahn, *ESCA applied to free molecules*, North-Holland Pub. Co., Amsterdam, **1970**.
- [288] G. Hollinger, Spectroscopies de photoélectrons: XPS ou ESCA et UPS, *Tech. Ing.*, **1986**, p2625.
- [289] D. Rats, L. Vandenbulcke, R. Herbin, R. Benoit, R. Erre, V. Serin, J. Sevely, Characterization of diamond films deposited on titanium and its alloys, *Thin Solid Films*, **1995**, 270, 177–183.
- [290] I. Palchan, M. Crespin, H. Estrade-Szwarczkopf, B. Rousseau, Graphite fluorides: an XPS study of a new type of C-F bonding, *Chem. Phys. Lett.*, **1989**, 157, 321–327.
- [291] C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Moulder, G.E. Muilenberg, *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*, Perkin-Elmer Corporation, **1979**.
- [292] Y. Chen, M. Bouvet, T. Sizun, Y. Gao, C. Plassard, E. Lesniewska, J. Jiang, Facile approaches to build ordered amphiphilic tris(phthalocyaninato) europium triple-decker complex thin films and their comparative performances in ozone sensing, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2010**, 12, 12851–12861.

- [293] M. Bouvet, J.-M. Suisse, T. Sizun, A. Kumar, G. Barochi, B. De Fonseca, J. Rossignol, The multimodal detection as a tool for molecular material-based gas sensing, *Sens. Actuators B Chem.*, **2013**, *187*, 204–208.
- [294] G. Decher, J. Schmitt, Fine-tuning of the film thickness of ultrathin multilayer films composed of consecutively alternating layers of anionic and cationic polyelectrolytes, In *Trends in Colloid and Interface Science VI*, Progress in Colloid & Polymer Science, Springer Steinkopff, **1992**, pp. 160–164.
- [295] D.K. Schwartz, Langmuir-Blodgett film structure, *Surf. Sci. Rep.*, **1997**, *27*, 245–334.
- [296] Y. Wu, P. Ma, N. Wu, X. Kong, M. Bouvet, X. Li, Y. Chen, J. Jiang, Two-step solution-processed two-component bilayer phthalocyaninato copper-based heterojunctions with interesting ambipolar organic transiting and ethanol-sensing properties, *Adv. Mater. Interfaces*, **2016**, *3*, 1600253.
- [297] Y. Cao, J. Qiu, P. Smith, Effect of solvents and co-solvents on the processibility of polyaniline: I. solubility and conductivity studies, *Synth. Met.*, **1995**, *69*, 187–190.
- [298] K. Tzou, R.V. Gregory, A method to prepare soluble polyaniline salt solutions — in situ doping of PANI base with organic dopants in polar solvents, *Synth. Met.*, **1993**, *53*, 365–377.
- [299] M. Bouvet, V. Parra, J.-M. Suisse, Molecular semiconductor-doped insulator (MSDI) heterojunctions as new transducers for chemical sensors, *Eur. Phys. J. - Appl. Phys.*, **2011**, *56*, 34103.
- [300] Y. Marcus, *Properties of Solvents*, Wiley, Chichester, UK, **1998**.
- [301] Ammoniac et solutions aqueuses, Fiche toxicologique n°16, INRS.

ANNEXE

LISTES DES PUBLICATIONS ET
COMMUNICATIONS

Annexe – Liste des publications et communications

Publications :

- M. Mateos, R. Meunier-Prest*, O. Heintz, F. Herbst, J.-M. Suisse, M. Bouvet*, Comprehensive study of poly(2,3,5,6-tetrafluoroaniline): from electrosynthesis to heterojunctions and ammonia sensing, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2018**, *10*, 19974-19986.
- A. Wannebroucq, G. Gruntz, J.-M. Suisse, Y. Nicolas*, R. Meunier-Prest, M. Mateos, T. Toupance, M. Bouvet*, New n-type Molecular Semiconductor - Doped Insulator (MSDI) heterojunctions combining a triphenyldioxazine (TPDO) and the lutetium bisphthalocyanine (LuPc₂) for ammonia sensing, *Sensors Actuators B-Chem.*, **2018**, *255*, 1694-1700.
- M. Bouvet*, M. Mateos, A. Wannebroucq, E. Navarrete, E. Llobet, Tungsten oxide – lutetium bisphthalocyanine n-p-n heterojunction: from nanomaterials to a new transducer for chemosensing, *J. Mater. Chem. C (soumis)*.
- M. Mateos, R. Meunier-Prest*, O. Heintz, F. Herbst, J.-M. Suisse, M. Bouvet*, The low conductive electrodeposited poly(2,5-dimethoxyaniline) as a key material in lateral heterojunction for sub ppm ammonia sensing, *ACS Sens. (soumis)*.
- M. Mateos, R. Meunier-Prest*, J.-M. Suisse, M. Bouvet*, Modulation of the organic heterojunctions behavior, from electrografting to enhanced sensing properties, *Adv. Funct. Mater. (soumis)*.

Proceedings :

- M. Bouvet, M. Mateos, R. Meunier-Prest, J.-M. Suisse, “Conducting polymers for ammonia sensing: Electrodeposition, hybrid materials and heterojunctions”, Proceedings of Eurosensors 2017, Paris, 3-7 septembre 2017, *Proceedings*, **2017**, *1(4)*.
- M. Mateos, R. Meunier-Prest, J.-M. Suisse, M. Bouvet, Electrochemical deposition of aniline derivatives for conductometric gas sensors, 3rd International Workshop on Functionalized Surfaces for Sensor Applications, SURFOCAP’ 17, Besançon, 30-31 mai **2017 (accepté)**.

Communications orales :

- M. Bouvet, M. Mateos, R. Meunier-Prest, J.-M. Suisse, Conductive polymers for ammonia sensing: electrodeposition, hybrid materials and heterojunctions, The 17th International Meeting on Chemical Sensors (IMCS 2018), Vienne, Autriche, 15-20 juillet 2018.

- M. Mateos, R. Meunier-Prest, J.-M. Suisse, M. Bouvet, Lateral heterojunction based on substituted polyanilines, from electrosynthesis to ammonia sensing, Journées des écoles Doctorale Carnot-Pasteur, Besançon, 11-12 juin 2018.

Communications par affiches :

- M. Mateos, R. Meunier-Prest, M. Bouvet, Substituted aniline for gas sensor: from diazonium grafting as surface modification method to new heterojunctions based on electrodeposited conducting polymer and phthalocyanine, Electrochemistry for Nano & Nano for Electrochemistry (ElecNano8), Nancy, 29-31 mai **2018**.
- M. Mateos, R. Meunier-Prest, J.-M. Suisse, M. Bouvet, Electrochemical deposition of aniline derivatives for conductometric gas sensors, 3rd Workshop on Functionalized Surfaces for Sensor Applications (SURFOCAP), Besançon, 30-31 mai **2017**.
- M. Mateos, R. Meunier-Prest, A. Wannebroucq, J.-M. Suisse, M. Bouvet, Spectroscopie d'impédance d'hétérojonctions moléculaires – vers une meilleure compréhension du rôle des interfaces, Forum Impédance, Université Pierre et Marie Curie, Paris, 12 décembre **2016**.

Summary

Organic electronics remains a fruitful research field thanks to the diversity of molecular structures reachable by organic synthesis. Molecular materials offer convenient shaping processes, such as solution processing techniques, which can be used for the fabrication of organic devices on plastic substrates.

Our works can be summarized as the elaboration of conductometric devices thanks to electrochemistry and the study of their electrical and sensing properties. They deal with two topics: the development of new transducers based on substituted polyanilines and phthalocyanines and the study of the influence of electrochemical modifications on the behavior of known devices.

We first developed polymer - phthalocyanine lateral heterojunctions using the properties of polyanilines. Because of their geometry, these new devices differed from the MSDI heterojunction (Molecular Semiconductor - Doped Insulator), a bilayer-based conductometric transducer developed in the laboratory for the detection of gases such as ozone or ammonia. The comprehensive study of poly (2,3,5,6-tetrafluoroaniline) indicated that this material was a poor conducting polymer, compared to polyaniline whose conductivity can be increased by acid-base doping. The presence of fluorine atoms prevented the emergence of the conductive regime found in acidic medium for polyaniline and poly (2,5-dimethoxyaniline). These three polymers, electrodeposited on interdigitated ITO electrodes, allowed us, after sublimation of the lutetium bisphthalocyanine, to build lateral heterojunctions. The electrical behavior of the different devices, studied in particular by impedance spectroscopy, differed according to the nature of the substituents of the electrodeposited polyaniline. Finally, sensing measurements revealed their efficiency to detect ammonia in humid atmosphere, with a sub-ppm limit of detection.

Previous works on the development of MSDI emphasized the primary role of interfaces, particularly in the case of n-MSDI that contained a p-n heterojunction. In addition to the modification of the chemical nature of the underlayer, another way to play with the interfaces is to electrochemically modify the surface of the interdigitated electrodes by reducing diazonium salts. Thus, we grafted various substituted benzenes, some of which led to the formation of multilayers as revealed by electrochemical quartz microbalance measurements. The various surface modifications mainly acted as an insulating barrier that amplified the nonlinear behavior of the current-voltage characteristics of MSDI. The grafting of 2,5-dimethoxybenzene significantly improved the ammonia sensitivity of MSDI based on copper hexadecafluorophthalocyanine and lutetium bisphthalocyanine, with a limit of detection of around 200 ppb.

Keywords : molecular materials, diazonium salts, impedance spectroscopy, heterojunctions, chemical sensors, conducting polymers.

Résumé

L'électronique organique reste un domaine de recherche prolifique grâce à la diversité de structures moléculaires accessible par la synthèse organique. Les matériaux moléculaires offrent des possibilités de mises en forme inédites comme les techniques de dépôt en solution, utilisables dans la conception de dispositifs organiques sur supports plastiques. Nos travaux de recherche mêlent électrochimie, conception et caractérisations électriques de dispositifs et mesures capteur. Ils abordent deux thématiques : l'élaboration de nouveaux transducteurs à base de polyanilines substituées et de phtalocyanines et l'étude de l'influence de la modification électrochimique de surface sur le comportement de dispositifs connus.

Nous avons tout d'abord élaboré des hétérojonctions latérales polymère – phtalocyanine en utilisant les propriétés des polyanilines. De par leur géométrie, ces nouveaux dispositifs diffèrent de l'hétérojonction MSDI (Molecular Semiconductor – Doped Insulator), transducteur conductimétrique bicouche développé au laboratoire pour la détection de gaz comme l'ozone ou l'ammoniac. La caractérisation complète de la poly(2,3,5,6-tétrafluoroaniline) indique que ce polymère est peu conducteur, en comparaison de la polyaniline dont la conductivité peut être augmentée par dopage acido-basique. La présence des fluors empêche l'émergence du régime conducteur que l'on retrouve en milieu acide pour la polyaniline et la poly(2,5-diméthoxyaniline). Ces trois polymères, électrodéposés sur électrodes d'ITO interdigitées ont permis, après sublimation de la bisphtalocyanine de lutécium, de construire les hétérojonctions latérales. Le comportement électrique des différents dispositifs, étudié notamment par spectroscopie d'impédance, diffère en fonction de la nature des substituants de la polyaniline électrodéposée. Enfin, des mesures capteur ont montré la possibilité de détecter l'ammoniac en milieu humide, avec une limite de détection sub ppm.

De précédents travaux sur l'élaboration de MSDI ont souligné le rôle primordial des interfaces, notamment dans le cas des n-MSDI qui présentent une hétérojonction p-n. Outre le changement de la nature chimique de la sous-couche employée, une autre manière de jouer sur les interfaces est de modifier électrochimiquement la surface des électrodes interdigitées, par réduction de sels de diazonium. Nous avons ainsi greffé différents benzènes substitués, dont certains ont conduit à la formation de multicouches comme l'ont révélée des mesures de microbalance à quartz électrochimique. Les différentes modifications de surface ont surtout joué le rôle de barrière isolante, amplifiant le comportement non linéaire des caractéristiques courant-tension des MSDI. Le greffage du 2,5-diméthoxybenzène a permis d'améliorer significativement la sensibilité à l'ammoniac de la MSDI à base d'hexadécafluorophtalocyanine de cuivre et de bisphtalocyanine de lutécium, avec une limite de détection de l'ordre de 200 ppb.

Mots-clés : matériaux moléculaires, sels de diazonium, spectroscopie d'impédance, hétérojonctions, capteurs chimiques, polymères conducteurs.