



HAL
open science

Utilisation de semi-conducteurs organiques en vue d'améliorer la réponse flexoélectrique de polymères souples

Maria Saadeh

► **To cite this version:**

Maria Saadeh. Utilisation de semi-conducteurs organiques en vue d'améliorer la réponse flexoélectrique de polymères souples. Chimie théorique et/ou physique. Université d'Angers, 2022. Français. NNT : 2022ANGE0001 . tel-03722140

HAL Id: tel-03722140

<https://theses.hal.science/tel-03722140v1>

Submitted on 13 Jul 2022

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

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

THÈSE DE DOCTORAT

DE L'UNIVERSITE D'ANGERS

Ecole Doctorale n° 596
Matière, Molécules, Matériaux (3M)
Spécialité : « *Chimie – Physique* »

Par

« **Maria SAADEH** »

« **Utilisation de semi-conducteurs organiques en vue d'améliorer la réponse flexoélectrique de polymères souples** »

Thèse présentée et soutenue à « Angers », le « 21 Janvier 2022 »

Unités de recherche : Laboratoire Moltech-Anjou / Institut d'Electronique et des Technologies du numéRique

Thèse N° : 211766

Rapporteurs avant soutenance :

Jean-Manuel RAIMUNDO
Pierre-Jean COTTINET

Professeur, Université Aix-Marseille
Maître de conférences – HDR, INSA Lyon

Composition du Jury :

Examineurs :
François TRAN – VAN
Ratiba BENZERGA

Professeur, Université de Tours
Maître de conférences, Université Rennes 1

Directeur de thèse : Pierre FRERE
Co-directeur de thèse : Benoit GUIFFARD

Professeur, Université d'Angers
Professeur, Université de Nantes

Remerciements

Tout d'abord je tiens à remercier mon directeur et co-directeur de thèse pour la confiance qu'ils m'ont accordé à mener ces travaux de recherche pendant ces 3 ans.

A monsieur **Pierre FRERE**, mon directeur, merci pour la motivation et l'enthousiasme et merci pour tout le partage scientifique et le support que vous m'avez donné pour poursuivre le travail. Je suis ravie de travailler avec une personne avec assez d'expérience et d'idées comme vous.

A monsieur **Benoit GUIFFARD**, mon co-directeur, votre présence et votre suivi du travail a toujours été le bon guide de nos réalisations. Je vous remercie énormément pour vos disponibilités et vos engagements au sein du travail. Nos discussions et vos connaissances m'ont toujours été très utile pour chercher et s'approfondir plus.

Je tiens également à remercier monsieur **Marc SALLE** ancien directeur du laboratoire de Moltech-Anjou pour m'avoir accueilli. Tout de même je remercie monsieur **Ronan SAULEAU** pour son accueil au sein du laboratoire de l'IETR de Nantes.

Je remercie monsieur **Philippe BLANCHARD** de m'avoir accueilli dans le groupe SCL système conjugué linéaire ainsi que les membres de ce groupe : **Philippe LERICHE, Frédéric GOHIER, Sylvie DABOS, Olivier SEGUT, Maïtena OCAFRAIN, Lionel SANGUINET** et **Clément CABANETOS** merci de m'avoir entendu et pour vos avis.

Je voudrai bien aussi remercier les membres de jury d'avoir accepté de juger ma thèse de doctorat et assister à ma soutenance.

Tous mes travaux n'auraient jamais été sans de nombreuses personnes. Merci **Patrick DERVAL** pour les dépôts de couches, **Stéfane GINESTAR** pour les formations en salle blanche, **Magalie ALLAIN** pour l'étude thermogravimétrique ainsi que pour la diffraction des rayons X sur les films, **Sylvie DABOS** pour la profilométrie et **Olivier ALEVEQUE** pour les formations sur les appareillages. Merci également à monsieur **Jean-Yves MEVELLEC** de l'IMN de Nantes pour la spectroscopie RAMAN et à monsieur **Guy LOUARN** pour ses avis.

Je remercie également **Yara ACETA**, ma collègue de bureau et post doctorante avec moi sur le même sujet pour ses connaissances diverses, support permanent et motivation et pour son suivi de mes travaux et de la formation intensifiée sur la microscopie à force atomique AFM.

Je suis également bien reconnaissante pour tous les collègues au sein du laboratoire de MOLTECH-Anjou ainsi que ceux du laboratoire de l'IETR de Nantes, votre présence à mes côtés dans les meilleurs moments ainsi que dans les mauvais moments m'a encouragé à succéder. Je n'oublierai jamais les bons moments passés ensemble. Je remercie aussi les meilleurs collègues de bureau **Youssef AIDIBI, Pablo SIMON, Fanny PEIGNEGUY** et **Maksym DEKHTIYARENKO** pour les petites discussions et les sourires.

Un merci spécial pour une collègue qui est devenue comme une sœur et qui m'a accompagné depuis le début de cette aventure scientifique ; merci de tout mon cœur **Nagham IBRAHIM**.

Une énorme pensée à ma famille qui a toujours été là pour moi, pour m'encourager, me soutenir, ma sœur et mon frère pour leur amour et présence malgré les distances et pour les longues soirées en vidéo ! Merci également à mes proches amis au Liban, ce n'était pas facile mais sans vous je ne serais jamais là.

Sommaire

Liste d'abréviations	9
Introduction générale	13
Chapitre 1 : La flexoélectricité: une nouvelle voie de couplage mécanoélectrique	17
1. Flexoélectricité et piézoélectricité	19
1.1. Différences et ressemblances	19
1.2. Différentes polarisations possibles	20
1.3. Matériaux ferroélectriques	22
2. Flexoélectricité.....	24
2.1. Généralités	24
2.2. Historique de la flexoélectricité	25
3. Paramètres influençant la flexoélectricité	26
3.1. Épaisseur de la couche	26
3.2. Effet de la température	27
3.3. Effet de la permittivité	28
4. Facteurs contribuant à la flexoélectricité	29
4.2. La flexoélectricité statique	29
4.3. La flexoélectricité dynamique	31
4.4. La piézoélectricité de surface	31
5. Méthodes expérimentales de la mesure de la flexoélectricité	34
5.1. Flexoélectricité directe.....	34
5.2. Flexoélectricité inverse	36
6. La flexoélectricité dans les matériaux.....	38
6.1. Flexoélectricité dans les semi-conducteurs inorganiques	38
6.2. La flexoélectricité dans les multicouches	39
6.3. La flexoélectricité dans les matériaux organiques.....	40
6.4. Impact de la flexoélectricité sur les propriétés des matériaux diélectriques.....	41
6.5. Quelques valeurs de coefficients flexoélectriques	42
7. Exemples d'applications potentielles de la flexoélectricité.....	43
8. Conclusion et Positionnement du sujet : étude de la flexoélectricité dans les films polymères conjugués	45
Références	47
Chapitre 2 : Matériel et méthodes	53
1. Préparation des échantillons	55
1.1. Différentes méthodes de dépôts de films	55
1.1.1. Dépôts des couches de polymère	55

1.1.2.	Dépôts des électrodes sur le film polymère (top électrodes).....	56
1.2.	Dispositifs flexoélectriques : démarche adoptée	57
2.	Flexoélectricité :.....	58
2.1.	Montage expérimental	58
2.1.	Equations pour le calcul des coefficients flexoélectriques	59
3.	Caractérisations diélectriques, chimiques et morphologiques	61
3.1.	Mesures diélectriques.....	61
3.2.	Microscopie à force atomique	62
3.3.	Profilomètre	62
3.4.	Analyse thermogravimétrique	62
3.5.	Mesure de la conductivité planaire 4 pointes	63
3.6.	Mesure de la conductivité DC.....	63
3.7.	Spectroscopie RAMAN	63
3.8.	Diffraction des rayons X sur les films	64
	Références	65
	Chapitre 3 : Exploration de la flexoélectricité dans des polythiophènes conjugués	67
1.	Introduction : les polymères conjugués.....	69
1.1.	Historique et structures	69
1.2.	Polymères conjugués : propriétés électroniques	70
1.3.	Polymères conjugués : calcul de l'énergie de gap	72
1.4.	Caractère semi-conducteur des polymères conjugués à l'état neutre.....	75
1.5.	Conduction des polymères conjugués à l'état dopé.....	79
1.6.	Synthèse des polythiophènes	83
1.6.1.	Polymérisation chimique	83
1.6.2.	Polymérisation électrochimique	83
2.	Étude de la flexoélectricité pour des polymères conjugués à base de thiophène	85
2.1.	Poly-EDOT et poly-PRODOT	86
2.1.1.	Électropolymérisation des polymères	86
2.1.2.	Réponses flexoélectriques	90
2.2.	P ₃ HT et PDK.....	92
2.2.1.	P ₃ HT : polymère régiorégulier.....	92
2.2.2.	PDK : Polymère de type D/A	93
2.3.	Bilan des premières mesures	95
3.	Études de polymères polyélectrolytes.....	96
3.1.	Flexoélectricité de polymères électrolytes conjugués.....	97
3.2.	Influence de la fréquence d'oscillation	99

4.	Films de P ₃ HT-PCBM : vers un effet de photoflexoélectricité ?.....	101
4.1.	Résultats photo-flexoélectriques.....	102
5.	Conclusion.....	105
	Références	107
	Chapitre 4 : Le PEDOT:PSS comme matériau pour la flexoélectricité.....	111
1.	Introduction :.....	113
1.1.	PEDOT:PSS définition et formule.....	113
1.2.	Synthèse du complexe PEDOT:PSS	114
1.3.	Propriétés du PEDOT :PSS.....	115
1.3.1.	Méthodes de déposition	115
1.3.2.	Conductivité.....	115
1.3.3.	Stabilité du PEDOT:PSS.....	117
1.3.4.	Utilisations	118
1.3.5.	Morphologie et état de surface du PEDOT:PSS	119
1.3.6.	Propriétés mécaniques.....	119
1.3.7.	Propriétés thermoélectriques.....	120
2.	Tests préliminaires	122
2.1.	Méthode de dépôt.....	122
2.2.	Importance du recuit	122
2.3.	Différentes formulations de PEDOT:PSS.....	122
2.4.	Électrodes supérieures (Top électrodes)	123
3.	Top électrode d'aluminium.....	123
3.1.	Préparation des échantillons de PEDOT:PSS et flexoélectricité	123
3.2.	Étude de la flexoélectricité des échantillons	124
3.3.	Essais d'amélioration du coefficient flexoélectrique par dilution ou concentration des solutions de PEDOT:PSS.....	127
3.4.	Vieillessement des dispositifs au tops d'alu	133
3.5.	Essais pour résoudre le vieillissement	134
3.5.1.	Plastification- multicouche	134
3.5.2.	Régulation de l'acidité du PEDOT :PSS.....	135
4.	Top électrode or.....	136
4.1.	Préparation des échantillons	136
4.2.	Résultats.....	137
4.2.1.	Conductivité des échantillons	137
4.2.2.	Mesures diélectriques et de conductivité en fréquence	138
4.2.3.	Réponse flexoélectrique	140

4.2.4.	Calcul de l'épaisseur de la couche d'oxyde.....	141
4.3.	Essais d'amélioration du coefficient flexoélectrique	142
4.3.1.	Le rinçage.....	142
4.3.2.	L'ajout de plastifiants tel que le xylitol	143
4.3.3.	Préparation des échantillons	143
4.3.4.	Constantes diélectriques.....	144
4.3.5.	Réponse flexoélectrique	145
4.3.6.	Microscopie à force atomique	146
4.3.7.	Spectroscopie RAMAN	147
4.3.8.	Diffraction des rayons X sur les films	148
5.	Polystyrène sulfonate de sodium (PSS-Na)	149
5.1.	Introduction	149
5.2.	Préparation des échantillons	150
5.3.	Étude diélectrique.....	151
5.4.	Flexoélectricité.....	152
6.	Contribution de la piézoélectricité et applications	154
6.1.	Piézoélectricité de surface.....	154
6.2.	Réponse flexoélectrique du PEDOT:PSS déposé sur substrat flexible.....	156
7.	Conclusion.....	158
	Références	161
	Conclusion générale	167
	Liste des articles	171
	Liste des colloques	171

Liste d'abréviations

AFM	Microscopie à force atomique
BF	Basse fréquence
BST	Titanate de barium et de strontium
BT	Titanate de barium
CB	Bande de conduction
CdS	Sulfure de cadmium
C₆₀	Fullerène
DC	Courant continu
d_{33}^{eff}	Coefficient pseudo piézoélectrique effectif
d_{33}^{eff}	Coefficient pseudo piézoélectrique effectif
DMF	N,N-Diméthylformamide
DMSO	Diméthylsulfoxyde
DRX	Diffraction des rayons X
eV	Electron-volt
FTJ	Jonctions ferroélectriques tunnel
G	Courbure
GMO	Glycérol monooléate
GOPS	3-glycidoxypropyltriméthoxysilane
HF	Haute fréquence
HOMO	Highest occupied molecular orbital
ITO	Oxyde d'indium et d'étain

LC	Cristaux liquides
LCD	Dispositif d'affichage à cristaux liquides
LGD	Landau-Ginsburg-Devonshire
LUMO	Lowest unoccupied molecular orbital
MPB	Phases morphotropiques
OFET	Transistors organiques à effet des champs
OLED	Diodes électroluminescentes organiques
OPV	Cellules photovoltaïques organiques
OSC	Organic solar cells
PA	Polyacétylène
PCBM	[6,6]-phényl-C ₆₁ -butanoate de méthyle
PEDOT	Poly(3,4-éthylènedioxythiophène)
PC	Polycarbonate
PE	Polyéthylène
PET	Polyéthylène téréphtalate
PIN	0.3Pb(In _{0.5} Nb _{0.5})O ₃
PMN	Niobate de magnésium et de plomb
PMT	0,35Pb(Mg _{1/3} Nb _{2/3})O ₃
PolyEDOT	Poly(3,4-éthylènedioxythiophène)
PolyProDOT	Poly(3,4-propylènedioxythiophène)
PPP	Poly(p-phenylène)
PPV	Poly(phenylène vinylène)
ProDOT	Propylènedioxythiophène
PSS⁻	Anion polystyrène sulfonate

PSS-H	Polystyrène sulfonate d'hydrogène
PT	0,35PbTiO ₃
PTV	Poly(thiophène vinylène)
PU	Polyuréthane
PVDF	Polyfluorure de vinylidène
PVDF-TrFE	Polyfluorure de vinylidène trifluoroéthylène
PZT	Zircono titanate de plomb
RH%	Humidité relative en pourcent
RMS	Rugosité de surface
SCL	Systèmes conjugués linéaires
Sst	Acier inoxydable
STO	Oxyde de titane et strontium
TFSI	Bis(trifluorométhylsulfonyl)imide
UV	Ultraviolet
VB	Bande de valence

Introduction générale

Introduction générale

La conversion d'énergie mécanique en énergie électrique via des matériaux électroactifs est principalement connue au travers de l'effet piézoélectrique et des applications qui en découlent, notamment dans le domaine des actionneurs, capteurs et de la récupération d'énergie ambiante. Cependant, les matériaux piézoélectriques sont limités du fait que la piézoélectricité peut se révéler seulement pour des matériaux non centrosymétriques qui vont se polariser sous une déformation homogène. Beaucoup moins connue, la flexoélectricité est également une propriété mécanoélectrique qui correspond à une polarisation électrique induite par un gradient de déformation sans restriction de symétrie. Un gradient de déformation, qui n'est autre qu'une déformation inhomogène, est possiblement induit sur tous types de matériaux solides (quelle que soit leur symétrie d'espace) par l'application de pressions non homogènes, courbure locale, défauts structurels, gradient d'élasticité... En outre, aux petites échelles (micrométrique voire même nanométrique) le gradient de déformation devient plus important de plusieurs ordres de grandeur par rapport à l'échelle macrométrique induisant une exaltation de l'effet flexoélectrique. La flexoélectricité a été principalement étudiée dans des oxydes métalliques diélectriques et a permis d'atteindre des coefficients flexoélectriques, qui traduisent la conversion mécano-électrique, de l'ordre de quelques dizaines de $\mu\text{C}/\text{m}$. Dans les matériaux polymères souples comme le polyuréthane, si l'effet flexoélectrique a également été mis en évidence, les coefficients sont bien moindres d'un facteur mille et ne dépassent pas la dizaine de nC/m .

Le projet de la thèse, soutenue par le RFI Wise et l'université d'Angers, porte sur le domaine de films polymères électroactifs destinés à assurer une conversion d'énergie mécanoélectrique par l'effet flexoélectrique. En particulier, objectif de la thèse est d'évaluer le potentiel de films organiques semiconducteurs dérivés du polythiophène avec une épaisseur micrométrique déposés sur des supports métalliques flexibles pour obtenir des coefficients flexoélectriques les plus élevés possibles. La combinaison de films souples possédant une flexoélectricité exaltée

devrait permettre d'envisager d'utiliser ces films comme capteurs directs de grandes courbures ($>100 \text{ m}^{-1}$) pour le contrôle de structures très flexibles ou encore pour des applications de récupération d'énergie mécanique ambiante issue de différentes sources (mouvement du corps, flux d'air, structures gonflables). Cette thèse se divise en 4 chapitres.

Le chapitre 1 introduit la flexoélectricité, ses propriétés et son historique. Il y est aussi présenté les différents montages issus de la littérature pour effectuer l'analyse de cet effet. D'autre part, les facteurs pouvant contribuer à la flexoélectricité, les travaux réalisés sur divers types de matériaux et les applications possibles sont décrits.

Dans le chapitre 2, la méthode de préparation de nos dispositifs flexoélectriques est détaillée ainsi que le montage utilisé tout au long de nos travaux. La démarche utilisée pour le calcul du coefficient flexoélectrique est exposée. Les différentes caractérisations réalisées sur nos échantillons ainsi que les paramètres et les conditions expérimentales sont indiquées.

Le chapitre 3 s'intéresse à plusieurs classes de polymères conjugués dérivés du thiophène, directement électropolymérisés ou déposés par drop casting sur des supports flexibles en acier inoxydable, dans le but d'évaluer leur coefficient flexoélectrique.

Le chapitre 4 se focalise sur la flexoélectricité du PEDOT:PSS, polyélectrolyte complexe qui associe un polymère conjugué, le poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT) avec un polymère non conjugué, le polystyrène sulfonate (PSS). Plusieurs compositions de PEDOT:PSS sont étudiées. L'impact de la concentration de la solution utilisée ainsi que le rôle que peut jouer la nature de l'électrode supérieure (top électrode) et son influence sur les propriétés diélectriques et flexoélectriques des dispositifs sont examinés. Enfin, quelques traitements simples dans le but d'augmenter le coefficient flexoélectrique sont proposés.

*Chapitre 1 : La flexoélectricité: une
nouvelle voie de couplage
mécanoélectrique*

1. Flexoélectricité et piézoélectricité

1.1. Différences et ressemblances

Le couplage mécano-électrique, correspondant à la transformation des variables mécaniques en variables électriques concerne une grande variété de matériaux comme certains oxydes et polymères. L'effet le plus connu est la piézoélectricité avec tous les champs d'applications divers qui exploitent ce phénomène tels que les accéléromètres, les capteurs, les générateurs... La piézoélectricité peut être directe (Figure 1.1a) : dans ce cas, la polarisation électrique est induite par une contrainte mécanique uniforme (T) et se traduit par une tension aux bornes du matériau en circuit ouvert. L'effet inverse correspond à la réponse mécanique (déplacement u et déformation longitudinale $S=u/l$ du matériau de longueur initiale l) induite par l'application d'une tension électrique V (Figure 1.1b).

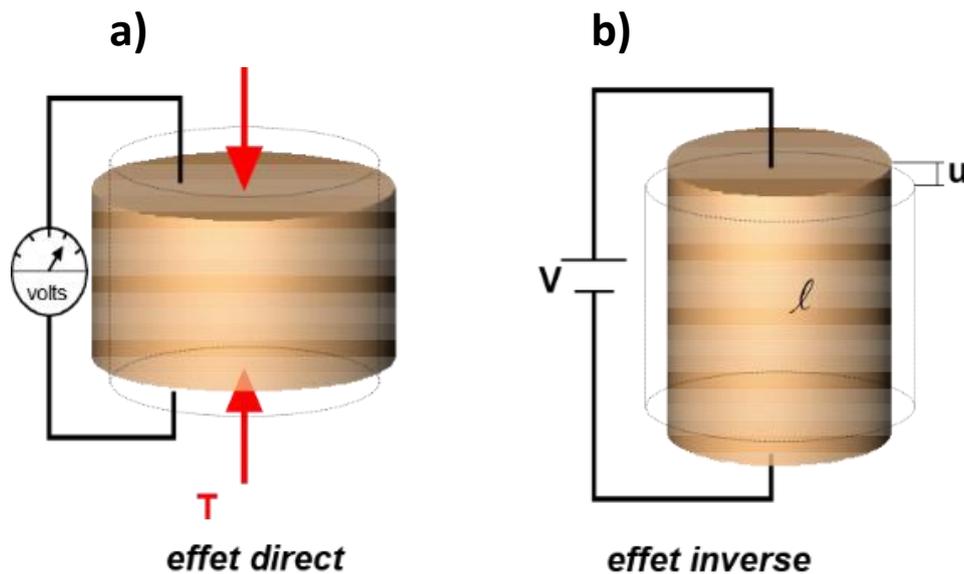


Figure 1.1 Schéma illustrant l'effet piézoélectrique a) direct et b) inverse.

Semblable à la piézoélectricité, la flexoélectricité est aussi un couplage induisant une polarisation comme réponse à un stimulus mécanique (effet direct) mais une différence importante existe entre les deux effets. La piézoélectricité ne concerne que les matériaux non centrosymétriques puisque la déformation uniforme appliquée ne peut pas polariser les matériaux centrosymétriques (voir Figure 1.2 b). Par contre la flexoélectricité est une propriété universelle de tous les matériaux correspondant à l'apparition d'une polarisation induite par un gradient de déformation qui rompt la symétrie d'espace (voir Figure 1.2). Ainsi, la variation de polarisation ΔP induite ne dépend pas de la symétrie du cristal mais de l'inhomogénéité de la

déformation qui déplace les barycentres des anions et des cations et le nuage électronique des atomes de leurs états d'équilibre¹.

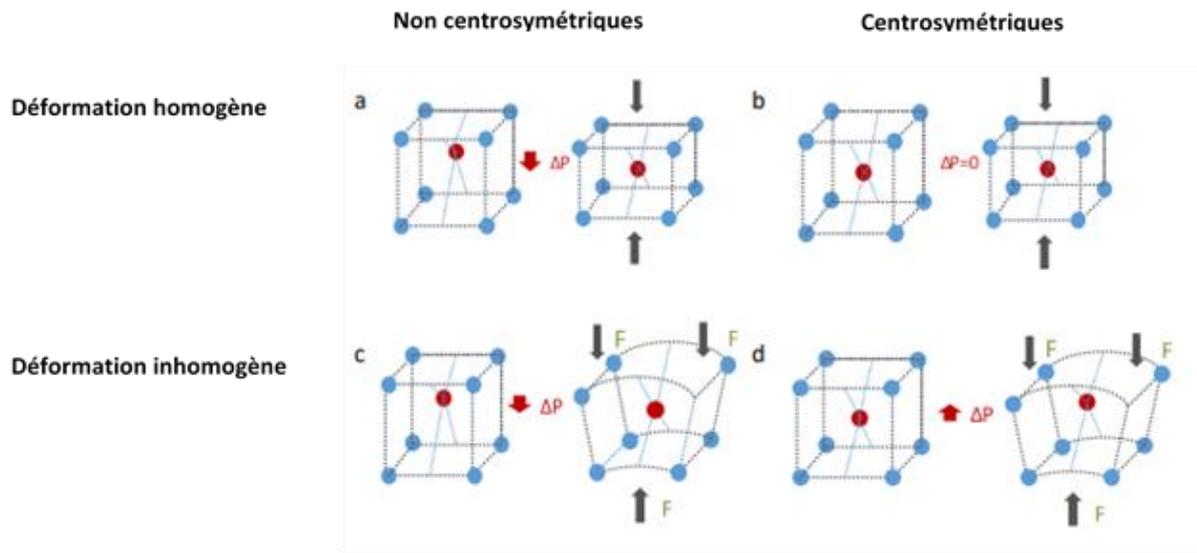


Figure 1.2 Effet de la déformation homogène et non-homogène sur les matériaux centrosymétriques et non-centrosymétriques : polarisation des matériaux non centrosymétriques par déformation homogène (a et b) polarisation dans les deux cas par déformation inhomogène (c et d).

De plus, il existe aussi une flexoélectricité inverse qui correspond à l'apparition d'une déformation induite par un gradient de champ électrique et qui se manifeste aussi par la courbure induite par un champ électrique uniforme. Ces deux effets, bien que rapportés à la fois théoriquement²⁻⁴ et expérimentalement⁵⁻⁷, font encore l'objet de nombreuses études. Comme l'effet flexoélectrique direct, l'effet flexoélectrique inverse montre une forte dépendance des dimensions du matériau⁸. Ainsi, la flexoélectricité inverse diminue fortement avec l'augmentation de la taille de l'échantillon. L'effet de taille semble être un inconvénient à l'application de la flexoélectricité directe et inverse à l'échelle macroscopique mais peut s'avérer au contraire bénéfique dans les structures à l'échelle nanométrique.

1.2. Différentes polarisations possibles

Il est vrai que dans la majorité des cas la polarisation est expliquée par la dissymétrie des ions créés au niveau de la maille suite à l'application d'un gradient de déformation mais la polarisation en réalité peut être induite par 3 mécanismes différents :

- ✓ La flexoélectricité ionique : induite par le déplacement relatif des ions de charges électriques opposées

- ✓ La flexoélectricité électronique : la polarisation est produite par la déformation du nuage électronique de l'atome
- ✓ La flexoélectricité d'orientation polaire : cette polarisation est due à l'orientation des moments dipolaires permanents vers un même point, elle est généralement propre aux cristaux liquides (LC) dont la polarisation induite se manifeste par un réarrangement des structures asymétriques présentes. Deux types d'asymétries existent : la forme poire et la forme banane (voir Figure 1.3 et Figure 1.4).⁹

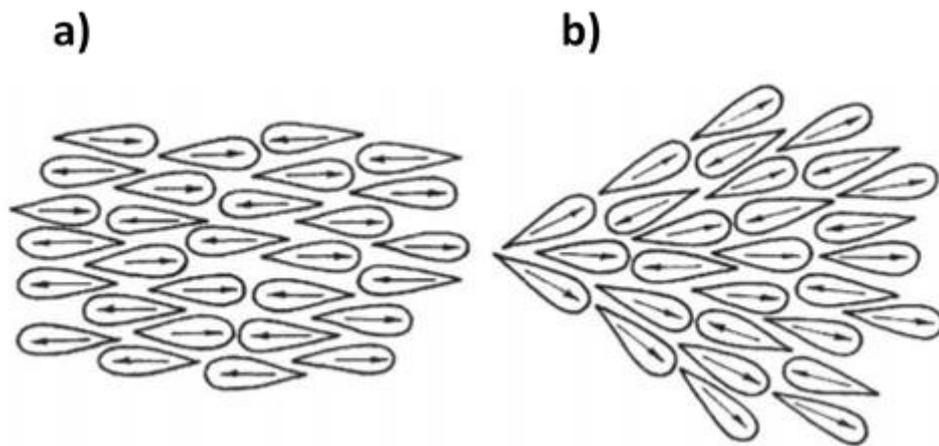


Figure 1.3 Molécules de cristaux liquides de forme poire (calamitique) a) sans et b) avec déformation⁹.

Dans les LC alignés avant la déformation, l'orientation moyenne (directeur) est dans la même direction. Toutes les molécules sont polarisées, mais la polarisation nette du milieu est nulle en raison de la distribution aléatoire des dipôles (voir Figure 1.3a).

Dans le cas d'une déformation avec la phase calamitique (en forme de poire/tige) (Figure 1.3b), les LC subissent une déformation non uniforme. Cela amène les molécules à se réorienter vers un état énergétiquement favorable. Dans cet état, plusieurs dipôles sont orientés dans le même sens, ce qui provoque une polarisation nette à travers le milieu vers la droite.

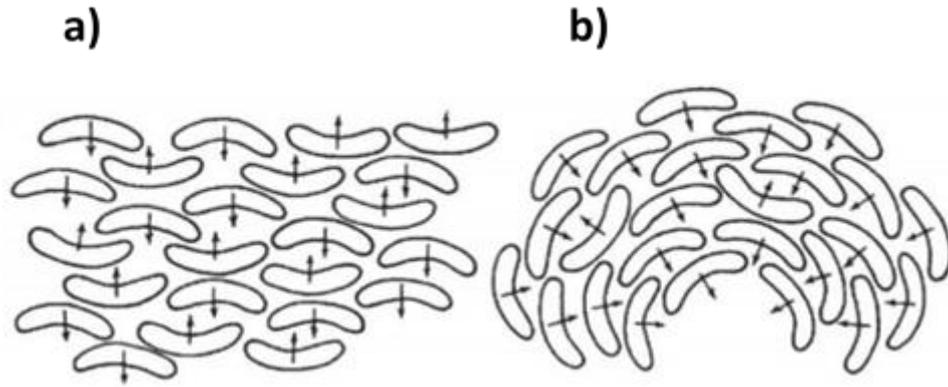


Figure 1.4 Molécules de cristaux liquides en forme banane (Bentphase) a) sans et b) avec déformation.

Avec le noyau Bentphase (en forme de banane) (Figure 1.4) sous déformation, la polarisation nette à travers le milieu est verticale descendante. Par conséquent, l'effet flexoélectrique se manifeste par une polarisation induite par la courbure des cristaux liquides. Cet effet devient plus important dans les structures avec une plus grande courbure (rayon plus petit).

1.3. Matériaux ferroélectriques

Dans tous les cristaux, l'axe polaire correspond généralement à l'une des directions de symétrie élevée de la maille élémentaire. Les cristaux sont regroupés en 7 systèmes cristallins : cubique, tétragonal, orthorhombique, monoclinique, triclinique, hexagonal et trigonal et qui sont divisés en 32 classes selon leur symétrie de groupe ponctuel. Parmi les 32 classes, 11 sont centrosymétriques et les 21 autres sont non-centrosymétriques puisqu'elles ne possèdent pas un centre de symétrie c'est-à-dire qu'elles ne restent pas invariantes sous inversion dans l'espace. Seulement 20 d'entre elles sont piézoélectriques avec 10 qui se polarisent sous contrainte mécanique et les 10 autres possèdent une polarisation spontanée.

Les matériaux ferroélectriques présentent une polarisation électrique spontanée au-dessous d'une certaine température de transition de phase ou aussi appelée température de Curie. Cette polarisation peut être inversée suite à l'application d'un champ électrique externe appelé champ coercitif E_c . Dépendamment de la structure cristalline du matériau étudié, l'inversion ferroélectrique peut être de 180° (inversion ferroélectrique pure) ou avec de plus bas angles, 90° pour les phases tétraogonales, 71° ou 109° pour les phases rhomboédriques. Une caractéristique importante des ferroélectriques est le cycle d'hystérésis P-E montré dans la Figure 1.5.

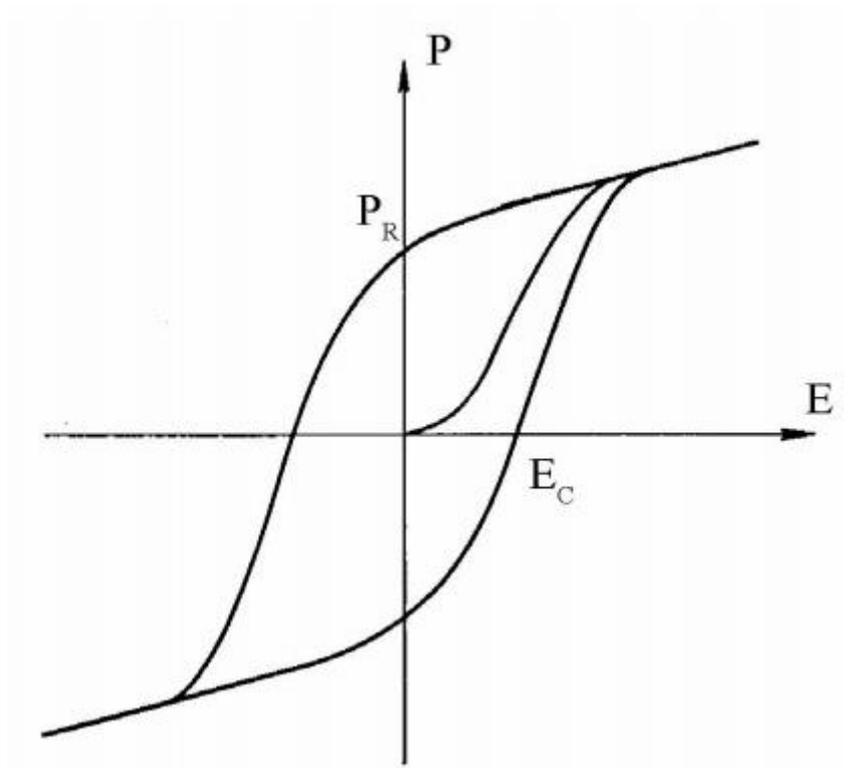


Figure 1.5 Cycle d'hystérésis d'un matériau ferroélectrique.

Il existe toujours une déformation spontanée associée à la polarisation spontanée alors toute inversion polaire d'un angle plus petit que 180° est associée à une inversion de la direction de la déformation spontanée, aussi appelée inversion ferroélastique. Par contre une inversion de 180° ne change pas l'axe polaire et alors par la suite ne change pas la direction de la déformation spontanée et par conséquent l'inversion uniaxiale n'est pas ferroélastique. En raison de leurs propriétés d'inversion de polarisation spontanée, leur couplage polarisation-déformation, et leurs grandes valeurs de constantes diélectriques, les matériaux ferroélectriques sont utilisés dans une large gamme d'applications technologiques. Dans toutes ces applications, ces matériaux subissent des déformations par application des contraintes ou d'un champ électrique d'où l'importance des propriétés mécaniques et électromécaniques de ces matériaux.

2. Flexoélectricité

2.1. Généralités

Dans le cas général d'un matériau diélectrique à la fois piézoélectrique et flexoélectrique, la polarisation induite par une déformation et un gradient de déformation est donnée par l'expression suivante :

$$P_i = e_{ijk}\epsilon_{jk} + \mu_{ijkl} \frac{\partial \epsilon_{kl}}{\partial x_j} \quad (1)$$

Où P_i est la polarisation électrique, ϵ_{jk} et ϵ_{kl} sont les composantes de la déformation, e_{ijk} est le tenseur piézoélectrique de troisième ordre, μ_{ijkl} le coefficient flexoélectrique (tenseur d'ordre 4) et x_j , la coordonnée spatiale. Le premier terme dans le membre de droite représente la réponse piézoélectrique en polarisation suite à l'application d'une déformation homogène. Le second terme représente la réponse flexoélectrique en polarisation suite à l'application d'un gradient de déformation. On peut noter que dans le cas de structures en flexion, le gradient de déformation dans l'épaisseur du matériau n'est rien d'autre que la courbure locale (voir Figure 1.6).

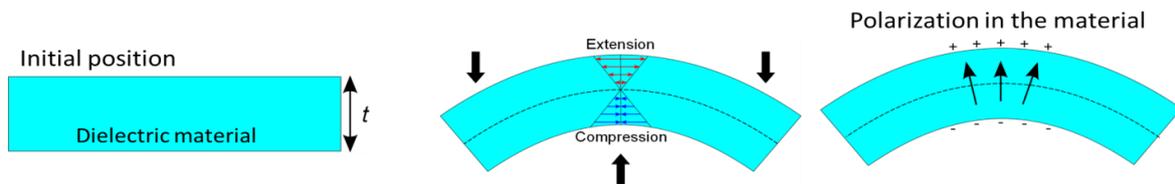


Figure 1.6 Schéma d'une structure flexoélectrique. Quand le film subit un moment de flexion, la polarisation est induite par le gradient de déformation dans la direction de l'épaisseur : Déformation en compression sous la ligne neutre en pointillés et en extension au-dessus¹⁰.

Ainsi, même si le coefficient flexoélectrique est typiquement de deux ordres de grandeur inférieur au coefficient piézoélectrique, le gradient de déformation ($\sim 10^6 \text{ m}^{-1}$) peut être jusqu'à sept ordres de grandeurs supérieur à la déformation ($\sim 1 \%$) dans le cas des films d'épaisseur nanométrique¹⁰. Dans certains cas spécifiques comme dans les couches minces épitaxiées, l'effet flexoélectrique peut donc surpasser l'effet piézoélectrique. Il est également intéressant de noter que l'effet flexoélectrique est exploitable directement et ne nécessite pas une étape de polarisation sous champ électrique intense, comme c'est le cas pour les polymères et oxydes piézoélectriques. Cette étape de polarisation est indispensable pour conférer un effet

piézoélectrique macroscopique, mais elle peut être délicate et entraîne un phénomène inévitable de vieillissement (aging) des caractéristiques.

Même si l'effet flexoélectrique connaît un certain engouement depuis environ 7 ans suite à la publication de résultats prometteurs dans les films minces ferroélectriques, la flexoélectricité fut découverte dans les cristaux liquides dans les années 60¹¹, l'effet mécanique favorisant la réorientation des molécules polarisées de formes irrégulières. Par la suite, l'effet a été mis en évidence dans les diélectriques solides et plus spécialement les matériaux de structure pérovskite.

Dans le cas de la flexoélectricité directe, une série d'expériences a été réalisée en premier sur les pérovskites et les coefficients flexoélectriques transverse μ_{1122} et longitudinal μ_{1111} ont été les premiers composants de la matrice du coefficient flexoélectrique à être déterminés¹². Il existe aussi un troisième coefficient appelé le coefficient de cisaillement μ_{1211} mais il n'a été étudié que très récemment dans les céramiques massives. Peu après, des pérovskites ferroélectriques et paraélectriques ont été caractérisées tels que le titanate de baryum (BT)¹³, titanate de baryum et de strontium (BST)¹⁴, niobate de magnésium et de plomb (PMN)¹² et le zircono-titanate de plomb (PZT)¹⁵. Les coefficients longitudinal, transversal et de cisaillement sont les seuls coefficients non nuls dans les cristaux cubiques. En ce qui concerne les polymères dont le comportement est proche de celui des cristaux liquides, il existe encore plus de composants du coefficient non nuls.

L'effet flexoélectrique a été étudié initialement dans les isolants diélectriques mais peut aussi se trouver dans les semi-conducteurs qui sont à présent considérés comme matériaux d'intérêt pour le couplage mécano-électrique.

2.2. Historique de la flexoélectricité

La flexoélectricité dans les solides a été théoriquement discutée par Maskevichh et Tolpyco¹⁶ qui se sont basés sur la dynamique des cristaux. La première étude expérimentale a été réalisée en 1964 par Kogan sur les cristaux centrosymétriques dans le contexte électron-phonon et où la flexoélectricité était le seul phénomène pouvant expliquer ceci. Par la suite, Harris a découvert en 1965 les microscopiques de la flexoélectricité¹⁷ et vers 1968 Mindlin a pu expliquer l'effet¹⁸.

En 1981, Indenbom et ses collègues ont introduit le terme effet flexoélectrique sur les solides qu'ils ont emprunté à la physique des cristaux liquides et cette appellation a remplacé le terme de la piézoélectricité non locale, et depuis ce remplacement de nomenclature, la flexoélectricité fut reconnue comme analogue à la piézoélectricité. Vers la fin des années 1980, les études de Tagantsev ont changé ce point de vue puisqu'il a prouvé que la flexoélectricité n'est pas une contribution dynamique ou de surface mais bien différente de la piézoélectricité¹⁹.

Après les années 2000, plus d'études ont été menées sur la flexoélectricité surtout après les travaux expérimentaux de Cross sur les céramiques ferroélectriques^{12,14,15}. Dans quelques systèmes tels que BaTiO₃, le coefficient mesuré est bien plus grand que les estimations et de nombreux cristaux simples et ferroélectriques ont été analysés. Les informations les plus détaillées ont été obtenues pour le système SrTiO₃ par Zhao et ses collègues²⁰.

Il a été récemment découvert que le couplage flexoélectrique peut interférer largement avec différents phénomènes physiques dans les solides. Parmi les nombreuses études théoriques sur ce sujet, citons la théorie Landau de Morozovska²¹ pour les domaines des murs ferroélectriques, Yudin pour l'impact de la flexoélectricité sur les propriétés de ces domaines²² et Catalan pour le modèle de la flexoélectricité interne dans les couches minces^{23,24}. On peut aussi citer les résultats récents de Gruverman sur la flexoélectricité sur le contrôle de la polarisation par le gradient de déformation dans les couches minces²⁵. Lu et ses collègues ont travaillé sur le même phénomène mais à l'échelle nanométrique²⁶.

3. Paramètres influençant la flexoélectricité

3.1. Épaisseur de la couche

L'effet flexoélectrique dans les couches minces a suscité un grand intérêt puisque le gradient de déformation (égal à la courbure dans le cas d'une flexion) est inversement proportionnel à l'épaisseur du matériau. Ainsi, la flexoélectricité induite par le gradient de déformation est supposée être exaltée à l'échelle nanométrique²⁷. Les études sur la dépendance de la flexoélectricité vis-à-vis de l'épaisseur des couches ont montré que les plus grandes valeurs du coefficient flexoélectrique concernent les échelles nanométriques conduisant même à un effet flexoélectrique supérieur à l'effet piézoélectrique^{28,29}. Le but principal est de profiter de cet

effet pour la miniaturisation des dispositifs et l'application dans le domaine des nanotechnologies.

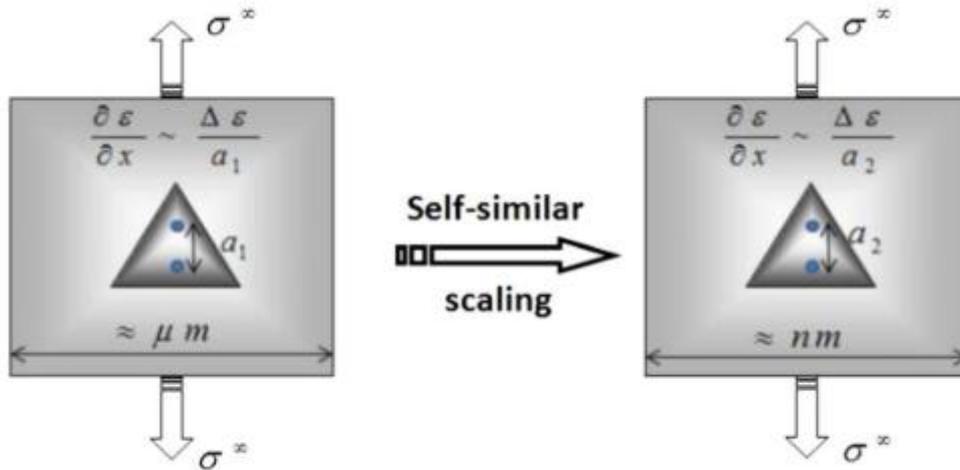


Figure 1.7 Illustration des effets de taille dus à la mise à l'échelle des gradients de déformation³⁰.

Dans la Figure 1.7 Majdoub et ses collègues représentent deux inclusions triangulaires soumises à une contrainte à deux échelles de longueur différentes (μm vs. nm) avec le même rapport hauteur/largeur, le champ de déformation reste le même sur les deux échelles de longueur, mais l'échelle des gradients de déformation est de $1/a_i$ et donc inversement proportionnelle avec l'épaisseur. Comme la déformation ε appliquée est la même et $a_1 > a_2$ on aura $\frac{\Delta\varepsilon}{a_1} < \frac{\Delta\varepsilon}{a_2}$ (voir Figure 1.7). Il est alors évident que pour les matériaux à l'échelle nanométrique l'effet flexoélectrique devient plus important.

Ainsi, la flexoélectricité dépendante de la taille peut contribuer de manière significative au couplage électromécanique de matériaux piézoélectriques à l'échelle nanométrique, qui doit être incorporée lors de la modélisation des réponses électroélastiques des nanostructures piézoélectriques.

3.2. Effet de la température

L'effet thermique joue aussi un rôle important sur la flexoélectricité puisque la température affecte la cristallinité du matériau. De plus, par rapport aux matériaux piézoélectriques, il est attendu que les matériaux flexoélectriques peuvent être actifs sur une gamme de température plus large. Il a été constaté dans la BST que le coefficient flexoélectrique passe par un maximum au point de transition de phase³¹. Par la suite, la dépendance de la flexoélectricité

avec la température dans les nanostructures de pérovskite BaTiO₃ et SrTiO₃ a également été mesurée^{32,33}. Pour le BST, BaTiO₃ et SrTiO₃, la chute rapide de la permittivité diélectrique dans la phase paraélectrique conduit à une flexoélectricité incohérente lorsque la température augmente. Le pic diélectrique étroit et pointu se produisant au niveau de la transition de phase ferroélectrique/paraélectrique limite l'effet flexoélectrique amélioré dans une plage de température étroite. Toutes ces expériences ont caractérisé la flexoélectricité en deçà de 70 °C, et ne permettent pas d'envisager des applications à haute température. Alternativement, un matériau à haute température de Curie peut être privilégié pour améliorer la flexoélectricité. Très récemment, Shu et al ont rapporté le comportement flexoélectrique dans un monocristal de composition 0.3Pb(In_{0.5}Nb_{0.5})O₃- 0,35Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0,35PbTiO₃ (PIN-PMT-PT)³⁴. La température de Curie de PIN-PMT-PT est à 229 °C mais le cristal subit une transformation du macro-domaine à micro-domaine à 209 °C. Le coefficient flexoélectrique effectif maximum est de 125 μC/m mesuré à 209 °C. Mais au-dessus de la température de Curie, il chute à 27 μC/m.

3.3. Effet de la permittivité

Il a été montré théoriquement et expérimentalement que la flexoélectricité est fortement liée à la permittivité diélectrique des matériaux³¹ qui elle aussi présente un maximum à la température de Curie. Ceci a été vérifié sur les pérovskites et les nanomatériaux. Tous les coefficients flexoélectriques mesurés sont résumés dans le Tableau 1.1, ainsi que leur valeur de permittivité diélectrique.

Tableau 1.1 Valeurs des composants du coefficient flexoélectrique et de la permittivité diélectrique de quelques matériaux.

Matériau	ϵ_r	μ_{1122} (μC/m)	μ_{1111} (μC/m)	μ_{1212} (μC/m)
PMN	11720	3,4 ¹²		
PZT	2130	1,4 ³⁵		
BST	13200	20-100 ^{14,27}	120 ⁵	110 ⁶
BT	2300	9 ¹³		
STO	300	4x10 ⁻³ ³⁶	9x10 ⁻³ ³⁶	30x10 ⁻³ ³⁶
PMN-PT	5000	70,8-100,8 ³⁷		

4. Facteurs contribuant à la flexoélectricité

Malgré les études réalisées, la flexoélectricité n'est toujours pas bien comprise notamment dans les céramiques polycristallines où la présence de joints de grains semble favoriser un coefficient flexoélectrique élevé. Ainsi, un cristal simple devrait avoir un effet moins important mais ce n'est pas le cas avec le BaTiO₃, étudié par Catalan et ces collègues¹. On ne sait toujours pas si la flexoélectricité est un effet de volume ou de surface uniquement. Plusieurs tentatives d'explication de cet effet ont été menées et plusieurs propositions faites telle que la présence d'une contrainte interne, de nano régions polaires, d'une piézoélectricité de surface et d'une ferroélectricité résiduelle. Dans les diélectriques, il est fort probable que la flexoélectricité soit la combinaison de plusieurs facteurs. Ainsi, Zhang a montré dans son étude sur le BaTiO₃³⁸ que la piézoélectricité dite de surface contribue à 70% à l'effet flexoélectrique global. En effet, même dans les matériaux centrosymétriques, une piézoélectricité de surface est présente systématiquement et due à la rupture de la symétrie aux surfaces du matériau³⁸.

4.2. La flexoélectricité statique

Comme la flexoélectricité directe représente la relation linéaire entre la polarisation P_i et le gradient de déformation $\frac{\partial \epsilon_{kl}}{\partial x_j} = \nabla_j \epsilon_{kl}$ en l'absence de champs électrique extérieur, le tenseur flexoélectrique est donné par :

$$\mu_{ijkl} = \left(\frac{\partial P_i}{\partial (\nabla_j \epsilon_{kl})} \right)_{E=0} \quad (2)$$

De manière à simplifier le développement des expressions, on considère un système unidimensionnel et les équations vont s'écrire en fonction de la variable d'espace x . La flexoélectricité statique est obtenue en introduisant un couplage linéaire entre la polarisation et le gradient de déformation $\frac{\partial \epsilon}{\partial x}$ dans la densité volumique d'un potentiel thermodynamique¹⁶:

$$\Phi_G (P(x), \epsilon(x), x) = a\epsilon P^2 + \frac{1}{2} (\epsilon_0 \chi)^{-1} P^2 + \frac{c}{2} \epsilon^2 - \vartheta P \epsilon - f_1 P \frac{\partial \epsilon}{\partial x} - f_2 \epsilon \frac{\partial P}{\partial x} - PE - \epsilon G \quad (3)$$

où : ϵ_0 est la permittivité du vide ;

a le paramètre de maille ;

χ la susceptibilité électrique;

c le tenseur d'élasticité ;

ϑ le tenseur de piézoélectricité et f_1 et f_2 les tenseurs de la flexoélectricité ;

σ le tenseur des contraintes.

Dans cette expression les termes successifs correspondent aux énergies d'électrostriction, électrostatique, de déformation, de piézoélectricité et ceux de la flexoélectricité.

Le premier terme sera négligé dans le calcul de la flexoélectricité et selon Tagantsev on ramène le potentiel thermodynamique Φ_G sous forme d'équation de contribution :

$$\Phi_G = \Phi - \frac{f_1 + f_2}{2} \frac{\partial \varepsilon P}{\partial x} \quad (4)$$

$$\text{Avec } \Phi = \frac{1}{2} (\varepsilon_0 \chi)^{-1} P^2 + \frac{c}{2} \varepsilon^2 - \vartheta P \varepsilon - f \left(P \frac{\partial \varepsilon}{\partial x} - \varepsilon \frac{\partial P}{\partial x} \right) - P E - \varepsilon \sigma \quad (5)$$

Où $f = f_1 - f_2$ est le tenseur de flexocouplage ¹.

Le potentiel thermodynamique sera par la suite intégré par rapport au volume du solide $\int \Phi_G dV$. Il faut par la suite résoudre l'équation d'Euler-Lagrange :

$$\frac{\partial \Phi_G}{\partial A} - \frac{d}{dx} \left(\frac{\partial \Phi_G}{\partial \dot{A}} \right) = 0 \quad (6)$$

Avec A représentant l'une des variables du problème (ε ou P).

On obtient alors :

$$P = \varepsilon_0 \chi E + \mu \frac{\partial \varepsilon}{\partial x} + e \varepsilon \quad (7)$$

$$\sigma = f \frac{\partial P}{\partial x} + c \varepsilon - \vartheta P \quad \text{avec : } \mu = f \varepsilon_0 \chi \text{ et } e = \varepsilon_0 \chi \vartheta \quad (8)$$

Les équations (7) et (8) montrent que les effets piézoélectriques inverse et directe sont symétriques. Une déformation homogène induit une polarisation homogène (pour $E=0$) et qu'inversement une polarisation homogène induit une déformation homogène (lorsque $\sigma=0$). Par contre pour la flexoélectricité l'effet direct et inverse présentent une asymétrie.

4.3. La flexoélectricité dynamique

Yudin et ses collègues¹⁶ définissent la densité volumique d'énergie cinétique T :

$$T = \frac{\rho}{2} \dot{U}^2 + M_{ij} \dot{U}_i \dot{P}_j + \gamma_{ij} \dot{P}_i \dot{P}_j \quad (9)$$

Avec U donnant le déplacement acoustique ;

M_{ij} tenseur reliant l'énergie par la dérivée au temps du déplacement et de la polarisation

ρ la densité volumique ;

γ_{ij} le tenseur de la dynamique de polarisation.

La réponse flexoélectrique dynamique est obtenue en minimisant T par rapport à x et t et les équations du mouvement seront :

$$P = \epsilon_0 \chi E + \mu \frac{\partial \epsilon}{\partial X} - \epsilon_0 \chi M \ddot{U} + \epsilon_0 \chi \gamma \ddot{P} \quad (10)$$

$$\rho \ddot{U} = c \frac{\partial \epsilon}{\partial X} - M \ddot{P} + \frac{\mu}{\epsilon_0 \chi} \frac{\partial^2 P}{\partial x^2} \quad (11)$$

La flexoélectricité dynamique introduit une nouvelle contribution à la polarisation et qui est représentée par l'accélération du milieu. Tagantsev propose une manière de calculer M³⁹ alors que Maugin la considère nulle et calcule γ comme étant un tenseur représentant une inertie de polarisation⁴⁰. Cet effet est majoritairement décelé lorsqu'une onde sonore passe à travers un solvant et génère un gradient de déformation dépendant du temps et qui déplace les ions. L'accélération de ces ions génère une réponse flexoélectrique dynamique.

4.4. La piézoélectricité de surface

Les effets de surface contribuent peu par rapport au volume dans le cas d'échantillons épais (millimétriques, par exemple) mais dans les couches minces l'effet de surface peut ne pas être négligeable. Tagantsev représente le matériau comme étant une association de trois couches avec les couches de surfaces d'épaisseur λ et donnant lieu à la piézoélectricité de surface⁴¹ avec un tenseur de piézoélectricité h_{ijk}. Les couches de surface étant beaucoup moins épaisses que le volume h >>> λ (voir Figure 1.8).

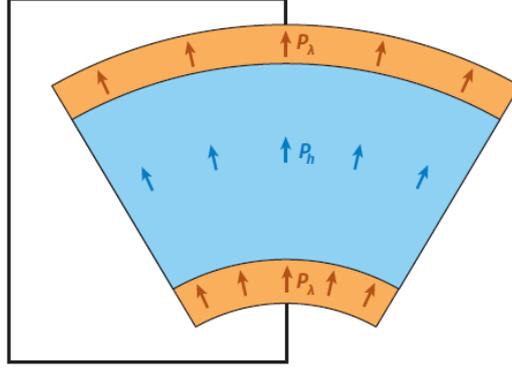


Figure 1.8 Schéma illustrant la contribution de la piézoélectricité de surface d'un système à la flexoélectricité¹.

La densité volumique de potentiel thermodynamique de forme quadratique dans la couche de surface est donnée par l'équation suivante :

$$F_\lambda = \frac{\alpha}{2} P_\lambda^2 - P_\lambda (h_{333}\epsilon_{33} + h_{311}(\epsilon_{11} + \epsilon_{22})) + \frac{c_{11}}{2}(\epsilon_{11}^2 + \epsilon_{22}^2 + \epsilon_{33}^2) + c_{12}(\epsilon_{11}\epsilon_{22} + \epsilon_{11}\epsilon_{33} + \epsilon_{22}\epsilon_{33}) \quad (12)$$

Avec $c_{11} = c_{1111}$; $c_{12} = c_{1122}$; α est l'inverse de la susceptibilité électrique à déformation constante.

Dans la couche fine, une relation existe entre la courbure G et les déformations :

$$\epsilon_{11} = \epsilon_{22} = \frac{hG}{2} \quad (13)$$

la surface étant mécaniquement libre les contraintes aux limites sont nulles d'où $\sigma_{33} = \frac{6Fy}{6\epsilon_{33}} =$

0 et on a alors :

$$\epsilon_{33} = -\frac{c_{12}}{c_{11}} hG + \frac{h_{333}}{c_{11}} P_\lambda \quad (14)$$

avec h_{333} le module piézoélectrique de la couche de surface.

Remplaçons les termes dans l'équation de la densité volumique en multipliant par λ on obtient une nouvelle expression de la densité d'énergie surfacique Φ_λ :

$$\Phi_\lambda = 2\lambda \left[\frac{\chi_\lambda - 1}{2\epsilon_0} P_\lambda^2 - \left(h_{311} - \frac{c_{12}}{c_{11}} h_{333} \right) hG P_\lambda \right] + \Phi_1 \quad (15)$$

$$\text{Avec } (\epsilon_0 \chi_\lambda)^{-1} = \left(\alpha - \frac{h_{333}^2}{c_{11}} \right)^{-1} \quad (16)$$

Chapitre 1 : La flexoélectricité : une nouvelle voie de couplage mécanoélectrique

avec χ_λ la susceptibilité diélectrique réelle, Φ_1 la contribution mécanique pure et le champ électrique dans la couche λ :

$$E_\lambda = \frac{\partial \Phi_\lambda}{\partial P_\lambda} \text{ et}$$

$$P_\lambda = \epsilon_0 \chi_\lambda E_\lambda + ehG \quad (17)$$

La composante normale de déplacement électrique D doit être conservée à travers les interfaces et est donnée par :

$$D_z = P_\lambda + \epsilon_0 E_\lambda = P_h + \epsilon_h E_h = \epsilon_h E_h \quad (18)$$

avec E_h est le champ électrique dans le volume et ϵ_h la permittivité du volume.

De plus, la différence de potentiel aux extrémités du condensateur doit être nulle alors :

$$2\lambda E_\lambda + hE_h = 0 \quad (19)$$

La combinaison des trois dernières équations donne le déplacement électrique :

$$D = e\lambda \frac{h\epsilon_f}{2\lambda\epsilon_f + h\epsilon_f} \frac{\partial \epsilon_{11}}{\partial x_3} \quad (20)$$

avec $\epsilon_\lambda = \epsilon_0 + \epsilon_0 \chi_\lambda$, la permittivité de la couche λ et $e = \epsilon_0 \chi_\lambda (h_{311} - \frac{c_{12}}{c_{11}} h_{333})$ (21)

Comme $h \gg \lambda$ alors $D \sim e\lambda \frac{\epsilon_h}{\epsilon_\lambda} \frac{\partial \epsilon_{11}}{\partial x_3}$ et le coefficient flexoélectrique est donné par :

$$\mu_{1133}^{\text{eff}} = e\lambda \frac{\epsilon_h}{\epsilon_\lambda} \quad (22)$$

Tagantsev a pu évaluer le coefficient de couplage flexoélectrique $f^{\text{eff}} = \frac{\mu^{\text{eff}}}{\epsilon_0 \chi f} = e\lambda / \epsilon_\lambda$ et trouve une valeur du coefficient f_{eff} de 4 V qui n'est pas du tout négligeable dans la couche de surface d'épaisseur évaluée à 0,4 nm lorsque les effets de volumes donnent $f=1-10$ V.

5. Méthodes expérimentales de la mesure de la flexoélectricité

5.1. Flexoélectricité directe

La flexoélectricité directe décrit l'apparition d'une polarisation électrique générée par l'application d'un gradient de déformation. Cet effet peut être considéré dans deux types de régimes statique et dynamique. Le régime dynamique concerne uniquement la propagation des ondes acoustiques²⁷. Pour cette raison on ne s'intéresse qu'au régime statique dans la présente étude.

Trois principales méthodes expérimentales sont généralement utilisées pour la mesure du coefficient flexoélectrique direct dans le régime statique. Ces méthodes permettent notamment la mesure des coefficients flexoélectriques transverse μ'_{12} et longitudinal μ'_{11} effectifs. Ces coefficients effectifs prennent en compte des contributions possibles des composantes de déformation dans les 3 directions de l'espace et sont donc une combinaison des coefficients flexoélectriques μ_{12} et μ_{11} (notation condensée) et du coefficient de Poisson ν du matériau³⁶.

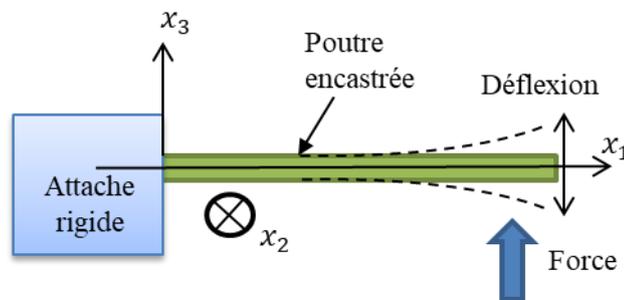


Figure 1.9 Schéma de la poutre utilisée en méthode de cantilever.

La principale méthode de mesure du coefficient transverse est la méthode de la poutre en configuration poutre rectangulaire encastrée-libre (cantilever), présentée à la Figure 1.9 et qui permet d'utiliser la théorie des poutres d'Euler-Bernoulli⁴². La déflexion $w(x_1)$ harmonique est petite devant les dimensions de la poutre du matériau. Par application d'une force F à l'extrémité libre la déflexion permet de générer facilement un gradient de déformation $\frac{\partial \varepsilon_{11}}{\partial x_3} =$

$\frac{\partial^2 w(x_1)}{\partial x_1^2}$ dans la direction x_3 de l'épaisseur du matériau. Ainsi, la polarisation flexoélectrique s'écrit : $P_3(x_1) = \mu'_{12} \frac{\partial^2 w(x_1)}{\partial x_1^2}$.

Cross et ses collègues ont d'abord cherché expérimentalement à mesurer le coefficient μ_{1122} en utilisant le système cantilever et un système de flexion à quatre points¹², illustré sur la Figure 1.10a. Une méthode similaire a été adoptée par Zubko³⁶ pour étudier le SrTiO_3 , qui élimine la contribution des composantes longitudinale et de cisaillement, avec un facteur de forme spécifique de l'échantillon (Longueur/Largeur > 5). De plus, grâce à la plaque monocouche formée, la contribution piézoélectrique résiduelle est symétriquement annulée.

La méthode qui permet de déterminer le coefficient longitudinal consiste à appliquer une force uniaxiale (Figure 1.10b) sur un échantillon en forme de pyramide tronquée. Cette géométrie induit un gradient de pression le long de l'axe de l'échantillon du fait de la variation continue de surface dans l'épaisseur du matériau. L'inconvénient de cette méthode est l'inhomogénéité du gradient de déformation qui est plus important sur les bords du matériau qu'au centre, ce qui rend l'extraction du coefficient effectif délicate. Cette méthode a été utilisée pour le calcul du coefficient μ_{1111} où le gradient de déformation ainsi que la polarisation générée sont longitudinaux. Le gradient de déformation moyen dans cette méthode peut être calculé à partir de l'équation suivante où ε_{11} est la déformation le long de la direction de l'épaisseur, x_1 indique la direction de l'épaisseur :

$$\frac{\partial \varepsilon_{11}}{\partial x_1} = \frac{\Delta \varepsilon_{11}}{\Delta x_1} \quad (23)$$

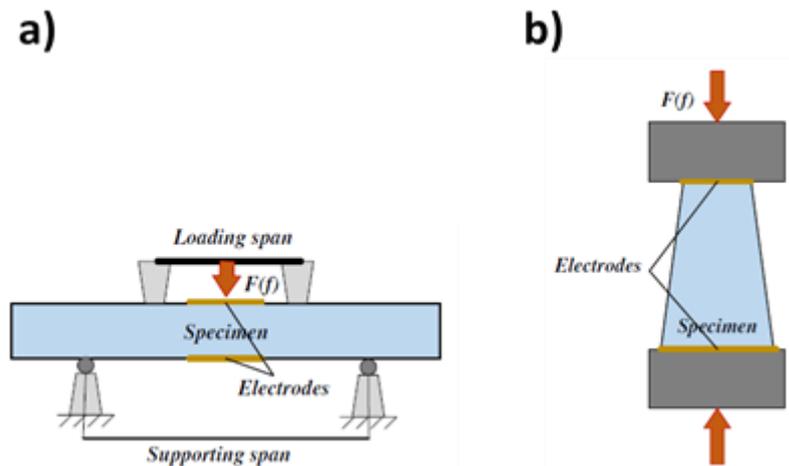


Figure 1.10 Méthodes de mesure du coefficient flexoélectrique (a) en 4 points¹² et (b) par pression uniaxiale³¹.

Le coefficient de cisaillement flexoélectrique μ_{1211} dans les céramiques n'a été mesuré que très récemment. Il est plus difficile de générer un gradient de déformation de cisaillement dans les céramiques que dans les polymères (échantillon massif) comme le polyfluorure de vinylidène (PVDF)⁴³. La Figure 1.11 montre le type d'échantillon cylindrique en configuration cantilever

soumis à un moment de torsion pour mesurer les composantes de la matrice de coefficients flexoélectriques, y compris μ_{1211} μ_{3121} μ_{2312} μ_{1123} ⁴³⁻⁴⁶. En plus de ces composantes de cisaillement, les coefficients flexoélectriques transversal et longitudinal du PVDF ont été déterminés⁴⁷⁻⁵⁰. Il convient de noter l'existence d'une piézoélectricité résiduelle dans le cas du PVDF. La piézoélectricité résiduelle est attribuée à la polarisation électrique résiduelle, aux effets microstructuraux tels que les défauts, les fissures et l'interaction entre la phase cristalline α et la phase amorphe dans le film.

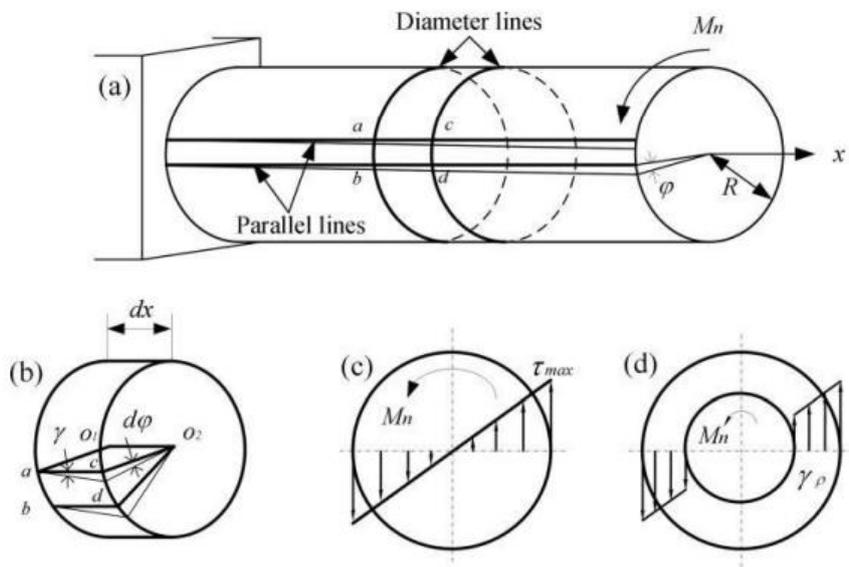


Figure 1.11 Méthode expérimentale de mesure du coefficient de cisaillement du PVDF⁴³.

5.2. Flexoélectricité inverse

Comparé à l'effet flexoélectrique direct, la mesure de l'effet flexoélectrique inverse est plus difficile à réaliser principalement en raison de deux problèmes critiques ;

- Le premier problème concerne les amplitudes de déformations flexoélectriques qui sont de l'ordre du picomètre pour les céramiques massives.
- Le deuxième problème est l'effet d'électrostriction simultané. Contrairement à la piézoélectricité, l'effet d'électrostriction ne présente pas de contrainte de symétrie structurelle. Ainsi, les matériaux centrosymétriques sont sélectionnés pour exclure la piézoélectricité mais l'effet d'électrostriction est toujours présent et prédomine devant

l'effet flexoélectrique. De plus, alors que l'effet flexoélectrique est un effet du premier ordre, l'effet de l'électrostriction est un effet quadratique en fonction du champ électrique. Cela suggérerait que l'effet d'électrostriction devrait être filtré avec un filtre à détection synchrone quand un champ électrique sinusoïdal est appliqué à l'échantillon.

Pour vérifier la flexoélectricité inverse dans les céramiques BST, les modèles longitudinal et latéral ont été adoptés. Fu et ses collègues ont rapporté un modèle longitudinal en utilisant un système optique pour mesurer le déplacement avec une résolution de l'ordre de 10^{-5} nm. Le système optique est basé sur l'interféromètre à faisceau laser à balayage de Michelson, illustré dans la Figure 1.12a.

Il y avait deux groupes composés pour le test : l'un était le groupe flexoélectrique, où un gradient de champ électrique existait ; l'autre était le groupe témoin avec le champ électrique uniforme. Comme mentionné ci-dessus, le groupe flexoélectrique devait présenter une réponse dynamique à la fréquence du champ électrique (1^{ère} harmonique), tandis que seule réponse harmonique du 2^{ème} ordre aurait dû apparaître dans le groupe témoin. En fait, des réponses harmoniques du 1^{er} ordre significatives sont apparues dans les deux groupes. Le travail a conclu que la première réponse harmonique dans les échantillons du groupe témoin était due au premier couplage de l'effet d'électrostriction avec le signal de bruit électrique continu⁵.

L'autre travail sur l'effet flexoélectrique inverse a été menée sur le monocristal SrTiO_3 ⁷, qui a été étudié sous la forme d'une poutre cantilever. En appliquant une impulsion haute tension (0-3kV) pendant 2-3s, la courbure de flexion a été mesurée par l'angle de déviation du faisceau laser réfléchi par la surface du bord libre. La relation de dépendance entre la température et l'effet entre 77 à 450K a été étudiée. Le modèle a été conçu et rapporté par Shu et al afin d'isoler l'effet flexoélectrique inverse de l'effet d'électrostriction⁶. Un bloc trapézoïdal de BST a été utilisé et des électrodes fixées sur les faces latérales de cette structure, créant ainsi un condensateur à plaques non parallèles, illustré à la Figure 1.12b. L'objet de cette expérimentation est d'annuler la contribution de l'électrostriction car le produit du champ électrique longitudinal (E_1) et du champ électrique transverse (E_3) est nul. Cependant, la première réponse harmonique est apparue dans la réponse des échantillons trapézoïdaux et rectangulaires. En supposant que tous les coefficients dans les différentes formes sont les mêmes, un coefficient flexoélectrique de cisaillement calculé de $124 \pm 14 \mu\text{C}/\text{m}$ a été rapporté.

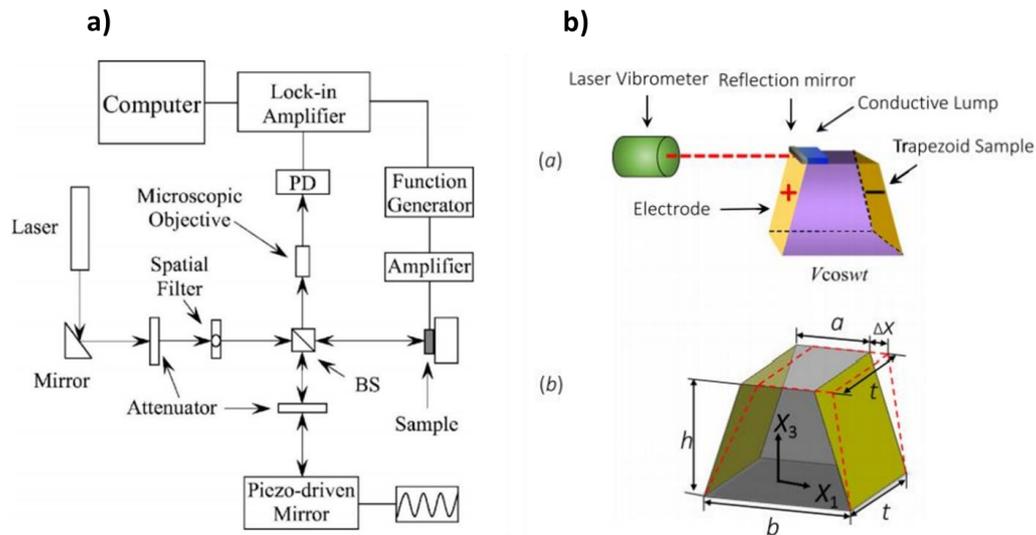


Figure 1.12 Méthodes expérimentales de mesure du coefficient flexoélectriques inverse ⁶ a) avec un système optique b) a trapèze en bloc.

6. La flexoélectricité dans les matériaux

6.1. Flexoélectricité dans les semi-conducteurs inorganiques

La flexoélectricité a été récemment étudiée dans semi-conducteurs et la grande résistance des matériaux n'est plus une condition requise.

En 2016, Narvaez et ses collègues ont étudié la flexoélectricité directe dans des oxydes semi-conducteurs à base de BT lacunaire en oxygène ($\text{BaTiO}_{3-\delta}$) dont les coefficients flexoélectriques transverses peuvent atteindre jusqu'à $1000 \mu\text{C}/\text{m}^2$. L'origine de cette réponse pseudo-flexoélectrique géante est attribuée à la piézoélectricité de surface (voir partie 4.3) dans les deux couches barrières séparées par le volume conducteur (bulk) de la céramique (Figure 1.13). Les charges libres présentes dans le volume s'accablent à l'interface avec les couches barrières et renforcent la polarisation de surface suite aux mouvements de flexion.

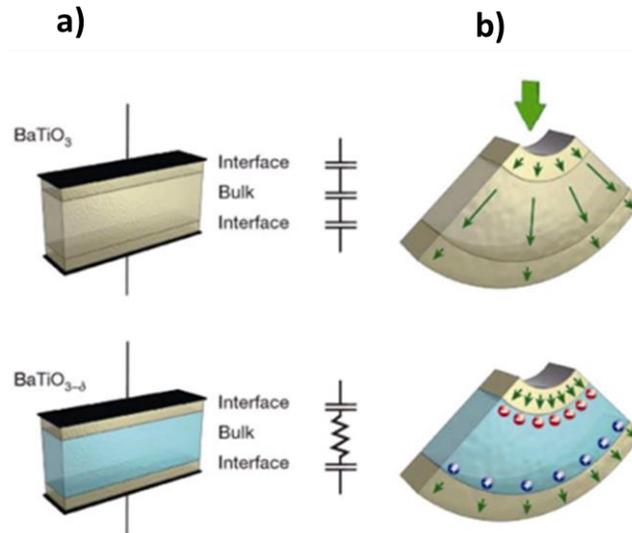


Figure 1.13 Illustration de l'effet flexoélectrique dans : (a) un cristal de BaTiO_3 diélectrique et (b) $\text{BaTiO}_{3-\delta}$ semi-conducteur⁵¹.

6.2. La flexoélectricité dans les multicouches

Comme les dispositifs ferroélectriques de couche minces sont utilisés dans les transistors, et les mémoires ferroélectriques à jonctions tunnels nécessitant des multicouches, l'investigation de la flexoélectricité sur des structures semblables s'est posée et surtout sur des films minces à structure : métal/isolant ou aussi ferroélectrique/semi-conducteur pour l'étude des jonctions ferroélectriques tunnel (FTJ)⁵².

Bien que l'effet ferroélectrique tunnel induit ait été démontré expérimentalement comme étant le mécanisme de transport dominant dans les FTJ, le rôle de la flexoélectricité dans le mécanisme de commutation de la mémoire résistive fait toujours l'objet d'études. Il convient de mentionner que le mécanisme théorique de l'effet flexoélectrique sur la commutation ferroélectrique a été prouvé en utilisant la méthode de Landau-Ginsburg-Devonshire^{53,54}.

Serry et Sakr ont rapporté une structure semi-conductrice à base de graphène-métal-silicone pour la conversion d'énergie⁵⁵. Le comportement flexoélectrique est observé et modulé dans la fabrication de structures composites. Au cours de la fabrication, des modulations de propriétés mécaniques et thermiques apparaissent entre les différentes couches. En même temps, les contraintes résiduelles existent à l'interface des couches structurales induites par le film mince lors du processus de dépôt, qui ont été observées par des tests de courbure et des tests thermomécaniques. Par conséquent, les conversions d'énergie mécanique et thermique sont à la fois dues à l'effet flexoélectrique et aux effets thermo-ioniques.

6.3. La flexoélectricité dans les matériaux organiques

Les cristaux liquides sont des matériaux souples pouvant se présenter sous forme liquide s'ils sont de haute cristallinité. Ce sont des matériaux très connus pour leurs propriétés piézoélectriques. Dans les cristaux liquides, la flexoélectricité a fait l'objet d'études dès les années 70⁵⁶⁻⁵⁸. Le coefficient flexoélectrique dans les cristaux liquides est représenté par 2 composants, le coefficient d'évasement e_1 et le coefficient de flexion e_3 . Deux méthodes de calculs de ces composantes ont été proposées, la première par Trabi et ses collègues basée sur l'étude de la flexoélectricité inverse⁵⁹ et la seconde par Harden et ses collègues à partir de l'effet direct⁶⁰. Le coefficient flexoélectrique des cristaux liquides atteint ~ 100 nC/m au maximum ce qui est largement inférieur aux coefficients des céramiques à grande permittivité diélectrique comme les ferroélectriques.

Même si dans la littérature les études sont beaucoup moins nombreuses que celles sur les oxydes, la flexoélectricité a aussi été évaluée dans les polymères diélectriques. Marvan et ses collègues en 1988 ont trouvé un coefficient de 10^{-11} C/m dans les élastomères⁶¹ justifié par un mécanisme d'orientation de dipôle microscopique, puis, pour le PVDF cristallin dans la phase α non piézoélectrique, Baskaran et ses collègues ont mesuré un coefficient flexoélectrique μ_{12} géant égal à $81,5\mu\text{C/m}$ mais cette valeur a fait l'objet de controverse à cause de la faible linéarité des courbes utilisées pour le calcul du coefficient flexoélectrique. Ensuite, la même équipe a mesuré pour une structure unimorphe de film PVDF déposé sur des substrats en silicone un coefficient de $35\mu\text{C/m}$ ^{47,48,50,62}. Une autre équipe a travaillé sur des polymères de PVDF et PET (Figure 1.14)(échantillons massifs) en configuration cantilever et trouvent des coefficients de l'ordre de 10^{-8} - 10^{-9} C/m⁴². Ils affirment que la présence de groupements polaires est importante et joue un rôle dans l'augmentation du coefficient flexoélectrique dans les polymères.

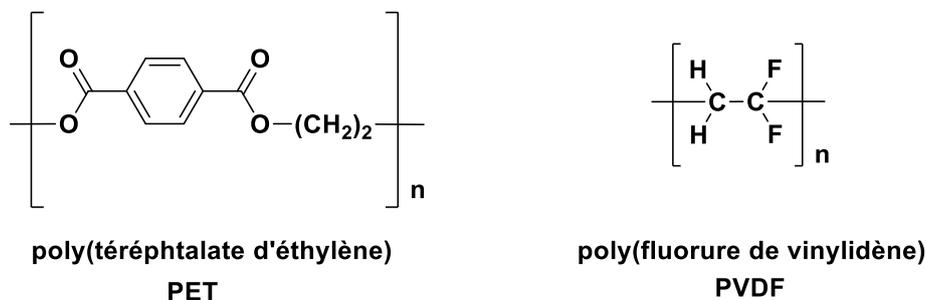


Figure 1.14 Structure de PET et du PVDF.

La majorité des travaux sur les polymères diélectriques considère que, comme dans les cristaux liquides le mécanisme principal de la flexoélectricité est la rotation moléculaire qui concerne notamment les groupements polaires avec des moments dipolaires intenses attachés aux chaînes latérales. Aussi pour des couches minces de PVDF, Poddar et Ducharme ont mesuré un coefficient flexoélectrique 2 à 3 ordres de grandeur plus élevé que celui prédit par Tagantsev en utilisant une configuration cantilever⁶³. Un an après, ils ont mis en évidence une dépendance directe du coefficient flexoélectrique du PVDF avec la température principalement au voisinage de la température de transition⁶⁴. En 2017, le PVDF non polarisé a été utilisé dans les actionneurs enroulés de forme cylindriques, le courant récupéré était uniforme vers le centre du cylindre⁶⁵. Aussi en 2017, l'équipe de Merupo a extrait un coefficient flexoélectrique inversement proportionnel à l'épaisseur dans les films de polyuréthane avec des changements des permittivités⁶⁶.

En 2018, Hu et ses collègues ont étudié l'effet flexoélectrique dans des films composites à base de PVDF. Ils ont ajouté des nanoparticules de titanate de baryum et de strontium dans la matrice polymère pour former un composite avec un coefficient flexoélectrique largement amélioré par rapport au film sans nanoparticules (13 nC/m au lieu de 3 nC/m)⁶⁷.

6.4. Impact de la flexoélectricité sur les propriétés des matériaux diélectriques

Dans la littérature, il a été montré que la flexoélectricité a un grand impact sur les propriétés des nanomatériaux piézoélectriques. En utilisant l'effet flexoélectrique, Fousek et ses collègues ont proposé une théorie basée sur des modèles composites selon laquelle il est possible de créer des composants piézoélectriques sans utiliser de matériaux piézoélectriques⁶⁸. Ce concept a été validé expérimentalement par Zhu et ses collègues, qui ont fabriqué un composite piézoélectrique à partir de la composition $\text{Ba}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{TiO}_3$ (BST)⁶⁹. Kitik et ses collègues ont examiné le comportement élastique de SrTiO_3 en utilisant une méthode de flexion en trois points⁷⁰. Ils ont observé des anomalies élastiques non linéaires dans les parties réelles et imaginaires du complexe du module de Young, ce qui pourrait être expliqué en supposant qu'un ordre ferroélectrique a été induit par le gradient de contrainte appliqué en raison du couplage flexoélectrique. Les recherches menées par Catalan et ses collègues ont montré le rôle important joué par la flexoélectricité dans la diminution de la constante diélectrique de couches minces ferroélectriques^{23,24}. Majdoub et ses collègues ont expliqué que la

flexoélectricité pourrait être le contributeur dominant à l'effet de couche morte dans les nanocondensateurs, ce qui rend la capacité d'un tel film plus faible que théoriquement prévu⁷¹. Lee et ses collègues ont également montré que grâce à la flexoélectricité la configuration du domaine du film mince ferroélectrique HoMnO_3 est passé de poly-domaine au mono-domaine, conduisant à une grande modification systématique des cycles d'hystérésis⁷². Catalan et ses collègues ont trouvé que dans certaines parois du domaine du PbTiO_3 , la flexoélectricité pourrait induire une rotation de polarisation, qui est une caractéristique des transitions de phases morphotropiques (MPB) avec une activité piézoélectrique élevée⁷³. En étudiant les transitions MPB dans les ferroïques, Borisevich et ses collègues ont démontré que la flexoélectricité pourrait rendre négative l'énergie effective de la paroi du domaine stabilisant ainsi les phases modulée proches des MPB⁷⁴. Lee et ses collègues ont montré que la flexoélectricité pourrait générer un effet de diode et pourrait également régir les caractéristiques des transports électroniques locaux⁷⁵. Les expériences menées par Lu et ses collègues ont suggéré qu'en raison de l'effet flexoélectrique, le gradient de contrainte induit par la pointe d'un microscope à force atomique (AFM) pourrait changer mécaniquement la polarisation à l'échelle nanométrique d'un film ferroélectrique⁷⁶.

6.5. Quelques valeurs de coefficients flexoélectriques

Le coefficient flexoélectrique μ_{ijkl} est l'indication de la grandeur de l'effet. D'après la littérature, le coefficient flexoélectrique dans les oxydes diélectriques comme SrTiO_3 paraélectrique à température ambiante et les polymères diélectriques est généralement compris entre 1-10 nC/m. Par contre pour les ferroélectriques le coefficient flexoélectrique présente des valeurs 3 à 5 fois plus grandes généralement associées aux grandes permittivités de ces systèmes⁷⁶. Le Tableau 1.2 ci-dessous montre les grandes différences qui existent entre les différents matériaux en terme de couplage flexoélectrique. Ainsi, le coefficient flexoélectrique pour les polymères tels que le polyéthylène, polyéthylène téréphtalate et le polyfluorure de vinylidène vaut respectivement 6, 10 et 2 nC/m alors que celui des oxydes métalliques tels que $\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{TiO}_3$ et $\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$ est de l'ordre de 10^3 et 2.10^4 nC/m.

Chapitre 1 : La flexoélectricité : une nouvelle voie de couplage mécanoélectrique

Tableau 1.2 Quelques valeurs expérimentales et calculées des composants du coefficient flexoélectrique de matériaux divers ⁷⁶.

Material	μ_{1111} (nC/m)		μ_{1122} (nC/m)		μ_{1212} (nC/m)	
	Experiment	DFT	Experiment	DFT	Experiment	DFT
GaAs	—	+0.51	—	+0.85	—	-0.84
GaP	—	+0.47	—	+0.31	—	-0.34
ZnS	—	-0.31	—	-1.5	—	-0.61
KCl	—	+0.40	—	-0.12	—	-0.23
NaCl	—	+0.41	—	-0.12	—	-0.21
TiO ₂	—	—	2	—	—	—
Polyvinylidene fluoride	—	—	10	—	—	—
Epoxy resin	—	—	30	—	—	—
Polyethylene	—	—	6	—	—	—
Polyethylene terephthalate	—	—	10	—	—	—
SrTiO ₃	0.2	-0.89	7	+2.3	5.8	-6.6
PbZrO ₃	—	—	2.5	—	—	—
hydroxyapatite	—	—	1.2	—	—	—
(KNaLi)(NbSb)O ₃	—	—	2×10 ³	—	—	—
BT–BZT	—	—	2.5×10 ⁴	—	—	—
Pb(ZrTi)O ₃	—	—	1×10 ³	—	—	—
Pb _{0.3} Sr _{0.7} TiO ₃	—	—	2×10 ⁴	—	—	—
PMN–PT	—	—	(2–5)×10 ⁴	—	—	—
PbMg _{1/3} Nb _{2/3} O ₃	(3–4)×10 ³	—	—	—	—	—
PIN–PMN–PT	—	—	1.1×10 ⁵	—	—	—
BaTiO ₃	5×10 ⁴	-0.36	5×10 ⁴	+1.6	—	-1.5
(Ba _{1-x} Sr _x)TiO ₃	1.15×10 ⁵	10–20	1×10 ⁵	6–10	—	—
Ba(Ti _{1-x} Sn _x)O ₃	—	—	4.5×10 ⁴	—	—	—

7. Exemples d'applications potentielles de la flexoélectricité

Avec l'avancement et la multiplication des travaux sur le sujet, les applications potentielles de la flexoélectricité deviennent de plus en plus concrètes dans des domaines divers comme celui de la biologie médicale.

Williams et Breger ont été les premiers à démontrer le rôle de la flexoélectricité dans les os et ont attribué les propriétés électromécaniques des os au gradient de polarisation⁷⁷. Par la suite Vasquez-Sancho et ses collègues ont pu prouver ceci expérimentalement en travaillant sur l'hydroxyapatite (minéral principal des os) et ils ont montré que la flexoélectricité intervient dans la régénération osseuse après fracturation⁷⁸. Les biomembranes et les cheveux présentent aussi des réponses flexoélectriques remarquables^{79,80}.

La flexoélectricité peut également offrir une alternative à la piézoélectricité dans le domaine de la récupération de micro-énergie mécanique ambiante (gamme du μW) issue des flux d'air

ou vibrations qui peuvent créer de grandes déformations sur des petits dispositifs flexoélectriques. Jusqu'à présent, les travaux théoriques ont conduit à des estimations de rendement énergétique de l'ordre de 7%⁸¹⁻⁸³.

La flexoélectricité comme la piézoélectricité a été aussi utilisée dans les actionneurs. Zhang⁶⁵ a conçu un dispositif à base de PVDF (voir Figure 1.15) présentant une résolution de 1 nm à des amplitudes de $6.36 \cdot 10^{-8}$ m.

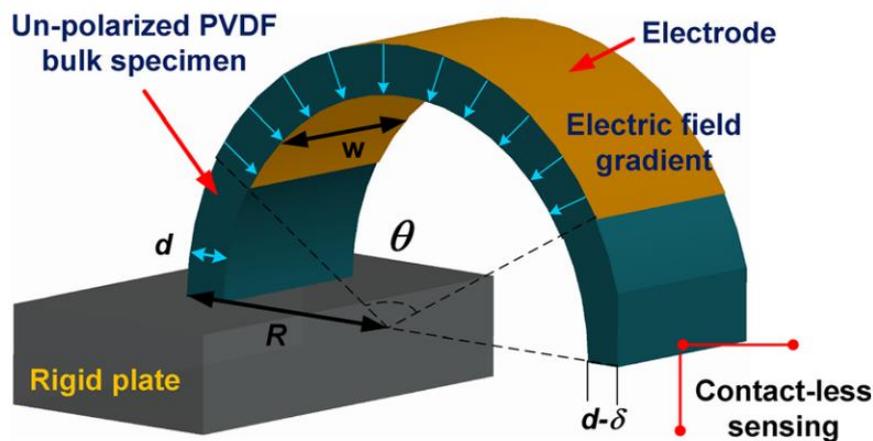


Figure 1.15 Schéma détaillé de l'actionneur à base de PVDF⁶⁵.

Bhaskar et ses collègues ont réalisé un dispositif d'actionnement flexoélectrique à base de titanate de baryum avec des performances comparables aux matériaux piézoélectriques⁸. En exploitant l'effet flexoélectrique direct, les chercheurs ont mis en œuvre des systèmes de détection de fissuration, des systèmes de surveillance de santé de structure et des capteurs de courbures à base d'oxydes métalliques ou de polymères^{84,85} (voir Figure 1.16).



Figure 1.16 Image d'un dispositif flexoélectrique posé sur la main pour la détection du rayon de courbure⁸⁵.

Kwon et ses collègues ont conçu un microphone flexoélectrique à base de BST avec une sensibilité supérieure aux microphones piézoélectriques dans le spectre audible⁸⁶ (voir Figure 1.17).

Yan et ses collègues ont également développé un capteur flexoélectrique avec une céramique de BST pouvant directement transformer les déflexions en courant⁸⁷. Merupo et ses collègues ont réalisé des bicouches flexibles à base de polyuréthane et ont montré leurs potentialités comme capteur souple de grande courbure (80 m^{-1})⁶⁶.

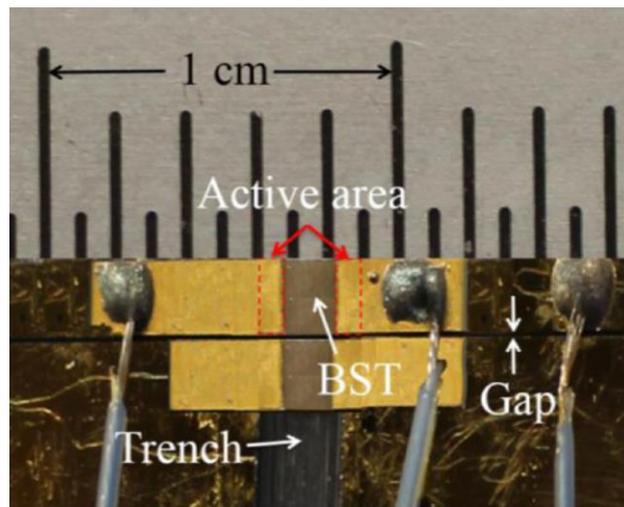


Figure 1.17 Microphone flexoélectrique à base de céramique BST, en configuration poutre bi-encastree⁸⁶.

En 2018, l'équipe de Liu trouve une application de la flexoélectricité dans le domaine du stockage de l'énergie en utilisant des films de poly(fluorure de vinylidène -co-trifluoroéthylène) ou PVDF-TrFE déposés avec des nanodots ajoutés par nano impression lithographique⁸⁸. Les nanodots concentrent les contraintes et augmentent l'inhomogénéité de la déformation.

8. Conclusion et Positionnement du sujet : étude de la flexoélectricité dans les films polymères conjugués

Finalement, nous avons vu que les études sur l'effet flexoélectrique concernent majoritairement les oxydes mixtes à grande permittivité comme le titanate de baryum et de strontium (BST) et peu de travaux ont été consacrés aux films de polymère comme le polyéthylène, polyéthylène téréphtalate et le polyuréthane. Même s'il s'avère que les coefficients flexoélectriques des films polymères ($\mu=1-10 \text{ nC/m}$) sont environ trois ordres de grandeurs inférieurs à ceux des films d'oxyde ($\mu=1-10 \text{ } \mu\text{C/m}$), la flexibilité et le faible module de Young Y de certains polymères

(1-100 MPa, soit jusqu'à 5000 fois inférieur à celui du BST) sont des atouts pour supporter / mesurer des gradients de déformation (courbures) dans l'épaisseur du matériau de l'ordre de 100 m^{-1} . Par exemple, le coefficient pseudo piézoélectrique effectif d'une poutre flexoélectrique (longueur l et épaisseur h) peut être évalué selon²⁷ : $d_{33}^{eff} = 6 \frac{\mu_{12} l^2}{Y \cdot h^3}$.

Cette expression montre que pour une épaisseur donnée, les faibles coefficients flexoélectriques des polymères peuvent être compensés par leur faible module de Young. Ainsi, même si la flexibilité et la flexoélectricité n'ont pas de lien, la souplesse inhérente à certains films polymère doit permettre d'exalter l'effet flexoélectrique. De plus, les polymères sont généralement préparés et mis en forme avec des méthodes plus simples que les céramiques massives ou couches minces.

Dans ce contexte, le principal objectif de ce travail de thèse est d'évaluer la flexoélectricité dans certains polymères conjugués semi-conducteurs. Cette démarche repose sur le constat que la réponse (coefficient) flexoélectrique est liée à la polarisabilité effective du matériau. La méthodologie consiste donc à étudier des polymères conjugués dérivés du thiophène, pouvant présenter des polarisations interfaciales et ioniques susceptibles d'induire des mouvements dipolaires et du transport de charges libres (correspondants à des variations importantes de polarisation) sous gradient de déformation. La polarisation ionique peut être induite par exemple par le dopage des polymères conjugués qui permet d'injecter des charges positives dans la chaîne conjuguée. Ces différentes contributions à la polarisation dans cette famille de matériaux flexibles doivent permettre d'obtenir des coefficients flexoélectriques supérieurs à ceux actuellement mesurés dans les polymères diélectriques (isolants) et ainsi proposer une alternative aux matériaux piézoélectriques pour des applications spécifiques.

Références

- (1) Zubko, P.; Catalan, G.; Tagantsev, A. K. Flexoelectric effect in solids. *Annual Review of Materials Research* **2013**, *43*, 387.
- (2) Bursian, E.; Trunov, N. Nonlocal piezo-effect. *Fizika Tverdogo Tela* **1974**, *16* (4), 1187.
- (3) Shu, L.; Li, F.; Huang, W.; Wei, X.; Yao, X.; Jiang, X. Relationship between direct and converse flexoelectric coefficients. *Journal of Applied Physics* **2014**, *116* (14), 144105.
- (4) Abdollahi, A.; Peco, C.; Millan, D.; Arroyo, M.; Arias, I. Computational evaluation of the flexoelectric effect in dielectric solids. *Journal of Applied Physics* **2014**, *116* (9), 093502.
- (5) Fu, J. Y.; Zhu, W.; Li, N.; Cross, L. E. Experimental studies of the converse flexoelectric effect induced by inhomogeneous electric field in a barium strontium titanate composition. *Journal of Applied Physics* **2006**, *100* (2), 024112.
- (6) Shu, L.; Huang, W.; Ryung Kwon, S.; Wang, Z.; Li, F.; Wei, X.; Zhang, S.; Lanagan, M.; Yao, X.; Jiang, X. Converse flexoelectric coefficient f_{1212} in bulk Ba_{0.67}Sr_{0.33}TiO₃. *Applied Physics Letters* **2014**, *104* (23), 232902.
- (7) Zalesskii, V.; Rumyantseva, E. Converse flexoelectric effect in the SrTiO₃ single crystal. *Physics of the Solid State* **2014**, *56* (7), 1352.
- (8) Bhaskar, U. K.; Banerjee, N.; Abdollahi, A.; Wang, Z.; Schlom, D. G.; Rijnders, G.; Catalan, G. A flexoelectric microelectromechanical system on silicon. *Nature nanotechnology* **2016**, *11* (3), 263.
- (9) Nguyen, T. D.; Mao, S.; Yeh, Y. W.; Purohit, P. K.; McAlpine, M. C. Nanoscale flexoelectricity. *Advanced Materials* **2013**, *25* (7), 946.
- (10) Jiang, X.; Huang, W.; Zhang, S. Flexoelectric nano-generator: Materials, structures and devices. *Nano Energy* **2013**, *2* (6), 1079.
- (11) Meyer, R. B.; Pershan, P. S. Surface polarity induced domains in liquid crystals. *Solid State Communications* **1973**, *13* (7), 989.
- (12) Ma, W.; Cross, L. E. Large flexoelectric polarization in ceramic lead magnesium niobate. *Applied Physics Letters* **2001**, *79* (26), 4420.
- (13) Ma, W.; Cross, L. E. Flexoelectricity of barium titanate. *Applied Physics Letters* **2006**, *88* (23), 232902.
- (14) Ma, W.; Cross, L. E. Flexoelectric polarization of barium strontium titanate in the paraelectric state. *Applied Physics Letters* **2002**, *81* (18), 3440.
- (15) Ma, W.; Cross, L. E. Observation of the flexoelectric effect in relaxor Pb (Mg 1/3 Nb 2/3) O₃ ceramics. *Applied Physics Letters* **2001**, *78* (19), 2920.
- (16) Yudin, P.; Tagantsev, A. Fundamentals of flexoelectricity in solids. *Nanotechnology* **2013**, *24* (43), 432001.
- (17) Harris, P. Mechanism for the shock polarization of dielectrics. *Journal of Applied Physics* **1965**, *36* (3), 739.
- (18) Mindlin, R. D. Polarization gradient in elastic dielectrics. *International Journal of Solids and Structures* **1968**, *4* (6), 637.
- (19) Tagantsev, A. Theory of flexoelectric effect in crystals. *Zhurnal Eksperimental'noi i Teoreticheskoi Fiziki* **1985**, *88* (6), 2108.
- (20) Vales-Castro, P.; Roleder, K.; Zhao, L.; Li, J.-F.; Kajewski, D.; Catalan, G. Flexoelectricity in antiferroelectrics. *Applied Physics Letters* **2018**, *113* (13), 132903.
- (21) Morozovska, A. N.; Eliseev, E. A.; Glinchuk, M. D.; Chen, L.-Q.; Gopalan, V. Interfacial polarization and pyroelectricity in antiferrodistortive structures induced by a flexoelectric effect and rotostriction. *Physical Review B* **2012**, *85* (9), 094107.
- (22) Yudin, P. V.; Tagantsev, A. K.; Eliseev, E. A.; Morozovska, A. N.; Setter, N. Bichiral structure of ferroelectric domain walls driven by flexoelectricity. *Physical Review B* **2012**, *86* (13), 134102.

- (23) Catalan, G.; Sinnamon, L.; Gregg, J. The effect of flexoelectricity on the dielectric properties of inhomogeneously strained ferroelectric thin films. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2004**, *16* (13), 2253.
- (24) Catalan, G.; Noheda, B.; McAneney, J.; Sinnamon, L.; Gregg, J. Strain gradients in epitaxial ferroelectrics. *Physical Review B* **2005**, *72* (2), 020102.
- (25) Gruverman, A.; Rodriguez, B. J.; Kingon, A.; Nemanich, R.; Tagantsev, A.; Cross, J.; Tsukada, M. Mechanical stress effect on imprint behavior of integrated ferroelectric capacitors. *Applied Physics Letters* **2003**, *83* (4), 728.
- (26) Lu, H.; Bark, C.-W.; De Los Ojos, D. E.; Alcala, J.; Eom, C.-B.; Catalan, G.; Gruverman, A. Mechanical writing of ferroelectric polarization. *Science* **2012**, *336* (6077), 59.
- (27) Huang, W.; Kim, K.; Zhang, S.; Yuan, F. G.; Jiang, X. Scaling effect of flexoelectric (Ba, Sr) TiO₃ microcantilevers. *physica status solidi (RRL)–Rapid Research Letters* **2011**, *5* (9), 350.
- (28) Jeon, B. C.; Lee, D.; Lee, M. H.; Yang, S. M.; Chae, S. C.; Song, T. K.; Bu, S. D.; Chung, J. S.; Yoon, J. G.; Noh, T. W. Flexoelectric effect in the reversal of self-polarization and associated changes in the electronic functional properties of BiFeO₃ thin films. *Advanced Materials* **2013**, *25* (39), 5643.
- (29) Zhou, W.; Chen, P.; Pan, Q.; Zhang, X.; Chu, B. Lead-free metamaterials with enormous apparent piezoelectric response. *Advanced Materials* **2015**, *27* (41), 6349.
- (30) Majdoub, M. S.; Sharma, P.; Cagin, T. Enhanced size-dependent piezoelectricity and elasticity in nanostructures due to the flexoelectric effect. *Physical Review B* **2008**, *77* (12), 125424.
- (31) Cross, L. E. Flexoelectric effects: Charge separation in insulating solids subjected to elastic strain gradients. *Journal of Materials Science* **2006**, *41* (1), 53.
- (32) Mbarki, R.; Haskins, J.; Kinaci, A.; Cagin, T. Temperature dependence of flexoelectricity in BaTiO₃ and SrTiO₃ perovskite nanostructures. *Physics Letters A* **2014**, *378* (30-31), 2181.
- (33) Huang, S.; Kim, T.; Hou, D.; Cann, D.; Jones, J. L.; Jiang, X. Flexoelectric characterization of BaTiO₃-0.08 Bi (Zn_{1/2}Ti_{1/2}) O₃. *Applied Physics Letters* **2017**, *110* (22), 222904.
- (34) Shu, L.; Li, T.; Wang, Z.; Li, F.; Fei, L.; Rao, Z.; Ye, M.; Ke, S.; Huang, W.; Wang, Y. Flexoelectric behavior in PIN-PMN-PT single crystals over a wide temperature range. *Applied Physics Letters* **2017**, *111* (16), 162901.
- (35) Ma, W.; Cross, L. E. Flexoelectric effect in ceramic lead zirconate titanate. *Applied Physics Letters* **2005**, *86* (7), 072905.
- (36) Zubko, P.; Catalan, G.; Buckley, A.; Welche, P.; Scott, J. Strain-gradient-induced polarization in SrTiO₃ single crystals. *Physical Review Letters* **2007**, *99* (16), 167601.
- (37) Shu, L.; Wan, M.; Jiang, X.; Li, F.; Zhou, N.; Huang, W.; Wang, T. Frequency dispersion of flexoelectricity in PMN-PT single crystal. *AIP Advances* **2017**, *7* (1), 015010.
- (38) Zhang, X.; Pan, Q.; Tian, D.; Zhou, W.; Chen, P.; Zhang, H.; Chu, B. Large flexoelectriclike response from the spontaneously polarized surfaces in ferroelectric ceramics. *Physical review letters* **2018**, *121* (5), 057602.
- (39) Tagantsev, A. Piezoelectricity and flexoelectricity in crystalline dielectrics. *Physical Review B* **1986**, *34* (8), 5883.
- (40) Maugin, G. The method of virtual power in continuum mechanics: application to coupled fields. *Acta Mechanica* **1980**, *35* (1), 1.
- (41) Tagantsev, A. K.; Yurkov, A. S. Flexoelectric effect in finite samples. *Journal of Applied Physics* **2012**, *112* (4), 044103.
- (42) Chu, B.; Salem, D. Flexoelectricity in several thermoplastic and thermosetting polymers. *Applied Physics Letters* **2012**, *101* (10), 103905.
- (43) Zhang, S.; Xu, M.; Liang, X.; Shen, S. Shear flexoelectric coefficient μ_{1211} in polyvinylidene fluoride. *Journal of Applied Physics* **2015**, *117* (20), 204102.
- (44) Zhang, S.; Liang, X.; Xu, M.; Feng, B.; Shen, S. Shear flexoelectric response along 3121 direction in polyvinylidene fluoride. *Applied Physics Letters* **2015**, *107* (14), 142902.

- (45) Zhang, S.; Liu, K.; Xu, M.; Shen, H.; Chen, K.; Feng, B.; Shen, S. Investigation of the 2312 flexoelectric coefficient component of polyvinylidene fluoride: Deduction, simulation, and mensuration. *Scientific reports* **2017**, *7* (1), 1.
- (46) Liu, K.; Zhang, S.; Xu, M.; Wu, T.; Shen, S. The research of effective flexoelectric coefficient along 1123 direction in polyvinylidene fluoride. *Journal of Applied Physics* **2017**, *121* (17), 174104.
- (47) Baskaran, S.; Ramachandran, N.; He, X.; Thiruvannamalai, S.; Lee, H. J.; Heo, H.; Chen, Q.; Fu, J. Y. Giant flexoelectricity in polyvinylidene fluoride films. *Physics Letters A* **2011**, *375* (20), 2082.
- (48) Baskaran, S.; He, X.; Wang, Y.; Fu, J. Y. Strain gradient induced electric polarization in α -phase polyvinylidene fluoride films under bending conditions. *Journal of Applied Physics* **2012**, *111* (1), 014109.
- (49) Huang, S. *Study on Flexoelectric Materials, Structures, and Its Applications*; North Carolina State University, 2019.
- (50) Baskaran, S.; He, X.; Fu, J. Y. Gradient scaling phenomenon of piezoelectricity in non-piezoelectric polyvinylidene fluoride films. *arXiv preprint arXiv:1110.5093* **2011**.
- (51) Narvaez, J.; Vasquez-Sancho, F.; Catalan, G. Enhanced flexoelectric-like response in oxide semiconductors. *Nature* **2016**, *538* (7624), 219.
- (52) Chanthbouala, A.; Crassous, A.; Garcia, V.; Bouzouane, K.; Fusil, S.; Moya, X.; Allibe, J.; Dlubak, B.; Grollier, J.; Xavier, S. Solid-state memories based on ferroelectric tunnel junctions. *Nature nanotechnology* **2012**, *7* (2), 101.
- (53) Zhou, H.; Hong, J.; Zhang, Y.; Li, F.; Pei, Y.; Fang, D. Flexoelectricity induced increase of critical thickness in epitaxial ferroelectric thin films. *Physica B: Condensed Matter* **2012**, *407* (17), 3377.
- (54) Zhou, H.; Hong, J.; Zhang, Y.; Li, F.; Pei, Y.; Fang, D. External uniform electric field removing the flexoelectric effect in epitaxial ferroelectric thin films. *EPL (Europhysics Letters)* **2012**, *99* (4), 47003.
- (55) Serry, M.; Sakr, M. A. Graphene-metal-semiconductor composite structure for multimodal energy conversion. *Sensors and Actuators A: Physical* **2016**, *245*, 169.
- (56) Prost, J.; Pershan, P. S. Flexoelectricity in nematic and smectic-A liquid crystals. *Journal of applied Physics* **1976**, *47* (6), 2298.
- (57) Derzhanski, A.; Hinov, H. Polar flexoelectric deformations and second order elasticity in nematic liquid crystals. *Journal de Physique* **1977**, *38* (8), 1013.
- (58) Bobylev, Y. P.; Chigrinov, V. G.; Pikin, S. Threshold flexoelectric effect in nematic liquid crystal. *Le Journal de Physique Colloques* **1979**, *40* (C3), C3.
- (59) Trabi, C.; Brown, C.; Smith, A.; Mottram, N. J. Interferometric method for determining the sum of the flexoelectric coefficients ($e_{1+} + e_{3-}$) in an ionic nematic material. *Applied Physics Letters* **2008**, *92* (22), 223509.
- (60) Harden, J.; Mbang, B.; Éber, N.; Fodor-Csorba, K.; Sprunt, S.; Gleeson, J. T.; Jakli, A. Giant flexoelectricity of bent-core nematic liquid crystals. *Physical review letters* **2006**, *97* (15), 157802.
- (61) Marvan, M.; Havránek, A., Darmstadt, 1988; p 33.
- (62) Baskaran, S.; He, X.; Chen, Q.; Fu, J. Y. Experimental studies on the direct flexoelectric effect in α -phase polyvinylidene fluoride films. *Applied Physics Letters* **2011**, *98* (24), 242901.
- (63) Poddar, S.; Ducharme, S. Measurement of the flexoelectric response in ferroelectric and relaxor polymer thin films. *Applied Physics Letters* **2013**, *103* (20), 202901.
- (64) Poddar, S.; Ducharme, S. Temperature dependence of flexoelectric response in ferroelectric and relaxor polymer thin films. *Journal of Applied Physics* **2014**, *116* (11), 114105.
- (65) Zhang, S.; Liu, K.; Xu, M.; Shen, S. A curved resonant flexoelectric actuator. *Applied Physics Letters* **2017**, *111* (8), 082904.

- (66) Merupo, V. I.; Guiffard, B.; Seveno, R.; Tabellout, M.; Kassiba, A. Flexoelectric response in soft polyurethane films and their use for large curvature sensing. *Journal of Applied Physics* **2017**, *122* (14), 144101.
- (67) Hu, X.; Zhou, Y.; Liu, J.; Chu, B. Improved flexoelectricity in PVDF/barium strontium titanate (BST) nanocomposites. *Journal of Applied Physics* **2018**, *123* (15), 154101.
- (68) Fousek, J.; Cross, L.; Litvin, D. Possible piezoelectric composites based on the flexoelectric effect. *Materials Letters* **1999**, *39* (5), 287.
- (69) Zhu, W.; Fu, J. Y.; Li, N.; Cross, L. Piezoelectric composite based on the enhanced flexoelectric effects. *Applied physics letters* **2006**, *89* (19), 192904.
- (70) Kityk, A.; Schranz, W.; Sondergeld, P.; Havlik, D.; Salje, E.; Scott, J. Nonlinear elastic behaviour of SrTiO₃ crystals in the quantum paraelectric regime. *EPL (Europhysics Letters)* **2000**, *50* (1), 41.
- (71) Majdoub, M.; Maranganti, R.; Sharma, P. Understanding the origins of the intrinsic dead layer effect in nanocapacitors. *Physical Review B* **2009**, *79* (11), 115412.
- (72) Lee, D.; Yoon, A.; Jang, S.; Yoon, J.-G.; Chung, J.-S.; Kim, M.; Scott, J.; Noh, T. Giant flexoelectric effect in ferroelectric epitaxial thin films. *Physical Review Letters* **2011**, *107* (5), 057602.
- (73) Catalan, G.; Lubk, A.; Vlooswijk, A.; Snoeck, E.; Magen, C.; Janssens, A.; Rispens, G.; Rijnders, G.; Blank, D. H.; Noheda, B. Flexoelectric rotation of polarization in ferroelectric thin films. *Nature materials* **2011**, *10* (12), 963.
- (74) Borisevich, A. Y.; Eliseev, E.; Morozovska, A.; Cheng, C.-J.; Lin, J.-Y.; Chu, Y.-H.; Kan, D.; Takeuchi, I.; Nagarajan, V.; Kalinin, S. V. Atomic-scale evolution of modulated phases at the ferroelectric–antiferroelectric morphotropic phase boundary controlled by flexoelectric interaction. *Nature communications* **2012**, *3* (1), 1.
- (75) Lee, D.; Yang, S. M.; Yoon, J.-G.; Noh, T. W. Flexoelectric rectification of charge transport in strain-graded dielectrics. *Nano letters* **2012**, *12* (12), 6436.
- (76) Shu, L.; Liang, R.; Rao, Z.; Fei, L.; Ke, S.; Wang, Y. Flexoelectric materials and their related applications: A focused review. *Journal of Advanced Ceramics* **2019**, *8* (2), 153.
- (77) Williams, W. S.; Breger, L. Piezoelectricity in tendon and bone. *Journal of biomechanics* **1975**, *8* (6), 407.
- (78) Vasquez-Sancho, F.; Abdollahi, A.; Damjanovic, D.; Catalan, G. Flexoelectricity in bones. *Advanced materials* **2018**, *30* (9), 1705316.
- (79) Petrov, A. G. Electricity and mechanics of biomembrane systems: flexoelectricity in living membranes. *Analytica chimica acta* **2006**, *568* (1-2), 70.
- (80) Breneman, K. D.; Brownell, W. E.; Rabbitt, R. D. Hair cell bundles: flexoelectric motors of the inner ear. *PLoS One* **2009**, *4* (4), e5201.
- (81) Qi, L.; Huang, S.; Fu, G.; Zhou, S.; Jiang, X. On the mechanics of curved flexoelectric microbeams. *International Journal of Engineering Science* **2018**, *124*, 1.
- (82) Yan, Z. Modeling of a piezoelectric/piezomagnetic nano energy harvester based on two dimensional theory. *Smart Materials and Structures* **2017**, *27* (1), 015016.
- (83) Liang, X.; Hu, S.; Shen, S. Nanoscale mechanical energy harvesting using piezoelectricity and flexoelectricity. *Smart Materials and Structures* **2017**, *26* (3), 035050.
- (84) Huang, W.; Yan, X.; Kwon, S. R.; Zhang, S.; Yuan, F.-G.; Jiang, X. Flexoelectric strain gradient detection using Ba_{0.64}Sr_{0.36}TiO₃ for sensing. *Applied Physics Letters* **2012**, *101* (25), 252903.
- (85) Zhang, M.; Yan, D.; Wang, J.; Shao, L.-H. Ultrahigh flexoelectric effect of 3D interconnected porous polymers: modelling and verification. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* **2021**, *151*, 104396.
- (86) Kwon, S. R.; Huang, W.; Zhang, S.; Yuan, F. G.; Jiang, X. Study on a flexoelectric microphone using barium strontium titanate. *Journal of Micromechanics and Microengineering* **2016**, *26* (4), 045001.
- (87) Yan, X.; Huang, W.; Kwon, S.; Yang, S.; Jiang, X.; Yuan, F. Sensors and Smart Structures Technologies for Civil, Mechanical, and Aerospace Systems 2013, 2013; p 86920N.

- (88) Liu, J.-H.; Chen, X.; Li, Y.; Guo, X.; Ge, H.-X.; Shen, Q.-D. Ferroelectric polymer nanostructure with enhanced flexoelectric response for force-induced memory. *Applied Physics Letters* **2018**, *113* (4), 042903.

Chapitre 2 : Matériel et méthodes

Ce chapitre est consacré à la description de la partie expérimentale pour la préparation des dispositifs flexoélectriques effectués pour tous nos travaux durant cette thèse. Les mesures de flexoélectricité avec l'appareillage utilisé et toutes les caractérisations réalisées sont détaillées ainsi que les paramètres appliqués sur les équipements.

1. Préparation des échantillons

1.1. Différentes méthodes de dépôts de films

1.1.1. Dépôts des couches de polymère

Pour la préparation des dispositifs flexoélectriques, deux méthodes de dépôt des films de polymère ont été utilisées : les dépôts par drop casting pour tous les polymères mis en solution ou bien l'électrodéposition qui est une méthode électrochimique qui permet de déposer des films de polymères in-situ à partir de son monomère en solution en présence d'un électrolyte.

L'électrodéposition a été utilisée pour la formation du poly(3,4-éthylènedioxythiophène) ou poly-EDOT à partir de son monomère 3,4-éthylènedioxythiophène ou EDOT ainsi que pour le poly(3,4-propylènedioxythiophène) ou poly-ProDOT à partir du ProDOT. Les conditions des électrodépositions directement sur des électrodes en inox sont détaillées dans le chapitre suivant.

Le drop-casting a été utilisé pour déposer des films de poly(3-hexylthiophène) ou P₃HT et du polydikétopyrrolopyrrole-spirobifluorène ou PDK et des analogues de type polyélectrolytes (voir chapitre 3) ainsi que pour la formation des films de PEDOT:PSS (voir chapitre 4). La qualité et l'épaisseur des films obtenus dépendent de la nature du polymère, de sa concentration et du solvant utilisé. Les résultats de la flexoélectricité sont dépendantes des conditions opératoires et seront discutés dans les chapitres suivants.

1.1.2. Dépôts des électrodes sur le film polymère (top électrodes)

Durant notre travail, la fabrication des dispositifs a nécessité l'utilisation des méthodes physiques de dépôt de couches minces pour les électrodes supérieures métalliques sur la surface du film polymère (appelées top électrodes par la suite) :

- **Pulvérisation cathodique :**

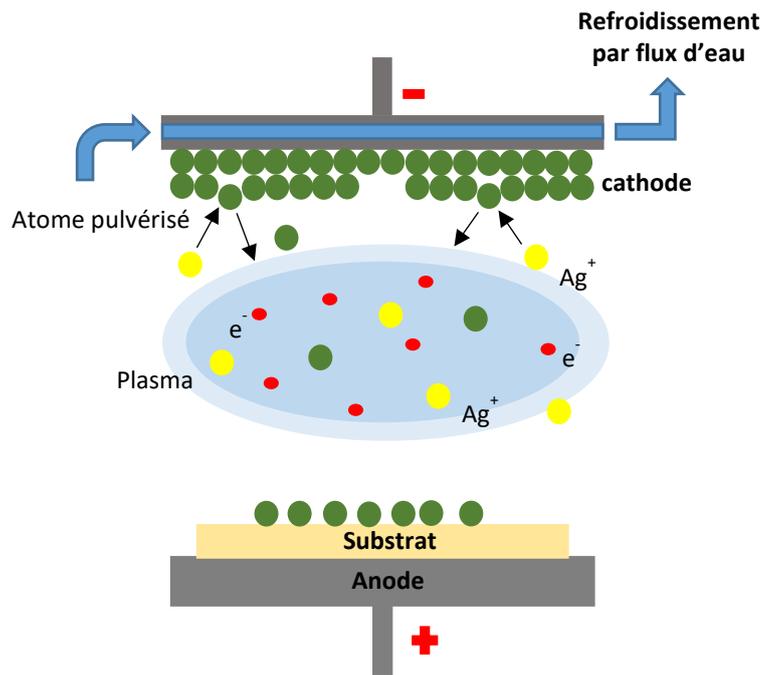


Figure 2.1 Schéma de la pulvérisation cathodique pour le dépôt de couches métalliques.

La méthode de pulvérisation cathodique (Figure 2.1) a été utilisée pour les dépôts de couches nanométriques d'or Celle-ci se base sur les étapes suivantes :

- Création d'un vide ;
- Circulation d'un gaz plasmogène tel que l'argon pur ;
- Application d'une différence de potentielle entre la cathode et l'anode pour avoir une décharge lumineuse;
- Bombardement de la cellule cible ;
- Transfert des particules pulvérisées de la cible au substrat grâce au vide ;
- Condensation des particules au substrat.

Pour le contrôle de l'épaisseur de la couche par cette méthode, on règle le temps de soumission au bombardement de la cible par le plasma pour avoir l'épaisseur souhaitée.

- **Evaporation sous vide :**

Pour les dépôts d'aluminium, l'évaporation sous vide a été utilisée. Cette méthode est très proche de la méthode de pulvérisation mais ne nécessite pas l'utilisation d'un plasma pour le bombardement de la cible mais se base sur l'évaporation directe du métal à haute température grâce au vide (Figure 2.2).

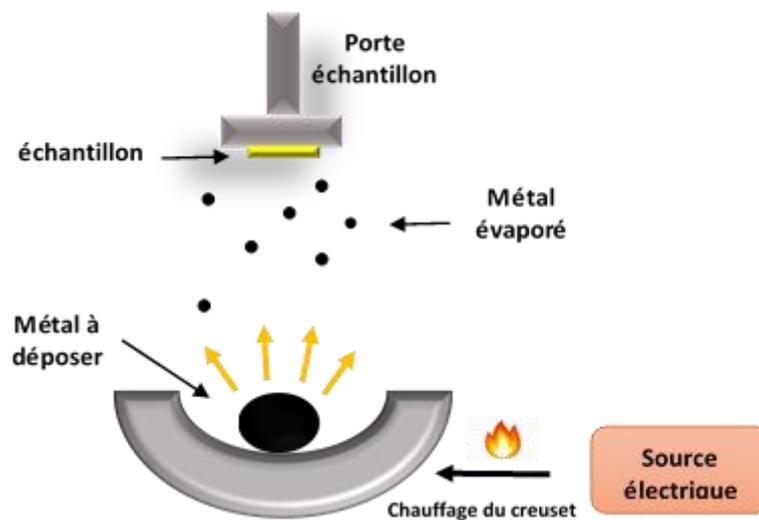


Figure 2.2 Schéma d'évaporation sous vide pour le dépôt de couches minces métalliques.

Dans cette technique, l'échantillon est placé au-dessus d'un creuset contenant le métal. Suite à l'application d'un courant sur le creuset, ce dernier se chauffe et le métal s'évapore. Sous vide, le métal est évaporé et se dépose sur l'échantillon.

1.2. Dispositifs flexoélectriques : démarche adoptée

Pour la préparation des dispositifs, il est utilisé des substrats d'acier inoxydable de dimensions 50x7x0,2 mm découpés dans des feuilles AISI 321 (épaisseur : 200 μm) fournies par Goodfellow (France). Les substrats qui font également office d'électrode inférieure, subissent un prétraitement : lavage à l'éthanol puis traitement à l'ozoniseur pendant 15 min. Tous les dispositifs sont préparés selon la procédure suivante :

1. Dépôt du polymère par drop casting ou électropolymérisation,
2. Séchage du dépôt à température ambiante,

3. Recuit de l'échantillon sur une plaque chauffante à une température $T^{\circ}\text{C}$ (étape non réalisée pour les substrats plastiques),
4. Évaporation sous vide ou pulvérisation du métal (aluminium, or, cuivre, platine ...) à travers des masques de 4mm de diamètre pour former la top électrode conductrice de 100 nm d'épaisseur,
5. Repos des échantillons pendant 3-4 h à température ambiante sous atmosphère inerte,
6. Collage de fils métalliques avec une colle époxy (CW 2400) de Farnell (France).

Un exemple de dispositif est montré sur la Figure 2.3.

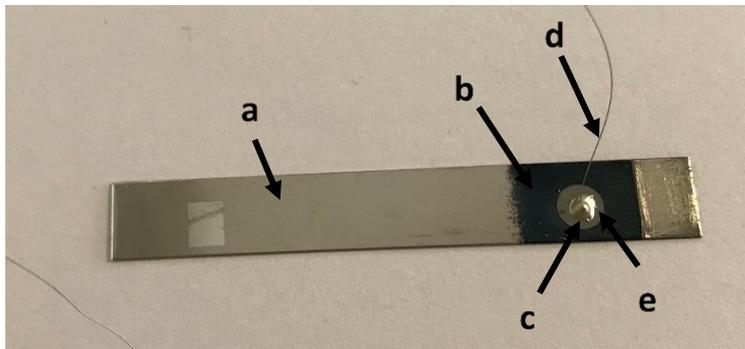


Figure 2.3 Photo d'un dispositif préparé avec a : le substrat inox, b : la couche de polymère ici électrodéposé, c : top électrode d'aluminium et d : fil métallique collé avec de la colle époxy.

2. Flexoélectricité :

2.1. Montage expérimental

Pour l'étude de la flexoélectricité, il a été adopté la méthode de flexion des poutres en configuration cantilever car elle permet facilement de générer un gradient de déformation à travers l'épaisseur l'échantillon (c'est-à-dire la courbure locale de la poutre). Ainsi, chaque dispositif étudié constitué d'une triple couche top électrode / polymère / acier inoxydable est fermement encastré à une extrémité alors que l'autre est libre. Les déflexions de la poutre sont provoquées par un piston en plastique actionné par un pot vibrant, qui est alimenté et commandé par un générateur de fonction. Les déflexions sont mesurées à l'aide d'un vibromètre laser (OFV-2200; Polytec). En fonction de la fréquence des oscillations mécaniques, choisie largement inférieure à la fréquence de résonance de la poutre (~160-180

Hz dans la configuration de l'étude), un courant flexoélectrique est généré et mesuré par un amplificateur de courant synchrone (Stanford Research Systems SR 830) (Figure 2.4)

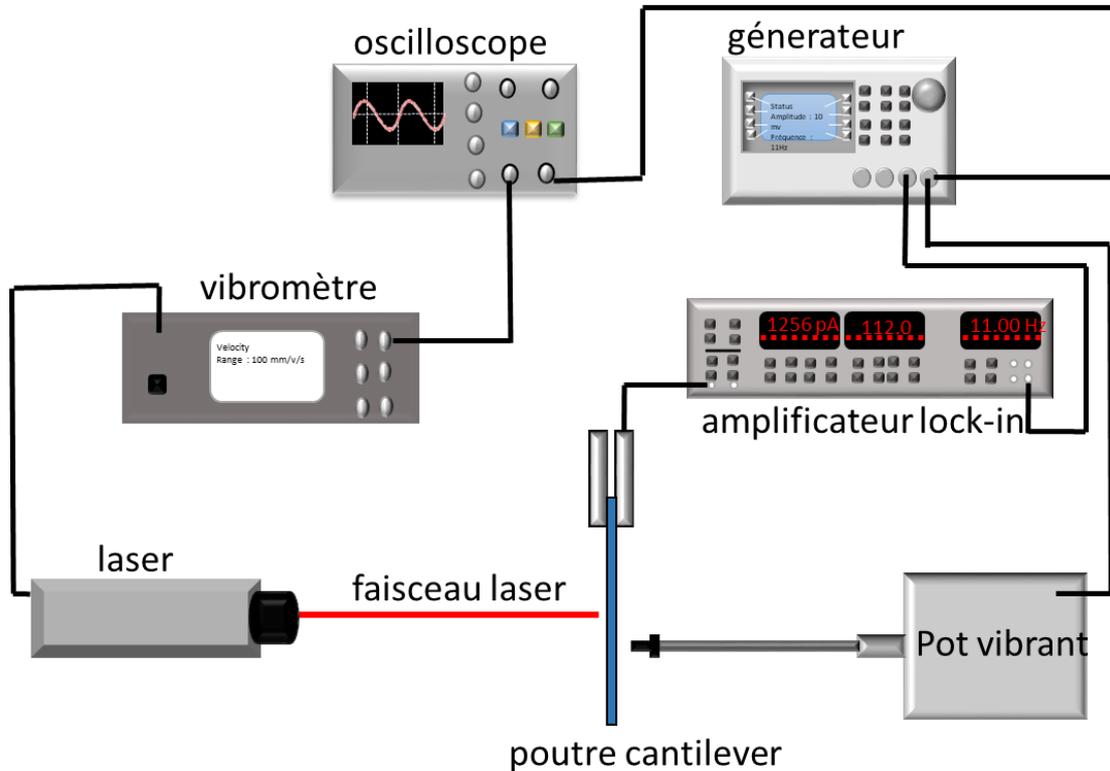


Figure 2.4 Montage expérimental de la mesure de flexoélectricité.

2.1. Equations pour le calcul des coefficients flexoélectriques

Pour déterminer le coefficient flexoélectrique, on procède à la mesure du courant induit (i) par la déflexion $w(x)$. Le coefficient μ'_{12} est le coefficient flexoélectrique transverse effectif qui dépend des coefficients μ_{12} et μ_{11} et du coefficient de Poisson¹. Le coefficient μ'_{12} sera déterminé en considérant les équations reliant la polarisation P et le gradient de déformation².

En lien avec la polarisation, la charge électrique totale Q s'écrit ;

$$Q = \int PdA = \frac{i}{2\pi f} \quad (1)$$

Avec A la surface de l'électrode, f la fréquence et i le courant électrique.

Le déplacement $w(x)$, dans la direction y perpendiculaire à la poutre, d'un point situé en x sur une poutre vibrante par une force F appliquée à l'extrémité (L) du barreau (Figure 2.5), est donné par l'expression :

$$w(x) = \frac{FLx^2}{2EI} \left(1 - \frac{x}{3L}\right), (2)$$

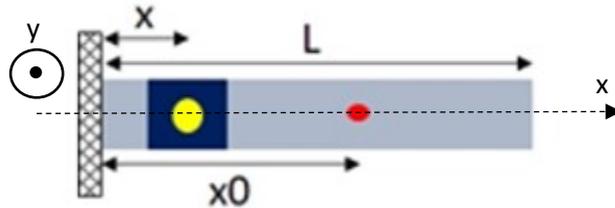


Figure 2.5 Poutre en configuration cantilever, encastrée à une extrémité avec x : distance encastrement-top électrode, x_0 : distance encastrement-point laser et L longueur du dispositif du clamp jusqu'au bord libre.

E le module élastique du polymère (N/m^2),

x la distance du point polymère à la poutre (m),

x_0 la distance clamp-point laser (m),

L la longueur de la poutre hors encastrement (m),

Et I le moment d'inertie ou moment quadratique de la poutre (m^4)

Le déplacement au point x sera :

$$w(x) = \frac{x^2 \left(1 - \frac{x}{3L}\right)}{x_0^2 \left(1 - \frac{x_0}{3L}\right)} (w(x_0)), (3)$$

La polarisation P électrique de la flexoélectricité est décrite selon l'expression, en se basant sur la théorie des poutres d'Euler-Bernoulli :

$$P = \mu'_{12} \frac{\partial \epsilon_x}{\partial y} = \mu'_{12} \frac{\partial^2 w(x)}{\partial^2 y} = \frac{\mu'_{12} F(L-x)}{EI}, (4)$$

ϵ_x est la déformation,

D'après l'équation (2) on retire :

$$F = \frac{w(x)}{\frac{Lx^2}{2EI} \left(1 - \frac{x}{3L}\right)}, (5)$$

La combinaison de (4) et (1) nous donne :

$$i = \frac{4\pi f \mu'_{12} (L-x) S}{Lx^2 \left(1 - \frac{x}{3L}\right)} w(x), \quad (6)$$

Quelques remarques sur l'équation (6) et le calcul du coefficient flexoélectrique :

- d'après l'équation (6) une relation linéaire entre les mesures expérimentales $w(x)$ et i est attendue,
- pour un même dispositif, les mesures seront effectuées pour deux ou trois fréquences f de vibration proche et l'intensité du courant flexoélectrique doit être proportionnelle à la fréquence,
- le coefficient flexoélectrique effectif μ'_{12} sera calculé à partir de la pente a des droites $i = a \cdot w(x)$ selon l'équation (6) :

$$\mu'_{12} = \frac{aLx^2 \left(1 - \frac{x}{3L}\right)}{2\pi f(L-x)S} \quad (7)$$

3. Caractérisations diélectriques, chimiques et morphologiques

3.1. Mesures diélectriques

Des mesures de complexe d'impédance (Z^*) ont été effectuées à l'aide d'un analyseur d'impédance Solartron 1260A dans la gamme de fréquences $0,1-10^6$ Hz ou d'un impédancemètre Agilent HP4104A (gamme $100-10^6$ Hz), permettant ensuite la détermination de la permittivité relative ($k^* = k' - jk''$ avec $j^2 = -1$) en utilisant l'expression suivante :

$$k^* = \frac{t}{j\omega S \epsilon_0 Z^*} \quad (8)$$

où t est l'épaisseur de l'échantillon, ω est la fréquence angulaire, ϵ_0 est la permittivité du vide, et S est la surface de l'électrode supérieure.

Une fois k^* connue, le facteur de perte diélectrique $\tan \delta$ peut être obtenu grâce à l'équation $\tan \delta = \frac{k''}{k'}$ avec k' la partie réelle de k^* appelée permittivité relative. La conductivité dynamique σ^* peut également être déterminé en utilisant le formalisme suivant :

$$\sigma^* = \frac{t}{SZ^*} \quad (9)$$

3.2. Microscopie à force atomique

La morphologie de la plupart des échantillons a été étudiée par microscopie à force atomique (AFM) qui a été réalisée en « tapping mode » avec un microscope Bruker Dimension Edge, avec le modèle de sonde RFEST-75 (fréquence 75 kHz). Les valeurs quadratiques moyennes de rugosité (RMS) ont été calculées en utilisant le logiciel Gwyddion open source; la rugosité de surface rapportée pour chaque échantillon est la moyenne de trois mesures. L'étude AFM a été réalisée directement sur les dispositifs flexoélectriques (substrats inox avec polymère déposé drop casting).

3.3. Profilomètre

La mesure de l'épaisseur de tous les films déposés a été réalisée à l'aide d'un profilomètre KLA tencor D-500. Puisque la mesure est destructive et nécessite la rayure du film pour mesurer la hauteur du saut avant et après le balayage de la rayure, il a été réalisé des études de l'épaisseur avec des substrats tests. Sur un support II, on dépose n fois le volume v de la goutte du substrat I. Seules les gouttes avec un diamètre comparable (1,2,5 et 6 dans l'exemple illustré par la Figure 2.6) sont rayées et étudiées. La valeur de l'épaisseur est la moyenne de toutes les valeurs obtenues. Pour vérification, on effectue également une comparaison avec des échantillons déposés sur le support I.

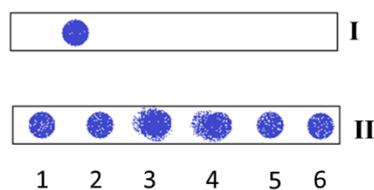


Figure 2.6 Schéma illustrant les essais réalisés pour étudier l'épaisseur par profilométrie sur une goutte déposée de volume v .

3.4. Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est réalisée pour étudier l'évolution de la masse de l'échantillon en fonction de la température. Sur une marge de température de 20 à 400°C l'échantillon est chauffé avec une rampe de chauffage de 10°C/min avec un ATG Q500 équipé d'un système de haute résolution (TA instrument). Les échantillons analysés sont des films

sans substrat. Ils sont préparés à partir de la solution de polymère en déposant 2mL sur un substrat en téflon. Après séchage à l'air, le film est détaché du téflon pour être analysé.

3.5. Mesure de la conductivité planaire 4 pointes

Les mesures de conductivité électrique planaire des différents mélanges de polymères PEDOT:PSS ont été réalisées par la méthode des quatre pointes en utilisant une comme source de courant (Knick Berlin 37) et un voltmètre Keithley 174. Pour cette mesure, le mélange en question est déposé par drop casting de 1000 μ L sur des plaques de verre de 2,5x2,5cm, séché à l'air ambiant puis recuit pendant 15 min à 100°C. Une fois l'échantillon prêt, les quatre pointes sont mises en contact direct avec le film.

3.6. Mesure de la conductivité DC

La conductivité DC du volume a également été déterminée à partir de mesures de résistance électrique entre l'électrode supérieure et le substrat en acier inoxydable avec un multimètre Tektronix DMM4040 6-1/2 digits precision.

3.7. Spectroscopie RAMAN

La caractérisation RAMAN des films de PSSNa et PEDOT:PSS 1:6 pristine et rincé sur acier inoxydable a été réalisée avec un microscope inVia Raman de Renishaw équipé d'un laser HeNe à 633 nm (Figure 2.7) et en enregistrant six accumulations de signaux par mesure. Spécifiquement pour l'analyse Raman, un échantillon de référence de PSSNa a été préparé en agitant 5 % en poids de sel PSSNa dans de l'eau déminéralisée à 80 °C pendant 2 h, déposé par dop casting sur l'inox et uniquement séché à l'air.

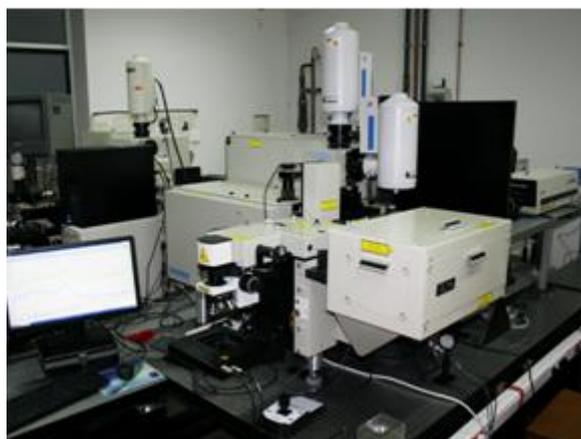


Figure 2.7 Microscope Rénishaw InVia utilisé pour l'analyse RAMAN sur les films de PEDOT:PSS.

3.8. Diffraction des rayons X sur les films

Pour étudier la cristallinité de tous les films PEDOT:PSS, nous avons préparé sur quartz des échantillons à partir des formulations détaillées, pristine PEDOT:PSS (ratio 1:6), rincé (6R), chargé en xylitol (6X), et chargé en xylitol et rincé (6XR). De la poudre de xylitol pur a également été analysée. La diffraction des rayons X (XRD) a été réalisée à température ambiante avec un diffractomètre Bruker D8 ($\text{Cu K}\alpha$, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) équipé avec un détecteur linéaire super rapide Vantec. Tous les modèles XRD ont été soustraits du motif de quartz.

Références

- (1) Jiang, X.; Huang, W.; Zhang, S. Flexoelectric nano-generator: Materials, structures and devices. *Nano Energy* **2013**, 2 (6), 1079.
- (2) Chu, B.; Salem, D. Flexoelectricity in several thermoplastic and thermosetting polymers. *Applied Physics Letters* **2012**, 101 (10), 103905.

*Chapitre 3 : Exploration de la
flexoélectricité dans des polythiophènes
conjugués*

Depuis sa découverte, la flexoélectricité s'est plutôt développée autour des matériaux semi-conducteurs inorganiques et en particulier les oxydes métalliques. Notre sujet vise à explorer l'effet flexoélectrique sur une nouvelle catégorie de matériaux organiques flexibles que sont les polymères conjugués. Dans ce chapitre nous allons décrire les essais effectués sur des polymères conjugués à base de thiophènes. L'application d'une courbure sur des films de ces polymères flexibles peut induire une polarisation. Plusieurs structures moléculaires de polymère ont été étudiés, passant de polymères conjugués classiques comme le poly-EDOT ou le P3HT à des systèmes de type Donneur-Accepteur et même des systèmes conjugués électrolytes dans le but de dégager des exemples de structures permettant d'obtenir les coefficients flexoélectriques les plus importants. Au préalable la structure générale des polymères conjugués et leurs propriétés électroniques, semi-conducteur à l'état neutre et conducteur à l'état dopé, sont présentées.

1. Introduction : les polymères conjugués

1.1. Historique et structures

La principale caractéristique commune des polymères conjugués réside dans la présence d'un système d'électrons π délocalisés sur un grand nombre d'unités monomères constituant ainsi un système conjugué linéaire (SCL). L'archétype de ce groupe de polymère est le polyacétylène (PA) qui présente une alternance parfaite de simple et double liaisons (Figure 3.1). Pour ce dernier il a été découvert en 1971, une conductivité de type métallique ($\sigma = 10^8$ S/m) dans son état dopé de type p par oxydation avec du diiode.¹ Cette découverte est la base de tous les travaux sur les polymères conducteurs et rapidement de nombreuses activités de recherche se sont développées avec aujourd'hui une activité très orientée sur les propriétés de semi-conducteurs des polymères conjugués.² En 2000, le prix Nobel de chimie a été attribué aux pionniers de ce secteur de recherche, A.J. Heeger,³ A.G. McDiarmid⁴ et H. Shirakawa.⁵ En raison de l'instabilité du PA, d'autres systèmes conjugués ont été développés notamment en associant des motifs aromatiques plus stables comme le phényle, le thiophène et le pyrrole. Parmi les familles les plus connues on peut citer les dérivés du polyparaphénylène-vinylène (PPV), du polythiophène (PT), du polypyrrole (PPy) et de la polyaniline (PANI) (Figure 3.1).⁶

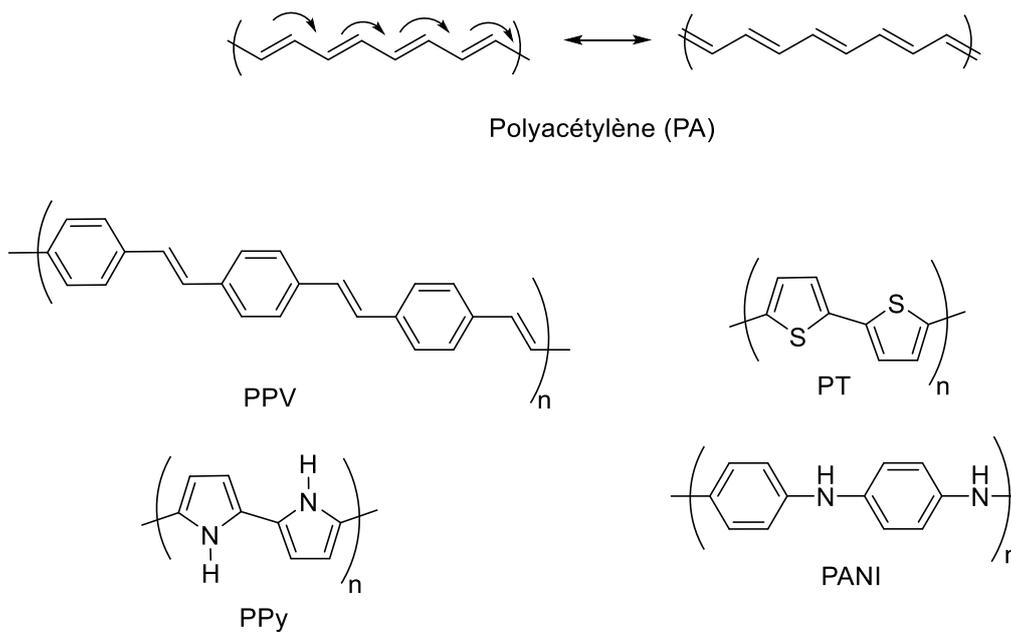


Figure 3.1 Structure du polyacétylène et ces dérivés.

L'effort de recherche sur les polymères conjugués a été largement motivé par les applications potentielles résultantes de leurs caractères conducteurs à l'état dopé ou semi-conducteurs à l'état neutre. Ainsi leurs propriétés électriques permettent des applications dans de nombreux domaines tels que les batteries au lithium, les fenêtres électrochromes ou les revêtements antistatiques par exemple. D'autre part, leurs propriétés semi-conductrices sont à la base du développement de l'électronique plastique avec la fabrication de transistors à effet de champs, de cellules photovoltaïques ou de diodes électroluminescentes organiques.

L'avantage majeur de l'utilisation des polymères conjugués conducteurs ou semi-conducteurs est la possibilité de développer des systèmes flexibles avec des processus de mise en œuvre des matériaux à bas coût énergétique comme le spin-coating.

1.2. Polymères conjugués : propriétés électroniques

Dans leurs états neutres ou non dopés, les polymères conjugués présentent une bande interdite en énergie, ou band gap (E_g) entre la bande de valence et la bande de conduction avec des valeurs comprises entre 1,0 eV et 3,0 eV caractéristiques des semi-conducteurs. En considérant une modélisation avec des oligomères de type polyène, le niveau LUMO (ou lowest unoccupied molecular orbital) est le plus bas niveau d'énergie non occupé par des électrons (relatif à la bande de conduction), le niveau HOMO (ou Highest occupied molecular orbital) est le plus haut niveau d'énergie occupé par des électrons (relatif à la bande de valence) et le

gap $E_g = E_{LUMO} - E_{HOMO}$ L'extension de la chaîne conjuguée correspondant à l'allongement du polyène provoque à la fois une déstabilisation du niveau HOMO et une stabilisation de la LUMO conduisant ainsi à rapprochement de ces deux orbitales frontalières et par la suite la diminution du gap E_g (Figure 3.2).⁷

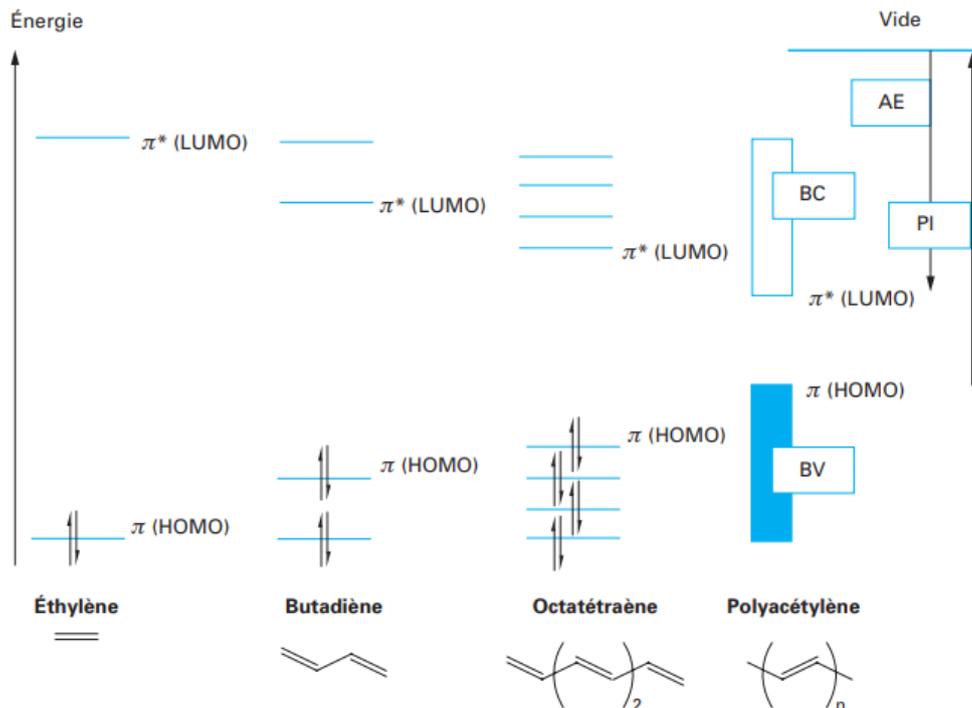


Figure 3.2 Effet de l'augmentation de la longueur de la chaîne polymérique sur le rapprochement des niveaux énergétiques de la bande HOMO et LUMO ⁸.

Pour une longueur infinie du polyène, on aurait pu s'attendre à une réduction importante de la bande interdite pour conduire à l'apparition d'un caractère métallique. Cependant pour les systèmes conjugués linéaires qui présentent un caractère monodimensionnel, les travaux de Peierls ont montré que le couplage de l'onde électronique avec les vibrations du squelette carboné conduit à une localisation des électrons π et à l'ouverture de la bande interdite.⁹ L'alternance entre simple et double liaison est caractérisée par une différence de longueur plus ou moins importante dont la diminution est en relation avec la délocalisation effective des électrons le long du système conjugué et de la valeur du gap.

1.3. Polymères conjugués : calcul de l'énergie de gap

La valeur du gap peut être obtenue expérimentalement soit à partir du seuil de l'absorption UV visible des films de polymères ou bien en calculant la différence des potentiels d'oxydation et de réduction du polymère obtenus par voltammétrie cyclique. La valeur du gap est fortement dépendante de la structure du système conjugué, elle peut varier de 1 eV pour du polyisothianaphène à 2 eV pour du polythiophène et monter jusqu'à plus de 3 eV pour du polyparaphénylène (Figure 3.3b).¹⁰

Pour un système polyaromatique comme le polythiophène, Jean Roncali^{11,12} a établi que la valeur du gap peut être évaluée à partir de cinq facteurs structuraux (Figure 3.3a):

$$E_g = E^{sub} + E^{rés} + E^{\theta} + E^{\delta r} + E^{int}$$

Où :

E^{sub} représente les effets électroniques des substituants

$E^{rés}$ représente l'énergie de résonances des cycles aromatiques

E^{θ} représente la planéité du système conjugué

$E^{\delta r}$ représente le degré d'alternance des doubles et des simples liaisons

E^{int} représente les interactions inter chaînes dans la phase solide

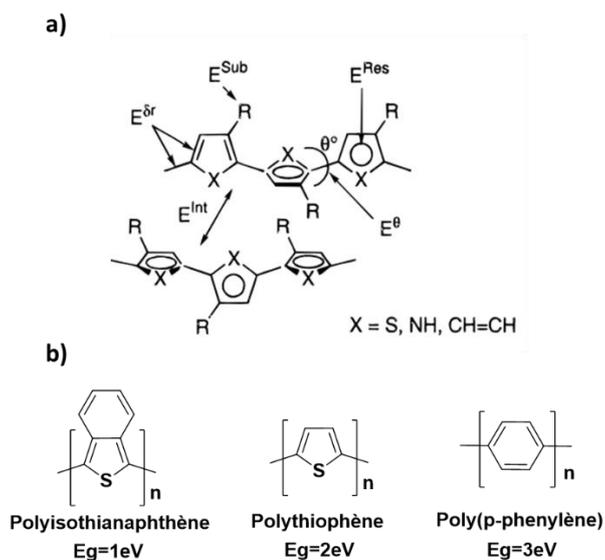


Figure 3.3 a) Différents facteurs structuraux contribuant au calcul de l'énergie de gap ¹¹ b) Exemple de gap pour des polymères conjugués polyaromatiques.

Cette relation permet de mettre en évidence les différentes contributions pour déterminer le gap et ainsi de développer de l'ingénierie moléculaire pour contrôler au mieux le gap qui régit les propriétés électroniques pour obtenir des propriétés spécifiques à des applications visées. Cependant, il est en revanche difficile voire impossible, d'intervenir indépendamment sur chacun de ses facteurs. Ainsi l'addition d'un groupement électro-donneur en position 3 d'un thiophène aura tendance à diminuer le gap via E^{Sub} mais peut induire également une torsion entre les cycles du fait d'interactions stériques et ainsi augmenter le gap via E^0 . L'effet de l'addition d'une chaîne alkyle ou O-alkyle est intéressante à comparer dans le cas des polymères poly(3-hexyl)thiophène (P₃HT) et poly(3,4-éthylènedioxythiophène (poly-EDOT) que nous allons ensuite utiliser pour les mesures de flexoélectricité.

La présence d'un groupement hexyle sur le thiophène crée une dissymétrie qui induit plusieurs types d'enchaînement des unités thiophènes en fonction de la position relative des groupes hexyles. Comme montré sur la Figure 3.4a, si les substituants sont sur les positions internes 3 et 3' du motif bithiophène, on parlera d'enchaînement HH (Head-Head), pour les positions externes 5 et 5' d'enchaînement TT (Tail-Tail) et un enchaînement HT pour une position en 3 et 5'.¹³ D'un point de vue encombrement c'est l'enchaînement HH qui produit une plus grande gêne stérique et induit une torsion entre les thiophènes. Dans le cas d'un polymère, seuls les polymères régio-réguliers HT-HT auront un encombrement stérique limité et présenteront un système conjugué plan propice à une bonne délocalisation des électrons π et donc un plus petit gap. Les autres polymères de type HH-TT ou des polymères non régio-réguliers auront des gaps plus grands. Une autre conséquence d'un polymère P₃HT régiorégulier est la possibilité de présenter des domaines ayant un caractère cristallin ordonné important du fait d'une organisation via des interactions de type Van de Waals entre les chaînes alkyles et d'interactions π - π entre les unités thiophènes (Figure 3.4b).¹⁴ Cette organisation conduit à des matériaux avec des propriétés de transports et des mobilité plus grandes dans les transistors¹⁵.

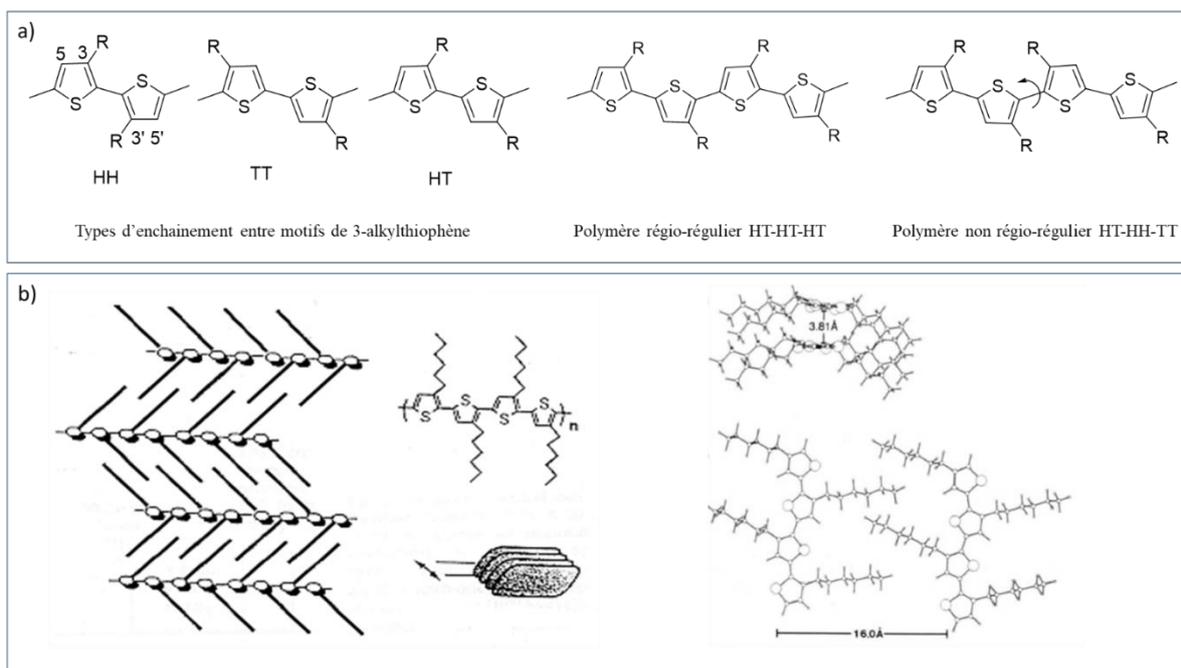


Figure 3.4 a) Types d'enchaînement entre les motifs thiophènes b) Organisation des chaînes de P₃HT en réseau cristallin grâce aux interactions π-π^{14,16}.

Dans le cas du PEDOT, les atomes d'oxygène du pont éthylènedioxy ont un double rôle. En plus de leur rôle de donneur d'électrons qui vont stabiliser les charges positives des états excités, ils ont un caractère structurant en rigidifiant la chaîne conjuguée par des interactions S---O non covalentes entre les atomes de soufre des thiophènes et oxygène du pont éthylènedioxy (Figure 3.5).^{17,18} Ce type d'interactions spontanées a été mise en évidence par le groupe de Roncali en travaillant sur des oligomères de l'EDOT. Les structures du bis-EDOT et du ter-EDOT présentent une bonne planéité du système conjugué et les distances S---O sont comprises entre la longueur d'une liaison covalente S-O et la somme des rayons de Van der Walls des atomes de soufre et d'oxygène (Figure 3.6).¹⁹⁻²¹

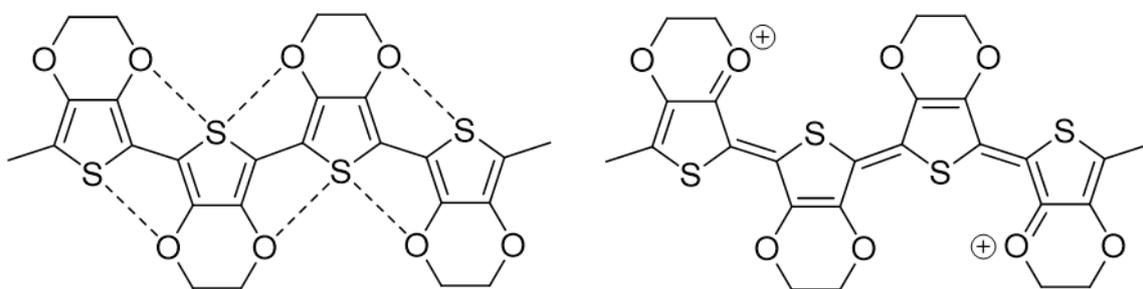


Figure 3.5 Rigidification spontanée du PEDOT par des interactions non covalentes S---O et stabilisation de charges positives sur l'oxygène.

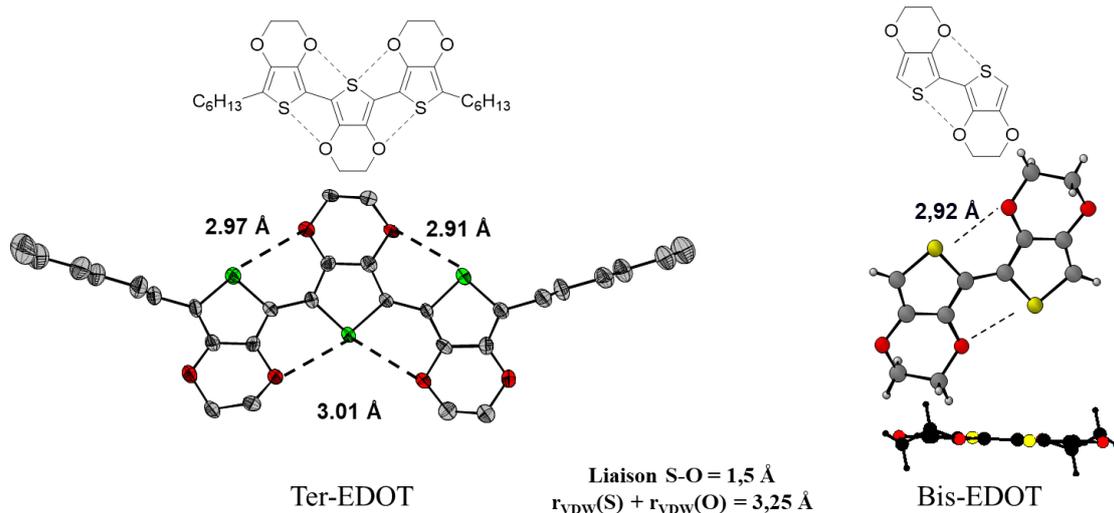


Figure 3.6 Structures du ter-EDOT et du bis-EDOT et longueur de liaisons S-O.

1.4. Caractère semi-conducteur des polymères conjugués à l'état neutre

Pour les polymères conjugués, l'existence d'un gap, entre la bande de conduction et la bande de valence, qui peut être modulé entre 1,4 à 2,5 eV est à la base du développement de l'électronique plastique.^{2,9} Ainsi, des dispositifs ont été mis en œuvre en exploitant les propriétés de semiconducteurs des polymères conjugués comme les diodes électroluminescentes (OLED), les cellules photovoltaïques (OPV) et les transistors organiques à effet des champs (OFET).²²⁻²⁴

- Diodes électroluminescentes (OLED)²⁵

Le but principal des diodes électroluminescentes est la production de la lumière. L'émission de la lumière est causée par la tension appliquée aux bornes des électrodes du dispositif (Figure 3.7). Une couche active de polymères conjugués est déposée soit par spin coating soit par drop casting soit par évaporation de petites molécules. Ceci est généralement réalisé sur un substrat conducteur d'oxyde d'indium et d'étain (ITO) souvent recouvert par un film de PEDOT:PSS qui joue le rôle de première électrode ou anode. La cathode est une couche de métal (aluminium, cuivre...) évaporée au-dessus de la couche (ou multicouche) de polymère conjugué.

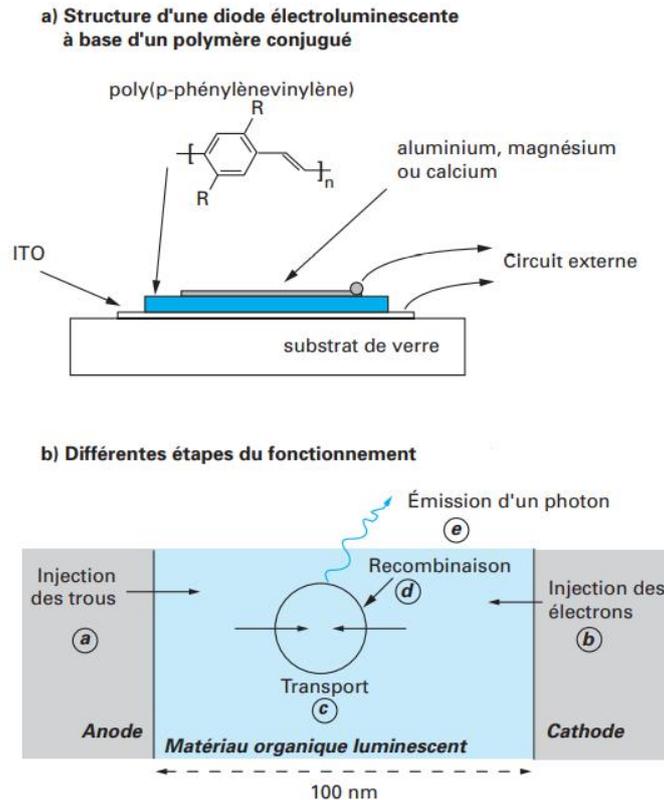


Figure 3.7 Structure et fonctionnement des diodes électroluminescentes²⁵.

Le principe de fonctionnement des diodes électroluminescentes se résume par les étapes suivantes :

- a) et b) l'injection de trous et des électrons se fait respectivement de l'anode et la cathode vers l'HOMO et la LUMO du matériau suite à l'application d'une tension aux bornes du dispositif
- c) les porteurs de charges migrent à travers le film actif
- d) une fraction des porteurs de charges se recombine sous forme d'exciton
- e) la désexcitation de l'exciton sous son état singulet permet l'émission d'un photon lumineux à travers l'anode transparente d'ITO.

- Les transistors à effet de champs ou OFET²⁶

Les transistors à effet de champs sont des dispositifs à base de semi-conducteurs utilisés comme amplificateurs de signaux et aussi comme interrupteurs.

Leur préparation est relativement simple et se fait par simple dépôt de couches successives. Un OFET est formé de 3 électrodes : la source, le drain et la grille (Figure 3.8).

Une tension U_{DS} est appliquée entre le drain et la source et une tension U_{GS} est appliquée entre la grille et la source. La tension à la grille permet l'accumulation de charge au niveau de l'isolant. Le canal conducteur est créé une fois la tension U_{DS} laisse passer un courant I_{DS} à travers le semi-conducteur et malgré sa résistance et sa faible épaisseur. Le courant I_{DS} crée est directement dépendant de la tension U_{GS} appliquée à la grille.

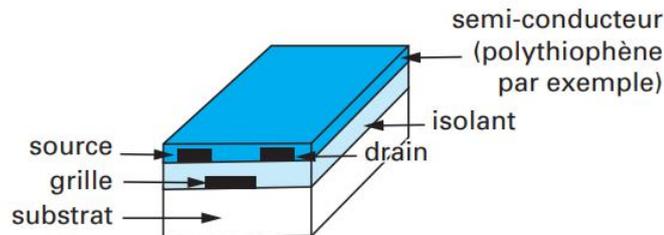


Figure 3.8 Structure des dispositifs de transistors à effet de champs.

Selon la nature des porteurs de charges initiés par la grille le polymère semi-conducteur peut être de type n ou p.

- Les cellules organiques photovoltaïques (OSC)²³

Les cellules photovoltaïques sont des dispositifs à base de semi-conducteurs organiques ayant pour rôle principal la conversion de l'énergie lumineuse en énergie électrique.

Ce sont généralement des cellules de quelques centimètres de côté avec un film polymère semi-conducteur entre 2 électrodes conductrices.

Les formes les plus simples des cellules solaires sont celles avec les hétérojonctions ou jonction de type p-n avec des matériaux donneurs et des matériaux accepteurs. Parmi les donneurs les plus reconnus le triphénylamine²⁷ et le P₃HT²⁸ et comme accepteurs on cite le perylène diimide²⁹ et le [6,6]-phényl-C61-butanoate de méthyle (PCBM)³⁰. Très récemment des cellules solaires organiques ont atteint 18% d'efficacité avec des polymères à base de thiophènes³¹.

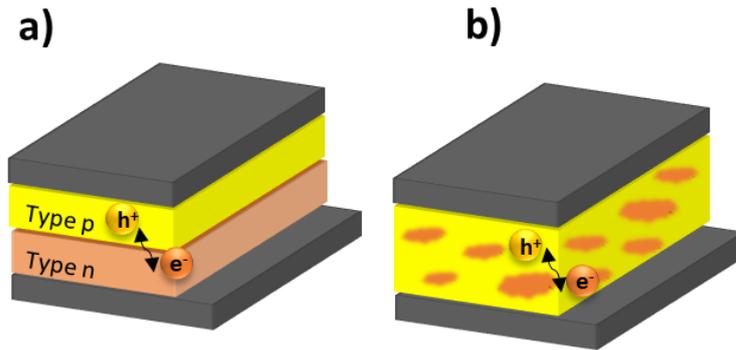


Figure 3.9 Schéma de cellules solaires organiques avec des jonctions p-n (a) bicouche ou (b) hétérojonction mélangée en une couche.

Ces 2 composants peuvent se trouver dans la cellule sous forme de couche séparément l'un de l'autre ou bien mélangés entre eux et puis déposés. Lorsque les matériaux donneurs et accepteurs sont mélangés le contact est maximal et par conséquent le rendement l'est également (Figure 3.9).

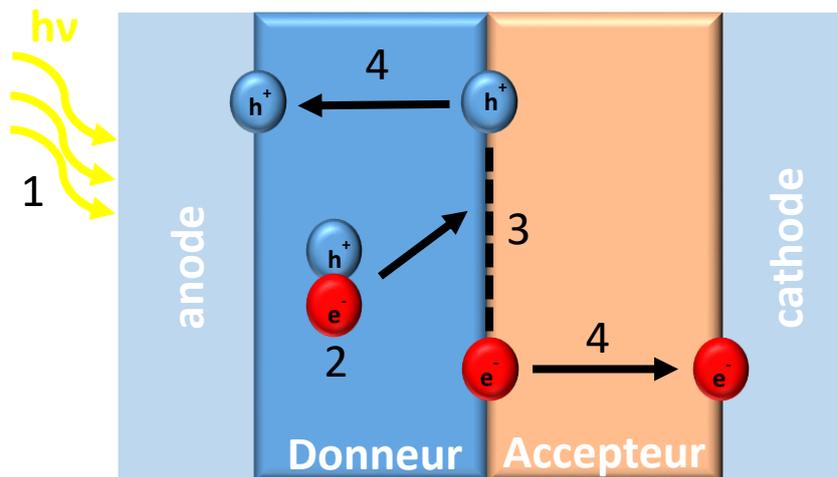


Figure 3.10 Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque.

Le principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque se résume par les étapes suivantes (Figure 3.10, Figure 3.11) :

1. La lumière solaire éclairant la cellule fournit des photons avec une énergie $h\nu$. Cette énergie est cédée à un électron qui lui permettra de passer du niveau HOMO au niveau LUMO (du donneur). Ce passage crée une paire électron trou ou nommée exciton.
2. L'exciton formé diffuse jusqu'à l'interface donneur-accepteur
3. La paire électron-trou se dissocie et sous l'effet du champ intrinsèque créé par les couches donneur et accepteur.

4. L'électron migre vers l'accepteur, ou plutôt, -énergétiquement parlant- l'électron est injecté sur la LUMO de l'accepteur qui se situe à un niveau énergétique moins élevé que celui du donneur.

Le trou migre vers l'anode et l'électron vers la cathode à travers les matériaux. Les deux charges sont récupérées pour produire du courant (Figure 3.11).

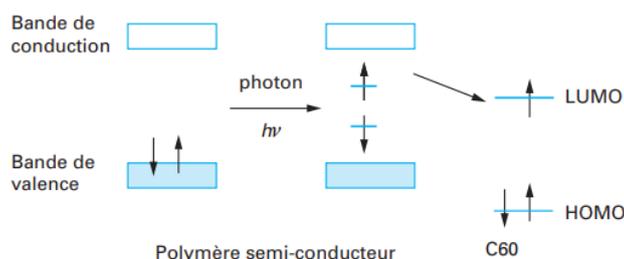


Figure 3.11 Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque avec les niveaux d'énergies des donneurs et accepteur.

1.5. Conduction des polymères conjugués à l'état dopé

La particularité spécifique des systèmes conjugués qui avait introduit leur découverte avec le PA, est leur capacité de changer d'état redox à partir d'un état neutre (pristine) à un état chargé (dopé). Le cas le plus courant est le dopage p, équivalent à une oxydation des polymères correspondant à la formation de charges positives, radical – cations ou dications avec la formation d'une structure quinoïde délocalisée sur quatre ou cinq motifs (Figure 3.12).^{6,32} Le système conjugué stabilise les porteurs de charge positifs par délocalisation le long du système conjugué. Au cours du processus d'oxydation ou de dopage, une fraction de la structure moléculaire du polymère va stabiliser un certain nombre de charges positives ; la fraction molaire des monomères chargés correspondants est le niveau de dopage. Les valeurs typiques des niveaux de dopage se situent entre 0,1 (c'est-à-dire une charge toutes les dix unités monomères, ce qui représente un faible niveau de dopage) et 0,5 (c'est-à-dire une charge toutes les deux unités monomères, ce qui représente un niveau de dopage élevé).³³

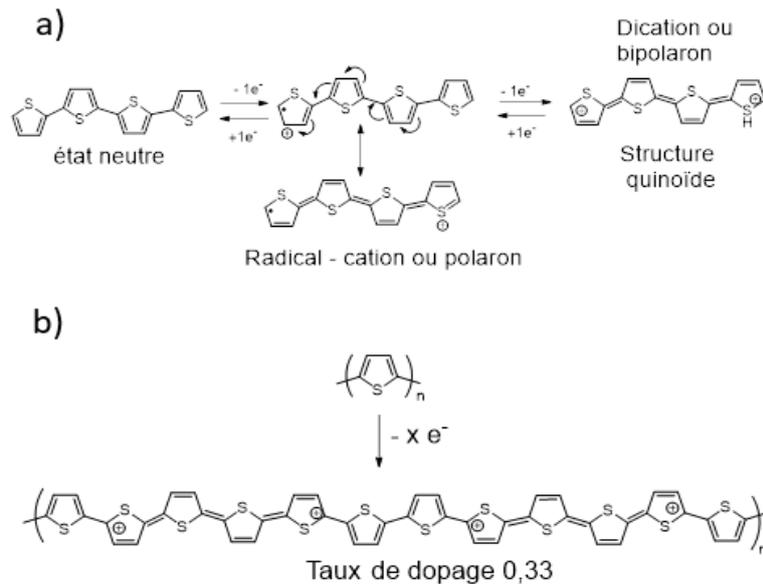


Figure 3.12 Oxydation d'un oligothiophène avec formation d'un radical –cation puis dication. b) Processus de dopage conduisant à un taux de dopage de 0,33.

Le cas du dopage n, correspondant à la réduction du polymère, est plus rare et nécessite des solvants ultra secs ou des monomères spécialement conçus pour stabiliser les charges négatives injectées.

La conductivité dans un polymère conjugué est une conséquence de son état dopé, où des charges positives ou négatives peuvent se déplacer le long de la chaîne polymère en présence d'un potentiel externe via la délocalisation électronique du réseau π -conjugué. Différentes théories et leur validation par des résultats expérimentaux ont conduit à divers modèles pour expliquer la conductivité des polymères conjugués. La théorie des bandes, basée sur les orbitales moléculaires a été utilisée à la fin des années 1970 par Brédas.³⁴ La formation de polaron et de dipolaron présentant une déformation géométrique dans la chaîne de polymère (structure quinoïde) fait apparaître des niveaux d'énergies dans la bande interdite (Figure 3.13).

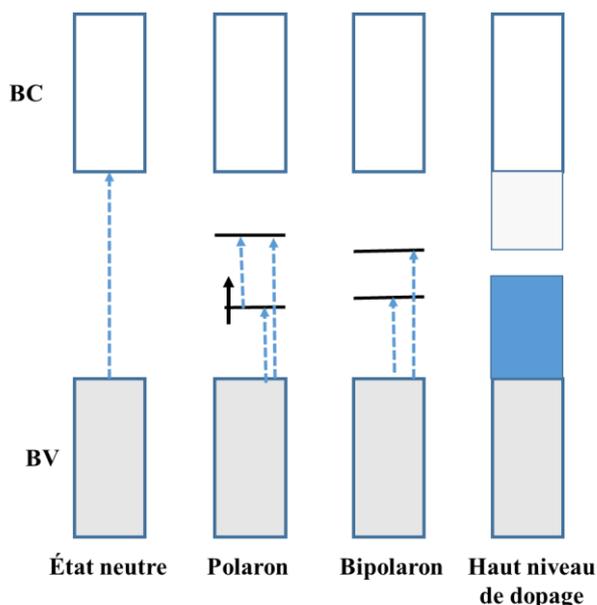


Figure 3.13 Variations des niveaux énergétiques selon l'état de dopage du semi-conducteur.³³

Les différentes espèces peuvent être identifiées par leur spectre d'absorption électronique en solution ou à l'état solide. La forme neutre présente une bande d'absorption souvent dans le visible, qui permet de déterminer le gap du polymère, correspondant à une transition électronique entre les niveaux de BV et de la BC. Le radical cation possède des bandes caractéristiques dans le proche IR et dans le visible correspondant aux transitions présentées dans la Figure 3.13 et le dication présente une bande intense en général situé dans le proche IR.³⁵

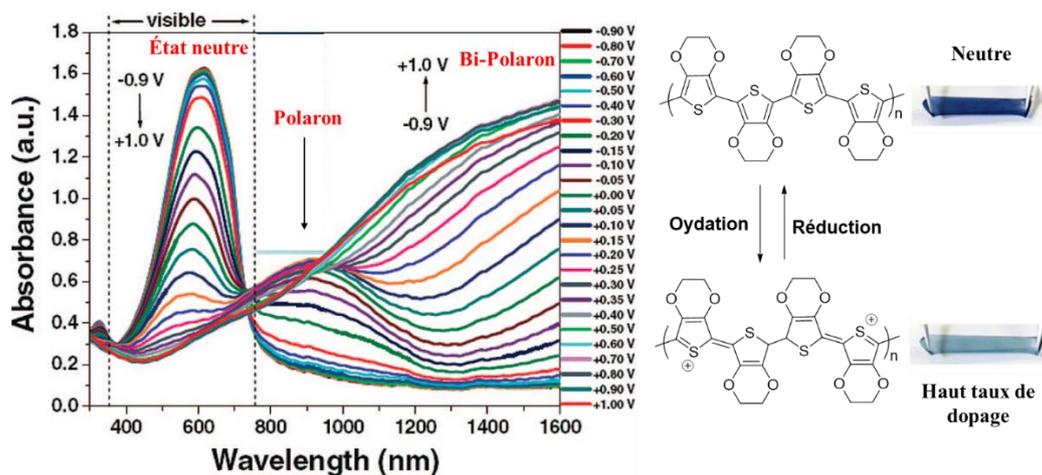


Figure 3.14 Spectres d'absorption UV-Vis-NIR du poly-EDOT dans ces divers états oxydés et réduits sous des potentiels appliqués et états oxydés et réduits du PEDOT.³⁶

La Figure 3.14 montre l'évolution des spectres d'absorption d'un film de poly-EDOT en fonction du taux de dopage généré par électro-oxydation (spectro-électrochimie).³⁷ La forme neutre absorbe dans le visible avec un maximum vers 600 nm et un début d'absorption à 710

nm qui correspond à un gap de 1,75 eV pour le PEDOT et une couleur bleue pour le film de PEDOT. A faible taux de dopage, la bande dans le visible diminue avec apparition des bandes vers 900 nm et dans le proche IR relatives à la formation de radical cation puis à plus haut taux de dopage, il y a disparition de la bande dans le visible au détriment d'une bande intense dans le proche IR. A fort taux de dopage de type p, le PEDOT est conducteur et quasi transparent dans le visible, d'où son utilisation comme couche conductrice dans les OLEDs ou les dispositifs OPV.³⁸

Cependant la mobilité des porteurs de charges dans les matériaux conjugués n'est pas seulement due à la délocalisation des charges positives (trou) le long du système conjugué. Dans un film, trois types de transports influencent la mobilité des porteurs : au transport intra-chaine (A) s'ajoute un transport inter-chaine (B) et le transport entre domaines ordonnés (C) (Figure 3.15).

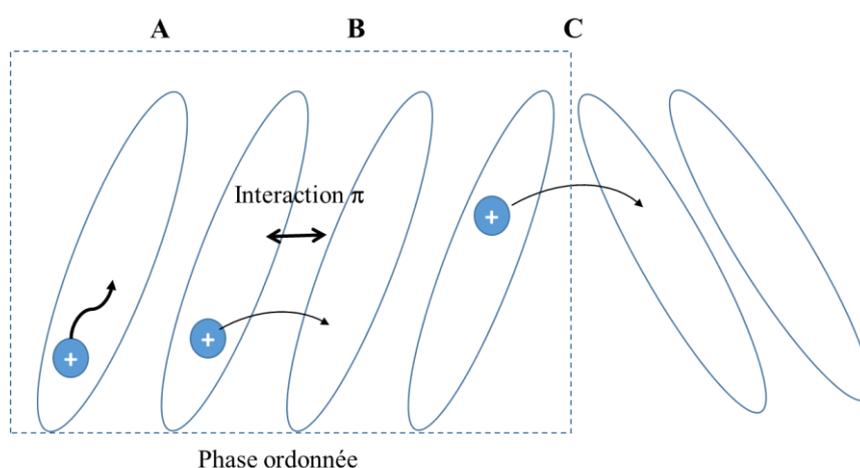


Figure 3.15 Différents types de transport de charges dans les polymères conjugués.

Au niveau microscopique, les défauts de la chaîne polymère peuvent interrompre le transport intramoléculaire et la possibilité de saut des porteurs d'une chaîne à l'autre devient très importante. Dans les domaines ordonnés, les interactions de type $\pi - \pi$ entre chaînes conjuguées vont améliorer le transport de type B. Il a été également évoqué des interactions de type π -dimer qui favoriseraient le transport inter-chaine. Entre chaîne désordonnée, le transport via des sauts de porteurs sera plus aléatoire et aura tendance à fortement diminuer la conductivité du matériau.

1.6. Synthèse des polythiophènes

Les polythiophènes sont obtenus par polymérisation de monomère soit par des réactions chimiques ou par des réactions électrochimiques lors de l'électropolymérisation.

1.6.1. Polymérisation chimique

Plusieurs méthodes de polymérisations chimiques sont employées pour l'obtention des polythiophènes (Figure 3.16). La plus simple à mettre en œuvre est d'utiliser un oxydant chimique comme le chlorure ferrique ou des peroxydes. Ainsi par oxydation de l'EDOT avec du tosylate de fer III conduit facilement à du PEDOT dopé comme un polymère noir, infusible ayant une conductivité de 500 S/cm³⁹. Pour générer le P₃HT, l'oxydation avec du FeCl₃ du 3-hexylthiophène conduit à un polymère non régiorégulier. La formation d'un polymère régiorégulier à plus de 95% a été obtenu par Mc Cullough par un couplage de type Kumada avec un organomagnésien.¹⁶ Dans le cadre des polymères conjugués pour le photovoltaïque, des copolymères associant des blocks donneurs et des blocks accepteurs sont souvent obtenus par des couplages de Stille entre des unités bromées et des organostanniques.⁴⁰

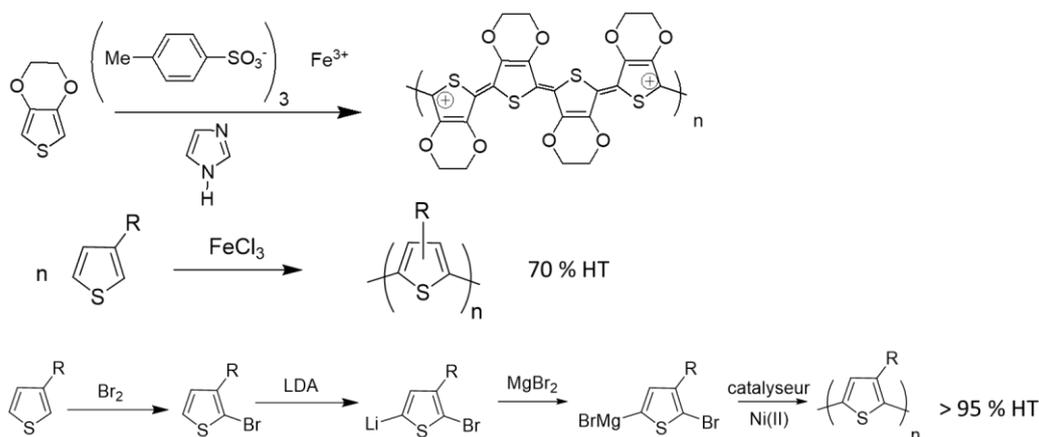


Figure 3.16 Méthodes de polymérisation chimiques pour l'obtention des polythiophènes.

1.6.2. Polymérisation électrochimique

La polymérisation électrochimique ou électropolymérisation consiste à effectuer in situ le dépôt du polymère sur la surface d'une électrode par oxydation électrochimique du

monomère.³³ Le polymère croît sur l'anode selon le mécanisme ECC décrit sur la Figure 3.17 pour l'EDOT. La première étape électrochimique consiste en l'oxydation du monomère en radical-cation qui nécessite d'appliquer à l'anode un potentiel égal ou supérieur au potentiel d'oxydation du monomère. Le couplage de deux radicaux (C) conduit au dimère de charge +2 qui évolue rapidement (C) en perdant deux protons H^+ pour donner le dimère neutre. La force motrice de cette étape chimique est l'aromatization qui accompagne la perte des protons. Le dimère plus facilement oxydable que le monomère, est immédiatement converti en cation radical et la polymérisation se poursuit par une succession d'étapes électrochimiques et chimiques.

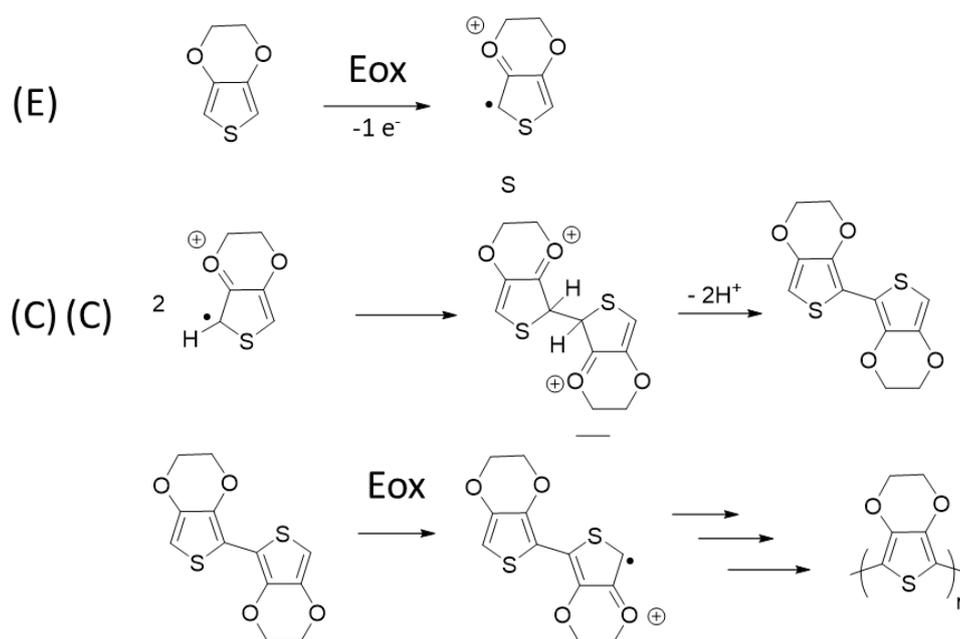


Figure 3.17 Étapes d'électropolymérisation de l'EDOT en PEDOT.

L'électropolymérisation présente certains avantages : rapidité, simplicité, absence de catalyseur, greffage direct du polymère sur l'électrode, contrôle de la quantité de polymère déposé par la charge utilisée.

Le taux de croissance du polymère, la morphologie et les propriétés des films polymères déposés sur l'électrode sont fortement influencés par la nature de l'électrolyte support utilisé en solution et par la nature de l'anode. Il existe plusieurs techniques d'électropolymérisation : la polymérisation galvanostatique (à courant constant), la polymérisation potentiostatique (à potentiel constant) et la polymérisation potentiodynamique qui implique l'utilisation de la voltammétrie cyclique (Figure 3.18).⁴¹ Avec ce dernier procédé, il est effectué des balayages successifs en potentiel entre la valeur d'oxydation du monomère et une valeur qui permet la

réduction du polymère formé. Ainsi le film de polymère sera également soumis à des alternances entre les états non dopés (non conducteurs) et dopé (conducteur). La croissance du polymère s'effectue seulement lorsque le monomère est oxydé et entre deux cycles on peut vérifier la croissance du polymère par l'intensité des pics de réduction et d'oxydation du polymère.

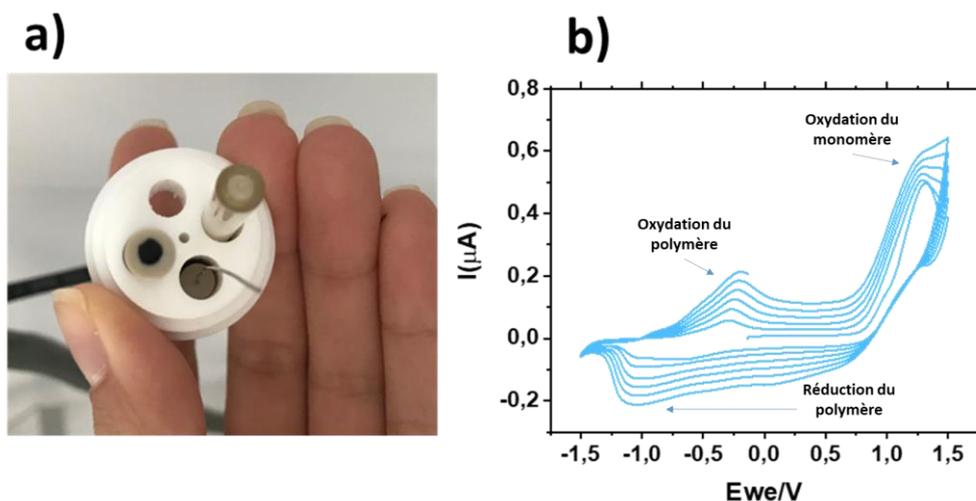


Figure 3.18 a) Photo de la cellule électrochimique avec les 3 électrodes (de gauche à droite) ; l'électrode de travail de platine avec le poly-EDOT électropolymérisé dessus, le fil de platine jouant le rôle de contre électrode et l'électrode de référence avec le couple Ag/Ag⁺ et b) voltamétrie cyclique du poly-EDOT déposé sur du platine.

2. Étude de la flexoélectricité pour des polymères conjugués à base de thiophène

Comme évoqué au Chapitre 1, l'effet flexoélectrique direct est par définition présent dans les polymères diélectriques (isolants) comme le polyuréthane⁴² et le PVDF⁴³. A notre connaissance, il n'existe pas actuellement d'études sur l'effet (pseudo)-flexoélectrique dans les polymères conjugués. L'objectif est donc d'évaluer cet effet pour certaines formulations susceptibles de présenter des coefficients flexoélectriques élevés induits possiblement par du transport de charge électronique et/ou ionique longue distance sous l'action d'un gradient de déformation.

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à explorer la flexoélectricité de plusieurs types de polythiophènes. Nous avons sélectionné les polymères suivants : poly(3,4éthylènedioxythiophène) (poly-EDOT), poly(3,4-propylènedioxythiophène) (Poly-ProDOT) dont les films sont obtenus par électro polymérisation, le poly(3-hexylthiophène)

P₃HT et des analogues avec des chaînes électrolytes ainsi que le polydikétopyrrolopyrrole-spirobifluorène (PDK) (Figure 3.19).

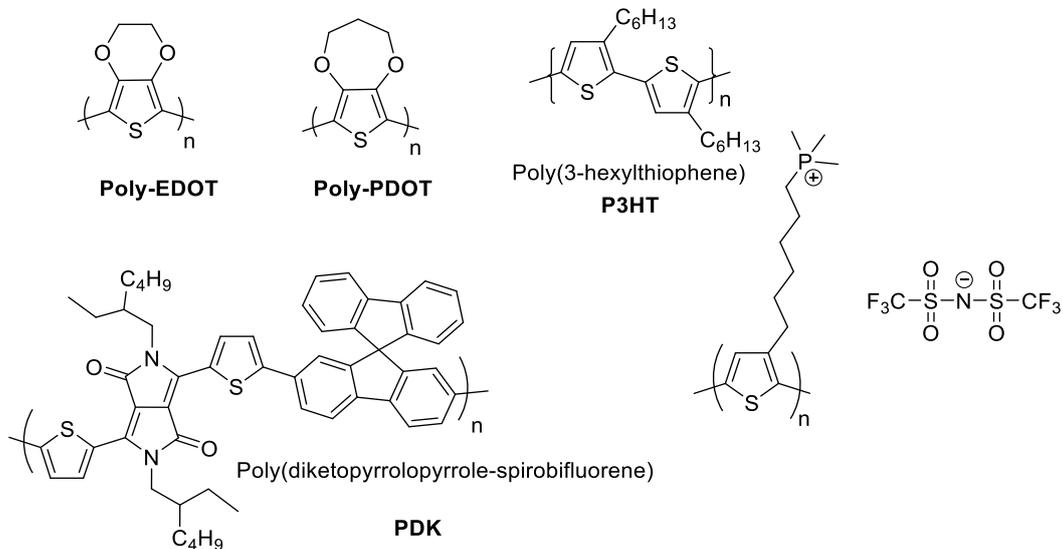


Figure 3.19 Polymères conjugués choisis pour l'étude de la flexoélectricité.

2.1. Poly-EDOT et poly-PRODOT

2.1.1. Électropolymérisation des polymères

L'EDOT et le PRODOT sont 2 monomères obtenus chez Aldrich utilisés pour les électropolymérisations après vérification de la qualité par un spectre RMN du proton.

Le poly-EDOT et le poly-PRODOT sont obtenus par oxydation électrochimique des monomères (Figure 3.20)

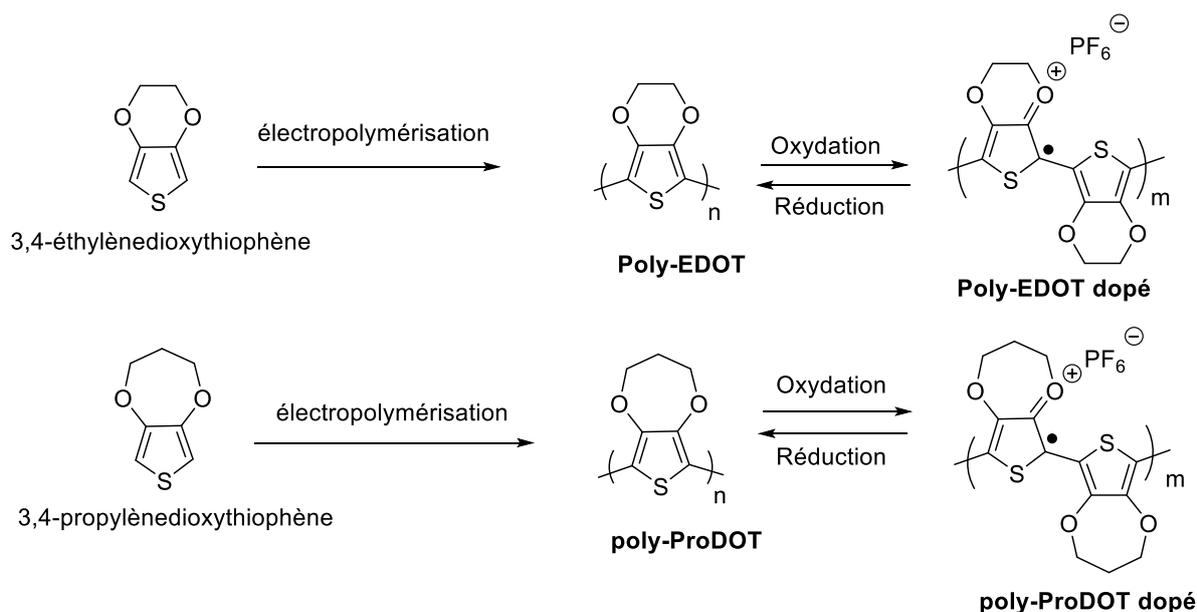


Figure 3.20 Réactions de polymérisation de l'EDOT et du ProDOT.

Les films de Poly-EDOT et poly-PRODOT ont été électrodéposés directement sur les lames en inox par voltammétrie cyclique en effectuant des balayages successifs en tension. Nous avons adapté l'électropolymérisation sur inox décrite par Del-Oso et al qui utilisait du toluène/acétonitrile comme solvant.⁴⁴ Pour l'EDOT nous avons utilisé une solution à 10^{-3} mol L^{-1} dans 10^{-1} M de tétrabutylammonium hexafluorophosphate (Bu_4NPF_6) dans un mélange (4 :1) toluène/acétonitrile en utilisant une cellule classique à trois électrodes (Figure 3.21) avec le substrat en acier inoxydable comme électrode de travail, une contre-électrode rectangulaire de même taille que la plaque d'inox en aluminium et une électrode de référence Ag/Ag^+ constituée par un fil d'argent plongeant dans du nitrate d'argent à 0,1 mol/L dans l'acétonitrile. Dans ces conditions, le pic d'oxydation irréversible de l'EDOT est mesuré à 2,0V. Comme le montre la Figure 3.22, l'application d'un potentiel de balayage récurrent entre -1 et +1,25 V à 100 mV s^{-1} conduit à l'émergence progressive d'un nouveau système rédox, avec un pic d'oxydation à +0,1V et un pic de réduction à -0,4 V, associés à la formation de couches minces de poly-EDOT.

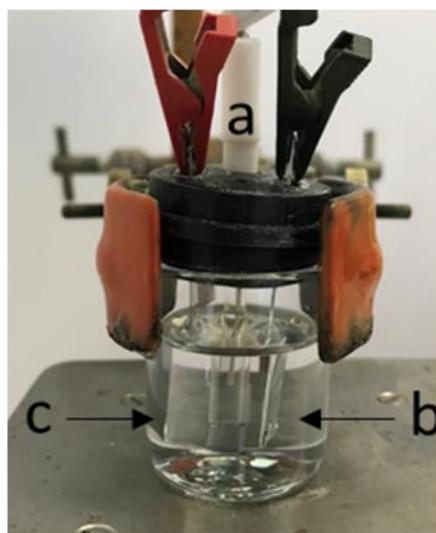


Figure 3.21 Cellule de synthèse électrochimique à 3 électrodes a : la référence $\text{Ag}^+/\text{NO}_3^-$, b : la contre électrode d'aluminium et c : l'électrode de travail qui est le substrat d'inox.

La concentration en monomère et la proportion toluène/acétonitrile pour le solvant ont été choisies en fonction de la vitesse de polymérisation et de leur influence sur la formation d'un film homogène tout le long du substrat. Après 10 cycles, le film croît pour atteindre une épaisseur maximale de $1\ \mu\text{m}$. Des cycles supplémentaires ne permettent pas d'obtenir des films homogènes. La réponse électrochimique du poly-EDOT dans une solution exempte de monomère montre bien le cycle de dopage et dédopage du polymère (Figure 3.22c).

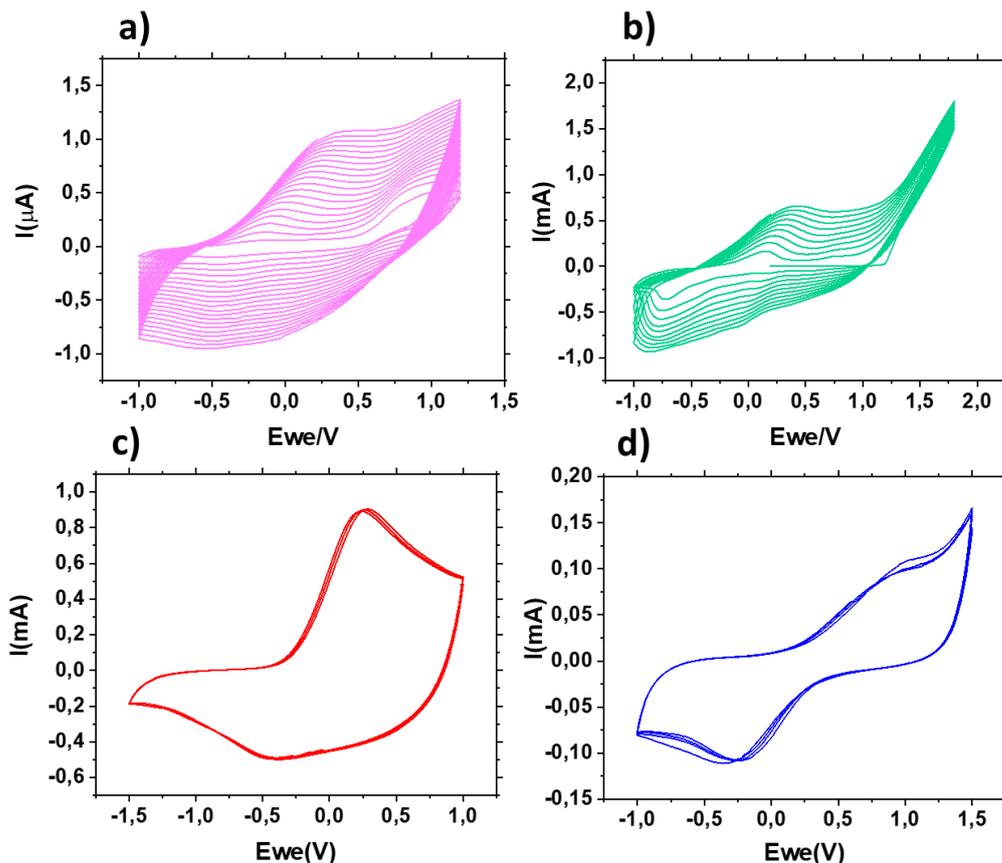


Figure 3.22 a) Électropolymérisation et c) Réponse électrochimique du poly-EDOT et b) électropolymérisation et d) réponse électrochimique du poly-ProDOT

A des potentiels entre -1V et 1,8V, le poly-ProDOT a été électrodéposé à partir d'une solution de 10^{-3} mol L⁻¹ de 3,4-propylènedioxythiophène pour donner un film de 1,2 μm d'épaisseur (Figure 3.22b). La réponse est montrée dans la Figure 3.22d.

L'analyse de la flexoélectricité a été réalisée à la fois dans des états réduits et oxydés de poly-EDOT et de poly-ProDOT pour évaluer lequel d'entre eux peut être le plus efficace pour générer un courant électrique sous gradient de déformation. Les états bleus foncés réduits et bleus pâles oxydés ont été obtenus en soumettant les films poly-EDOT ou poly-ProDOT à une chronoampérométrie (où on applique un potentiel brusque à une valeur donnée pendant un certain temps pour porter le polymère formé à l'état souhaité) pendant 200s dans 10^{-1} M Bu₄NPF₆ dans le mélange toluène/acétonitrile respectivement à -1,2 V pour l'état réduit et + 1,2 V pour l'état oxydé. Pour l'état oxydé, les charges positives correspondant à la présence de polarons dans les films poly-EDOT ou poly-ProDOT sont associées au PF₆⁻ comme contre-anion. Les dispositifs flexoélectriques sont préparés suite aux dépôts des films selon la procédure détaillée dans le chapitre 2.

2.1.2. Réponses flexoélectriques

La Figure 3.23 présente la variation des courants flexoélectriques en fonction de la déflexion pour les films minces de poly-EDOT et poly-ProDOT (Figure 3.23 a et b respectivement) à la fois dans les états oxydés et réduits. Comme développé théoriquement dans les équations de calcul du coefficient flexoélectrique, une relation de proportionnalité est observée entre la déflexion et le courant. Ainsi, les coefficients flexoélectriques effectifs μ'_{12} sont calculés à partir de la pente a des droites $i = f(w(x))$ selon l'équation (6) du chapitre 2.

Le Tableau 3.1 rassemble les différents résultats obtenus pour les films de poly-EDOT et poly-ProDOT. Le coefficient flexoélectrique effectif μ'_{12} correspond à la moyenne des trois valeurs obtenues à partir du calcul du coefficient flexoélectrique pour trois fréquences de vibration de la poutre. Pour les films poly-EDOT et poly-ProDOT aux états réduits, les valeurs de μ'_{12} sont respectivement de 0,33 et 0,38 $\mu\text{C}/\text{m}$. Ces valeurs sont dix fois supérieures à celles obtenues pour des polymères isolants tels que le PVDF ($10 \text{ nC}\cdot\text{m}^{-1}$) et le PU ($5 \text{ nC}\cdot\text{m}^{-1}$)^{42,43}. Pour les deux dérivés, l'oxydation des polymères conjugués s'accompagne d'une légère diminution des coefficients flexoélectriques. Comme le poly-EDOT et le poly-ProDOT sont des systèmes similaires, il est intéressant de noter que leurs coefficients flexoélectriques soient relativement proches et qu'ils présentent une évolution similaire entre les états neutres et oxydés. Comme attendu, la mesure des conductivités DC par le multimètre des films poly-EDOT et poly-ProDOT dopés (entre l'électrode métallique inférieure ou le substrat inox et la top électrode d'aluminium) augmentent car des trous ont été injectés dans les chaînes conjuguées suite à l'oxydation par chronoampérométrie ($2,35 \times 10^{-5} \ll 7,93 \times 10^{-4} \text{ S}/\text{m}$ pour le poly-EDOT et $3,17 \times 10^{-5} \ll 1,58 \times 10^{-4} \text{ S}/\text{m}$ pour le poly-ProDOT). De plus le dopage s'accompagne également de l'introduction de contre ions négatifs, ici des ions PF_6^- . Actuellement, il est difficile d'interpréter la légère diminution du coefficient flexoélectrique par dopage. En effet, comme nous le verrons à plusieurs reprises, la conductivité des films de polymères s'est avérée être un paramètre important, puisqu'un système trop conducteur ne possède pas d'effet flexoélectrique mais une légère augmentation de la conductivité peut favoriser la flexoélectricité.

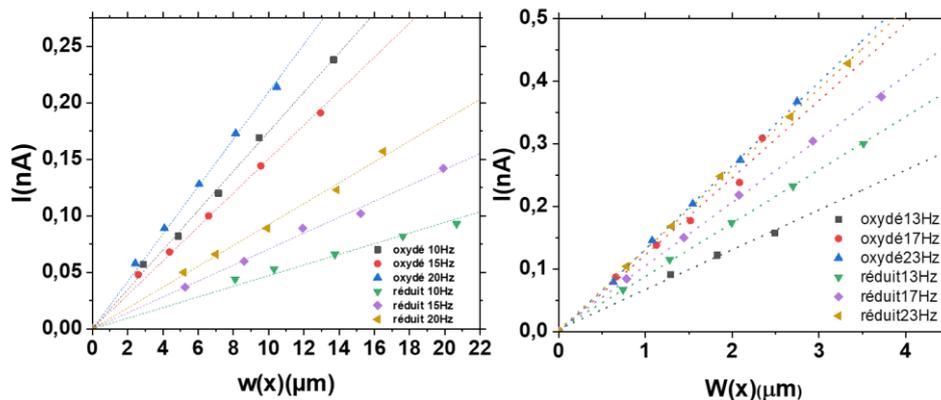


Figure 3.23 Variation du courant flexoélectrique généré en fonction de la déflexion : (a) films de poly-PEDOT dans leurs états oxydés et réduits ; (b) films de poly-ProDOT dans ses états oxydés et réduits (b).

Tableau 3.1 Valeurs des conductivités et des coefficients flexoélectriques pour le PEDOT et le polyProDOT électropolymérisés dans leurs états oxydés et réduits.

Échantillon	Fréquence f (Hz)	Pente nA/µm	μ'_{12} calculé (µC/m)	μ'_{12} moyenne (µC/m)	Conductivité (S/m)
Poly-EDOT Réduit	10	0,04	0,35	0,38±0,03	2,35x10 ⁻⁵
	15	0,07	0,41		
	20	0,09	0,39		
Poly-EDOT Oxydé	10	0,02	0,26	0,29±0,05	7,93x10 ⁻⁴
	15	0,03	0,35		
	20	0,04	0,26		
Poly-ProDOT Réduit	13	0,08	0,37	0,33±0,06	3,17x10 ⁻⁵
	17	0,1	0,35		
	23	0,1	0,26		
Poly-ProDOT Oxydé	13	0,05	0,23	0,29±0,06	1,58 10 ⁻⁴
	17	0,1	0,36		
	23	0,1	0,27		

2.2. P₃HT et PDK

Après cette première étude sur des polymères électro-déposés de structures comparables, nous avons travaillé sur des polymères synthétisés chimiquement en considérant deux structures différentes :

- le poly(3-hexylthiophène) P₃HT régio-régulier qui correspond à un polymère ayant un caractère donneur d'électrons.¹³
- Le polydikétopyrrolopyrrole-spirobifluorène (PDK) qui est un copolymère associant des unités donneurs et accepteurs d'électrons.⁴⁵

2.2.1. P₃HT : polymère régiorégulier

Pour les films de P₃HT nous avons utilisé un batch de polymère régio-régulier à 95% fourni par Rieke Metals Inc.

Une solution de P₃HT a été préparée en dissolvant 1% en masse de P₃HT dans du chloroforme et en agitant pendant 30 min. La solution est ensuite déposée en films sur les substrats inox par drop casting grâce à une micropipette ; 20 et 25 μ L de solution sont déposées donnant des films de 9 et 11 μ m d'épaisseur respectivement. Les échantillons sont laissés sécher à l'air et ils subissent un recuit à 100°C pendant 15 min. Les dispositifs sont ensuite soumis à l'évaporation sous vide avec des masques circulaires de 4mm de diamètre pour obtenir les électrodes supérieures d'aluminium d'environ 100 nm d'épaisseur. Enfin les fils métalliques sont collés grâce à une colle époxy. Les dispositifs sont laissés sécher une nuit avant d'être caractérisés.

Les courants flexoélectriques ont été mesurés pour trois fréquences d'oscillations mécaniques créant les déflexions de la poutre en configuration cantilever. La Figure 3.24 montre les courants générés par les oscillations du cantilever pour les films de P₃HT. Les courants flexoélectriques varient linéairement avec la déflexion $w(x)$ et le coefficient flexoélectrique effectif μ'_{12} peut être obtenu à partir de la pente de la relation linéaire entre courant et la déflexion (voir Tableau 3.2). Les films de P₃HT présentent des coefficients flexoélectriques de l'ordre de 0,1 μ C/m, également bien supérieurs aux polymères isolants. La conductivité des films de P₃HT est très faible de l'ordre de 10^{-7} S/m. Pour les films de P₃HT, on peut observer une légère diminution des coefficients flexoélectriques avec l'épaisseur des films.

Tableau 3.2 Coefficients flexoélectriques calculés à partir de la pente pour les échantillons de P₃HT avec les conductivités des systèmes.

Échantillon	Fréquence f (Hz)	Pente nA/μm	μ'_{12} calculé (μC/m)	μ'_{12} moyenne (μC/m)	Conductivité (S/m)
P₃HT 9μm	10	0,030	0,14	0,12±0,0 1	4,48x10 ⁻⁷
	15	0,040	0,12		
	20	0,049	0,11		
P₃HT 11 μm	10	0,035	0,11	0,10±0,0 1	5,47x10 ⁻⁷
	15	0,049	0,10		
	20	0,057	0,09		

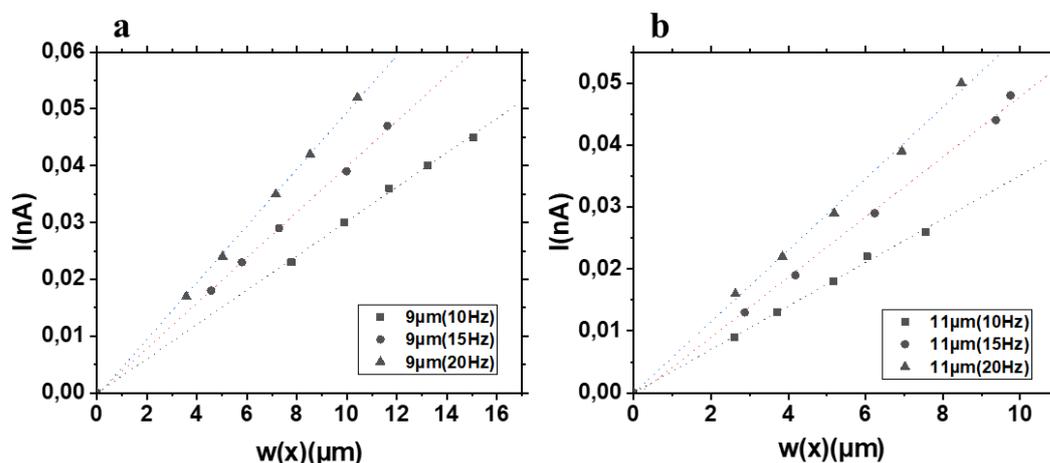


Figure 3.24 Variation du courant flexoélectrique en fonction de la déflexion pour les échantillons de P₃HT sous 3 fréquences de vibrations (a : pour 9μm et b : pour 11μm).

2.2.2. PDK : Polymère de type D/A

Le P₃HT est un polymère construit autour de la même unité monomère conduisant pour les électrons à une densité électronique homogène sur toute la chaîne conjuguée. Les travaux sur les semi-conducteurs organiques pour le photovoltaïque organique ont généré de nombreux copolymères associant en alternance des blocks donneurs (D) et accepteurs d'électrons (A). L'idée est de moduler les propriétés électroniques des polymères pour ajuster le gap et les bandes de valence et de conduction des matériaux. Pour ce type de polymère, une telle distribution de briques D/A dans la chaîne conjuguée crée une inhomogénéité de la densité électronique qui devrait être propice à une réorientation des moments dipolaires locaux sous

gradient de contrainte et donc une polarisation accrue. Pour cela nous avons travaillé sur des films de PDK (Figure 3.19) qui associe des unités kétopyrrolopyrrole fortement accepteurs d'électrons et des unités thiophène-spirofluorène plutôt donneurs d'électrons. Le polymère obtenu chimiquement par copolymérisation,⁴⁵ nous a été fourni par le Dr Clément Cabanetos que nous remercions.

La préparation des dispositifs a été effectuée comme pour le P₃HT, par drop-casting à partir de solution à 1% en masse dans le chloroforme. Des films homogènes d'épaisseur de 3 et 5 μm ont été obtenus. Après recuit, la top électrode en aluminium a été déposée par évaporation sous vide.

Les courants flexoélectriques sont mesurés pour deux fréquences d'oscillations mécaniques de 10 et 19 Hz. Comme montré sur la Figure 3.25, les courants flexoélectriques varient linéairement avec la déflexion $w(x)$, cependant le coefficient de corrélation pour la droite est plus faible que dans le cas des films de P₃HT. Les coefficients flexoélectrique μ'_{12} calculés à partir de la pente des droites sont indiqués dans le Tableau 3.3.

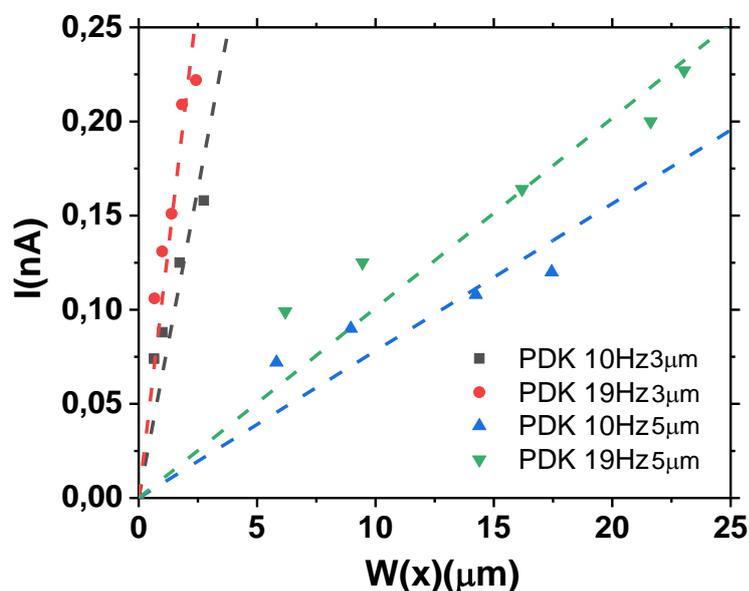


Figure 3.25 Variation du courant flexoélectrique en fonction de la déflexion pour les échantillons de PDK sous 2 fréquences de vibrations pour 3 μm et pour 5 μm .

Tableau 3.3 Coefficients flexoélectriques calculés à partir de la pente pour les échantillons de PDK avec les conductivités des systèmes.

	Frequence f (Hz)	Pente nA/ μ m	μ'_{12} calculé (μ C/m)	μ'_{12} moyenne (μ C/m)	Conductivité (S/m)
PDK	10	0,040	0,24	0,23	$1,84 \cdot 10^{-6}$
3 μm	19	0,070	0,22		
PDK	10	0,041	0,25	0,24	$3,06 \cdot 10^{-6}$
5 μm	19	0,071	0,23		

Les coefficients flexoélectriques de l'ordre de 0,2 μ C/m du même ordre de grandeur que le poly-EDOT et poly-ProDOT avec des conductivités des films de 10^{-6} S/m. Les groupements donneurs accepteurs n'ont pas apporté plus de flexoélectricité dans ce système. Le dispositif est même à la limite d'être considéré dans notre modèle de flexoélectricité vu la dispersion des points de la Figure 3.25.

2.3. Bilan des premières mesures

Les quatre structures différentes Poly-EDOT, Poly-ProDOT, P₃HT et PDK montrent un effet flexoélectrique important en comparaison avec celui reporté sur les polymères tel le polyuréthane et PVDF. Pourtant il est important de signaler que le système PDK avec des groupements donneurs-accepteurs intramoléculaires présente finalement une réponse flexoélectrique faible avec des valeurs comparables au polymère électrodéposés. Le P₃HT avec sa densité électronique homogène sur toute sa chaîne donne les coefficients flexoélectriques les plus bas (0,10-0,12 μ C/m).

Dans le but d'évaluer la différence entre les systèmes de poly-EDOT électropolymérisés et le P₃HT, il a été réalisé des mesures de spectrométries d'impédance pour déterminer la permittivité complexe relative $\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon''$ (avec $j^2 = -1$) ainsi que pour calculer les conductivités dynamiques des différents échantillons des polymères dépendamment de la fréquence (entre 100 et 100000 Hz) (voir Figure 3.26).

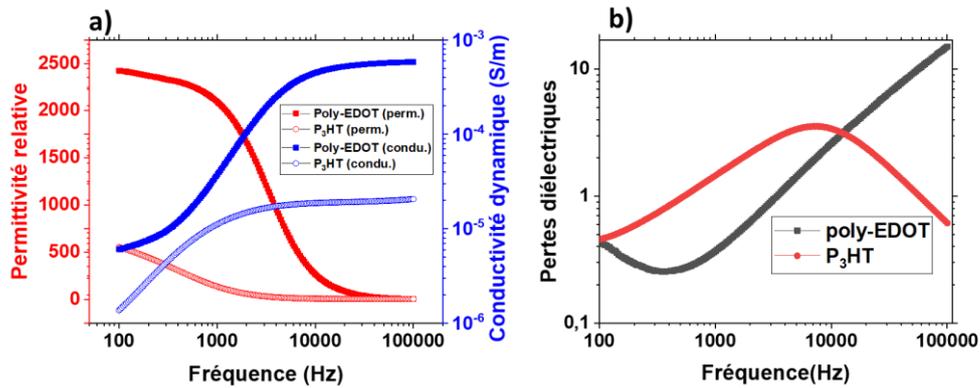


Figure 3.26 a) Variation de la permittivité relative (en rouge) et de la conductivité dynamique (en bleu) en fonction de la fréquence et b) variation des pertes en fréquence du poly-EDOT et du P₃HT.

La Figure 3.26a montre les réponses du poly-EDOT et du P₃HT. A 100Hz les deux systèmes présentent un maximum de permittivité qui chute de façon drastique (dispersion importante caractérisée par 2 points d'inflexion dans la gamme de fréquence 10^3 - 10^4 Hz)⁴⁶. Il faut bien noter que la permittivité du poly-EDOT reste largement plus grande que celle du P₃HT et ceci est probablement dû au caractère plus isolant du P₃HT. Pour la conductivité, on assiste à des valeurs moins importantes pour le P₃HT à basse fréquence, ce qui est conforme avec les résultats obtenus avec la conductivité DC mesurée au multimètre. Pour les deux polymères, la conductivité augmente avec la fréquence mais de façon plus importantes pour le poly-EDOT. La Figure 3.26b montre les variations de pertes diélectriques en fonction de la fréquence. Le P₃HT présente un pic de relaxation vers 7 kHz alors que pour le poly-EDOT on assiste à un décalage de ce dernier vers des fréquences plus élevées. Pour le P₃HT, ce pic de relaxation a été relié au mode de conduction par saut de porteurs (trou) entre phase ordonnée (mode C Figure 3.15)^{46,47}. Par contre, en ce qui concerne le poly-EDOT, il est plus probable d'avoir un π stacking important et une conduction interchaîne (mode B Figure3.15). Ces différents modes de transport qui justifient une plus grande conductivité pour le poly-EDOT non dopé sont probablement à l'origine des coefficients flexoélectriques moins importants pour le P₃HT.

3. Etudes de polymères polyélectrolytes

Depuis plusieurs années, une activité spécifique sur les matériaux conjugués est consacrée aux polyélectrolytes conjugués (PEC) pour leur utilisation dans divers domaines d'applications.⁴⁸ En particulier, les PEC ont été largement étudiés en tant que matériaux pour les couches de transport de charges interfaciales et d'extraction de trous dans les dispositifs photovoltaïques organiques ou pérovskites.^{49,50} Les polythiophènes cationiques possèdent des chaînes latérales

chargées positivement liées aux cycles thiophènes de manière covalente auxquelles sont associées des anions de tailles plus ou moins grandes.⁵¹ Dans le domaine des matériaux flexoélectriques, il a été montré récemment que des membranes électrolytiques polymères (MEP), constituées de poly(éthylène glycol) diacrylate, de succinonitrile et de sels de lithium bis(trifluorométhane) sulfonyl imide qui présentent une forte conductivité ionique à l'état solide, présentaient un effet flexoélectrique (flexoionique) avec des coefficients de flexoélectricité qui pouvaient atteindre des valeurs de $323 \mu\text{C}/\text{m}^2$. Il est proposé par les auteurs que le mécanisme de la flexoélectricité dans les MEP est basé sur la génération d'un courant électrique entraînée par la polarisation/dépolarisation ionique, principalement par le mouvement des ions les plus petits à travers le film polymère.

3.1. Flexoélectricité de polymères électrolytes conjugués

Considérant la structure de polythiophènes cationiques de type P₃HT avec des groupements cationiques associés à des anions bromures Br⁻ ou de bis(trifluorométhylsulfonyl)imide (Figure 3.27), nous avons cherché à voir l'influence des espèces ioniques sur l'effet flexoélectrique de polymères conjugués. Pour cette étude, les polymères nous ont été fournis par Sébastien Clément de l'institut Charles Gerhardt à Montpellier⁴⁹, que nous remercions. Les deux poly-électrolytes, construits avec la même structure poly-cationique de type triméthylehexylphosphonium, sont par la suite nommés par leurs anions Br⁻ pour le poly-électrolyte P₃HTPMe₃Br⁻ et TFSI⁻ pour le poly-électrolyte P₃HTPMe₃TFSI⁻.

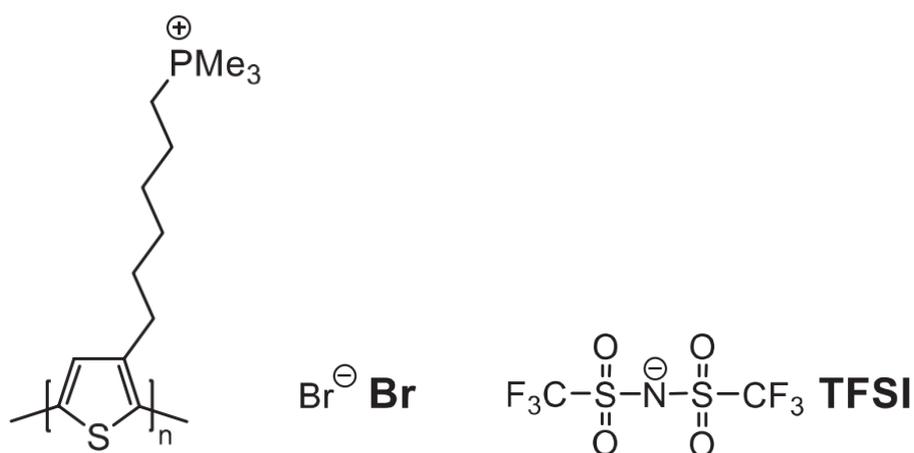


Figure 3.27 Formules du polycation et anions utilisés à base de polythiophènes⁴⁹.

Les dispositifs sont préparés par drop casting à partir de solution à 1% en masse dans du méthanol, puis selon la même procédure avec des électrodes supérieures d'aluminium.

L'épaisseur des films de poly-électrolytes dans les dispositifs est de 1,5 μm et ils ont été comparés à des films de P₃HT ayant une épaisseur de 2 μm . Pour tous les dispositifs, la variation du courant flexoélectrique avec la déflexion pour une fréquence de vibration de 17 Hz donne bien une variation linéaire (Figure 3.28). Les coefficients flexoélectriques calculés à partir des pentes des droites $i = f(w(x))$ sont rassemblés dans le Tableau 3.4 avec les mesures des conductivités électriques.

Tableau 3.4 Coefficients flexoélectriques calculés à partir de la pente pour les échantillons de PDK avec les conductivités des systèmes.

Échantillon	Fréquence (Hz)	Pente (nA/ μm)	μ'_{12} ($\mu\text{C}/\text{m}$)	Conductivité (S/m)
P ₃ HT	17	0,060	0,19	$4,50 \times 10^{-8}$
TFSI ⁻	17	0,17	2,17	$7,50 \times 10^{-7}$
Br ⁻	17	0,26	3,13	$7,50 \times 10^{-5}$

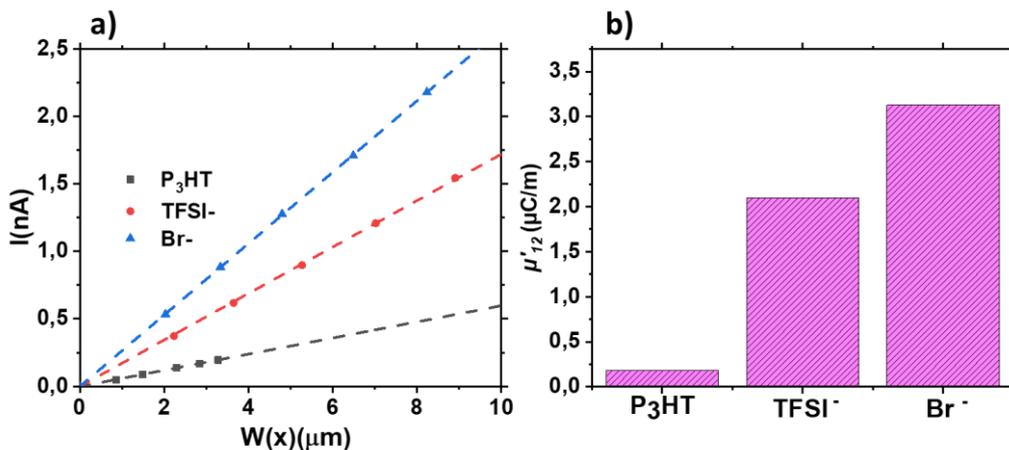


Figure 3.28 (a) Variation du courant flexoélectrique du P₃HT et des polyélectrolytes en fonction de la déflexion à 17Hz et (b) variation du coefficient flexoélectrique du P₃HT et polyélectrolytes.

A épaisseur analogue (1,5 - 2 μm), les échantillons de TFSI⁻ et Br⁻ présentent un coefficient flexoélectrique largement plus élevé ($2,17 \times 10^{-6}$ et $3,13 \times 10^{-6}$ C/m respectivement) que celui obtenu avec les échantillons de P₃HT ($0,19 \times 10^{-6}$ C/m) (Figure 3.28b). Ces résultats montrent l'impact de la présence des ions sur la polarisation induite par la flexion. On peut aussi remarquer que la conductivité varie de la même manière que le coefficient flexoélectrique dans ces systèmes et que les échantillons de TFSI⁻ ont une conductivité de $7,5 \times 10^{-7}$ S/m environ 10

fois plus grande que celle enregistrée pour le P₃HT ($4,5 \times 10^{-9}$ S/m). Le polyélectrolyte avec Br⁻ montre un coefficient flexoélectrique encore plus grand qui atteint $3 \mu\text{C}/\text{m}$ associé à une conductivité $3,4 \times 10^{-5}$ S/m. Il est difficile à ce stade de considérer que l'augmentation de la conductivité et du coefficient flexoélectrique seraient dues à une mobilité ionique dans les films. Les relations entre la mobilité ionique et électronique dans des films de PEC en fonction de la structure des PEC et également en relation avec le taux d'humidité dans les films ont été étudiées.^{53,54} Il a été noté qu'en absence d'eau la mobilité ionique est extrêmement faible, tandis que la mobilité électronique est très majoritaire en particulier pour les états dopés.

Par comparaison avec l'effet flexoionique observé dans les MEP qui correspond à une polarisation ionique induite par la dissociation et la diffusion des cations et des anions dans le volume du matériau,⁵⁵ l'amplification du courant flexoélectrique dans ces deux exemples de PEC peut être due à la présence de dipôles ioniques dont le moment dipolaire varie sous l'effet du gradient de déformation. Entre TFSI⁻ et Br⁻, l'augmentation du coefficient flexoélectrique peut être associée à la différence de taille entre les anions Br⁻ et TFSI⁻, l'ion bromure plus petit est moins sujet au phénomène de gêne stérique et peut favoriser l'orientation des groupes polaires ioniques (P₃HT⁺-Br⁻) sous gradient de déformation.

3.2 Influence de la fréquence d'oscillation

Dans les MEP, une grande dépendance des valeurs de coefficient de flexoélectricité a été constaté avec la fréquence de la déformation des films. A très basse fréquence inférieure à 0,01Hz, il est considéré une polarisation ionique complète conduisant à des coefficients flexoélectriques très grands pouvant atteindre une centaine de $\mu\text{C}/\text{m}$ tandis qu'à haute fréquence la polarisation ionique est incomplète voire nulle associée à des coefficients inférieurs à $1 \mu\text{C}/\text{m}$ (Figure 3.29).⁵⁶ Avec cette même approche, nous avons évalué l'impact de la fréquence de vibration sur la réponse flexoélectrique des polymères de P₃HT et polyélectrolytes.

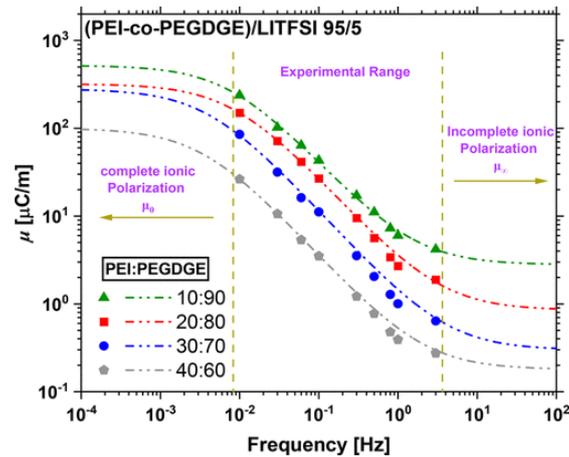


Figure 3.29 Variation du coefficient flexoélectrique en fonction de la fréquence dans des MEP.⁵⁶

Pour le P₃HT et le polyélectrolyte avec les ions TFSI⁻, les variations du courant flexoélectrique avec la déflexion pour des fréquences de vibrations comprises entre 0,3 et 43 Hz sont linéaires (Figure 3.30), permettant ainsi d'obtenir les coefficients flexoélectriques proportionnels avec la fréquence. Il peut être noté que pour le polyélectrolyte avec des ions bromures, malgré de nombreux essais, pour des fréquences inférieures à 10 Hz, les courants obtenus ne suivent pas du tout une relation linéaire avec la déflexion ne permettant pas de calculer des coefficients flexoélectriques. Des mesures de μ cohérentes ont été obtenues seulement pour les fréquences de 11, 17 et 23 Hz.

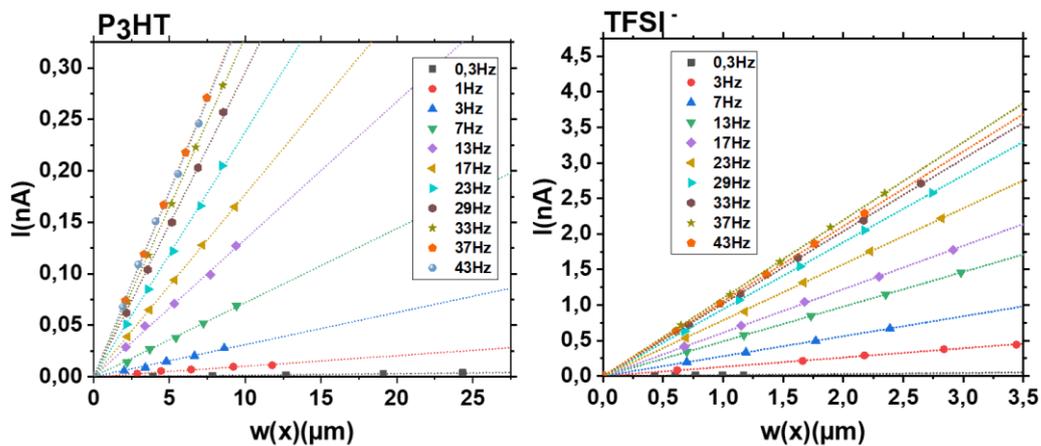


Figure 3.30 Variation du courant flexoélectrique du P₃HT et du TFSI⁻ en fonction de la déflexion entre 0,3Hz et 43Hz.

Comme le montre la Figure 3.31, le polyélectrolyte TFSI⁻ présente des coefficients flexoélectriques dépendants de la fréquence avec une augmentation continue quand la fréquence de vibration diminue, de 1,6 $\mu\text{C}/\text{m}$ à 43Hz pour atteindre 3,5 $\mu\text{C}/\text{m}$ à 0,3 Hz. Avec l'anion Br⁻, les trois mesures de μ'_{12} suivent également une baisse avec l'augmentation de la fréquence de 3,2 $\mu\text{C}/\text{m}$ à 11Hz à 2,3 $\mu\text{C}/\text{m}$ à 23 Hz. Par contre pour le P₃HT, le coefficient reste

quasiment constant autour de $0,2 \mu\text{C}/\text{m}$. Ces résultats suggèrent que dans les polymères électrolytes, la polarisation totale créée par la déformation serait induite à la fois par une polarisation ionique correspondant à une séparation des charges cationiques et anioniques ainsi que par la polarisation induite par la déformation du système conjugué comme dans le cas du P₃HT. Ces premiers résultats prometteurs sur les polyélectrolytes permettent d'envisager de nombreuses possibilités pour accéder à des matériaux flexoélectriques au vu de la diversité structurale de polyélectrolytes conjugués.⁴⁸

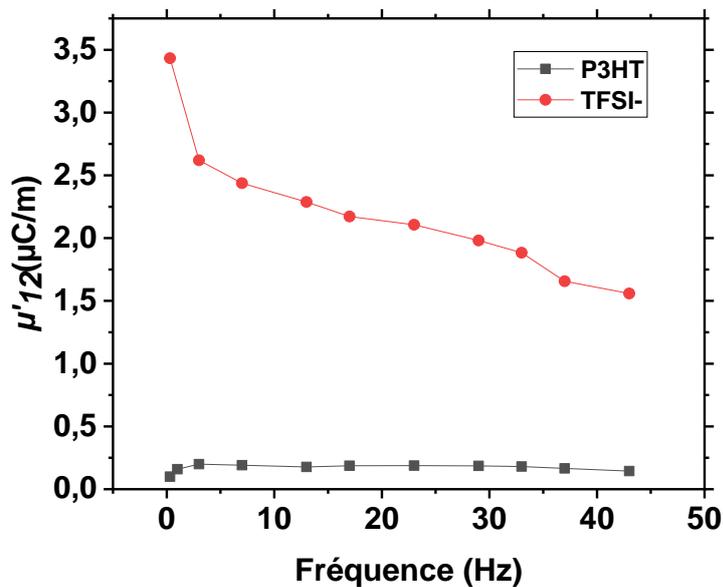


Figure 3.31 Variation du coefficient flexoélectrique en fonction de la fréquence de vibration pour le P₃HT et le polyélectrolyte TFSI-.

4. Films de P₃HT-PCBM : vers un effet de photoflexoélectricité ?

La photoflexoélectricité est un effet qui induit une réponse flexoélectrique dépendante de l'illumination. Dans un matériau qui sous un faisceau lumineux peut générer des paires électrons-trous, les champs électriques obtenus suite à un gradient de contrainte dû à l'effet photoélectrique vont permettre de séparer les deux types de charge⁵⁷. Ainsi, l'augmentation de la quantité de charges libres entraîne une amélioration de la réponse flexoélectrique des matériaux soumis simultanément à une illumination et une flexion du matériau. La photoflexoélectricité a été découverte par Petrov en 1995 dans les bicouches lipidiques contenant des molécules photoactives dans l'acétate de rétinyle⁵⁸ et aussi mise en évidence dans les membranes à bicouches lipidiques à base de monooléate de glycérol⁵⁹ contenant des

nanomoparticules cristallines de CdS. Elle a aussi été étudiée récemment dans les perovskites halides induisant la plus grande valeur de polarisation parmi tous les matériaux pseudo-flexoélectriques étudiés ⁶⁰.

Comme nous l'avons indiqué précédemment, des cellules photovoltaïques peuvent être élaborées à partir de P₃HT comme matériau électro-donneur en complément avec un matériau électro-accepteur comme le PCBM pour former des jonctions de type p-n. L'excitation par la lumière de la jonction p-n du couple P₃HT/PCBM crée une paire d'électrons trous qui se sépare avec l'électron qui migre vers le niveau LUMO de l'accepteur. A partir du P₃HT qui a donné des résultats intéressants en flexoélectricité, nous avons voulu regarder si en ajoutant du PCBM, il était possible d'obtenir un effet de photo-flexoélectricité avec une augmentation du courant flexoélectrique sous éclairage.

Dans cette partie, il ne sera pas utilisé des substrats inox opaques à la lumière, mais des substrats plastique à base de polyéthylène téréphtalate ou PET (Vision Tek Systems Ltd.) revêtu sur une seule face par une couche d'ITO conductrice et transparente.

Une solution de P₃HT/PCBM 1/1 a été préparée avec 1% en masse de P₃HT et 1% de PCBM dans du chloroforme. La solution est agitée pendant 30 min puis déposée en film par drop casting sur les substrats en plastiques de PET-ITO (175µm d'épaisseur) pour pouvoir éclairer les dispositifs tout en appliquant l'oscillation. Les dispositifs finaux sont préparés selon la même procédure de préparation décrite précédemment mais sans recuit (pour ne pas endommager le substrat sous température). Le film obtenu d'une épaisseur de 6,3µm est nommé P₃HT+PCBM. Un échantillon de P₃HT de 6µm préparé à partir d'une solution de 1% en masse est déposé également sur le substrat de PET-ITO. Les tops électrodes employées sont en aluminium.

4.1. Résultats photo-flexoélectriques

Dans cette expérimentation, on utilise le même matériel utilisé pour l'analyse flexoélectrique avec, en plus, une lumière blanche pour éclairer le substrat transparent pendant l'excitation mécanique (Figure 3.32).

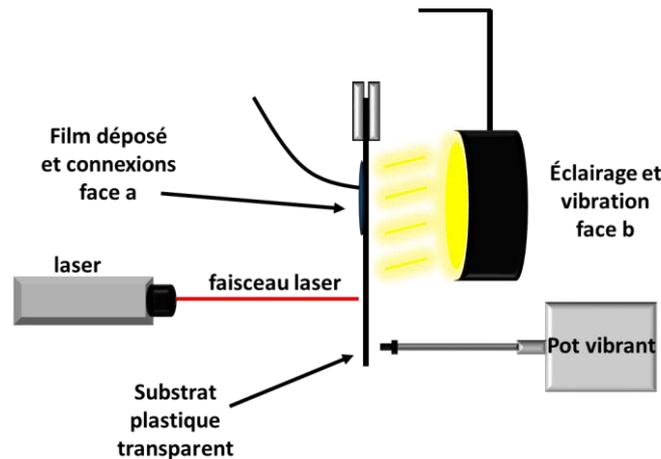


Figure 3.32 Schéma d'un dispositif avec un substrat plastique transparent de PET-ITO soumis à l'éclairage d'une face et à la vibration de l'autre face.

Dans un premier temps on enregistre la réponse flexoélectrique de l'échantillon de P₃HT et du P₃HT/PCBM sans éclairage puis on éclaire et on enregistre la réponse flexoélectrique sous éclairage. La Figure 3.33 montre la réponse flexoélectrique du P₃HT sur PET-ITO. Il peut être noté que le coefficient flexoélectrique de 0,08 $\mu\text{C}/\text{m}$ est légèrement inférieur à ceux obtenus pour le P₃HT déposé sur inox. La même étude est réalisée sur le dispositif à base de P₃HT/PCBM avec des résultats semblables. Les deux échantillons donnent des coefficients flexoélectriques de même ordre de grandeur.

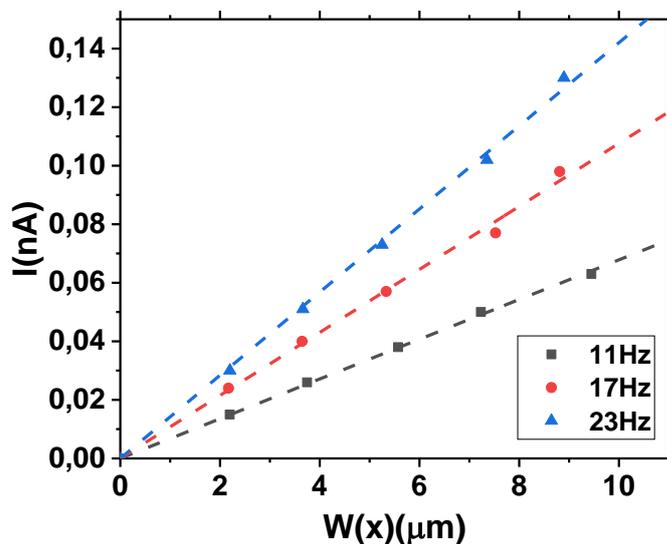


Figure 3.33 Variation courant flexoélectrique en fonction de la déflexion pour le P₃HT seul déposé sur le PET-ITO.

Ces 2 échantillons sont par la suite soumis à l'éclairage illustré dans le schéma de la Figure 3.32. Le P₃HT illuminé ne montre aucune variation de courant induit, par contre le

P₃HT/PCBM donne suite à l'éclairage et la déflexion des courants plus intenses que ceux récupérés sans éclairage. Les courants récupérés qui suivent bien une linéarité avec la déflexion sont montrés dans la Figure 3.34. Toutes les valeurs des coefficients flexoélectriques sont explicités dans le Tableau 3.5.

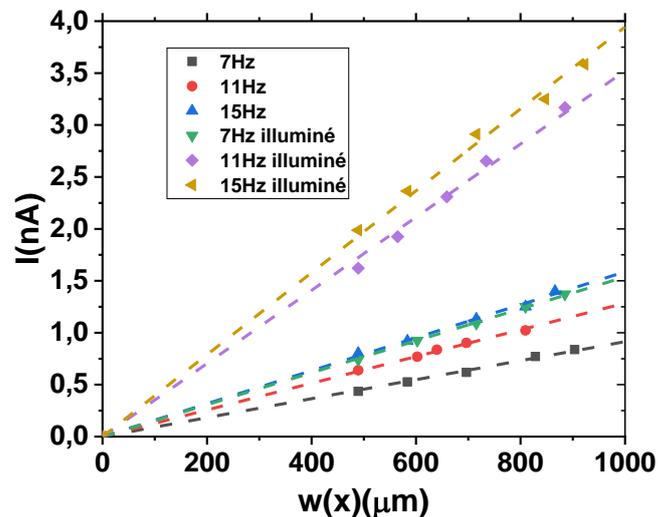


Figure 3.34 Variation du courant flexoélectrique avec la déflexion sous 3 fréquences de vibration pour l'échantillon de P₃HT/PCBM sans et avec illumination.

Tableau 3.5 Coefficients flexoélectrique avant et après éclairage pour le P₃HT et le P₃HT/PCBM

Échantillon	Épaisseur (μm)	μ'_{12} (μC/m)	μ'_{12} (μC/m) après éclairage
P ₃ HT	6	0,08	0,08
P ₃ HT/PCBM	6,3	0,09	0,23

L'éclairage des dispositifs par la lumière blanche a entraîné une augmentation des courants générés et donc du coefficient flexoélectrique calculé. Le coefficient flexoélectrique dans les échantillons passe de 0,09 à 0,23 μC/m suite à l'éclairage pour l'échantillon de P₃HT+PCBM. Ces premiers essais qui montrent une augmentation significative du coefficient flexoélectrique sous éclairage sont en accord avec un effet photoflexoélectrique. Cependant, cette étude préliminaire pour aborder la photoflexoélectricité sur nos dispositifs, devra être

confirmée par des travaux plus approfondis en évaluant l'impact de l'intensité de l'éclairage et de vérifier l'influence du rapport PCBM/P₃HT.

5. Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons mis en évidence pour la première fois la flexoélectricité sur des polymères conjugués de type polythiophène. Les polymères conjugués étudiés étaient variés au regard de leurs propriétés structurales et électroniques : système conjugué régiorégulier (P₃HT), systèmes de type donneur – accepteur (PDK), polymères donneur d'électrons électrodéposés (poly-EDOT et poly-ProDOT). Si les coefficients flexoélectriques de l'ordre 0,1-0,4 $\mu\text{C}/\text{m}$ restent inférieurs à ceux obtenus avec des oxydes métalliques, par contre comparés à des films souples de polymères isolants, les valeurs sont dix fois plus grandes.

L'utilisation de polythiophènes électrolytes construits avec des chaînes alkyles cationiques greffées sur les cycles thiophènes et associant des anions libres a permis d'atteindre des coefficients flexoélectrique encore dix fois plus grand que ceux du P₃HT, ainsi révélant l'importance de la présence d'espèces ioniques.

Une première approche de l'effet photoflexoélectrique a été étudié à partir d'un mélange de P₃HT et de PCBM, montrant une augmentation significative du courant flexoélectrique sous éclairage. Cet effet qui ouvre de grande perspectives devra cependant être confirmé avec d'autres mélanges adaptés de polymères conjugués donneur et accepteur d'électrons.

Références

- (1) Chiang, C. K.; Fincher, C. R.; Park, Y. W.; Heeger, A. J.; Shirakawa, H.; Louis, E. J.; Gau, S. C.; MacDiarmid, A. G. Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene. *Physical Review Letters* **1977**, *39* (17), 1098.
- (2) Pron, A.; Gawrys, P.; Zagorska, M.; Djurado, D.; Demadrille, R. Electroactive materials for organic electronics: preparation strategies, structural aspects and characterization techniques. *Chemical Society Reviews* **2010**, *39* (7), 2577.
- (3) Heeger, A. J. Semiconducting and Metallic Polymers: The Fourth Generation of Polymeric Materials (Nobel Lecture). *Angewandte Chemie International Edition* **2001**, *40* (14), 2591.
- (4) MacDiarmid, A. G. "Synthetic Metals": A Novel Role for Organic Polymers (Nobel Lecture). *Angewandte Chemie International Edition* **2001**, *40* (14), 2581.
- (5) Shirakawa, H. The Discovery of Polyacetylene Film: The Dawning of an Era of Conducting Polymers (Nobel Lecture). *Angewandte Chemie International Edition* **2001**, *40* (14), 2574.
- (6) K, N.; Rout, C. S. Conducting polymers: a comprehensive review on recent advances in synthesis, properties and applications. *RSC Advances* **2021**, *11* (10), 5659.
- (7) van Mullekom, H. A. M.; Vekemans, J. A. J. M.; Havinga, E. E.; Meijer, E. W. Developments in the chemistry and band gap engineering of donor–acceptor substituted conjugated polymers. *Materials Science and Engineering: R: Reports* **2001**, *32* (1), 1.
- (8) Heeger, A. J.; ACS Publications, 2001.
- (9) Heeger, A. J. Semiconducting polymers: the Third Generation. *Chemical Society Reviews* **2010**, *39* (7), 2354.
- (10) Wudl, F.; Kobayashi, M.; Heeger, A. Poly (isothianaphthene). *The Journal of Organic Chemistry* **1984**, *49* (18), 3382.
- (11) Roncali, J. Synthetic principles for bandgap control in linear π -conjugated systems. *Chemical Reviews* **1997**, *97* (1), 173.
- (12) Roncali, J. Molecular Engineering of the Band Gap of π -Conjugated Systems: Facing Technological Applications. *Macromolecular Rapid Communications* **2007**, *28* (17), 1761.
- (13) Osaka, I.; McCullough, R. D. Advances in Molecular Design and Synthesis of Regioregular Polythiophenes. *Accounts of Chemical Research* **2008**, *41* (9), 1202.
- (14) McCullough, R. D.; Tristram-Nagle, S.; Williams, S. P.; Lowe, R. D.; Jayaraman, M. Self-orienting head-to-tail poly(3-alkylthiophenes): new insights on structure-property relationships in conducting polymers. *Journal of the American Chemical Society* **1993**, *115* (11), 4910.
- (15) Yang, H.; Shin, T. J.; Yang, L.; Cho, K.; Ryu, C. Y.; Bao, Z. Effect of Mesoscale Crystalline Structure on the Field-Effect Mobility of Regioregular Poly(3-hexyl thiophene) in Thin-Film Transistors. *Advanced Functional Materials* **2005**, *15* (4), 671.
- (16) McCullough, R. D. The chemistry of conducting polythiophenes. *Advanced Materials* **1998**, *10* (2), 93.
- (17) Roncali, J.; Blanchard, P.; Frère, P. 3,4-Ethylenedioxythiophene (EDOT) as a versatile building block for advanced functional [small pi]-conjugated systems. *Journal of Materials Chemistry* **2005**, *15* (16), 1589.
- (18) Conboy, G.; Spencer, H. J.; Angioni, E.; Kanibolotsky, A. L.; Findlay, N. J.; Coles, S. J.; Wilson, C.; Pitak, M. B.; Risko, C.; Coropceanu, V. et al. To bend or not to bend - are heteroatom interactions within conjugated molecules effective in dictating conformation and planarity? *Materials Horizons* **2016**, *3* (4), 333.
- (19) Raimundo, J.-M.; Blanchard, P.; Frère, P.; Mercier, N.; Ledoux-Rak, I.; Hierle, R.; Roncali, J. Push–pull chromophores based on 2,2'-bi(3,4-ethylenedioxythiophene) (BEDOT) π -conjugating spacer. *Tetrahedron Letters* **2001**, *42* (8), 1507.
- (20) Turbiez, M.; Frère, P.; Roncali, J. Stable and Soluble Oligo(3,4-ethylenedioxythiophene)s End-Capped with Alkyl Chains. *The Journal of Organic Chemistry* **2003**, *68* (13), 5357.

- (21) Turbiez, M.; Frère, P.; Allain, M.; Videlot, C.; Ackermann, J.; Roncali, J. Design of Organic Semiconductors: Tuning the Electronic Properties of π -Conjugated Oligothiophenes with the 3,4-Ethylenedioxythiophene (EDOT) Building Block. *Chemistry – A European Journal* **2005**, *11* (12), 3742.
- (22) Liu, C.; Wang, K.; Gong, X.; Heeger, A. J. Low bandgap semiconducting polymers for polymeric photovoltaics. *Chemical Society Reviews* **2016**, *45* (17), 4825.
- (23) Mazzi, K. A.; Luscombe, C. K. The future of organic photovoltaics. *Chemical Society Reviews* **2015**, *44* (1), 78.
- (24) Ostroverkhova, O. Organic Optoelectronic Materials: Mechanisms and Applications. *Chemical Reviews* **2016**, *116* (22), 13279.
- (25) Attias, A. polymères conjugués et polymères conducteurs électronique, Techniques de l'ingénieur. *Electronique (Tech. ing., Electron.)* **2002**, *1*, E1862.
- (26) Wang, C.; Dong, H.; Hu, W.; Liu, Y.; Zhu, D. Semiconducting π -Conjugated Systems in Field-Effect Transistors: A Material Odyssey of Organic Electronics. *Chemical Reviews* **2012**, *112* (4), 2208.
- (27) Shirota, Y. Photo- and electroactive amorphous molecular materials—molecular design, syntheses, reactions, properties, and applications. *Journal of Materials Chemistry* **2005**, *15* (1), 75.
- (28) Wang, N.; Yang, W.; Li, S.; Shi, M.; Lau, T.-K.; Lu, X.; Shikler, R.; Li, C.-Z.; Chen, H. A non-fullerene acceptor enables efficient P3HT-based organic solar cells with small voltage loss and thickness insensitivity. *Chinese Chemical Letters* **2019**, *30* (6), 1277.
- (29) Leroy-Lhez, S.; Perrin, L.; Baffreau, J.; Hudhomme, P. Perylenediimide derivatives in new donor–acceptor dyads. *Comptes Rendus Chimie* **2006**, *9* (2), 240.
- (30) Muhammad, F. F.; Sulaiman, K. Photovoltaic performance of organic solar cells based on DH6T/PCBM thin film active layers. *Thin Solid Films* **2011**, *519* (15), 5230.
- (31) Zhang, M.; Zhu, L.; Zhou, G.; Hao, T.; Qiu, C.; Zhao, Z.; Hu, Q.; Larson, B. W.; Zhu, H.; Ma, Z. Single-layered organic photovoltaics with double cascading charge transport pathways: 18% efficiencies. *Nature communications* **2021**, *12* (1), 1.
- (32) Kaloni, T. P.; Giesbrecht, P. K.; Schreckenbach, G.; Freund, M. S. Polythiophene: From Fundamental Perspectives to Applications. *Chemistry of Materials* **2017**, *29* (24), 10248.
- (33) Ibanez, J. G.; Rincón, M. E.; Gutierrez-Granados, S.; Chahma, M. h.; Jaramillo-Quintero, O. A.; Frontana-Uribe, B. A. Conducting Polymers in the Fields of Energy, Environmental Remediation, and Chemical–Chiral Sensors. *Chemical Reviews* **2018**, *118* (9), 4731.
- (34) Bredas, J. L.; Street, G. B. Polarons, bipolarons, and solitons in conducting polymers. *Accounts of Chemical Research* **1985**, *18* (10), 309.
- (35) van Haare, J. A. E. H.; Havinga, E. E.; van Dongen, J. L. J.; Janssen, R. A. J.; Cornil, J.; Brédas, J.-L. Redox States of Long Oligothiophenes: Two Polarons on a Single Chain. *Chemistry – A European Journal* **1998**, *4* (8), 1509.
- (36) Beaujuge, P. M.; Reynolds, J. R. Color Control in π -Conjugated Organic Polymers for Use in Electrochromic Devices. *Chemical Reviews* **2010**, *110* (1), 268.
- (37) Sonmez, G.; Sonmez, H. B.; Shen, C. K. F.; Wudl, F. Red, Green, and Blue Colors in Polymeric Electrochromics. *Advanced Materials* **2004**, *16* (21), 1905.
- (38) Kirchmeyer, S.; Reuter, K. Scientific importance, properties and growing applications of poly(3,4-ethylenedioxythiophene). *Journal of Materials Chemistry* **2005**, *15* (21), 2077.
- (39) Winther-Jensen, B.; Breiby, D. W.; West, K. Base inhibited oxidative polymerization of 3, 4-ethylenedioxythiophene with iron (III) tosylate. *Synthetic metals* **2005**, *152* (1-3), 1.
- (40) Yao, H.; Ye, L.; Zhang, H.; Li, S.; Zhang, S.; Hou, J. Molecular Design of Benzodithiophene-Based Organic Photovoltaic Materials. *Chemical Reviews* **2016**, *116* (12), 7397.
- (41) Roncali, J. Conjugated poly(thiophenes): synthesis, functionalization, and applications. *Chemical Reviews* **1992**, *92* (4), 711.

- (42) Merupo, V. I.; Guiffard, B.; Seveno, R.; Tabellout, M.; Kassiba, A. Flexoelectric response in soft polyurethane films and their use for large curvature sensing. *Journal of Applied Physics* **2017**, *122* (14), 144101.
- (43) Zhou, Y.; Liu, J.; Hu, X.; Chu, B.; Chen, S.; Salem, D. Flexoelectric effect in PVDF-based polymers. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation* **2017**, *24* (2), 727.
- (44) Del-Oso, J. A.; Frontana-Uribe, B. A.; Maldonado, J.-L.; Rivera, M.; Tapia-Tapia, M.; Roa-Morales, G. Electrochemical deposition of poly [ethylene-dioxythiophene](PEDOT) films on ITO electrodes for organic photovoltaic cells: control of morphology, thickness, and electronic properties. *Journal of Solid State Electrochemistry* **2018**, *22* (7), 2025.
- (45) Josse, P.; Dayneko, S.; Zhang, Y.; Dabos-Seignon, S.; Zhang, S.; Blanchard, P.; Welch, G. C.; Cabanetos, C. Direct (Hetero)Arylation Polymerization of a Spirobifluorene and a Dithienyl-Diketopyrrolopyrrole Derivative: New Donor Polymers for Organic Solar Cells. *Molecules* **2018**, *23* (4), 962.
- (46) Uludağ, C.; Alveroglu, E.; Koç, K.; Karabul, Y.; Kılıç, M.; Özdemir, Z. G. Dielectric properties of P3HT/CSA composites for energy storage applications. *Physica B: Condensed Matter* **2022**, *626*, 413508.
- (47) Cui, J.; Martínez-Tong, D. E.; Sanz, A.; Ezquerra, T. A.; Rebollar, E.; Nogales, A. Relaxation and Conductivity in P3HT/PC71BM Blends As Revealed by Dielectric Spectroscopy. *Macromolecules* **2016**, *49* (7), 2709.
- (48) Jiang, H.; Taranekar, P.; Reynolds, J. R.; Schanze, K. S. Conjugated Polyelectrolytes: Synthesis, Photophysics, and Applications. *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, *48* (24), 4300.
- (49) Houston, J. E.; Richeter, S.; Clément, S.; Evans, R. C. Molecular design of interfacial layers based on conjugated polythiophenes for polymer and hybrid solar cells. *Polymer international* **2017**, *66* (10), 1333.
- (50) Zhang, L.; Zhou, X.; Xie, J.; Chen, S.; Bae, S.; Kim, J.; Xu, B. Conjugated polyelectrolyte with potassium cations enables inverted perovskite solar cells with an efficiency over 20%. *Journal of Materials Chemistry A* **2020**, *8* (17), 8238.
- (51) So, R. C.; Carreon-Asok, A. C. Molecular Design, Synthetic Strategies, and Applications of Cationic Polythiophenes. *Chemical Reviews* **2019**, *119* (21), 11442.
- (52) Cao, J.; Piedrahita, C.; Kyu, T. Mechanoelectrical Conversion in Highly Ionic Conductive Solid-State Polymer Electrolyte Membranes. *Macromolecular Materials and Engineering* **2019**, *304* (5), 1800777.
- (53) Paulsen, B. D.; Tybrandt, K.; Stavrinidou, E.; Rivnay, J. Organic mixed ionic–electronic conductors. *Nature Materials* **2020**, *19* (1), 13.
- (54) Wieland, M.; Dingler, C.; Merkle, R.; Maier, J.; Ludwigs, S. Humidity-Controlled Water Uptake and Conductivities in Ion and Electron Mixed Conducting Polythiophene Films. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2020**, *12* (5), 6742.
- (55) Cao, J.; Rendon Piedrahita, C.; Zhao, Z.; Vogt, B. D.; Kyu, T. Tuning Flexoelectric Effect in Polymer Electrolyte Membranes via Cation Selection for Potential Energy Harvesting Applications. *ACS Applied Energy Materials* **2020**, *3* (1), 328.
- (56) Albehajjan, H. A.; Piedrahita, C. R.; Cao, J.; Soliman, M.; Mitra, S.; Kyu, T. Mechanoelectrical Transduction of Polymer Electrolyte Membranes: Effect of Branched Networks. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2020**, *12* (6), 7518.
- (57) Zhang, Y.; Xie, M.; Adamaki, V.; Khanbareh, H.; Bowen, C. R. Control of electro-chemical processes using energy harvesting materials and devices. *Chemical Society Reviews* **2017**, *46* (24), 7757.
- (58) Petrov, A.; Spassova, M.; Fendler, J. Flexoelectricity and photoflexoelectricity in model and biomembranes. *Thin Solid Films* **1996**, *284*, 845.
- (59) Spassova, M.; Petrov, A.; Fendler, J. Photoflexoelectric effects in bilayer lipid membranes. *The Journal of Physical Chemistry* **1995**, *99* (23), 9485.

Chapitre 3 : Exploration de la flexoélectricité dans des polythiophènes conjugués

- (60) Shu, L.; Ke, S.; Fei, L.; Huang, W.; Wang, Z.; Gong, J.; Jiang, X.; Wang, L.; Li, F.; Lei, S. Photoflexoelectric effect in halide perovskites. *Nature materials* **2020**, *19* (6),

***Chapitre 4 : Le PEDOT:PSS comme
matériau pour la flexoélectricité***

Depuis sa découverte, le PEDOT a fait l'objet de nombreux travaux de recherche en relation avec ses propriétés électroniques et optiques remarquables et en particulier sa conductivité à l'état dopé et sa très grande stabilité à température ambiante. Le dérivé du PEDOT le plus étudié est le poly(3,4 éthylènedioxythiophène) polystyrène sulfonate (PEDOT:PSS) bien connu pour ses propriétés électriques modulables ainsi que son intégration dans des dispositifs électroactifs.¹ Ce dernier bénéficie en plus des propriétés électroniques du PEDOT, des interactions électrostatiques apportées par le contre ion : le PSS^- qui lui apporte des propriétés spécifiques.

Dans le chapitre précédent nous avons montré que le PEDOT présentait une réponse flexoélectrique dans ses états oxydés et réduits. D'autre part, nous avons aussi mis en évidence que des polymères conjugués électrolytes présentaient également une réponse flexoélectrique importante. Comme un exemple de polymère électrolyte, le PEDOT:PSS a fait l'objet d'un travail important pour évaluer ses propriétés flexoélectriques et voir l'influence de sa double chaîne combinant des polarons et des espèces ioniques, cations et anions, pouvant agir comme porteurs de charges.

1. Introduction : Le PEDOT:PSS

1.1. PEDOT:PSS définition et formule

Le poly(3,4 éthylènedioxythiophène) polystyrène sulfonate (PEDOT :PSS) est un complexe polyélectrolyte (PEC) formé par l'association de 2 polymères (Figure 4.1a), le premier étant le PEDOT partiellement oxydé portant des charges positives correspondant à des polarons et/ou bipolarons PEDOT^{n+} et le second est le polystyrène sulfonique (PSSH) partiellement déprotoné et portant des unités sulfonates négatives PSS^- ou polyanion. Le PSSH est toujours en excès dans ce complexe polyélectrolyte et constitue par la suite le polymère « host » ou hôte alors que le PEDOT est le « guest » ou invité. Cet excès assure la solubilité totale dans les solvants aqueux. Les zones avec des interactions électrostatiques entre les chaînes PEDOT et les PSS sont peu hydrophiles et se trouvent au coeur (« core ») des complexes polyélectrolytes tandis que la macromolécule hôte en excès constitue l'enveloppe (« shell ») assurant ainsi la solubilisation. L'excès en masse de PSS par rapport au PEDOT peut varier d'un facteur de 2,5 jusqu'à 20. Comme les charges positives sur le PEDOT se situent tous les 3-4 thiophènes,

l'excès de charge apporté par les PSS est de 6 à 46 fois supérieur à la charge globale des PEDOT²⁻⁴.

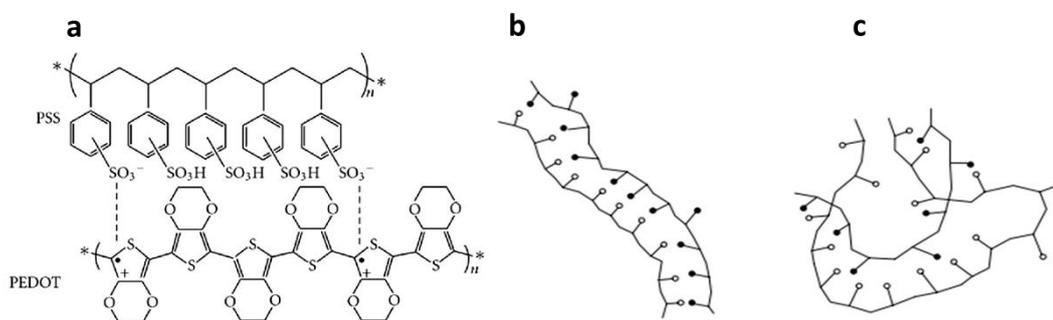


Figure 4.1 a : Formule du PEDOT:PSS⁵ b : configuration en échelle des PEC, c : configuration œufs brouillés des PEC.

Deux arrangements moléculaires ont été décrits dans la littérature pour les complexes polyélectrolytes⁶, la structure « échelle » et la structure dite « d'œufs brouillés » (Figure 4.1b et c). La structure échelle concerne généralement les complexes avec des appariements de tous les groupes polaires de la première macromolécule avec les groupes polaires de charges opposées de la deuxième macromolécule. Cette structure est présente dans les solutions diluées ainsi que dans les complexes regroupant des macromolécules avec des espacements de charges égales et aussi lorsque les macromolécules sont de masses molaires largement différentes (Figure 4.1b). La structure « d'œufs brouillés » concerne les complexes avec des interactions aléatoires entre les groupements polaires de leurs macromolécules. Comme les charges positives sur le PEDOT sont délocalisées sur trois ou quatre unités EDOT formant un espacement différent de celui des charges négatives qui sont localisées sur les unités sulfonates, les interactions entre les groupements polaires des macromolécules seront aléatoires conduisant ainsi à une structure classique d'œufs brouillés pour le PEDOT:PSS (Figure 4.1c).

1.2. Synthèse du complexe PEDOT:PSS

La majorité des complexes polyélectrolytes sont synthétisés par le simple mélange de polycations et polyanions, mais ce n'est pas possible pour le PEDOT:PSS puisque le polymère conjugué « PEDOT » est insoluble dans la majorité des solvants. La synthèse du complexe PEDOT:PSS mise au point par Bayer consiste à effectuer en milieu aqueux une polymérisation de l'EDOT par oxydation chimique en présence du PSS. Au fur et à mesure de la formation du PEDOT oxydé in situ se forme le complexe polyélectrolyte.^{7,8} L'acidité du PSS en solution

est favorable à la polymérisation et joue le rôle de catalyseur. Des agents oxydants comme le nitrate de fer (III) ou le chlorure de fer (III) peuvent être utilisés mais la procédure industrielle utilise essentiellement du peroxydisulfate de sodium comme oxydant. Avec cette méthode, les segments de PEDOT formés sont relativement courts correspondant à des poids moléculaires n'excédant pas 2500 Da soit environ 18 unités de monomère EDOT.

1.3. Propriétés du PEDOT :PSS

1.3.1. Méthodes de déposition

La dispersion du PEDOT:PSS dans l'eau est employée dans la majorité des techniques de déposition tel que le drop casting, le spin coating, la pulvérisation, l'électrofilage et pour des dépositions structurées telle que l'impression par l'inkjet ou par photolithographie des surfaces. Dépendamment de la technique de déposition, des traitements de la solution peuvent être réalisés. La viscosité de la solution, la tension de surface et l'adhérence au substrat sont les trois propriétés les plus importantes pour réaliser des films homogènes sur les surfaces. Ces propriétés peuvent être modifiées en utilisant différentes solutions de PEDOT:PSS faisant varier les tailles des particules, les rapports molaires PSS / PEDOT, ou en ajoutant des plastifiants en solution^{9,10}. La tension de surface du PEDOT:PSS est de 65-71 mN/m qui est extrêmement élevée pour mouiller des surfaces hydrophobes telles que les plastiques à base de polyéthylène téréphtalate PET, polyéthylène PE et polycarbonate PC. Pour cette raison, il est additionné des solvants organiques solubles dans l'eau tels que des alcools (méthanol, 2-propanol et 1-butanol) et des cétones (acétone, butanone).

1.3.2. Conductivité

Comme le PEDOT:PSS regroupe deux chaînes polymériques avec des propriétés de conduction électronique bien différentes (PSS isolant et PEDOT conducteur), le rapport PEDOT/PSS influence directement la conductivité du film puisqu'elle détermine la densité de porteurs de charges. Les solutions de PEDOT:PSS 1:20 sont donc bien moins conductrices que les solutions 1:2,5. Le Tableau 4.1 regroupe quelques exemples de solutions commerciales de PEDOT :PSS avec leur conductivité.

Chapitre 4 : Le PEDOT:PSS comme matériau pour la flexoélectricité

Tableau 4.1 Différentes solutions commerciales de PEDOT :PSS avec leur compositions et conductivité.

Nom commercial	% massique de solide en solution	Ratio PEDOT:PSS	Conductivité (S/m)
Clevios P	1,3	1:2,5	<10
Clevios Ph	1,3	1:2,5	<10
Clevios P VP Al 4083	1,5	1:6	10^{-3}
Clevios P VP CH 8000	2,8	1:20	10^{-5}
Clevios PH 500	1,1	1:2,5	500
Clevios PH 750	1,1	1:2,5	750
Clevios PH 1000	1,1	1:2,5	1000

Malgré les différentes compositions des solutions de PEDOT:PSS et la forte influence du rapport PEDOT/PSS sur la conductivité finale des films, cette dernière reste facilement modulable par l'ajout de dopants primaires ou secondaires à la solution initiale du PEDOT:PSS. Les dopants primaires sont des agents rédox ajoutés en petites proportions qui augmentent largement la conductivité, ces dopants peuvent oxyder ou réduire (n ou p doping) la chaîne polymérique. Les dopants secondaires sont les agents agissant sur un matériau déjà dopé. La différence entre un dopant primaire et un dopant secondaire réside dans le fait que l'effet de l'agent primaire est réversible alors que l'effet de l'agent secondaire reste présent même après son élimination du matériau.

L'ajout de solvants organiques, plastifiants et autres à la solution de PEDOT:PSS correspond à un dopage secondaire. Ces solvants sont généralement polaires et leur effet persiste même après leur élimination par le séchage des films. La N-méthylpyrrolidone, le diméthylformamide, le diméthylsulfoxyde, les polyols¹¹, l'éthylène glycol etc... ont montré des effets sur la conductivité des films avec des ajouts à des taux massiques faibles (1-10%)^{9,12}. Ces effets ont fait l'objet de nombreux travaux^{13,14}. La structure du polymère est modifiée suite à l'addition du plastifiant comme le sorbitol, modification correspondant à la diminution de l'épaisseur de la couche isolante de PSS, ce qui induit une augmentation du taux de PEDOT

en surface. En conclusion, l'addition de ces composés favorise le réarrangement moléculaire de la double chaîne en jouant le rôle de plastifiant et ceci même après le séchage complet des films^{15,16}.

Une autre méthode pour modifier la conductivité consiste à faire varier le pH de la solution, il a été montré par Aleshin que le maximum de conductivité se situe dans la gamme de pH 0-3.¹⁷ Il existe également une relation de dépendance entre la conductivité et la température. Le traitement par recuit après le dépôt aboutit aussi à une augmentation de la conductivité¹⁴ et élimine les dopants ajoutés à l'exception de certains sucres, liquides ioniques ou sels qui peuvent rester présents dans le film^{18,19}. Des traitements par des dopants peuvent aussi être réalisés sur les films après leur séchage par immersion ou rinçage du film sec, comme par exemple avec l'éthylène glycol²⁰.

1.3.3. Stabilité du PEDOT:PSS

Une des propriétés remarquables du PEDOT:PSS est sa stabilité à haute température jusqu'à 220°C. L'analyse thermogravimétrique (ATG) montre une chute de masse à 220°C correspondant à la dégradation des groupes sulfonates du PSS. A des températures $T > 320^\circ\text{C}$ les pertes de masses correspondent à la dégradation du polymère²¹.

D'autre part, et contrairement à de nombreux polymères conjugués, le PEDOT présente une conductivité stable^{22,23}. Pourtant comme tous les composés carbonés, le PEDOT peut être sujet de dégradation par l'oxygène de l'air, c'est pour cette raison qu'il est conseillé d'éviter l'exposition à la lumière UV et à des températures élevées qui pourraient favoriser l'attaque sur le soufre thiophénique pour former des sulfones ou sulfoxydes non conducteurs^{24,25}. Pour pallier à ces inconvénients il est possible d'ajouter des stabilisants dans la solution avant de réaliser les dépôts ou d'encapsuler sous vide les dispositifs. Cette dernière option est nécessaire pour isoler le PEDOT:PSS de l'humidité de l'air. Le groupement sulfonique présent dans le PEDOT:PSS le rend fortement hygroscopique et sensible à l'humidité de l'air et l'épaisseur des couches déposées peut évoluer suite à la rétention de l'eau.

1.3.4. Utilisations

Depuis sa découverte en 1989 par la société de Bayer AG et Agfa-Gevaert, de nombreux travaux de recherche ont mis en évidence de nombreux domaines d'applications du polymère complexe PEDOT:PSS .

Une première utilisation du PEDOT:PSS en 1995, était d'intervenir comme couche antistatique pour la protection des films photographiques²⁶. Actuellement, il est encore utilisé comme couche antistatique dans les films électroniques (LCD) et dans certains films d'emballage.

La propriété du PEDOT:PSS pour former des films conducteurs transparents, est exploitée dans les composants optoélectroniques comme les OLED et les cellules photovoltaïques comme couche d'injection de trous (charges positives) qui permet d'augmenter l'efficacité des cellules²⁷. D'autre part, cette couche permet également de bloquer l'arrivée d'atomes d'oxygènes depuis la couche d'ITO, et de limiter la formation d'agglomérats d'ITO qui provoquent des courts circuits lors du fonctionnement de la cellule, conduisant ainsi à augmenter la durée de vie des cellules^{28,29}. De même, dans les cellules solaires, le PEDOT:PSS a été utilisé comme couche transparente conductrice sur le substrat, couche transparente sur la couche active ainsi qu'une couche tampon entre l'anode et la couche active. Il a aussi été employé dans les cellules solaires photosensibles comme conducteur de trous³⁰. Toujours dans les cellules solaires, le PEDOT:PSS trouve une fonction en plus comme étant la couche transparente jouant le rôle de l'anode. Le PEDOT:PSS a également été utilisé comme électrode dans les transistors à effet de champs organique OFET³¹ et comme intercouche pour l'injection de trous²⁶.

De même, grâce à sa flexibilité et son extensibilité le PEDOT:PSS a été récemment intégré dans de capteurs de contraintes hybrides comprenant un super condensateur et un nano générateur triboélectrique à base de Ag NW/PEDOT:PSS/PU qui posés sur la gorge peuvent détecter l'avalement ainsi que la mastication.³² Cet effet est mis en évidence par la variation de la résistance au fur et à mesure de l'augmentation du gradient de déformation³³. Roh et ses collègues ont travaillé sur des capteurs avec des nanotubes de carbones ayant la formulation empilée CNT/PEDOT:PSS/PU et qui, posés sur le visage détectent le sourire et les grimaces avec des changement dans la résistance suite au mouvement³⁴. L'extensibilité du PEDOT :PSS est devenue une propriété supplémentaire utilisée dans les cellules solaires organiques lorsqu'il

est dopé par l'EG³⁵ et dans les OFET dopés d'un additif ionique sulfonate/sulfonimide³⁶ et dans les OLED³⁷.

1.3.5. Morphologie et état de surface du PEDOT:PSS

Le PEDOT:PSS déposé en films minces a une structure cristalline amorphe¹⁷ et ne présente aucune cristallinité même après l'addition de solvants organiques qui jouent un rôle important dans le changement de la morphologie du système du complexe polyélectrolyte. Dans les films épais déposés, il n'y a pas de ségrégation de phase entre les unités PEDOT et PSS³⁸. Par contre, pour les dépôts réalisés par spin coating, la surface du film se trouve enrichie par des blocs PSS sur des épaisseurs de 30-40 Å, définie par la spectroscopie photoélectronique³⁹. La spectroscopie du neutron à bas angles a aussi montré que des unités de PSS deutérés, utilisés pour atteindre le contraste de diffraction, enrichissent la surface en comparaison avec la composition en volume⁴⁰. Cet enrichissement est proportionnel avec le taux de PSS en excès dans la solution de PEDOT:PSS⁴⁰. La structure core-shell après séchage des films est maintenue et plus le taux de PSS en excès est grand, plus le revêtement en PSS isolants est épais. Ainsi, la conductivité de surface mesurée sur les films de la solution de Clevios P VP Al 4083 est 500 fois inférieure à la conductivité dans l'épaisseur des films du même système^{41,42}.

1.3.6. Propriétés mécaniques

Un des principaux avantages des polymères organiques par rapport aux matériaux inorganiques réside dans leur flexibilité et leur capacité à subir des modifications mécaniques sans se détruire⁴³. Le PEDOT:PSS une fois déposé sur un substrat, donne un film transparent, conducteur et flexible. Des films de PEDOT:PSS, auto-supportés (sans substrat), ont été analysés mécaniquement et le module de Young et la tension de traction ont été calculés (respectivement 1,8-2,2GPa et 35-42,8MPa pour des films de 30µm d'épaisseur). Toutefois, les propriétés mécaniques de ce dernier dépendent de l'humidité relative. Ainsi, le module de Young montre une augmentation brusque de 0,9 GPa à 55% d'humidité et jusqu'à 2,8 GPa à 23% d'humidité⁴⁴. Cette humidité n'affecte pas seulement les propriétés mécaniques des films de PEDOT:PSS mais aussi leurs dimensions⁴⁵. Des traitements ont été réalisés comme l'ajout d'additifs tel que le 3-glycidoxypropyltriméthoxysilane GOPS en solution et qui a abouti à l'augmentation du module de Young des films de 90 à 300 MPa en présence d'humidité⁴⁶.

D'autre part, des essais de mouillage dans le diméthylsulfoxyde DMSO⁴⁷ et d'éthylène glycol⁴⁸ ont été réalisés sur des films minces de PEDOT:PSS pour la fabrication de textiles électroniques, et ont conduit à un module de Young de 15,5 GPa⁴⁷. L'ajout de DMSO en solution à 5% ainsi que le zonylfluorosurfactant à 10% maximise la ductilité et la flexibilité des films de PEDOT:PSS fabriqués dans le but de créer des détecteurs de mouvement.⁴⁹

1.3.7. Propriétés thermoélectriques

Les polymères conducteurs constituent le cœur de la génération des dispositifs thermoélectriques. La thermoélectricité est un effet physique permettant la conversion de l'énergie électrique en différence de température (effet Peltier), ou inversement, la différence de température appliquée entre les deux jonctions métal-polymère en énergie électrique (effet Seebeck) (voir Figure 4.2a). La thermoélectricité a été exploitée dans le contexte économique et environnemental, pour récupérer la chaleur perdue dans les appareils, la chaleur humaine et les utiliser dans des potentialités illimitées. En tant que polymère conducteur et stable sur une large gamme de température, la thermoélectricité du PEDOT:PSS a été largement étudiée. De légères modifications apportées à la structure électronique ou morphologique contribuent à des variations importantes dans la réponse thermoélectrique de ce polymère. Ces caractéristiques du PEDOT:PSS sont particulièrement intéressantes pour développer des modules thermoélectriques.

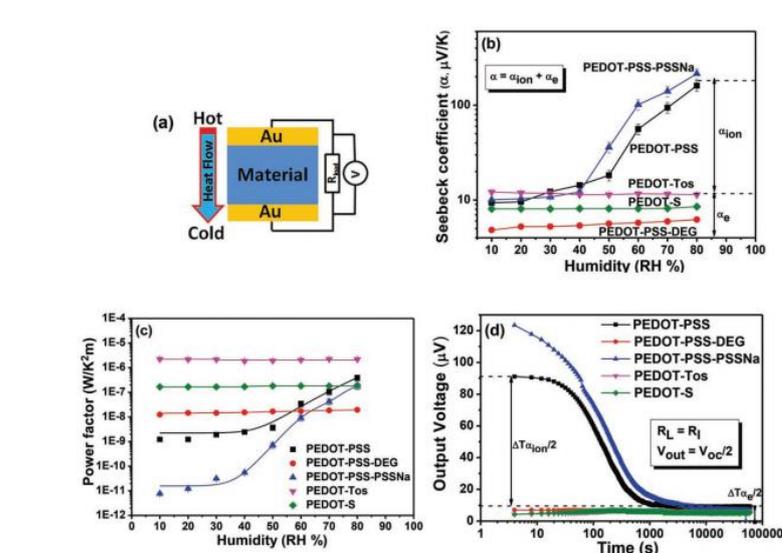


Figure 4.2 a) Schéma d'une cellule thermoélectrique et (b)(c)et (d) variation des grandeurs thermoélectriques pour différents polyélectrolytes à base de PEDOT⁵⁰.

La Figure 4.2 montre les propriétés thermoélectriques que possède le PEDOT:PSS en comparaison avec d'autres polymères conducteurs et ceci pour des films déposés entre deux électrodes d'or. Les variations de propriétés en fonction de l'humidité relative montrent l'importance de la double contribution ionique et électronique sur le coefficient Seebeck du matériau⁵¹.

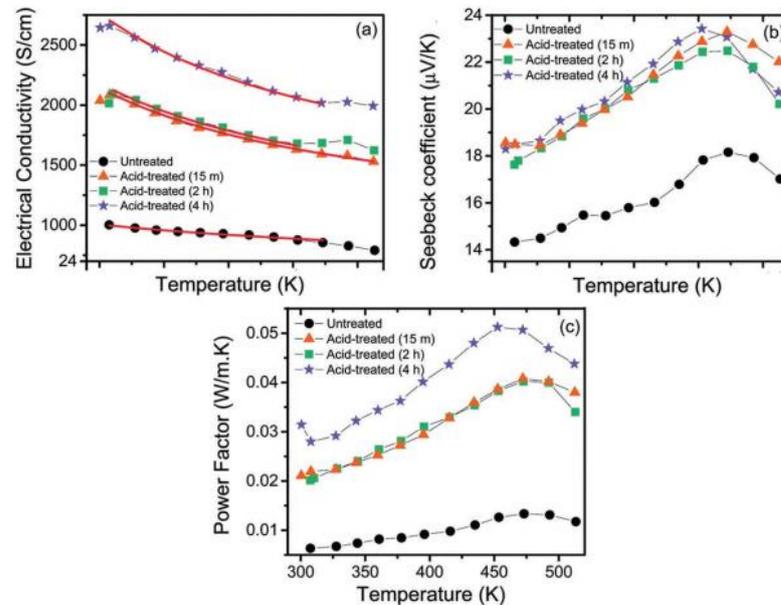


Figure 4.3 Variation des différentes grandeurs thermoélectriques en fonction de la température sur du PEDOT:PSS traité avec de l'acide pendant des temps différents⁵².

Des traitements des films de PEDOT:PSS avec de l'acide sulfurique ont conduit à l'amélioration des propriétés thermoélectriques. L'amélioration enregistrée est proportionnelle avec le temps de traitement réalisé et elle est due à l'élimination des PSS en excès et au réarrangement des PEDOT (voir Figure 4.3 a, b et c). Un autre traitement réalisé; il s'agit du mouillage dans le DMSO de films de PEDOT:PSS qui entraîne une orientation du polymère dans le sens des fibres et aboutit à une saturation du facteur de puissance de l'ordre de $40\text{-}50 \mu\text{W m}^{-1} \text{K}^{-2}$ ⁴⁷.

Prenant appui sur ces différentes caractéristiques électriques du PEDOT:PSS en fonction des traitements effectués, nous avons cherché à évaluer différents paramètres afin d'obtenir des coefficients flexoélectriques élevés dans des films de PEDOT:PSS.

2. Tests préliminaires

Les dispositifs décrits dans le chapitre 2, préparés sur des substrats rectangulaires en inox sur lesquels sont déposés les films de polymères, ont été élaborés à partir de solutions commerciales de PEDOT:PSS. Du fait de la spécificité de ces solutions, plusieurs protocoles de dépôt ont été testés pour optimiser la fabrication des dispositifs flexoélectriques.

2.1. Méthode de dépôt

Dans un premier temps, des dépôts par spin coating ont été réalisés avec plusieurs vitesses de rotation dans le but d'obtenir des couches minces avec des épaisseurs contrôlées. Cette méthode s'avère assez peu reproductible et les couches minces sur les substrats inox n'étaient pas homogènes et souvent ne comblent pas les rugosités de surfaces du substrat. Le dispositif final après le dépôt de la top électrode présente des courts circuits. Le dépôt de couches successives a conduit à des films d'épaisseurs non homogènes. Par drop-casting, des films de bonnes qualités, plus épais avec des épaisseurs homogènes, ont été obtenus avec une bonne répétabilité.

2.2. Importance du recuit

Le recuit des films déposés est une étape extrêmement importante à exécuter avec soin pour la fabrication de dispositifs donnant des résultats reproductibles et exploitables. Le recuit permet l'élimination de l'humidité retenue dans les films, l'évaporation du solvant et permet également un réarrangement des chaînes de PEDOT et de PSS dans le film polymère.

2.3. Différentes formulations de PEDOT:PSS

Le PEDOT:PSS existe sur le marché sous différentes formulations (avec des rapports PEDOT/PSS 1:2,5, 1:6, 1:12,5...), états (solide, solide dispersé dans un solvant) et concentrations (% de solide dispersé dans le solvant). Durant notre étude, quatre solutions proposées par Ossila ou Sigma Aldrich ont été testés :

1. Heraeus Clevios PH1000 (avec un rapport de 1:2,5 de PEDOT sur PSS) avec 1,0-1,3 % masse de solide dans l'eau fournie par OSSILA
2. Heraeus Clevios P VP Al 4083 (avec un rapport de 1:6 de PEDOT sur PSS) avec 1,3-1,7 % masse de solide dans l'eau fournie par OSSILA
3. PEDOT:PSS dispersion de 2,8% masse dans l'eau, dite « low conductivity », fournie par Sigma-Aldrich
4. PEDOT:PSS dispersion de 0,8% masse dans l'eau, dite « inkjet » fournie par Sigma-Aldrich.

Les dépôts réalisés à partir de la solution 3 (concentrée par rapport aux autres solutions et chargée en PSS avec un rapport calculé de 1/12,5 de PEDOT au PSS) montrent une adhésion très faible au substrat qui conduit à une délamination ou une friabilité de la couche de polymère, lors du dépôt métallique par évaporation sous vide

La solution 4, la plus diluée, avec des additifs de solvants organiques (1-5% éthanol et 5-10% d'éthylène glycol) a conduit à des films présentant des propriétés flexoélectriques comparables à ceux réalisés à partir de la solution 1. Pour cette raison seules les solutions 1 et 2 ont été utilisées dans la suite de l'étude.

2.4. Électrodes supérieures (Top électrodes)

Sur les films de PEDOT:PSS, plusieurs métaux ont été testés comme top électrode. Avec le cuivre et le platine, de nombreux échantillons présentent des court-circuits. C'est l'aluminium et l'or qui conduisent aux dispositifs les plus performants. Cependant l'or n'est pas compatible avec certaines formulations de PEDOT:PSS (voir partie 4).

3. Top électrode d'aluminium

3.1. Préparation des échantillons de PEDOT:PSS et flexoélectricité

Dans la suite de nos travaux, les deux solutions de PEDOT:PSS utilisées sont

- Heraeus Clevios PH1000 (avec un rapport de 1:2,5 de PEDOT sur PSS) avec 1,0-1,3 % en masse de solide dans l'eau fournie par OSSILA. Les échantillons correspondants seront par la suite dénommés « **2,5** ».
- Heraeus Clevios P VP AI 4083 (avec un rapport de 1:6 de PEDOT sur PSS) avec 1,3-1,7 % en masse de solide dans l'eau fournie par OSSILA. Les échantillons correspondants seront par la suite dénommés « **6** ».

Une première expérimentation est réalisée à partir des solutions mères commerciales 1:2,5 et 1:6. Les solutions sont déposées par drop casting sur les substrats prétraités. Différents volumes, prélevés à la micropipette, sont déposés sur le substrat en inox afin d'obtenir des épaisseurs variées. Les dispositifs sont ensuite recuits à 100°C pendant 30 min, recouverts par la couche d'aluminium de 100nm d'épaisseur et connectés par des fils conducteurs (la procédure détaillée est décrite dans le chapitre 2).

Il a été réalisé trois échantillons de chaque formulation avec des tops d'aluminium et des épaisseurs différentes qui seront nommés 2,5alu₁, 2,5alu₂, 2,5alu₃ pour les échantillons préparés à partir de la solution de PEDOT:PSS 1:2,5 avec des épaisseurs respectivement de 3, 5 et 7 µm. De même, à partir de la solution de PEDOT:PSS 1 :6, les trois échantillons nommés 6alu₁, 6alu₂ et 6alu₃ ont des épaisseurs respectives de 4,5, 6,5 et 7,5 µm.

3.2. Étude de la flexoélectricité des échantillons

Afin de démontrer la génération d'un courant électrique induit par le gradient de déformation de film de PEDOT:PSS, une première expérience a consisté à mesurer les courants induits par l'oscillation continue à basse fréquence (3 Hz) ou par oscillation libre de la poutre (Figure 4.4). Comme le montre la Figure 4.4a, les courants générés à travers les films de PEDOT:PSS par les oscillations à 3 Hz sont parfaitement corrélés aux déviations de flexion de la poutre, à la fois pour l'intensité de la déformation que pour la direction de la flexion avec l'apparition de signe positif et négatif pour l'intensité. L'intensité maximale du courant ne subit pas d'atténuation et est toujours en parfait accord avec les valeurs de déflexions du matériau. Pour les oscillations libres, provoquées par une simple impulsion (Figure 4.4b), le courant généré suit parfaitement la déformation de la poutre, que ce soit pour les oscillations ou pour l'amortissement des vibrations. Ces résultats illustrent la potentialité des films de PEDOT:PSS à agir en tant que capteurs pour la détection de la flexion et de la courbure en temps réel des substrats métalliques sur lesquels ils seraient déposés.

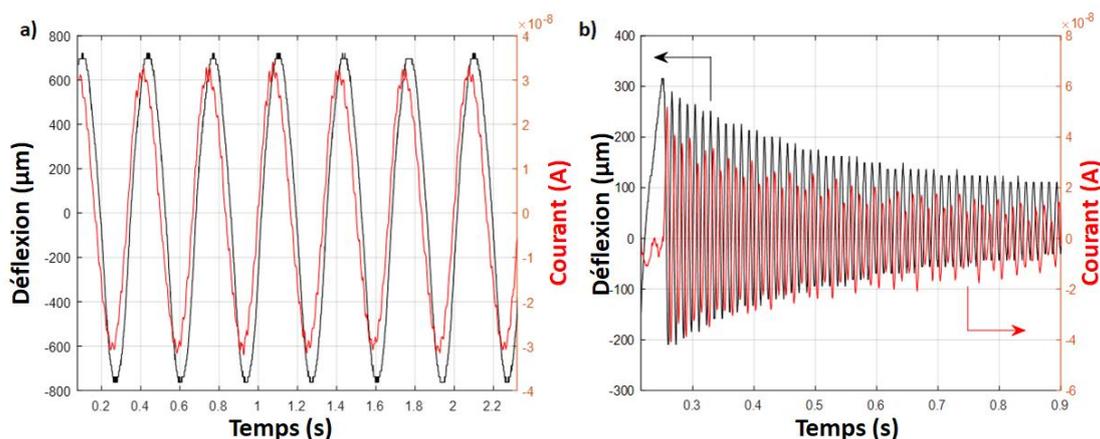


Figure 4.1 Variation du courant et de la déflexion en fonction du temps sur un échantillon de PEDOT:PSS 1 :6 en oscillation continue sous 3 Hz (a) ou sous oscillation libre (b).

Suite à ces résultats, les réponses flexoélectriques des échantillons de PEDOT:PSS 1:2,5 et 1:6 avec les tops électrodes d'aluminium ont été effectuées pour trois fréquences mécaniques d'oscillation de la poutre. Pour chacun des échantillons, les courants obtenus sont directement proportionnels à la déflexion comme montrés dans la Figure 4.5a pour les échantillons 2,5 μm_3 et 6 μm_3 pour une fréquence de 23 Hz. A partir de la pente des droites obtenues, les coefficients flexoélectriques sont calculés pour tous les échantillons. Les valeurs sont rassemblées dans le Tableau 4.2 ainsi que les valeurs des conductivités DC mesurées au multimètre. La Figure 4.5b montre la variation des coefficients flexoélectriques avec la barre d'erreur sur les trois valeurs obtenues pour les six échantillons.

Tableau 4.2 Variation des épaisseurs, du coefficient flexoélectrique et des conductivités des films de PEDOT :PSS de différentes formulations.

Echantillon	2.5 μm_1	2.5 μm_2	2.5 μm_3
Epaisseur (μm)	3	5	7
μ'_{12} (C/m)	$(1,9 \pm 0,55) \times 10^{-6}$	$(2,83 \pm 0,056) \times 10^{-6}$	$(3,22 \pm 0,16) \times 10^{-6}$
Conductivité (S/m)	$5,2 \times 10^{-4}$	$7,9 \times 10^{-4}$	$11,1 \times 10^{-4}$
Echantillon	6 μm_1	6 μm_2	6 μm_3
Epaisseur (μm)	4,5	6,5	7,5
μ'_{12} (C/m)	$(5,45 \pm 0,88) \times 10^{-7}$	$(2,19 \pm 0,26) \times 10^{-7}$	$(1,28 \pm 0,27) \times 10^{-7}$
Conductivité (S/m)	$0,6 \times 10^{-5}$	$1,1 \times 10^{-5}$	$1,3 \times 10^{-5}$

Entre les deux compositions de mélange de polymères PEDOT:PSS, de fortes différences sont observées pour les valeurs des coefficients flexoélectriques et leur dépendance avec l'épaisseur. Pour PEDOT:PSS 1:6, les valeurs de μ'_{12} se situent entre 0,1 et 0,5 $\mu\text{C}/\text{m}$ et diminuent avec l'augmentation de l'épaisseur. Lorsque le rapport PEDOT:PSS passe à 1:2,5, la réponse flexoélectrique des films est radicalement modifiée avec tout d'abord une augmentation de presque un ordre de grandeur du coefficient flexoélectrique et d'autre part par une amélioration du coefficient flexoélectrique avec l'épaisseur du film (Figure 4.5 b). Ainsi, pour le film le plus épais de 7 μm , le coefficient flexoélectrique atteint la valeur moyenne maximale de 3,23 $\mu\text{C}/\text{m}$, qui est l'un des plus grands μ'_{12} rapportés pour un polymère. On peut noter que les coefficients flexoélectriques du PEDOT:PSS 1:6 suivent la même tendance que celle observée pour les polymères isolants comme le polyuréthane et ceci avec l'augmentation de l'épaisseur du film,⁵³ alors que le comportement des films de PEDOT:PSS 1:2,5 est similaire à celui des oxydes métalliques semiconducteurs⁵⁴. De tels résultats pour les deux compositions de PEDOT:PSS peuvent être expliqués par la distribution différente des blocs PEDOT conjugués dans le volume du film PEDOT:PSS. Pour le PEDOT:PSS 1:6 la plus grande proportion de PSS en excès dans les films conduit à une diminution du coefficient flexoélectrique qui peut s'expliquer par une inhibition de la polarisation en réponse à la flexion. Ce phénomène n'est pas observé pour PEDOT:PSS 1:2,5 car il y a moins de PSS. Une plus grande quantité de PEDOT liée aux chaînes isolantes PSS augmente la taille de noyaux riches en PEDOT conducteur et réduit l'épaisseur de l'enveloppe riche en PSS dans l'échantillon. Ce changement de composition favorise le transport de charge électronique entre les domaines riches en PEDOT comme le montre les conductivités électriques qui augmentent d'un facteur 10 de 10^{-5} S/m pour PEDOT:PSS 1:6 à environ plus de 10^{-4} S/m pour PEDOT:PSS 1:2,5 (voir Tableau 4.2)

Néanmoins, si les coefficients flexoélectriques sont améliorés lorsque la conductivité des matériaux PEDOT:PSS augmente, il ne faut pas atteindre de trop grandes conductivités pour les échantillons puisque lorsque l'on atteint des valeurs proches de 10^{-2} S/m (obtenue pour des échantillons très fins), l'effet flexoélectrique n'est plus observé. Ainsi, il faut que la conductivité ne dépasse pas une limite de seuil afin d'obtenir un effet flexoélectrique.

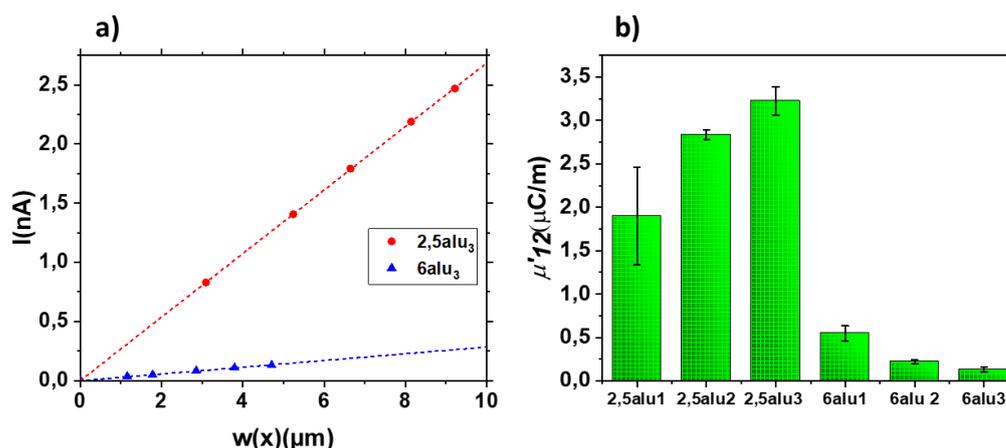


Figure 4.5 a) Variation du courant flexoélectrique de la déflexion pour les échantillons 2,5al_{u3} et 6al_{u3} à 23 Hz de vibration et b) variation du coefficient flexoélectrique sur le PEDOT:PSS 1:2,5 et 1:6 avec des tops d'aluminium.

3.3. Essais d'amélioration du coefficient flexoélectrique par dilution ou concentration des solutions de PEDOT:PSS

Partant du constat que des modifications de la conductivité électrique des échantillons de PEDOT:PSS pouvaient fortement influencer la réponse flexoélectrique des films de polymère, nous avons cherché à exploiter ce paramètre en modulant cette conductivité électrique du PEDOT:PSS par des traitements simples comme par exemple l'ajout de solvants tels que le DMSO ou le DMF^{55,56}. D'autre part, il a été démontré que la simple dilution de PEDOT:PSS avec de l'eau dé-ionisée peut augmenter la conductivité des films en éliminant les excès de PSS hydrophile et en modifiant la morphologie du films après recuit^{57,58}. Nous avons ainsi préparé des solutions de PEDOT:PSS diluées jusqu'à 40% en volume avec de l'eau distillée et nous avons bien homogénéisé les solutions sous agitation pendant 2 heures. Ensuite, les dispositifs ont été préparés par drop casting sur les substrats inox avec la même procédure que précédemment. Les échantillons résultants, nommés 2,5dil et 6dil, ont respectivement des épaisseurs de 1,9 et 4μm.

D'autre part, pour montrer l'effet inverse, nous avons également concentré des solutions de PEDOT:PSS par distillation sous vide en se servant d'un four de type « Kugelrohr ». Les solutions sont chauffées sous agitation à 120°C pendant 3h permettant d'obtenir des solutions finales de PEDOT:PSS avec une augmentation de concentration de 200% par rapport aux solutions commerciales de PEDOT:PSS 1:2,5 et 1:6. Comme précédemment, les dispositifs ont été préparés par drop casting. A partir de la solution concentrée de PEDOT:PSS 1:6 des films

de polymères fragiles et cassants et présentant une très faible adhérence aux substrats inox ont été obtenus. Pour les solutions concentrées, seuls les échantillons nommés 2,5conc avec une épaisseur de 8,2 μm ont pu être analysés.

Comme précédemment, les réponses flexoélectriques de ces dispositifs ont été étudiés pour trois fréquences d'oscillation mécanique de la poutre. La Figure 4.6a présente la variation du courant flexoélectrique sur les trois échantillons 2,5alu₃, 2,5dil et 2,5conc en fonction de la déflexion $W(x)$ pour une fréquence de d'oscillation de 15 Hz. Les réponses sont bien linéaires pour les trois échantillons avec une pente des droites qui est fortement dépendante de la concentration initiale en PEDOT:PSS dans les solutions. La plus grande pente est obtenue pour l'échantillon 2,5dil qui donne les courants les plus importants. Des résultats analogues sont aussi observés pour l'échantillon 6dil (voir Figure 4.6b) avec des courants du dispositif 6dil₁ 10 fois plus élevés.

Les coefficients flexoélectriques calculés pour les dispositifs, ainsi que les mesures des conductivités électriques, sont rassemblés dans le Tableau 4.3.

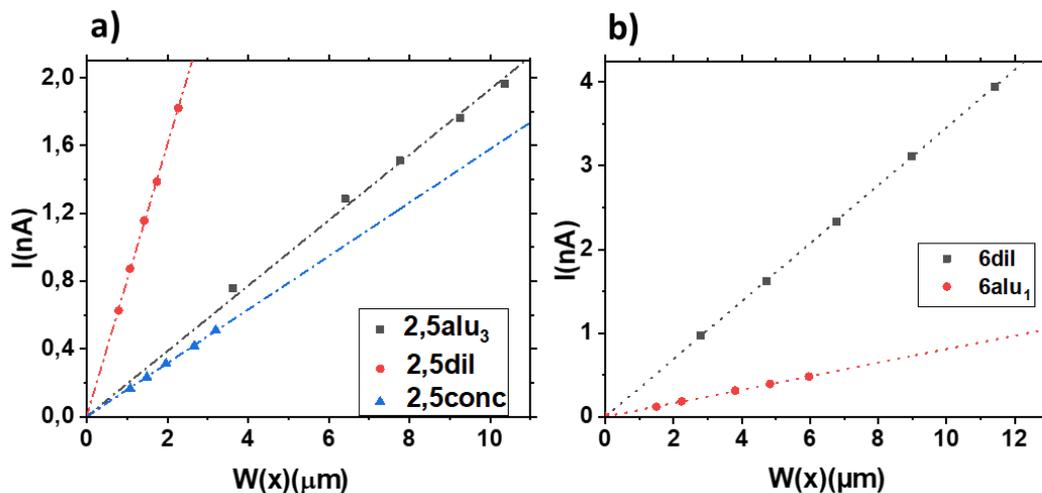


Figure 4.6 Variation du courant en fonction de la déflexion pour les échantillon de a) PEDOT:PSS 1 :2,5 et b) 1:6 à différentes concentrations.

Chapitre 4 : Le PEDOT:PSS comme matériau pour la flexoélectricité

Tableau 4.3 Variation des épaisseurs, du coefficient flexoélectrique et des conductivités des films de PEDOT :PSS de différentes formulations.

Echantillon	2,5alu ₃	2,5dil	2,5conc
Epaisseur (µm)	7	1,9	8,2
μ'_{12} (C/m)	$(3,23 \pm 0,16) \times 10^{-6}$	$(5,96 \pm 0,057) \times 10^{-6}$	$(1,15 \pm 0,12) \times 10^{-6}$
Conductivité (S/m)	$1,1 \times 10^{-3}$	$2,2 \times 10^{-5}$	$2,2 \times 10^{-3}$
Echantillon	6alu ₁	6dil	6conc
Epaisseur (µm)	4,5	4	--
μ'_{12} (C/m)	$(5,45 \pm 0,88) \times 10^{-7}$	$(5,42 \pm 0,45) \times 10^{-6}$	--
Conductivité (S/m)	$6,0 \times 10^{-6}$	$6,3 \times 10^{-5}$	--

La figure 4.7 qui présente l'évolution des coefficients flexoélectriques pour les échantillons, met clairement en évidence l'exaltation des coefficients flexoélectriques pour les films obtenus à partir des solutions diluées. Ainsi pour 2,5dil, μ'_{12} atteint une valeur de 5,96 µC/m. Pour la comparaison des films à partir du PEDOT :PSS 2,5, il convient de noter que les épaisseurs des films sont différentes, de 1,9 µm pour 2,5dil à 8,2 µm pour 2,5conc. Néanmoins, les films PEDOT:PSS 2,5conc avec une épaisseur de 8,2 µm révèlent une baisse des courants flexoélectriques générés conduisant à un coefficient flexoélectrique moyen de 1,15 µC/m, en comparaison avec les échantillons 2,5alu₃ de 7 µm d'épaisseur ($\mu'_{12} = 3,23$ µC/m). Par contre pour les films 6dil et 6alu₁ qui possèdent des épaisseurs très proches respectivement de 4 et 4,5 µm, la dilution permet d'obtenir des films qui montrent une très forte augmentation du coefficient flexoélectrique qui passe de 0,54 µC/m à 5,42 µC/m.

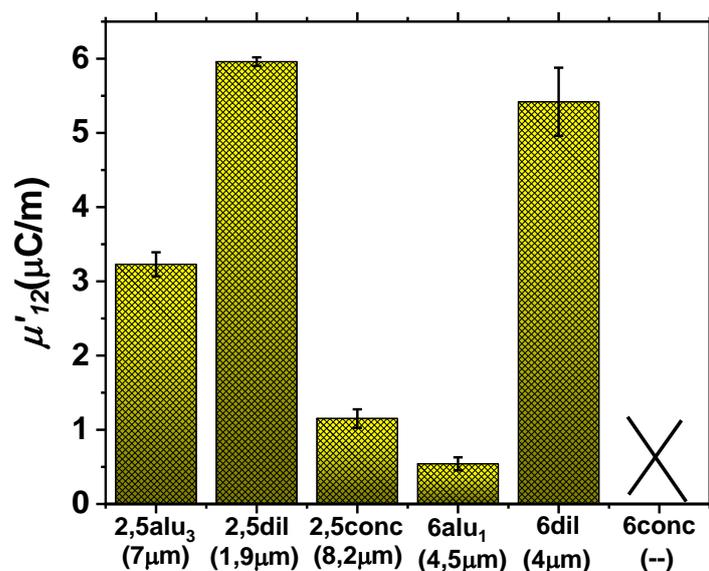


Figure 4.7 Variation du coefficient flexoélectrique pour différents échantillons de PEDOT :PSS avec des tops d'alu.

Au bilan, la dilution des deux solutions conduit approximativement aux mêmes coefficients flexoélectriques, probablement du fait d'une restructuration similaire de la double chaîne. Il peut être noté que les films obtenus à partir des deux solutions diluées présentent une conductivité analogue voisine de 10^{-5} S/m, ce qui correspond à une augmentation d'un facteur 10 pour la solution 1:6 et une diminution d'un facteur 50 pour la solution 1:2,5. Inversement, la concentration de la solution 1:2,5 provoque la chute de μ'_{12} , qui peut être attribué à une intrusion de polymère PSS en excès avec son contre-ion (H^+) dans le système à double chaîne, induite par la diminution du volume de solvant. De plus, les films 2,5conc présentent la valeur de conductivité la plus élevée ($2,2 \times 10^{-3}$ S/m) parmi tous les films étudiés de PEDOT:PSS, montrant que l'effet flexoélectrique n'a pas une relation directe avec la conductivité.

En effet, il a été démontré que l'effet de la dilution d'une solution de PEDOT:PSS présentant un léger excès de PSS 1:2,5 est différent de celui réalisé sur une solution avec un large excès de PSS 1:6⁵⁹. L'ajout de l'eau dans une telle solution, diminue évidemment la concentration des porteurs de charges en solution, dissout les PSS en excès dans la solution en rendant la structure moins enchevêtrée et la macromolécule plus courte, les interactions PEDOT-PSS seront fortes ce qui oblige les chaînes planaires des PEDOT à subir les distorsions de la macromolécule, ce qui gêne leur conductivité intramoléculaire⁵⁹. En revanche, une élimination partielle du solvant par distillation conduit à une distorsion moins importante des chaînes planaires de PEDOT et alors une conductivité intramoléculaire des PEDOT plus importante,

ceci explique la diminution du coefficient flexoélectrique. La dilution par l'eau des solutions acides de PEDOT:PSS qui présentent un faible excès de PSS comme dans le cas de la solution de PEDOT:PSS 1:2,5 a le même effet que l'ajout d'une base comme NaOH. Cette modification dans la solution est considérée comme un quasi dé-dopage au niveau du PEDOT ⁶⁰.

Pour la solution 1:6 avec un plus large excès de PSS la conductivité augmente après dilution. Mais pour le PEDOT:PSS 1:6 non dilué, la faible conductivité dans l'épaisseur est principalement due au large excès de PSS isolant. Dans ce cas, la dilution est favorable puisqu'elle éliminera une grande fraction de PSS ce qui a pour effet d'augmenter à la fois la conductivité et la réponse flexoélectrique.

Des mesures de spectroscopie d'impédance ont été effectuées à température ambiante pour déterminer la permittivité complexe relative $\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon''$ (avec $j^2 = -1$) des différents échantillons PEDOT:PSS. La réponse diélectrique des mélanges de polymères dépendant de la fréquence est couramment utilisée comme outil pour évaluer les interactions entre les constituants ou les caractéristiques intrinsèques⁶¹. Dans le cas des films PEDOT:PSS, il a été montré deux relaxations diélectriques spécifiques. La relaxation des basses fréquences noté BF se situe dans la gamme 100-2000 Hz et a été attribué à l'excès de chaînes PSS isolantes qui ne sont pas liées à PEDOT ⁶². La relaxation haute fréquence autour de 100 kHz est due à la polarisation au niveau du noyau riche en PEDOT et de la coque riche en PSS. Ainsi, dans la cette étude, la spectroscopie d'impédance peut être utile pour confirmer l'élimination partielle du PSS en excès suite à la dilution des solutions de PEDOT:PSS.

La Figure 4.8 montre la dépendance en fréquence des valeurs réelles et imaginaires normalisées de la permittivité diélectrique relative pour les films de 4,5 μm d'épaisseur de PEDOT:PSS 6alu₁ et celui dilué 6dil de 4 μm d'épaisseur. Les deux spécimens présentent une dispersion de fréquence dans toute la gamme étudiée ce qui suggère fortement un processus de relaxation (dipolaire) mais aussi éventuellement une polarisation ionique démontrée par l'augmentation de ϵ' et ϵ'' avec la diminution de la fréquence, s'étendant apparemment sous la limite inférieure de la gamme de fréquence étudiée. En outre, le spectre diélectrique de la partie imaginaire (c.-à-d. perte diélectrique) de PEDOT:PSS non dilué met clairement en évidence la relaxation BF (large pic de perte à environ 2,3 kHz) et la relaxation HF avec un pic aplati associé centré à environ 80 kHz est observable dans le spectre de PEDOT:PSS 6dil. La relaxation HF est masquée dans le PEDOT:PSS 6alu₁ en raison du fort chevauchement avec un grand pic BF. Les mesures diélectriques démontrent que la relaxation BF attribuée au PSS excédentaire non

associés est supprimée après le traitement de dilution. Il s'agit donc d'une preuve indirecte de l'élimination partielle de PSS en excès dans PEDOT:PSS 6dil, augmentant la conductivité et la flexoélectricité, avec des valeurs proches de celles de PEDOT:PSS 2,5dil. Les mêmes mesures ont été effectuées sur PEDOT:PSS 2,5 et PEDOT:PSS 2,5dil mais les relaxations diélectriques n'ont pas été clairement observées dans le spectre ϵ'' , certainement en raison du faible excès de PSS dans la formulation du PEDOT:PSS 1 :2,5.

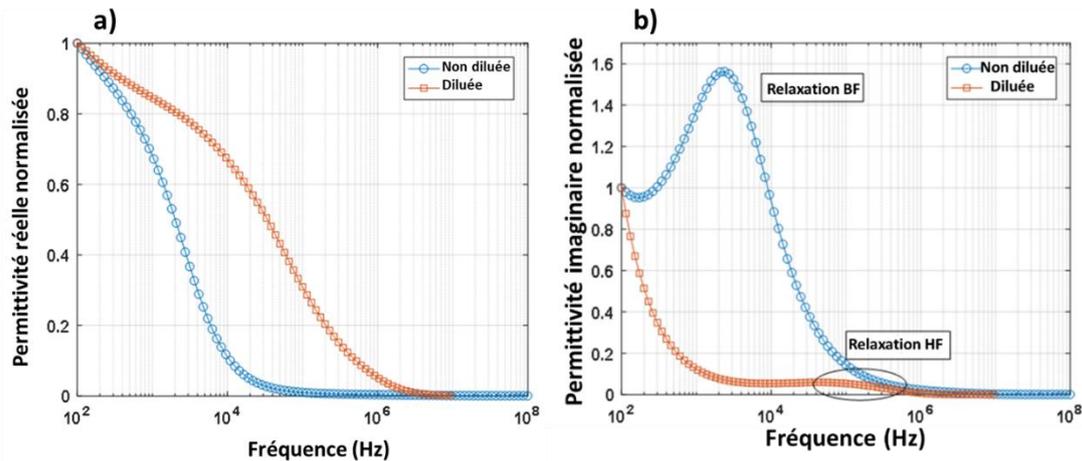


Figure 4.8 Variation de la permittivité réelle en fonction de la fréquence (a) et imaginaire en fonction de la fréquence (b) pour des échantillons dilués et non dilués de PEDOT :PSS 1 :6.

Les mesures de la conductivité de surface par les 4 pointes sont données dans le Tableau 4.4. Pour les 2 formulations et contrairement à la conductivité dans l'épaisseur, la conductivité de surface est améliorée après la dilution qui a éliminé partiellement les chaînes PSS en excès, c'est-à-dire les PSS non liées au PEDOT, notamment à la surface. Par contre, la concentration de la solution augmente aussi bien la conductivité dans l'épaisseur ainsi que la conductivité de surface qui passe de 16,04 S/m à 149,37 S/m.

Tableau 4.4 Conductivité de surface des échantillons de PEDOT :PSS.

Échantillon	2,5alu ₃	2,5dil	2,5conc	6alu ₁	6dil
Épaisseur(μm)	7	1,9	8,2	4,5	4
Conductivité (4 pointes) (S/m)	16,04	63,52	149,37	2,30	8,64

Ces résultats suggèrent que l'effet de type flexoélectrique dans PEDOT:PSS peut être une combinaison de flexoélectricité dans le volume correspondant à des mouvements de chaînes de polymère et une réorientation des groupes latéraux fonctionnels sous déformation inhomogène, comme précédemment proposé pour les copolymères isolants PVDF⁶³ et un effet supplémentaire provenant de porteurs de charge existant dans les matériaux semi-conducteurs⁵⁴. Ces dernières espèces correspondent à des trous mobiles dans PEDOT:PSS, dont le transport intra et inter-PEDOT est activé par un champ basse fréquence (soit électrique, soit dans la présente étude de contraintes mécaniques) et amélioré par la dilution de la solution commerciale initiale, en particulier celle contenant le rapport PEDOT / PSS le plus bas.

En outre, le processus de dilution favorise le changement conformationnel de PEDOT:PSS⁶⁴ en réduisant l'enchevêtrement des chaînes PEDOT et PSS d'où l'encombrement stérique, ce qui est bénéfique pour la polarisation induite de la chaîne polymère par le mouvement sous flexion.

3.4. Vieillessement des dispositifs au tops d'aluminium

Au cours de nos études sur les dispositifs préparés avec des tops électrodes d'aluminium sur des films de PEDOT:PSS, nous avons pu constater une évolution dans le temps de l'aspect de l'électrode d'aluminium (Figure 4.9) ainsi qu'une nette diminution du coefficient flexoélectrique d'un même échantillon qui finit par s'annuler après une trentaine de jours. De telles évolutions n'avaient pas été observées sur les tops électrodes des films de PEDOT ou de P₃HT décrits au chapitre précédent.

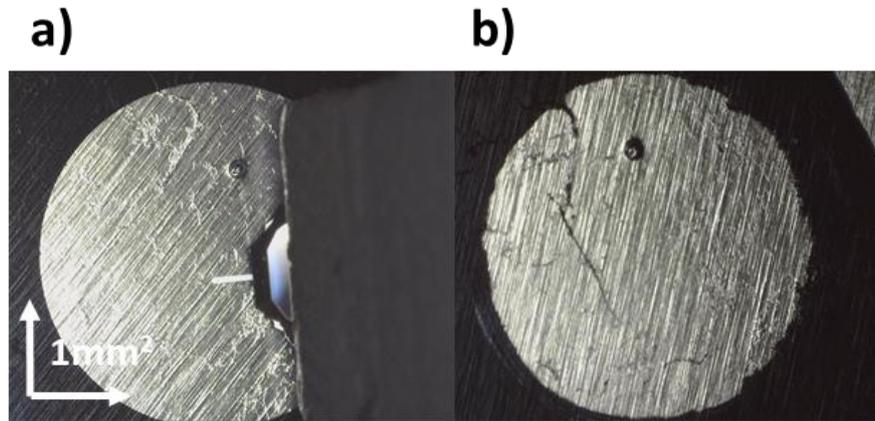


Figure 4.9 Évolution de la top électrode d’alu du temps t_0 de la déposition de la top électrode (a) 25 jours après la déposition (b).

La Figure 4.9 montre l’évolution de la top électrode entre le temps t_0 le (jour de l’évaporation sous vide de l’aluminium) et au temps t_{25} après 25 jours. Il est bien visible à l’œil que la top électrode passe d’un aspect brillant a un aspect mate. Les bords qui était bien définis deviennent rongés et des fissures apparaissent sur toute la surface de l’électrode. Une telle évolution montre clairement que l’aluminium déposé subit une attaque chimique correspondant probablement à une oxydation avec formation d’alumine^{65,66}.

3.5. Essais pour résoudre le vieillissement

Dans le but de résoudre le problème du vieillissement des dispositifs préparés à partir de PEDOT:PSS 1:2,5 et 1:6, nous avons testé des solutions physiques ou chimiques.

3.5.1. Plastification- multicouche

Dans un premier temps, nous avons cherché à isoler le dispositif de l’oxygène de l’air en l’encapsulant après sa préparation avec du polyuréthane PU. Il s’est avéré que le vieillissement survenait toujours au bout de quelques jours et la top électrode se trouvait endommagée. L’oxydation de l’aluminium est donc due à la couche de PEDOT:PSS qui est en contact avec l’aluminium. En isolant la couche de PEDOT:PSS de la top d’électrode en déposant une fine couche de PU, le dispositif final reste en bon état sans détérioration de l’électrode d’aluminium. Par contre, comme on pouvait s’y attendre, les dispositifs multicouches PU/PEDOT:PSS donnaient des coefficients flexoélectriques très faibles qui correspondaient à ceux obtenus avec des films de PU.

3.5.2. Régulation de l'acidité du PEDOT :PSS.

Du fait de la présence des fonctions sulfonates du PSS, les solutions de PEDOT:PSS possèdent une acidité importante avec des pH inférieurs à 2. D'autre part même après recuit, la présence de ces groupements sulfonates dans les films de PEDOT:PSS montrent un caractère hydrophile avec la capacité de fixer de l'eau. Pour évaluer la prise d'eau ainsi que son impact probable sur l'évolution des dispositifs on a réalisé une analyse thermogravimétrique (ATG) sur un film de PEDOT:PSS 1:6 sans substrat.

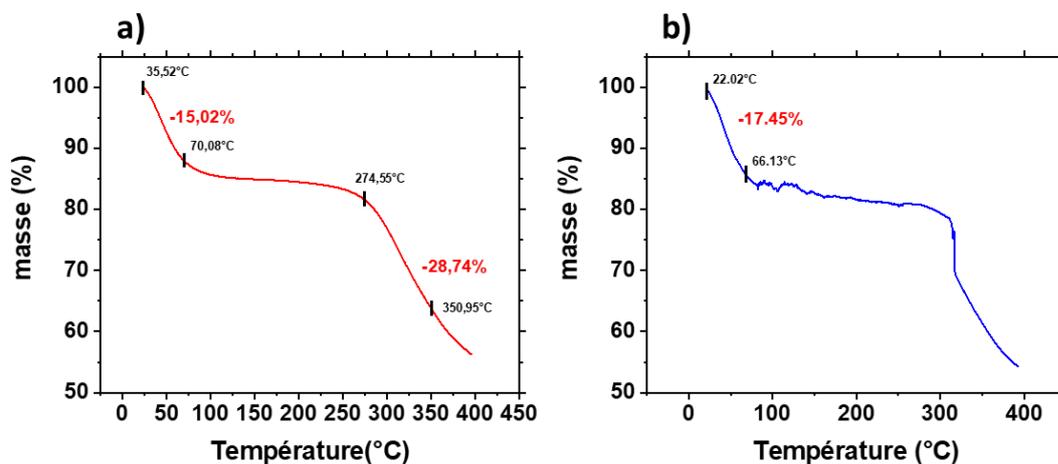


Figure 4.10 Analyse thermogravimétrique des films de PEDOT:PSS sans substrat au temps t_0 (a) et t_{25} (b).

La Figure 4.10 montre les résultats de l'analyse thermogravimétrique réalisée sur un film de PEDOT:PSS 1:6 sans substrat au temps t_0 juste après un recuit et t_{25} après 25 jours. Les courbes montrent que le film a retenu dans cet intervalle de temps 2% en plus d'eau puisque la perte de masse avant les 100°C passe de 15 à 17%. On peut conclure de ces données que la prise d'eau au bout de 25 jours est très faible. Il est à noter que les films destinés aux mesures flexoélectriques ne sont pas directement exposés à l'air grâce à la top électrode d'une part et au substrat inox d'autre part.

Nous avons alors pensé à neutraliser les solutions de PEDOT:PSS 1:2,5 et 1:6 jusqu'à pH=7 en employant une base faible qui est l'hydrogénocarbonate de sodium à 10^{-2} M. Après neutralisation les solutions sont déposées classiquement sur les substrats. Après recuit, les tops électrodes de 100 nm sont déposées par évaporation sous vide. Pour les solutions de PEDOT:PSS 1:6 neutralisés, les dispositifs ne sont pas analysables car les films après recuits sont fragiles et cassants et ne supportent pas le vide établi pour effectuer le dépôt des métaux

par évaporation. Pour les solutions de PEDOT:PSS 1:2,5 après neutralisation, les films obtenus présentent des épaisseurs supérieures à 7 μm .

Pour les échantillons obtenus à partir des solution de PEDOT:PSS 1:2,5, les analyses ont été effectuées au temps initial t_0 puis après 37 jours de vieillissement à l'air t_{37} .

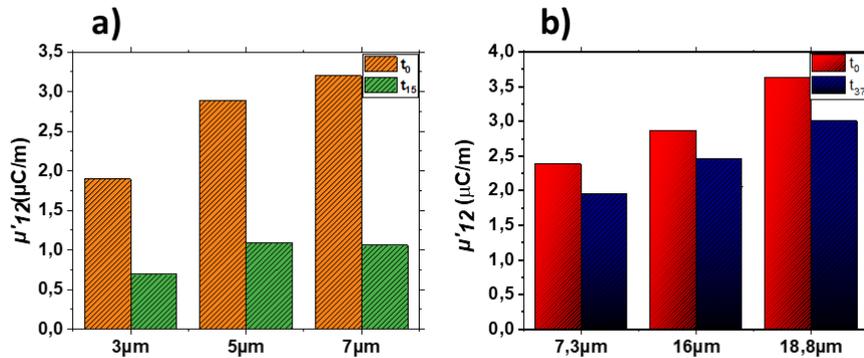


Figure 4.11 Variation du coefficient flexoélectrique du PEDOT:PSS 1 :2.5 non traité (a) au temps t_0 (orange) et t_{15} (vert) et pour le PEDOT :PSS 1 :2.5 traité (b) au temps t_0 (rouge) et t_{37} (bleu).

La Figure 4.11 présente les coefficients flexoélectriques des échantillons avec des épaisseurs de 7,3, 16,0 et 18,8 μm au temps t_0 et t_{37} . Les valeurs μ'_{12} obtenues pour les dispositifs à t_0 sont du même ordre de grandeur (2,4 à 3,5 $\mu\text{C}/\text{m}$), que celles obtenues sans neutralisation. Par contre après 37 jours, la diminution du coefficient flexoélectrique est seulement de 16% en moyenne au bout des 37 jours alors qu'elle a atteint 64% en moyenne pour les échantillons non traités au bout de 15 jours seulement. La neutralisation de l'acidité des PSS-H en excès en solution par l'hydrogénocarbonate de sodium a permis de supprimer l'oxydation de l'aluminium par les protons H^+ et de conserver la top électrode en bon état.

4. Top électrode or

4.1. Préparation des échantillons

Une deuxième méthode pour contourner le problème du vieillissement provoqué par l'oxydation de l'aluminium à l'interface métal-PEDOT:PSS, est d'utiliser un métal noble comme l'or comme top électrode. Les tops électrodes d'or ont été déposés par pulvérisation sous plasma avec des épaisseurs de 100 nm, les films de PEDOT:PSS étant obtenus par drop casting à partir des deux solutions commerciales avec les rapports 1:2,5 et 1:6 de PEDOT par

rapport au PSS comme indiqué au chapitre 2. Les films de PEDOT:PSS 1:6 obtenus 6or sont de 9-10 μm d'épaisseur et les films de 2,5or ont une épaisseur entre 8,2 et 9 μm . Dans la suite du travail la nomenclature 6alu et 2,5alu désigne un groupe d'échantillon préparés avec du PEDOT:PSS 1:6 et 1:2,5 avec des tops aluminium. Les valeurs seront des moyennes calculées.

4.2. Résultats

4.2.1. Conductivité des échantillons

Dans un premier temps, nous avons comparé les conductivités électriques dans l'épaisseur des différents systèmes réalisés avec les électrodes supérieures d'or et d'aluminium. Le tableau 4.5 rassemble les valeurs de conductivité électrique pour tous les échantillons.

La conductivité électrique en courant continu est calculée à partir de la résistance entre le substrat en acier inoxydable et l'électrode supérieure pour les quatre échantillons (2,5or, 6or, 2,5alu et 6alu). Pour le même mélange de polymères, les échantillons fabriqués avec une électrode supérieure en or sont de quatre ordres de grandeur plus conducteurs que ceux fabriqués avec des tops d'aluminium. Comme déjà envisagé au paragraphe 3, nous interprétons cette grande différence par la formation d'une couche d'alumine résultant de l'oxydation partielle de l'électrode supérieure en aluminium qui diminue la conductivité du système inox / PEDOT: PSS / Alumine / Al.

Pour la même électrode métallique supérieure, les échantillons fabriqués à partir de la solution PEDOT:PSS 1: 2,5 sont d'un à trois ordres de grandeur plus conducteurs que ceux fabriqués à partir de la solution avec un rapport 1:6. Puisque la solution de PEDOT:PSS 1:6 contient un plus grand excès de PSS que celle du PEDOT:PSS 1:2,5 il est attendu que la conductivité des échantillons plus riche en PEDOT soit plus grande, le PSS étant un isolant⁶⁷. Les échantillons de 2,5or sont les plus conducteurs atteignant une valeur moyenne de $(1,8 \pm 0,9) \times 10^{-1} \text{ S /m}$ ce qui a pour conséquence une suppression de l'effet flexoélectrique.

Tableau 4.5 Conductivité des échantillons de PEDOT:PSS avec différentes tops électrodes.

	Top électrode d'or	Top électrode d'aluminium
PEDOT:PSS 1:2,5	Non flexoélectrique $1,8 \times 10^{-1}$ S/m	Flexoélectrique $11,1 \times 10^{-4}$ S/m
PEDOT:PSS 1:6	Flexoélectrique $3,8 \times 10^{-4}$ S/m	Flexoélectrique $9,0 \times 10^{-6}$ S/m

Comme nous l'avons signalé pour obtenir un effet de type flexoélectrique significatif, les propriétés semi-conductrices du polymère doivent être conservées et une certaine plage de conductivité semble être requise dans la configuration du dispositif, la plus optimale étant la tricouche inox / PEDOT:PSS (1:6) / or. Par conséquent, nous allons concentrer la discussion sur les échantillons 6alu et 6or, dont les valeurs respectives de conductivité sont $(9 \pm 2) \times 10^{-6}$ S / m et $(3,8 \pm 0,6) \times 10^{-4}$ S / m et qui montrent des propriétés flexoélectriques.

4.2.2. Mesures diélectriques et de conductivité en fréquence

Des caractérisations diélectriques par spectroscopie d'impédance ont été réalisées sur des échantillons 6alu et 6or comme montré sur la Figure 4.12.

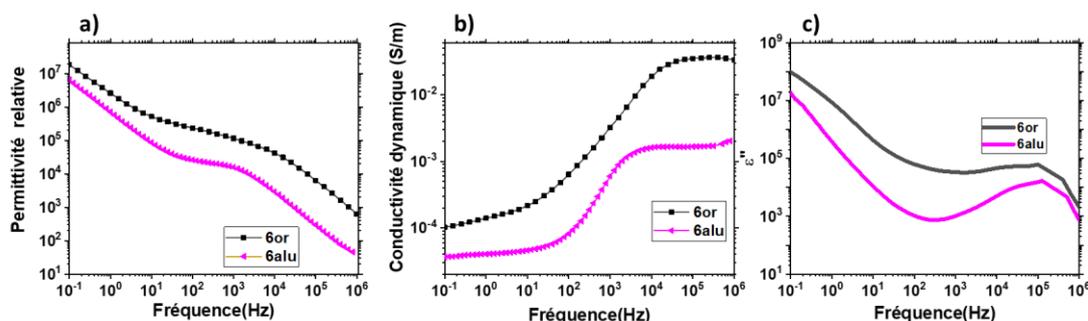


Figure 4.12 Variation de la permittivité relative (a), de la conductivité dynamique (b) et de la permittivité imaginaire (c) en fonction de la fréquence pour les films de PEDOT:PSS 1:6 avec des tops d'or et des tops d'aluminium.

Sur la Figure 4.12a, nous observons les valeurs de permittivité effective ultra-élevées des échantillons PEDOT:PSS avec des électrodes supérieures en or et en aluminium, en particulier dans la région des basses fréquences, atteignant jusqu'à 2×10^7 à 0,1 Hz. Une telle constante diélectrique apparente élevée dans une large gamme de fréquences implique différents mécanismes de polarisation dans le PEDOT:PSS, comme celui lié à la double couche électrique formée le long des interfaces entre les domaines riches en PEDOT conducteurs de trous et les

régions riches en PSS conducteurs ioniques. Cette double couche est également considérée comme étant à l'origine de la capacité volumétrique élevée du PEDOT:PSS, qui est un paramètre fondamental pour le fonctionnement des transistors électrochimiques organiques (OCET) ^{68,69}. Semblable à la permittivité, la dépendance en fréquence de la partie réelle de la conductivité des échantillons 6or et 6alu montre trois régions distinctes (Figure 4.12b): un quasi-plateau en dessous de 40 Hz correspondant à une composante de conductivité où nous observons que les échantillons 6or sont plus conducteurs que les échantillons 6alu, confirmant l'observation précédente de l'analyse de l'échantillon avec la mesure au multimètre. Le plateau est suivi d'une forte augmentation de la conductivité (région dispersive) et enfin, la conductivité dynamique tend à atteindre une valeur asymptotique dans la gamme de fréquences 10^4 – 10^6 Hz. La Figure 4.12c montre la variation de la permittivité imaginaire en fonction de la fréquence. A basses fréquences on observe un pic de relaxation tronqué associé à des chutes de permittivité dans les deux systèmes avec des tops or et des tops d'aluminium. Un deuxième pic de relaxation est présent vers 10^5 Hz. Ce dernier est celui obtenu dans la partie 3 avec un décalage et un élargissement dus à l'appareil différent utilisé pour l'étude de l'impédance du système. Ce deuxième pic considéré comme pic de relaxation des PSS en excès (voir Figure 4.8) correspond aussi à une deuxième chute de la permittivité diélectrique et ceci pour les échantillons 6alu et 6or. Le changement de la top électrode d'aluminium utilisé dans la partie 3 du chapitre 4 en électrode d'or montre une plus faible dépendance avec la fréquence au niveau de la partie imaginaire ϵ'' .

Des spectres diélectriques et de conductivité similaires ont également été observés expérimentalement pour des polymères semi-conducteurs comme la polyaniline⁷⁰ et le polypyrrole⁷¹. Dans nos échantillons, la conductivité mesurée est attribuée à des porteurs de charges électroniques sous la forme de (bi-)polarons (trous)⁷² le long des domaines PEDOT et des chaînes formant un réseau potentiellement percolant dans la matrice PSS. Bien que le PEDOT:PSS puisse également être considéré comme un semi-conducteur mixte ionique-électronique, la contribution possible du transport d'ions au mouvement des trous dans le cadre du mécanisme de conductivité électrique dans le polymère est très peu probable pour les échantillons étudiés. Cette conduction ionique dans PEDOT:PSS peut correspondre à des cations mobiles tels que le sodium (Na^+) ou dans des conditions hygroscopiques élevées à des mouvements de protons à partir des régions PSSH. Cependant, ni l'addition d'électrolytes ni les conditions d'humidité relative élevée n'ont été réalisées au cours de nos travaux.

4.2.3. Réponse flexoélectrique

La réponse flexoélectrique des systèmes 6or a été étudiée pour trois fréquences de vibrations (11, 17 et 23Hz) et aussi sur 3 échantillons similaires avec des épaisseurs de film proches (9-10 μm). La Figure 4.13a montre la variation linéaire des courants flexoélectriques avec la courbure d'un film pour trois fréquences de vibration. La valeur du coefficient flexoélectrique moyen calculé à partir de la pente des droites pour chaque fréquence est $\mu'_{12} = 10 \mu\text{C/m}$ (Figure 4.13b). Cette valeur est 30 fois supérieure à celle obtenue pour les échantillons 6alu (voir les valeurs d'un exemple de film 6alu Figure 4.13b).

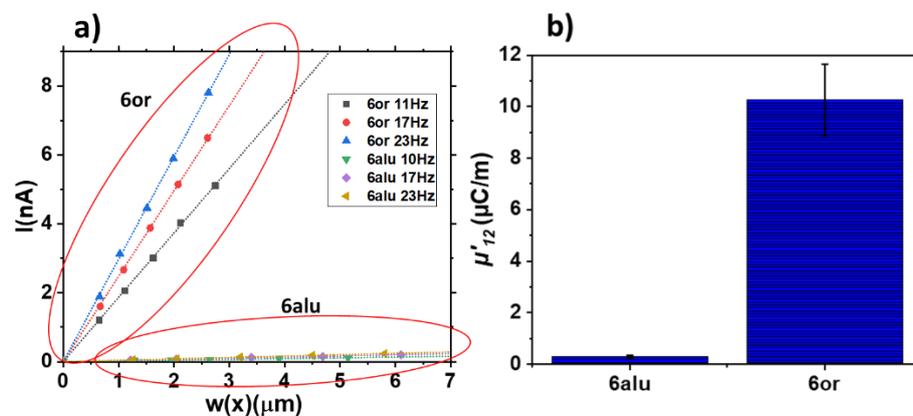


Figure 4.13 Variation des courants induits de flexoélectricité avec la déflexion des films de polymère (a) et variation du coefficient flexoélectrique et barres d'erreurs pour les échantillons tricouche inox/PEDOT:PSS/alu et inox/PEDOT:PSS/or pour la formulation de PEDOT:PSS 1:6.

Pour le même mélange polymère PEDOT:PSS 1: 6, la caractérisation diélectrique a montré des caractéristiques similaires pour 6or et 6alu, les valeurs de permittivité élevées dans la plage de basses fréquences où la permittivité est diminuée quand la fréquence augmente. Par conséquent, le mécanisme de polarisation du polymère dans le volume n'est pas affecté par la nature de l'électrode supérieure. Cependant, comme nous l'avons signalé précédemment, dans les échantillons de 6alu il y a une diminution importante de la conductivité d'un à deux ordres de grandeur, probablement liée à la formation d'une couche isolante d'alumine à l'interface entre l'électrode supérieure polymère-aluminium. On peut alors considérer que cette couche barrière a pour conséquence de réduire fortement le coefficient flexoélectrique, qui est accompagné par une baisse de conductivité. Au contraire, les échantillons avec les tops d'or qui ne développent pas cette couche d'oxyde interfaciale présentent des coefficients flexoélectriques élevés, principalement liés aux propriétés diélectriques du matériau comme la forte permittivité du polymère aux fréquences étudiées dans les expériences flexoélectriques et à la présence de

dipôles PEDOT⁺-PSS⁻ le long des chaînes du squelette macromoléculaire du mélange de polymères, conduisant à une polarisabilité interfaciale élevée entre les phases riches en PEDOT et celles riches en PSS (Figure 4.14).

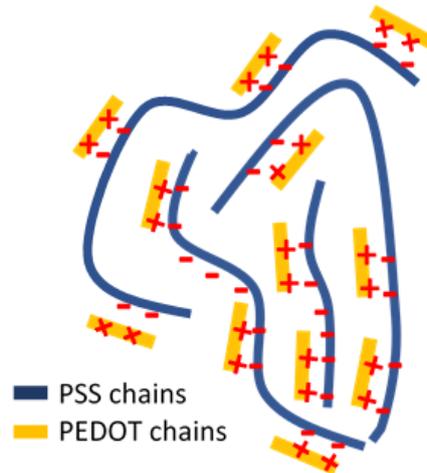


Figure 4.14 Illustration de la double chaîne de PEDOT:PSS⁷³.

4.2.4. Calcul de l'épaisseur de la couche d'oxyde

Comme la grande différence observée entre les deux systèmes est due à la formation de la couche d'oxyde interfaciale entre le film polymère et la top électrode d'aluminium, nous avons cherché à estimer cette épaisseur de couche. Prenant appui sur les travaux de Poddar⁶⁵, nous avons utilisé deux approches différentes pour estimer l'épaisseur de la couche d'alumine (t_{ox}) dans nos échantillons de 6alu. Premièrement, (t_{ox}) peut être estimée en considérant la permittivité effective de PEDOT:PSS avec l'électrode supérieure en aluminium comme étant la permittivité équivalente (k'_{eff}) de la couche d'oxyde (k'_{ox}) et celle du PEDOT:PSS (k'_{pol}) en série. Nous avons considéré la permittivité de la couche PEDOT:PSS comme la permittivité mesurée avec l'électrode supérieure en or sans couche d'oxyde interfaciale. Ainsi, la permittivité équivalente k'_{eff} s'écrit:

$$\frac{t}{k'_{eff}} = \frac{t_{ox}}{k'_{ox}} + \frac{t-t_{ox}}{k'_{pol}} \quad (1)$$

où t est l'épaisseur totale de la structure multicouche. En considérant la valeur de permittivité relative à 30 Hz de 6or obtenue par spectroscopie d'impédance (voir Figure 4.12a) et en prenant une valeur de constante diélectrique de 9 pour la couche d'oxyde d'aluminium⁷⁴, la valeur

estimée de (t_{ox}) à partir de l'Eq. (1) est de 2 nm. Cette valeur est du même ordre de grandeur de ce qui est rapporté dans la littérature, où l'épaisseur estimée de la couche d'alumine dans un système PEDOT: PSS est de 4 nm⁷⁴.

Dans une deuxième approche pour estimer (t_{ox}), la réponse flexoélectrique globale effective des échantillons 6alu a été considérée comme la contribution de la réponse flexoélectrique de l'interface Al₂O₃ (μ_{ox}) et de la réponse flexoélectrique de la couche polymère PEDOT:PSS dans les échantillons 6or (μ_{pol}) dans une configuration en série. Dans ce cas, l'expression du coefficient flexoélectrique effectif (μ_{eff}) d'une structure Al₂O₃/bicouche proposée par Poddar⁷⁴ est donnée par:

$$\mu_{eff} = \frac{\left(\frac{\mu_{ox} t_{ox}}{k'_{ox}} + \frac{\mu_{pol} t_{pol}}{k'_{pol}} \right)}{\left(\frac{t_{ox}}{k'_{ox}} + \frac{t_{pol}}{k'_{pol}} \right)} \quad (2)$$

où μ_{ox} vaut 45 nC/m⁷⁴. Le coefficient μ_{pol} est le coefficient flexoélectrique expérimental dans les échantillons 6or et μ_{eff} est le coefficient flexoélectrique expérimental dans les échantillons 6alu. Ainsi, l'épaisseur t_{ox} calculée à partir de l'Eq.(2) est de 5 nm, plus proche de la valeur rapportée dans la littérature⁷⁴.

4.3. Essais d'amélioration du coefficient flexoélectrique

De nombreux travaux de recherche ont été consacrés à l'amélioration de la conductivité des films PEDOT:PSS qui sont utilisés par exemple comme matériau d'électrode transparente de nouvelle génération afin de remplacer l'oxyde d'indium et d'étain (ITO) commun dans la fabrication de cellules solaires organiques⁷⁵. Parmi les différentes méthodes rapportées pour atteindre une conductivité élevée PEDOT:PSS, nous avons relevé deux approches efficaces et particulièrement simples à mettre en œuvre qui sont décrites dans la suite.

4.3.1. Le rinçage

La première méthode consiste à éliminer partiellement l'excès de PSS isolant systématiquement accumulé à la surface du film²⁷. L'élimination de l'excès de PSS est généralement réalisée par une étape de rinçage de film à l'aide de solvants organiques spécifiques. En effet, le polymère

à double chaîne qu'on utilise est formé de l'association du PEDOT, polymère insoluble dans tous les solvants, et du PSS en excès qui est hydrophile et peut se solubiliser dans une large gamme de solvants. Donc l'élimination du PSS superficiel se fera par un simple rinçage rapide au méthanol puis à l'éthanol et ceci après séchage total du film déposé au préalable.

4.3.2. L'ajout de plastifiants tel que le xylitol

La deuxième méthode implique l'ajout de polyols tels que le xylitol, le glycérol et le polyéthylène glycol à PEDOT:PSS (Figure 4.15).⁷⁶ Ces additifs ont un effet de tamisage diminuant l'interaction électrostatique $\text{PEDOT}^+ \text{-PSS}^-$ via des liaisons hydrogènes qu'ils imposent et augmentent la mobilité des porteurs de charge dans le polymère.

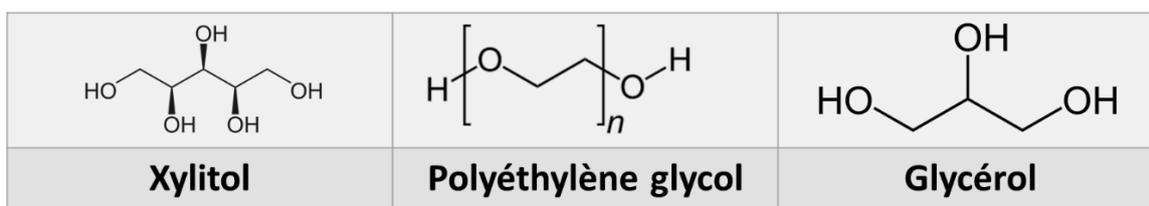


Figure 4.15 Structure des additifs : xylitol, polyéthylène glycol et du glycérol.

Comme la réponse flexoélectrique peut être améliorée par la conductivité des films de polymère, si cette dernière reste cependant dans une gamme moyenne, nous avons étudié l'effet sur le coefficient flexoélectrique de l'ajout d'une petite fraction (0,3% en poids) de xylitol au PEDOT:PSS 1: 6 et les bénéfices d'un post-traitement des films polymères avec du méthanol et de l'éthanol.

4.3.3. Préparation des échantillons

Dans cette partie de nos travaux, et comme on utilise des tops électrodes d'or avec tous les avantages qu'elles procurent au niveau flexoélectrique, la solution de PEDOT:PSS utilisée est celle du 1:6. Cette solution est mélangée avec 0,3% en masse de xylitol et agitée pendant 2 h. Les solutions PEDOT:PSS ont été déposées par drop casting sur les substrats en inox. Les échantillons sont séchés à température ambiante pendant 3-4h. Pour le rinçage, les échantillons sont plongés respectivement dans du méthanol puis de l'éthanol pendant 5s chacun puis laissés sécher à température ambiante pendant 3-4h. Ensuite, chaque échantillon est recuit à 70°C

pendant 15 min. Le dépôt des tops électrodes et la préparation des dispositifs se fait comme détaillé précédemment.

Les échantillons rincés sans xylitol sont nommés 6R, ceux avec du xylitol mais sans rinçage sont nommés 6X et les échantillons avec du xylitol puis rincés sont nommés 6XR. Notons qu'il y a un minimum de 3 échantillons pour chaque formulation et que les caractérisations correspondent à une moyenne des résultats obtenus. Les mesures diélectriques puis la réponse flexoélectrique sont comparées avec celle du 6or pour l'ensemble des échantillons.

4.3.4. Constantes diélectriques

La permittivité relative et la conductivité dynamique pour les échantillons préparés sont présentées à la Figure 4.16.

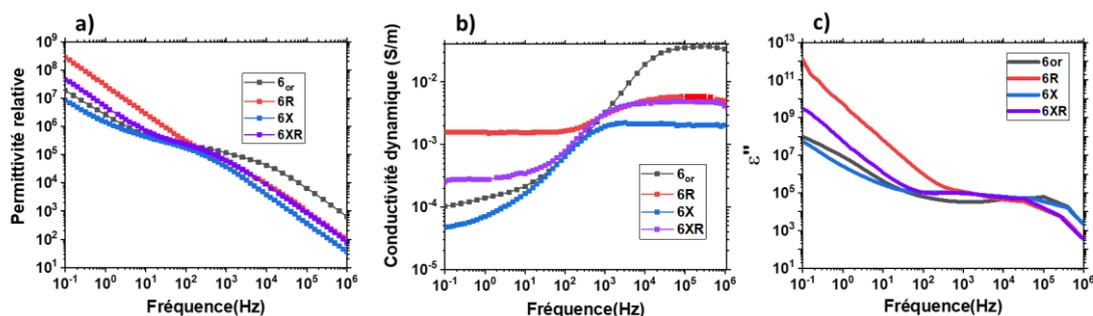


Figure 4.16 Variation avec la fréquence (a) de la permittivité relative (b) de la conductivité dynamique et (c) de la permittivité imaginaire

On constate que la procédure de rinçage provoque une augmentation significative de la conductivité dans la gamme des basses fréquences (≤ 10 Hz) et d'une réduction de la nature dispersive aux fréquences plus élevées. En effet, la dépendance de la conductivité avec la fréquence est une propriété des systèmes inhomogènes, ce qui est le cas avec nos films de PEDOT:PSS avec le PSS en excès. Il s'avère donc que l'étape de rinçage atténue largement cette dépendance avec la fréquence probablement à cause de l'élimination partielle des PSS en excès.

L'élimination de phase PSS isolante en excès à la surface du film, conduit à une augmentation de la permittivité apparente dans la région des basses fréquences (inférieure à ~ 100 Hz) et aboutit à une légère diminution de l'amplitude des pics de relaxation de ϵ'' à 10⁵ Hz (Figure 4.16c) et ceci pour l'échantillon 6R et 6XR ayant subi le rinçage, ce qui est conforme avec les résultats de la dilution. Il faut noter que bien que le processus de rinçage élimine les PSS en excès comme le processus de dilution mais les deux procédés restent différents. En effet, la

dilution modifie la composition totale du mélange avec une diminution de la concentration de la solution et élimination des PSS en excès réduisant ainsi l'enchevêtrement de la macromolécule alors que le processus de rinçage agit uniquement sur la composition de la surface du film en ôtant les PSS en excès de la surface du film.

L'addition de xylitol induit également des changements diélectriques et électriques, mais une tendance opposée est trouvée, à la fois la permittivité et la conductivité diminuent. Il a été rapporté une amélioration de la conductivité en ajoutant de grandes quantités de xylitol (50% en poids) au mélange PEDOT: PSS⁹, mais dans notre cas, la petite quantité ajoutée, seulement 0,3% en masse, semble agir d'avantage comme un espaceur au niveau structurel réorganisant la morphologie des chaînes de PEDOT et des PSS et non comme un solvant à des concentrations élevées, de la même manière que le DMF ou le DMSO. Les mesures de conductivité dynamique (Figure 4.16b) dans la gamme basse fréquence et les mesures de conductivité dans le plan (Tableau 4.6) sont cohérentes et montrent clairement que l'étape de rinçage entraîne une augmentation de la conductivité alors que l'ajout du xylitol a l'effet inverse, réduisant la conductivité du système.

Tableau 4.6 Conductivité planaire des échantillons de PEDOT :PSS 1 :6 pristine, rincé, avec 0.3% en masse de xylitol et xylitol+rincé.

Échantillon	Conductivité (4pointes) (S/m)
6or	$2,3 \pm 0,3$
6R	857 ± 10
6X	$0,44 \pm 0,03$
6RX	443 ± 29

4.3.5. Réponse flexoélectrique

La Figure 4.17 montre la réponse flexoélectrique de tous les échantillons. Les échantillons 6or et 6R montrent une réponse flexoélectrique très proche de $10 \pm 1 \mu\text{C}/\text{m}$ et $12 \pm 1 \mu\text{C}/\text{m}$ respectivement et ceci étant une preuve supplémentaire de l'effet superficiel du rinçage contrairement à l'effet de dilution qui influence davantage la flexoélectricité. L'addition d'une petite quantité (0,3% en poids) de xylitol au mélange de polymères diminue la conductivité et

la permittivité mais induit une amélioration significative du coefficient flexoélectrique qui passe à $14 \pm 2 \mu\text{C}/\text{m}$ pour les échantillons 6X et à $24 \pm 4 \mu\text{C}/\text{m}$ pour les échantillons 6XR lorsqu'un rinçage est effectué. Sur la base de ces résultats, pour les échantillons 6XR, nous proposons un mécanisme d'amélioration du coefficient flexoélectrique basé sur un effet combiné d'amélioration des propriétés de permittivité et de conductivité électrique du film avec le traitement avec des solvants organiques couplé à des changements structuraux induits par le xylitol dans la phase PSS. Cette valeur de la flexoélectricité dans les échantillons 6XR est dans la gamme de celles rapportées pour les oxydes métalliques à haute permittivité⁷⁷ et soutient l'utilisation de polymères conjugués comme alternative aux matériaux inorganiques dans les applications flexoélectriques où une grande flexibilité est requise.

Afin de mieux appréhender les résultats obtenus, des caractérisations supplémentaires par microscopie à force atomique et par spectroscopie Raman ont été effectuées sur tous les échantillons.

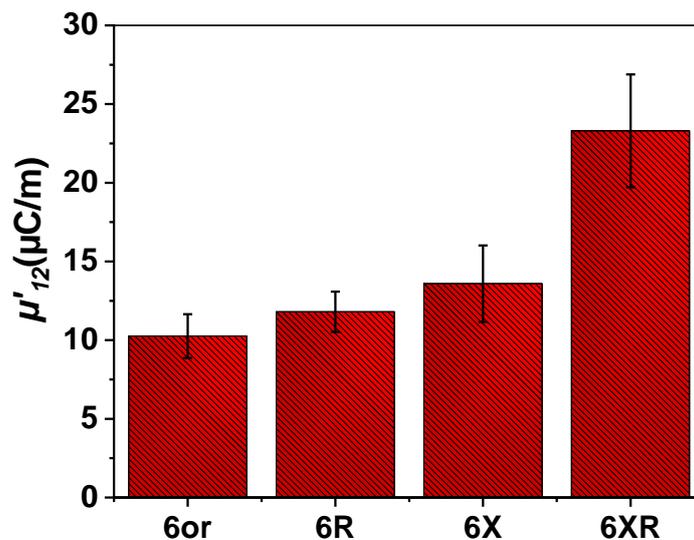


Figure 4.17 Variation du coefficient flexoélectrique pour des films de PEDOT :PSS 1 :6 pristine 6or, rincé 6R, avec du xylitol 6X et avec du xylitol et rincés 6XR avec les barres d'erreurs.

4.3.6. Microscopie à force atomique

La morphologie de la surface polymère pour tous les échantillons (sans tops électrodes) a été étudiée par AFM en enregistrant des images de hauteur et de phase de $1 \mu\text{m}^2$ (voir Figure 4.18). A partir des images de hauteur, la rugosité de la surface du polymère a été calculée et est

présentée dans le Tableau 4.7. L'addition du xylitol comme plastifiant dans le mélange et même avec un pourcentage massique faible a diminué la rugosité de surface à 1nm (effet de « lissage »)⁷⁸. Par contre, nous avons observé une augmentation de la rugosité après l'étape de rinçage avec des solvants organiques et une distribution plus granulaire du matériau polymère sur la surface, en particulier dans les échantillons 6XR, indiquant l'appauvrissement du PSS à la surface du film riche en PSS, qui est systématiquement plus lisse comme nous l'avons observé dans des échantillons de 6or (Figure 4.18a et Figure 4.18e).

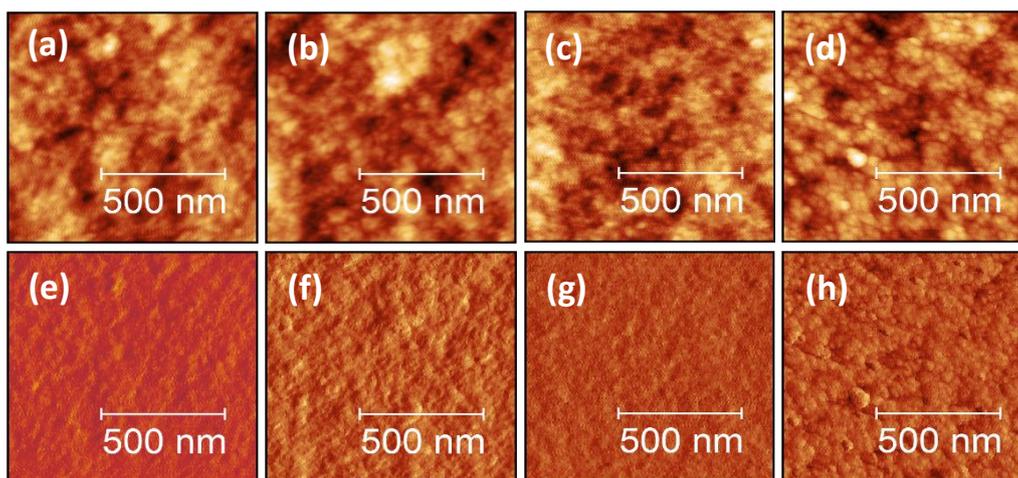


Figure 4.18 Images AFM de hauteurs et de phase mesurés sur les films de PEDOT:PSS 1 :6 pristine (a,e), rincé(b,f), avec 0.3% en masse de xylitol(c,g) et xylitol+rincé (d et h) déposés sur les substrats en inox sans les tops électrodes métalliques.

Tableau 4.7 Rugosité de surface mesurée sur les films de PEDOT:PSS 1 :6 pristine, rincé, avec 0.3% en masse de xylitol et xylitol+rincé déposés sur les substrats en inox sans les tops électrodes métalliques.

Sample	Rugosité (RMS) nm
6or	1,24 ± 0,04
6R	2,14 ± 0,03
6X	1,0 ± 0,1
6XR	1,7 ± 0,1

4.3.7. Spectroscopie RAMAN

La Figure 4.19 présente les spectres Raman du polystyrène sulfonate de sodium PSSNa comme référence, le PEDOT:PSS 1 :6 non modifié (pristine) et du film de PEDOT:PSS 1:6 rincé. Pour les deux derniers, on observe les pics les plus caractéristiques du PEDOT correspondant à l'élongation symétrique de $C\alpha = C\beta$ (- O) à 1431 cm^{-1} , la déformation C-O-C à 1096 cm^{-1} , la

déformation du cycle oxyéthylène à 989 cm^{-1} et la déformation symétrique C-S-C à 703 cm^{-1} ,⁷⁹. Cependant, nous avons systématiquement observé dans tous les échantillons rincés une réduction du saut de fluorescence des spectres, qui est associée à la présence de PSS dans les échantillons. Comme le montre la Figure 4.19, le spectre du PSSNa isolant présente une énorme bande d'absorption de fluorescence, puisque plus le polymère est conducteur moins la désexcitation radiative (fluorescence) est importante et les charges se recombinent sans émissions. Par conséquent, une diminution systématique du bruit de fond (fluorescence) après le processus de rinçage peut être attribué à l'élimination partielle du PSS du film polymère, confirmant les résultats obtenus à l'AFM.

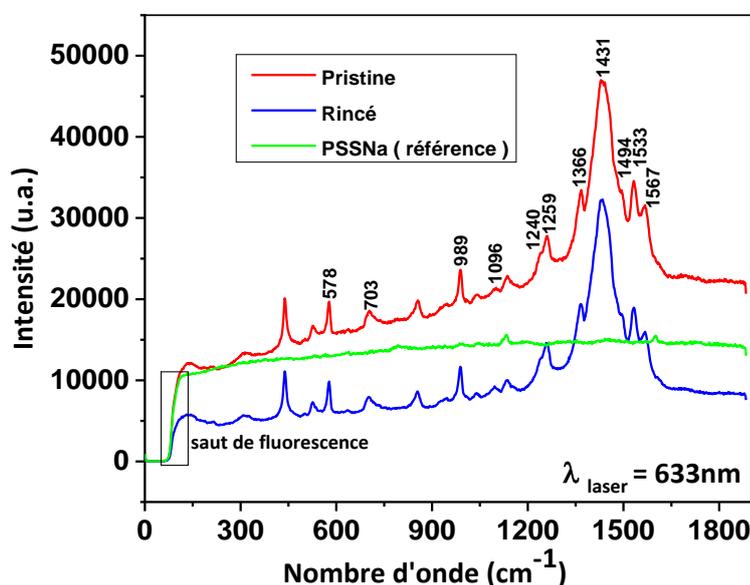


Figure 4.19 Spectre RAMAN des films de PEDOT :PSS pristine, film de PEDOT :PSS rincé aux solvant MeOH et EtOH et du film de PSSNa.

4.3.8. Diffraction des rayons X sur les films

Dans le but d'évaluer la cristallinité des films de PEDOT:PSS, on a déposé sur des lames de verre ($2,5 \times 2,5 \times 0,2\text{mm}$) un dépôt de $100\mu\text{L}$ de volume. Les échantillons pristine, rincé, xylitol et xylitol+rincé ont été analysés par la diffraction des rayons X sur poudre (DRX). Tous les diagrammes de DRX de la Figure 4.20 présentent des pics à $2\theta \sim 17^\circ$ et 26° , qui correspondent respectivement au PSS et au PEDOT¹¹. Bien que la différence entre les diagrammes de diffraction des rayons X sur la Figure 4.20 ne soit pas importante, les échantillons contenant du xylitol (6X et 6XR) montrent un petit décalage vers les plus grands angles. Ainsi, la distance

entre les couches de PSS peut être légèrement raccourcie de 5,3 Å à 5,1 Å selon la loi de Bragg pour $2d \sin \Theta = n\lambda$. Cette légère variation de la distance du réseau au niveau du PSS peut être en relation avec l'aptitude du xylitol à affaiblir les liaisons hydrogènes entre les molécules de PSS (PSS-PSS) ou même en les remplaçant par du xylitol (PSS-xylitol)⁹. Par conséquent, l'addition du xylitol induit de petits changements dans la distance du réseau PSS. Le rinçage semble n'avoir aucun effet sur la structure du polymère; les diagrammes de diffraction DRX du film pristine et du film rincé de la Figure 4.20 ne présentent pas de décalages de pics ou de variation d'intensité. De plus, ni l'addition de xylitol, ni le processus de rinçage avec des solvants organiques n'ont changé la distance de réseau du PEDOT qui s'est avérée être de 2,6 Å.

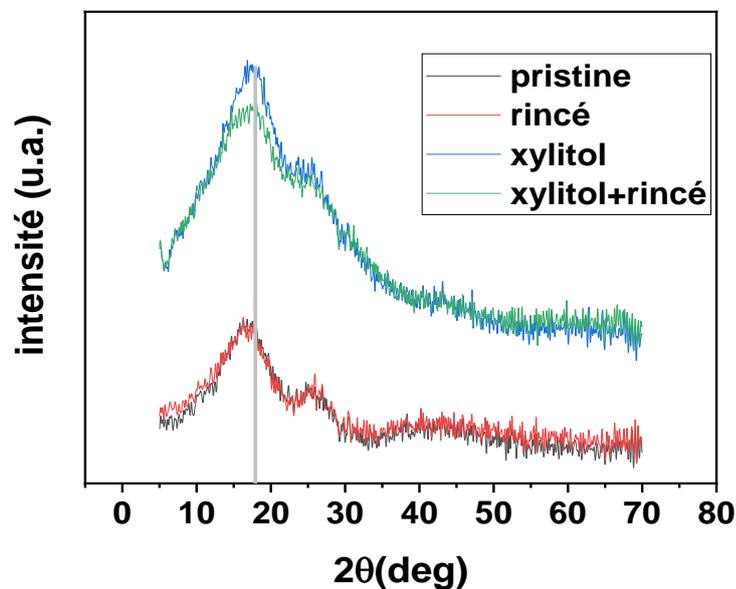


Figure 4.20 Diagrammes DRX des films de PEDOT :PSS 1 :6 pristine, rincé, avec 0.3% en masse de xylitol et xylitol+rincé déposés sur les substrats en quartz.

5. Polystyrène sulfonate de sodium (PSS-Na)

5.1. Introduction

Le polystyrène sulfonate est un polyélectrolyte modèle utilisé dans la plupart des études théoriques dédiées au comportement des polyélectrolytes en solution.

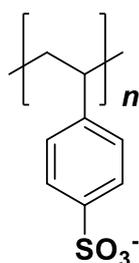


Figure 4.21 Formule du polystyrène sulfonate de sodium PSSNa.

Le polystyrène sulfonate, sous sa forme sodique $C_8H_7SO_3Na$ (PSSNa) est issu du polymère hydrophobe de référence, le polystyrène sur lequel est fixé en position para du groupement phényle un motif sulfonate $-SO_3^-$ (Figure 4.21). Il est obtenu par polymérisation du styrène sulfonate ou par sulfonation de polystyrène. Les fonctions sulfonates ayant un pKa de 2, les chaînes de PSSNa sont chargées sur une très large gamme de pH et ce PE est ainsi considéré comme un PE fort. L'intérêt d'utiliser le PSSNa est qu'il est commercialement disponible dans une large gamme de masse molaire. En termes d'applications, le PSSNa est essentiellement connu pour son utilisation dans le domaine des polymères conducteurs où il est complexé avec le PEDOT (poly(3,4-éthylènedioxythiophène)).

Finalement, nous avons également analysé la flexoélectricité de film de polymère polystyrène sulfonate de sodium de manière à comparer son comportement avec le PEDOT:PSS. Malgré sa faible conductivité, la présence des espèces ioniques libres et mobiles comme Na^+ , sont susceptibles de permettre la formation d'un courant suite à l'application de rayon de courbure comme montré précédemment au chapitre 3 pour les polymères électrolytes.

5.2. Préparation des échantillons

La solution de PSSNa est préparée à partir de sel de PSSNa fourni par Sigma-Aldrich. C'est une dispersion aqueuse à 5% en masse mélangée 2 heures à 80°C. Les dispositifs de PSSNa sont préparés comme les autres échantillons avec des tops électrodes d'or et mais sans la réalisation du recuit après le séchage du film. Une étape importante pour la préparation de ces échantillons consiste à retirer un certain volume de la goutte afin d'obtenir un film extrêmement fin et étalé sur un maximum de surface. Les films obtenus ont 2 μ m d'épaisseur.

5.3. Étude diélectrique

L'étude diélectrique du PSSNa avec une top électrode d'or a été réalisée et les résultats comparés avec ceux des échantillons de PEDOT:PSS avec les ratios 1 :6 et 1 :2,5.

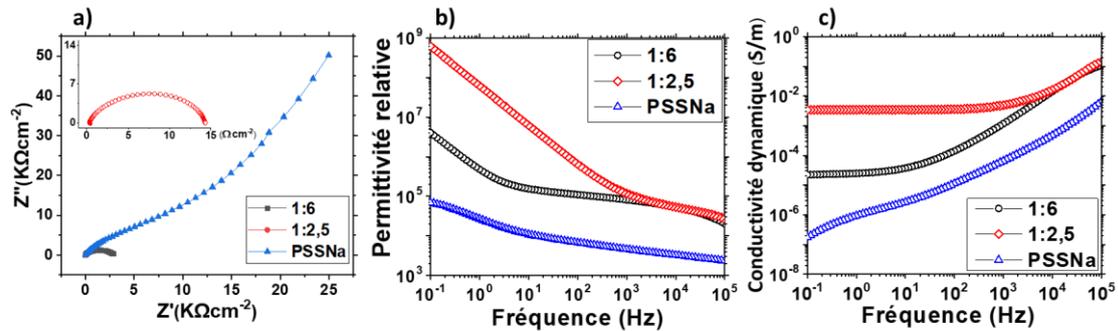


Figure 4.22 Diagramme de Nyquist des dispositifs à base de PEDOT :PSS 1 :2,5, 1 :6 et du PSSNa (a), (b) la permittivité relative en fréquence (c) et la conductivité dynamique en fréquence.

La Figure 4.22a montre le diagramme de Nyquist des 3 systèmes de PEDOT:PSS avec les différents ratio de PSS ainsi que le système de PSSNa. On peut bien voir qu'aux hautes fréquences les 3 systèmes montrent des demi cercles. Les résistances de ces demi cercles augmentent en allant du PEDOT:PSS 1:2,5 avec 15 Ω cm $^{-2}$ (ce qui confirme la non flexoélectricité sur le 1:2,5 avec des tops d'or vu la basse résistance) au 1:6 (2880 Ω cm $^{-2}$) jusqu'au PSSNa qui a une résistance largement plus grande. Au fur et à mesure que la fréquence diminue, le PSSNa montre un second demi-cercle (ou plutôt une queue avec un angle de 45°)⁶⁷ à plusieurs ordres de magnitude plus grand que celui du PEDOT :PSS 1:6 caractéristique de la diffusion d'espèces ioniques et du phénomène de polarisation des électrodes⁶⁷. Tous ces résultats confirment les valeurs de conductivités DC calculées précédemment. La permittivité relative des 3 dispositifs à basse fréquence (vers 0,1Hz) montre pour le 1:6 des valeurs comparables à celles obtenues dans la partie 4, les dispositifs à base de 1:2,5 ont des permittivités largement plus grandes avec une plus grande dépendance avec la fréquence. Le PSSNa présente par contre la valeur la plus basse de la permittivité avec une quasi stabilité avec la fréquence (Figure 4.22b). Contrairement au PEDOT:PSS 1 :2,5 le plus conducteur avec les tops électrodes d'or le PSSNa isolant montre une valeur de conductivité 10 $^{-7}$ S/m à basse fréquence avec une augmentation avec la fréquence. Tous ces résultats sont conformes avec les résultats obtenus par les mesures au multimètre DC.

5.4. Flexoélectricité

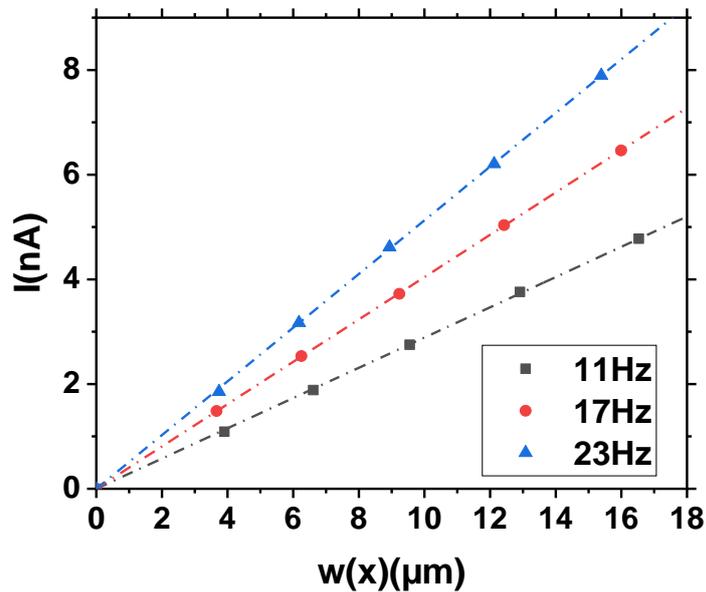


Figure 4.23 Variation du courant flexoélectrique en fonction de la déflexion sur 3 fréquences de vibrations pour le PSSNa avec des tops d'or.

La Figure 4.23 montre les résultats obtenus de l'analyse de la flexoélectricité du PSSNa. Les courbes de variation du courant flexoélectrique en fonction de la déflexion sont linéaires. Malgré les conductivités DC faibles d'environ $6-8 \times 10^{-7}$ S/m pour des films de $2 \mu\text{m}$ d'épaisseur, les films de PSSNa donnent des valeurs de coefficients élevées ($7-8 \mu\text{C/m}$) par rapport aux valeurs obtenues pour un isolant tel que le polyuréthane⁵³. Ces valeurs constituent une fraction élevée des valeurs obtenues pour le PEDOT:PSS 1:6 avec des tops électrodes d'or et indiquent la grande contribution ionique au coefficient flexoélectrique final. Ces résultats sont aussi confirmés par les données obtenues sur l'analyse du PEDOT électrodéposé dans le chapitre précédent et où les porteurs de charges sont majoritairement des trous ce qui correspond à une conduction électronique ($\mu'_{12} = 3-4 \times 10^{-7}$ C/m et une conductivité égale à $2-7 \times 10^{-4}$ S/m). Le PEDOT:PSS reconnu pour ces liaisons électrostatiques entre les PEDOT et les PSS peut aussi contenir des ions libres à cause des excès de PSS-H contribuant éventuellement à la conductivité ionique dans des conditions d'humidité favorables, ainsi que des trous fournis par les PEDOT dans leur divers états dopés à l'origine de la conductivité électronique. Ces deux types de porteurs de charge contribuent à la polarisation du matériau à la suite de l'application du gradient de déformation ; mais il apparaît que la majeure contribution à la flexoélectricité est la présence des espèces ioniques, soit libres dans le milieu comme dans

PSSNa, soit sous forme de contre-ion impliqué dans la double couche électrique PEDOT⁺-PSS⁻

Dans le but de souligner le rôle des ions et leur contribution à la flexoélectricité l'étude flexoélectrique a été réalisée sur les échantillons de PSSNa et PEDOT:PSS 1:6 (top d'or) sur une large gamme de fréquence (0,3-43Hz). L'évolution des coefficients flexoélectriques en fonction de la fréquence est donnée dans la Figure 4.24.

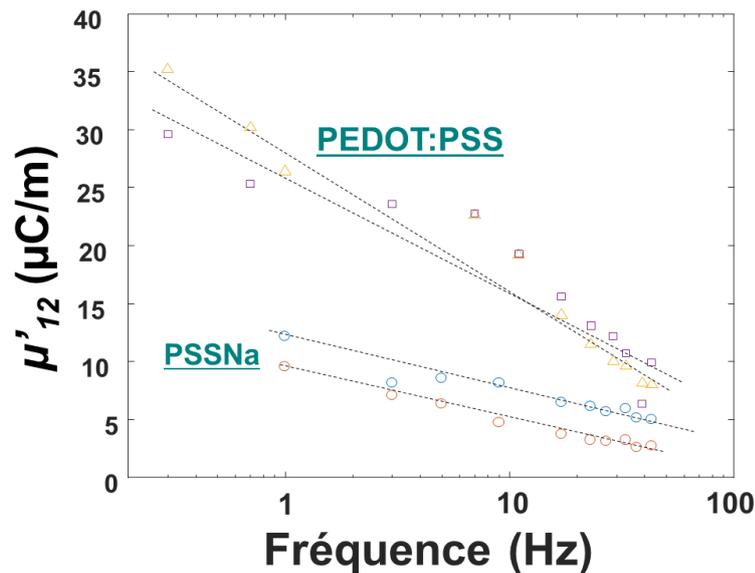


Figure 4.24 Variation du coefficient flexoélectrique de 2 échantillons de PSSNa et 2 échantillons de PEDOT:PSS en fonction de la fréquence de vibration.

Pour le PSSNa et le PEDOT:PSS, l'excitation mécanique à basse fréquence permet à tous les processus de polarisation susceptibles d'exister et de contribuer à la réponse flexoélectrique. En particulier, elle va favoriser dans la gamme DC- 1 kHz l'effet flexoionique (diffusion des ions libres dans le milieu) et la polarisation interfaciale impliquant les contres ions en interaction. L'effet de ces deux mécanismes diminue lorsque la fréquence augmente, ce qui se traduit par la même évolution pour le coefficient flexoélectrique, Toutefois, la Figure 4.24 montre clairement une plus grande dépendance en fréquence pour le PEDOT:PSS, ce qui confirme une plus grande polarisabilité pour le mélange de polymères, due à la présence de la double couche électrique et de la conductivité électronique.

6. Contribution de la piézoélectricité et applications

6.1. Piézoélectricité de surface

Par définition, la flexoélectricité est un effet électromécanique qui concerne les diélectriques et les matériaux semi-conducteurs. Comme présenté au chapitre 1, l'effet flexoélectrique peut en fait correspondre à la piézoélectricité de surface dans ce type de matériaux⁸⁰. Dans le cas des oxydes métalliques semi-conducteurs comme le cristal BaTiO₃ dopé (échantillon massif sans substrat), la piézoélectricité de surface provient de l'interface électrode/semi-conducteur agissant comme des barrières Schottky avec une région conductrice entre les deux. Lors de la flexion du matériau, ces couches intrinsèquement piézoélectriques sur les côtés opposés de l'échantillon subissent une déformation transversale opposée donnant lieu à une conversion mécano-électrique. Ainsi, dans le cas spécifique des semi-conducteurs polymères, de la piézoélectricité de surface et même de volume pourrait également être présente. Dans notre étude, les couches minces PEDOT:PSS sont déposées sur des substrats en acier inoxydable (inox) en configuration poutre encastree-libre (cantilever), de sorte que la structure à trois couches est mécaniquement asymétrique, contrairement au matériaux sans substrats avec des électrodes métalliques minces supérieures et inférieures identiques. Ainsi, afin d'évaluer un éventuel effet piézoélectrique (de surface) dans nos échantillons avec top électrodes d'or, des films de PEDOT:PSS 1:6 de 8-9 μm d'épaisseur ont été déposés sur des substrats inox d'épaisseurs différentes: 100 μm , 150 μm et 200 μm . De plus, comme le module d'élasticité de l'inox est beaucoup plus grand (209 GPa) que celui de PEDOT:PSS (~700 MPa), on peut considérer que la surface neutre (correspondant à des déformations nulles) est située au milieu de la poutre d'inox et donc que la distance D entre le film polymère et la surface neutre varie entre 50 μm , 75 μm et 100 μm pour les trois épaisseurs des substrats inox. Ainsi, la polarisation induite par la piézoélectricité devrait augmenter avec D puisque la déformation dans le film polymère est proportionnelle à D : $P_{\text{piezo}} = e D / R$, où e est le coefficient piézoélectrique (le cas échéant) et R est le rayon de courbure du cantilever à l'emplacement du film polymère (voir Figure 4.25).

Pour chaque échantillon, le film polymère et plus précisément l'électrode supérieure en or ont été déposés à la même distance d de l'extrémité encastree du cantilever, pour assurer le même rayon de courbure.

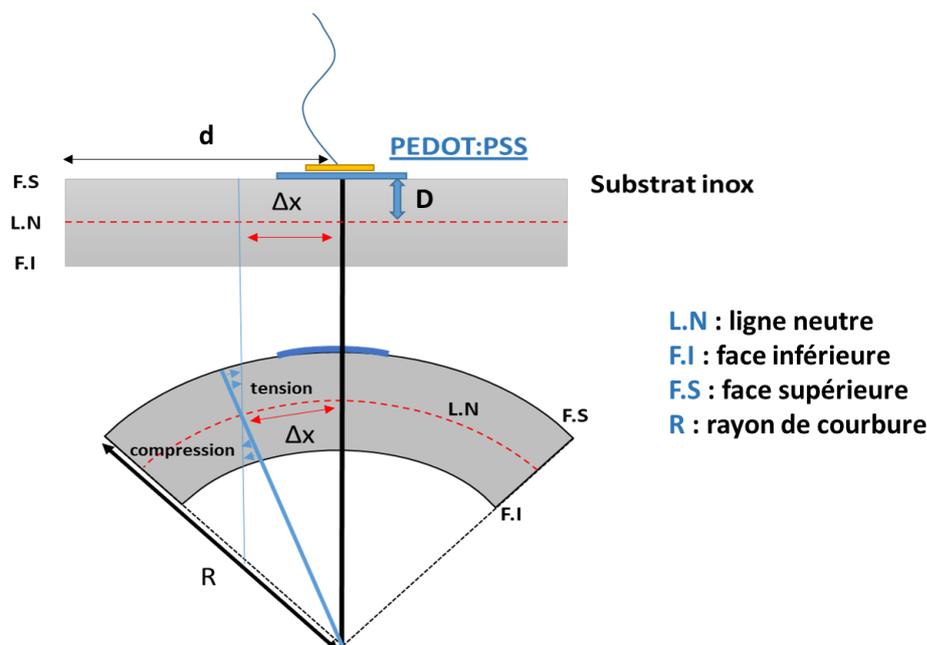


Figure 4.25 Schéma du substrat inox avant et après l'application de la courbure.

La Figure 4.26 montre la variation du courant flexoélectrique en fonction de la déflexion pour les trois épaisseurs d'inox à trois fréquences d'excitation différentes. De manière inattendue, l'échantillon PEDOT:PSS avec le substrat le plus fin (distance D la plus faible) présente le plus grand courant flexoélectrique, indépendamment de la fréquence et de la valeur de la courbure. Ainsi, le coefficient flexoélectrique augmente de 2,56 à 7,49 $\mu\text{C}/\text{m}$ (aux fréquences de vibration 11,17 et 23Hz) avec la diminution de l'épaisseur du substrat d'inox, ce qui signifie que la réponse flexoélectrique n'est pas due à un effet piézoélectrique de surface dans le film polymère (Tableau 4.8).

Tableau 4.8 Coefficients flexoélectriques à chaque fréquence de vibration pour les échantillons de PEDOT :PSS déposés sur des substrats inox de 100,150 et 200 μm .

Échantillon	1	2	3
Substrat	100 μm	150 μm	200 μm
μ'_{12} (11Hz) ($\mu\text{C}/\text{m}$)	8,13	3,25	3,15
μ'_{12} (17Hz) ($\mu\text{C}/\text{m}$)	7,36	3,15	2,10
μ'_{12} (23Hz) ($\mu\text{C}/\text{m}$)	7,00	3,11	2,30
μ'_{12} (moyenne) ($\mu\text{C}/\text{m}$)	7,49 \pm 0,576	3,17 \pm 0,072	2,56 \pm 0,61

Au contraire, du point de vue de la déformation transversale subie par la couche PEDOT:PSS, la tendance inverse est observée, indiquant que d'autres effets interfaciaux pourraient contribuer à la flexoélectricité dans les films PEDOT:PSS. Une caractérisation plus poussée est nécessaire pour élucider l'origine de l'influence du substrat en acier inoxydable sur la flexoélectricité.

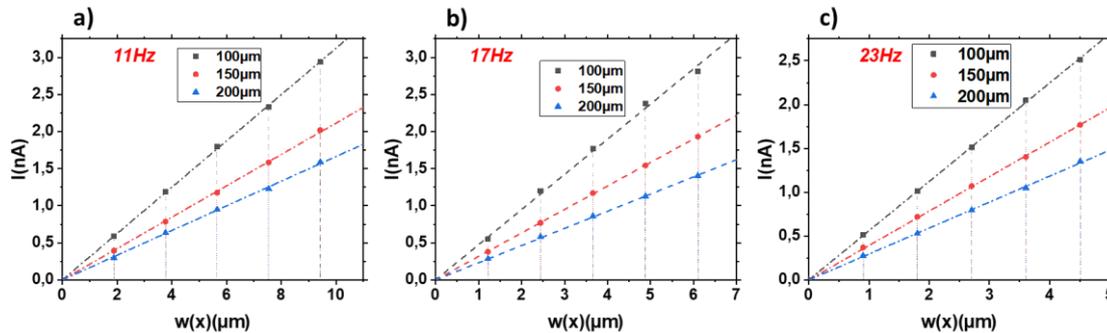


Figure 4.26 Variation du courant en fonction de la courbure du substrat pour 3 épaisseurs de substrats 100 μm , 150 μm et 200 μm à 3 fréquences mécaniques de vibration.

6.2. Réponse flexoélectrique du PEDOT:PSS déposé sur substrat flexible

Comme le courant flexoélectrique est directement dépendant de la déflexion appliquée ainsi que de la surface de la top électrode, nous avons fait varier ces deux paramètres par les méthodes suivantes :

- Utilisation de substrats plus flexibles pour apporter plus de déflexion et par la suite induire des plus grands courants. Pour cela, nous avons utilisé des substrats plastiques à base de polyéthylène téréphtalate (PET) revêtus d'une couche conductrice d'ITO avec une épaisseur de substrat de 175 μm (Figure 4.27a)
- Utilisation de plus grandes surfaces de film de PEDOT:PSS non traité avec une augmentation de la surface des tops électrodes $S_{\text{elec}}=1,36 \times 10^{-4} \text{m}^2$ (Figure 4.27a).

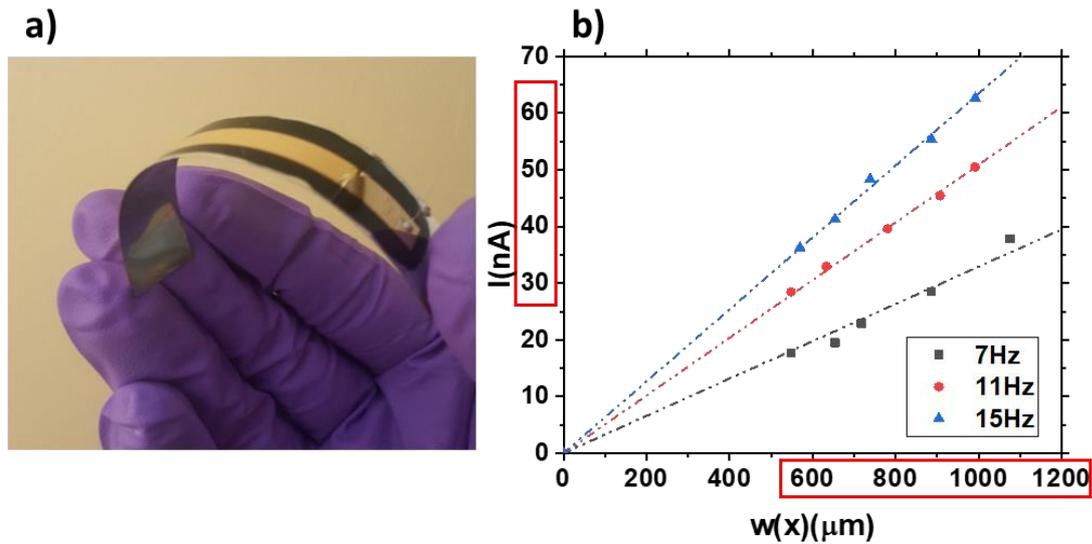


Figure 4.27 a) Photo d'un dispositif à base de PEDOT:PSS préparé sur un substrat flexible PET-ITO et b) Variation du courant flexoélectrique en fonction de de la déflexion sur un échantillon de grande surface de top électrode avec un substrat flexible de PET-ITO.

Il est vrai que le coefficient flexoélectrique récupéré pour ces échantillons est du même ordre de grandeur que celui récupéré sur des substrats classiques ($\mu'_{12}=1,72 \times 10^{-6} \text{ C/m}$) puisque son calcul est directement dépendant de ces 2 variables (déflexion et surface de la top électrode). Par contre, il faut noter le grand impact des variations réalisées puisque les déflexions qui ont largement augmenté ainsi que la grande surface de la top électrode (200-1200μm) ont induit des courants flexoélectriques améliorés (10-70nA) d'un facteur de 30 au moins (voir Figure 4.27b).

Le même dispositif est soumis à une déflexion maximale sur un support cylindrique rayon de 2,5 cm, correspondant à une courbure de 40 m^{-1} . La Figure 4.28 donne l'évolution temporelle du courant induit et de la charge correspondante suite au processus de l'extension suivie par le relâchement. La réponse du courant est quasi symétrique avec une inversion des signes ce qui est en accord avec les déflexions provoquées dans les deux sens. La valeur maximale du courant atteint 140-150nA montrant la capacité des dispositifs à générer des courants importants sous large courbure.

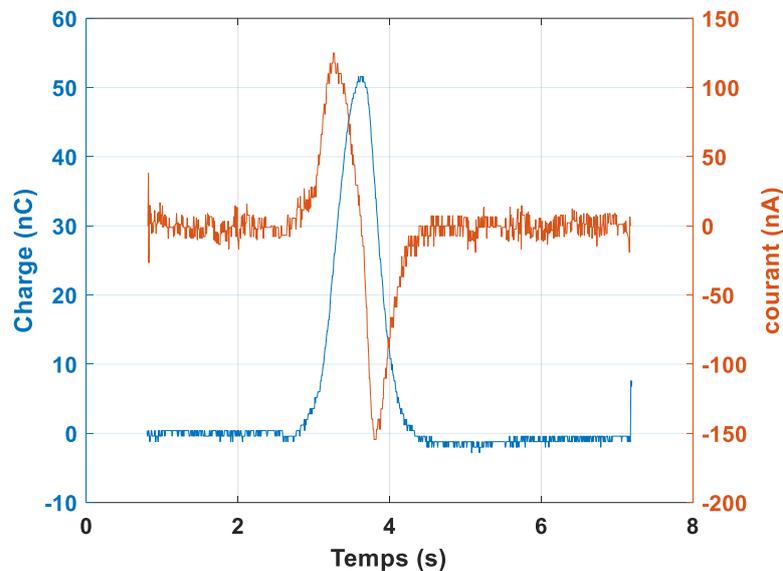


Figure 4.28 Déflexion et relâchement d'un substrat plastique autour d'un cylindre de 2,5cm de rayon.

7. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons focalisé nos travaux sur des dispositifs à base de PEDOT:PSS avec des rapports en PEDOT :PSS de 1:2,5 et 1:6 et en utilisant des tops électrodes en aluminium ou en or. Pour les systèmes construits avec une top électrode en Al, les coefficients flexoélectriques les plus importants sont obtenues à partir de la solution 1:2,5 la plus concentrée en PEDOT. D'autre part, une dilution dans l'eau des solutions commerciales 1:2,5 et 1:6 permet, via l'élimination des excès de PSS dans le volume, permet l'accès à des dispositifs plus flexoélectriques avec des coefficients, presque égaux pour les deux compositions, atteignant 6 $\mu\text{C}/\text{m}$. Cependant, en présence d'aluminium, les échantillons subissent un vieillissement provoqué par l'oxydation de l'aluminium due à l'acidité des solutions de PEDOT:PSS. Afin de contourner ce problème, des tops électrodes d'or sont utilisables, mais seulement pour les solutions de PEDOT:PSS 1:6, et ont permis d'atteindre des coefficients flexoélectriques de 10 $\mu\text{C}/\text{m}$. Des rinçages de surface des échantillons éliminant du PSS surfaciques et des ajouts d'additifs tel que le xylitol à faible taux (0,3% en masse) ont agi au niveau structurel et électrique pour améliorer le coefficient flexoélectrique jusqu'à 24 $\mu\text{C}/\text{m}$. L'utilisation de PSSNa comme polyélectrolyte a donné également une réponse flexoélectrique, d'autant plus importantes que la fréquence des oscillations est faible comme attendue pour un effet flexoionique. L'augmentation de la flexoélectricité à basse fréquence d'oscillation est

Chapitre 4 : Le PEDOT:PSS comme matériau pour la flexoélectricité

également amplifiée pour du PEDOT:PSS pour atteindre des coefficients approchant les 35 $\mu\text{C}/\text{m}$, ce qui confirme une plus grande polarisabilité pour le mélange de polymères combinant des effets électroniques et ioniques.

Enfin, des courants flexoélectriques importants jusqu'à 70 nA ont été obtenus en substituant les substrats inox par des substrats plastiques flexibles comme le PET pour accentuer la déflexion et également en augmentant la surface de la top électrode.

Références

- (1) Gueye, M. N.; Carella, A.; Faure-Vincent, J.; Demadrille, R.; Simonato, J.-P. Progress in understanding structure and transport properties of PEDOT-based materials: A critical review. *Progress in Materials Science* **2020**, *108*, 100616.
- (2) Aasmundtveit, K.; Samuelsen, E.; Pettersson, L.; Inganäs, O.; Johansson, T.; Feidenhans, R. Structure of thin films of poly (3, 4-ethylenedioxythiophene). *Synthetic Metals* **1999**, *101* (1-3), 561.
- (3) Hwang, J.; Tanner, D.; Schwendeman, I.; Reynolds, J. R. Optical properties of nondegenerate ground-state polymers: Three dioxythiophene-based conjugated polymers. *Physical Review B* **2003**, *67* (11), 115205.
- (4) Zotti, G.; Zecchin, S.; Schiavon, G.; Louwet, F.; Groenendaal, L.; Crispin, X.; Osikowicz, W.; Salaneck, W.; Fahlman, M. Electrochemical and XPS studies toward the role of monomeric and polymeric sulfonate counterions in the synthesis, composition, and properties of poly (3, 4-ethylenedioxythiophene). *Macromolecules* **2003**, *36* (9), 3337.
- (5) Sun, K.; Zhang, S.; Li, P.; Xia, Y.; Zhang, X.; Du, D.; Isikgor, F. H.; Ouyang, J. Review on application of PEDOTs and PEDOT: PSS in energy conversion and storage devices. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **2015**, *26* (7), 4438.
- (6) Dawydoff, W.; Linow, K.-J.; Philipp, B. Bildungsweise, Struktur und Anwendungsmöglichkeiten von Komplexen zwischen Polyelektrolyten und ionischen Farbstoffen (Literaturübersicht) Teil II: Komplexe zwischen anionischen Polymeren und kationischen Farbstoffen. *Acta Polymerica* **1991**, *42* (12), 646.
- (7) Jonas, F.; Krafft, W. EP 440 957 (Bayer AG). *Prior: December* **1990**, 20.
- (8) Kirchmeyer, S.; Reuter, K. Scientific importance, properties and growing applications of poly(3,4-ethylenedioxythiophene). *Journal of Materials Chemistry* **2005**, *15* (21), 2077.
- (9) Li, Y.; Tanigawa, R.; Okuzaki, H. Soft and flexible PEDOT/PSS films for applications to soft actuators. *Smart Materials and Structures* **2014**, *23* (7), 074010.
- (10) Nardes, A. M.; Kemerink, M.; De Kok, M.; Vinken, E.; Maturova, K.; Janssen, R. Conductivity, work function, and environmental stability of PEDOT: PSS thin films treated with sorbitol. *Organic electronics* **2008**, *9* (5), 727.
- (11) Ichikawa, S.; Toshima, N. Improvement of thermoelectric properties of composite films of PEDOT-PSS with xylitol by means of stretching and solvent treatment. *Polymer Journal* **2015**, *47* (7), 522.
- (12) Kim, K.-J.; Kim, Y.-S.; Kang, W.-S.; Kang, B.-H.; Yeom, S.-H.; Kim, D.-E.; Kim, J.-H.; Kang, S.-W. Inspection of substrate-heated modified PEDOT: PSS morphology for all spray deposited organic photovoltaics. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2010**, *94* (7), 1303.
- (13) Pettersson, L.; Ghosh, S.; Inganäs, O. Optical anisotropy in thin films of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(4-styrenesulfonate). *Organic Electronics - ORG ELECTRON* **2002**, *3*, 143.
- (14) Jönsson, S. K. M.; Birgersson, J.; Crispin, X.; Greczynski, G.; Osikowicz, W.; Denier van der Gon, A. W.; Salaneck, W. R.; Fahlman, M. The effects of solvents on the morphology and sheet resistance in poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-polystyrenesulfonic acid (PEDOT-PSS) films. *Synthetic Metals* **2003**, *139* (1), 1.
- (15) Timpanaro, S.; Kemerink, M.; Touwslager, F. J.; De Kok, M. M.; Schrader, S. Morphology and conductivity of PEDOT/PSS films studied by scanning-tunneling microscopy. *Chemical Physics Letters* **2004**, *394* (4), 339.
- (16) Ouyang, J.; Xu, Q.; Chu, C.-W.; Yang, Y.; Li, G.; Shinar, J. On the mechanism of conductivity enhancement in poly (3, 4-ethylenedioxythiophene): poly (styrene sulfonate) film through solvent treatment. *Polymer* **2004**, *45* (25), 8443.

- (17) Aleshin, A. N.; Williams, S. R.; Heeger, A. J. Transport properties of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(styrenesulfonate). *Synthetic Metals* **1998**, *94* (2), 173.
- (18) Döbbelin, M.; Marcilla, R.; Salsamendi, M.; Pozo-Gonzalo, C.; Carrasco, P. M.; Pomposo, J. A.; Mecerreyes, D. Influence of Ionic Liquids on the Electrical Conductivity and Morphology of PEDOT:PSS Films. *Chemistry of Materials* **2007**, *19* (9), 2147.
- (19) Xia, Y.; Ouyang, J. Salt-Induced Charge Screening and Significant Conductivity Enhancement of Conducting Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):Poly(styrenesulfonate). *Macromolecules* **2009**, *42* (12), 4141.
- (20) Ouyang, J.; Xu, Q.; Chu, C.; Yang, Y.; Li, G.; Shinar, J. On the mechanism of conductivity enhancement in poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene sulfonate) film through solvent treatment. *Polymer* **2004**, *45*, 8443.
- (21) Lee, J.-W.; Han, D.-C.; Shin, H.-J.; Yeom, S.-H.; Ju, B.-K.; Lee, W. PEDOT: PSS-based temperature-detection thread for wearable devices. *Sensors* **2018**, *18* (9), 2996.
- (22) Heywang, G.; Jonas, F. Poly(alkylenedioxythiophene)s—new, very stable conducting polymers. *Advanced Materials* **1992**, *4* (2), 116.
- (23) Kolesov, I.; Münstedt, H. Stabilität antielektrostatischer Beschichtungen auf der Basis von Polyethylendioxythiophenen. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik* **2003**, *34*, 542.
- (24) Norrman, K.; Krebs, F. Lifetimes of organic photovoltaics: Using TOF-SIMS and ¹⁸O₂ isotopic labelling to characterise chemical degradation mechanisms. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2006**, *90*, 213.
- (25) Winter, I.; Reese, C.; Hormes, J.; Heywang, G.; Jonas, F. The thermal ageing of poly(3,4-ethylenedioxythiophene). An investigation by X-ray absorption and X-ray photoelectron spectroscopy. *Chemical Physics* **1995**, *194* (1), 207.
- (26) Schroeder, R.; Majewski, L. A.; Grell, M.; Maunoury, J.; Gautrot, J.; Hodge, P.; Turner, M. Electrode specific electropolymerization of ethylenedioxythiophene: injection enhancement in organic transistors. *Applied Physics Letters* **2005**, *87* (11), 113501.
- (27) Song, I.; Park, N. Y.; Jeong, G. S.; Kang, J. H.; Seo, J. H.; Choi, J.-Y. Conductive channel formation for enhanced electrical conductivity of PEDOT: PSS with high work-function. *Applied Surface Science* **2020**, *529*, 147176.
- (28) Karg, S.; Scott, J. C.; Salem, J. R.; Angdopoulos, M. Increased brightness and lifetime of polymer light-emitting diodes with polyaniline anodes. *Synthetic Metals* **1996**, *80* (2), 111.
- (29) Carter, S. A.; Angelopoulos, M.; Karg, S.; Brock, P. J.; Scott, J. C. Polymeric anodes for improved polymer light-emitting diode performance. *Applied Physics Letters* **1997**, *70* (16), 2067.
- (30) Baxendale, J. H.; Busi, F. *The Study of Fast Processes and Transient Species by Electron Pulse Radiolysis: Proceedings of the NATO Advanced Study Institute held at Capri, Italy, 7–18 September, 1981*; Springer Science & Business Media, 2012.
- (31) Becker, E.; Parashkov, R.; Ginev, G.; Schneider, D.; Hartmann, S.; Brunetti, F.; Dobbertin, T.; Metzendorf, D.; Riedl, T.; Johannes, H.-H. All-organic thin-film transistors patterned by means of selective electropolymerization. *Applied physics letters* **2003**, *83* (19), 4044.
- (32) Fan, X.; Nie, W.; Tsai, H.; Wang, N.; Huang, H.; Cheng, Y.; Wen, R.; Ma, L.; Yan, F.; Xia, Y. PEDOT:PSS for Flexible and Stretchable Electronics: Modifications, Strategies, and Applications. *Advanced Science* **2019**, *6* (19), 1900813.
- (33) Hwang, B.-U.; Lee, J.-H.; Trung, T. Q.; Roh, E.; Kim, D.-I.; Kim, S.-W.; Lee, N.-E. Transparent stretchable self-powered patchable sensor platform with ultrasensitive recognition of human activities. *ACS nano* **2015**, *9* (9), 8801.
- (34) Roh, E.; Hwang, B.-U.; Kim, D.; Kim, B.-Y.; Lee, N.-E. Stretchable, transparent, ultrasensitive, and patchable strain sensor for human–machine interfaces comprising a nanohybrid of carbon nanotubes and conductive elastomers. *ACS nano* **2015**, *9* (6), 6252.
- (35) Ouyang, J.; Chu, C. W.; Chen, F. C.; Xu, Q.; Yang, Y. High-conductivity poly (3, 4-ethylenedioxythiophene): poly (styrene sulfonate) film and its application in polymer optoelectronic devices. *Advanced Functional Materials* **2005**, *15* (2), 203.

- (36) Wang, Y.; Zhu, C.; Pfattner, R.; Yan, H.; Jin, L.; Chen, S.; Molina-Lopez, F.; Lissel, F.; Liu, J.; Rabiah, N. I. A highly stretchable, transparent, and conductive polymer. *Science advances* **2017**, *3* (3), e1602076.
- (37) Yin, D.; Jiang, N.-R.; Liu, Y.-F.; Zhang, X.-L.; Li, A.-W.; Feng, J.; Sun, H.-B. Mechanically robust stretchable organic optoelectronic devices built using a simple and universal stencil-pattern transferring technology. *Light: Science & Applications* **2018**, *7* (1), 1.
- (38) Adriaensens, P.; Carleer, R.; Storme, L.; Vanderzande, D.; Gelan, J. Morphological study of a poly (3, 4-ethylenedioxythiophene)/polystyrenesulfonic acid mixture by solid state ¹³C-CP/MAS NMR relaxometry. *Polymer* **2002**, *43* (25), 7003.
- (39) Greczynski, G.; Kugler, T.; Salaneck, W. Characterization of the PEDOT-PSS system by means of X-ray and ultraviolet photoelectron spectroscopy. *Thin Solid Films* **1999**, *354* (1-2), 129.
- (40) Greczynski, G.; Kugler, T.; Keil, M.; Osikowicz, W.; Fahlman, M.; Salaneck, W. R. Photoelectron spectroscopy of thin films of PEDOT–PSS conjugated polymer blend: a mini-review and some new results. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **2001**, *121* (1-3), 1.
- (41) Nardes, A. M.; Kemerink, M.; Janssen, R. A.; Bastiaansen, J. A.; Kiggen, N. M.; Langeveld, B. M.; Van Breemen, A. J.; De Kok, M. M. Microscopic understanding of the anisotropic conductivity of PEDOT: PSS thin films. *Advanced Materials* **2007**, *19* (9), 1196.
- (42) Nardes, A.; Kemerink, M.; Janssen, R. Anisotropic hopping conduction in spin-coated PEDOT: PSS thin films. *Physical review B* **2007**, *76* (8), 085208.
- (43) Paetzold, R.; Heuser, K.; Henseler, D.; Roeger, S.; Wittmann, G.; Winnacker, A. Performance of flexible polymeric light-emitting diodes under bending conditions. *Applied physics letters* **2003**, *82* (19), 3342.
- (44) Lang, U.; Naujoks, N.; Dual, J. Mechanical characterization of PEDOT: PSS thin films. *Synthetic Metals* **2009**, *159* (5-6), 473.
- (45) Okuzaki, H.; Suzuki, H.; Ito, T. Electromechanical properties of poly (3, 4-ethylenedioxythiophene)/poly (4-styrene sulfonate) films. *The Journal of Physical Chemistry B* **2009**, *113* (33), 11378.
- (46) ElMahmoudy, M.; Inal, S.; Charrier, A.; Uguz, I.; Malliaras, G. G.; Sanaur, S. Tailoring the electrochemical and mechanical properties of PEDOT: PSS films for bioelectronics. *Macromolecular Materials and Engineering* **2017**, *302* (5), 1600497.
- (47) Sarabia-Riquelme, R.; Shahi, M.; Brill, J. W.; Weisenberger, M. C. Effect of Drawing on the Electrical, Thermoelectrical, and Mechanical Properties of Wet-Spun PEDOT:PSS Fibers. *ACS Applied Polymer Materials* **2019**, *1* (8), 2157.
- (48) Okuzaki, H.; Harashina, Y.; Yan, H. Highly conductive PEDOT/PSS microfibers fabricated by wet-spinning and dip-treatment in ethylene glycol. *European Polymer Journal* **2009**, *45* (1), 256.
- (49) Savagatrup, S.; Chan, E.; Renteria-Garcia, S. M.; Printz, A. D.; Zaretski, A. V.; O'Connor, T. F.; Rodriguez, D.; Valle, E.; Lipomi, D. J. Plasticization of PEDOT:PSS by Common Additives for Mechanically Robust Organic Solar Cells and Wearable Sensors. *Advanced Functional Materials* **2015**, *25* (3), 427.
- (50) Wang, H.; Ail, U.; Gabrielsson, R.; Berggren, M.; Crispin, X. Ionic Seebeck effect in conducting polymers. *Advanced Energy Materials* **2015**, *5* (11), 1500044.
- (51) Fan, Z.; Ouyang, J. Thermoelectric Properties of PEDOT:PSS. *Advanced Electronic Materials* **2019**, *5* (11), 1800769.
- (52) Kumar, S. S.; Kurra, N.; Alshareef, H. N. Enhanced high temperature thermoelectric response of sulphuric acid treated conducting polymer thin films. *Journal of Materials Chemistry C* **2016**, *4* (1), 215.
- (53) Merupo, V. I.; Guiffard, B.; Seveno, R.; Tabellout, M.; Kassiba, A. Flexoelectric response in soft polyurethane films and their use for large curvature sensing. *Journal of Applied Physics* **2017**, *122* (14), 144101.

- (54) Narvaez, J.; Vasquez-Sancho, F.; Catalan, G. Enhanced flexoelectric-like response in oxide semiconductors. *Nature* **2016**, *538* (7624), 219.
- (55) Kim, J.; Jung, J.; Lee, D.; Joo, J. Enhancement of electrical conductivity of poly (3, 4-ethylenedioxythiophene)/poly (4-styrenesulfonate) by a change of solvents. *Synthetic Metals* **2002**, *126* (2-3), 311.
- (56) Zheng, Y.; Zeng, H.; Zhu, Q.; Xu, J. Recent advances in conducting poly (3, 4-ethylenedioxythiophene): polystyrene sulfonate hybrids for thermoelectric applications. *Journal of Materials Chemistry C* **2018**, *6* (33), 8858.
- (57) Xiong, J.; Jiang, F.; Zhou, W.; Liu, C.; Xu, J. Highly electrical and thermoelectric properties of a PEDOT: PSS thin-film via direct dilution–filtration. *RSC advances* **2015**, *5* (75), 60708.
- (58) DeLongchamp, D. M.; Vogt, B. D.; Brooks, C. M.; Kano, K.; Obrzut, J.; Richter, C. A.; Kirillov, O. A.; Lin, E. K. Influence of a water rinse on the structure and properties of poly (3, 4-ethylene dioxythiophene): poly (styrene sulfonate) films. *Langmuir* **2005**, *21* (24), 11480.
- (59) Dimitriev, O. P.; Piryatinski, Y. P.; Pud, A. A. Evidence of the controlled interaction between PEDOT and PSS in the PEDOT: PSS complex via concentration changes of the complex solution. *The Journal of Physical Chemistry B* **2011**, *115* (6), 1357.
- (60) De Kok, M.; Buechel, M.; Vulto, S.; Van de Weijer, P.; Meulenkaamp, E.; De Winter, S.; Mank, A.; Vorstenbosch, H.; Weijtens, C.; Van Elsbergen, V. Modification of PEDOT: PSS as hole injection layer in polymer LEDs. *physica status solidi (a)* **2004**, *201* (6), 1342.
- (61) Carpi, F.; Gallone, G.; Galantini, F.; De Rossi, D. Silicone–poly (hexylthiophene) blends as elastomers with enhanced electromechanical transduction properties. *Advanced Functional Materials* **2008**, *18* (2), 235.
- (62) Papathanassiou, A. N.; Sakellis, I.; Taccola, S.; Vitoratos, E.; Sakkopoulos, S. Broadband Dielectric Spectroscopy Investigation of the Electrical and Structural Heterogeneity of Optically Transparent Organic Semiconductor Films. *Materials Today: Proceedings* **2015**, *2* (8), 4217.
- (63) Liu, J.; Zhou, Y.; Hu, X.; Chu, B. Flexoelectric effect in PVDF-based copolymers and terpolymers. *Applied Physics Letters* **2018**, *112* (23), 232901.
- (64) Palumbiny, C. M.; Liu, F.; Russell, T. P.; Hexemer, A.; Wang, C.; Müller-Buschbaum, P. The crystallization of PEDOT: PSS polymeric electrodes probed in situ during printing. *Advanced materials* **2015**, *27* (22), 3391.
- (65) Jönsson, S.; Salaneck, W. R.; Fahlman, M. X-ray photoelectron spectroscopy study of the metal/polymer contacts involving aluminum and poly (3, 4-ethylenedioxythiophene)-poly (styrenesulfonic acid) derivatives. *Journal of materials research* **2003**, *18* (5), 1219.
- (66) Bantikassegn, W.; Inganäs, O. Electronic properties of junctions between aluminum and doped poly (3, 4-ethylenedioxythiophene). *Thin Solid Films* **1997**, *293* (1-2), 138.
- (67) Stöcker, T.; Köhler, A.; Moos, R. Why does the electrical conductivity in PEDOT:PSS decrease with PSS content? A study combining thermoelectric measurements with impedance spectroscopy. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2012**, *50* (14), 976.
- (68) Alemu, D.; Wei, H.-Y.; Ho, K.-C.; Chu, C.-W. Highly conductive PEDOT: PSS electrode by simple film treatment with methanol for ITO-free polymer solar cells. *Energy & environmental science* **2012**, *5* (11), 9662.
- (69) Volkov, A. V.; Wijeratne, K.; Mitraka, E.; Ail, U.; Zhao, D.; Tybrandt, K.; Andreasen, J. W.; Berggren, M.; Crispin, X.; Zozoulenko, I. V. Understanding the capacitance of PEDOT: PSS. *Advanced Functional Materials* **2017**, *27* (28), 1700329.
- (70) Dutta, P.; Biswas, S.; De, S. Alternating-current conductivity and dielectric permittivity of polyaniline doped with β -naphthalene sulphonic acid. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2001**, *13* (41), 9187.
- (71) Papathanassiou, A.; Grammatikakis, J.; Sakellis, I.; Sakkopoulos, S.; Vitoratos, E.; Dalas, E. Hopping charge transport mechanisms in conducting polypyrrole: Studying the thermal degradation of the dielectric relaxation. *Applied Physics Letters* **2005**, *87* (15), 154107.

- (72) Tybrandt, K.; Zozoulenko, I. V.; Berggren, M. Chemical potential–electric double layer coupling in conjugated polymer–polyelectrolyte blends. *Science advances* **2017**, *3* (12), eaao3659.
- (73) Saadeh, M.; Aceta, Y.; Frère, P.; Guiffard, B. Enhancing flexoelectricity in PEDOT: PSS polymer films with soft treatments. *Journal of Applied Physics* **2021**, *130* (1), 014103.
- (74) Poddar, S.; Foreman, K.; Adenwalla, S.; Ducharme, S. Finite-size scaling of flexoelectricity in Langmuir-Blodgett polymer thin films. *Applied Physics Letters* **2016**, *108* (1), 012908.
- (75) Ail, U.; Jafari, M. J.; Wang, H.; Ederth, T.; Berggren, M.; Crispin, X. Thermoelectric properties of polymeric mixed conductors. *Advanced Functional Materials* **2016**, *26* (34), 6288.
- (76) Rivnay, J.; Inal, S.; Collins, B. A.; Sessolo, M.; Stavrinidou, E.; Strakosas, X.; Tassone, C.; Delongchamp, D. M.; Malliaras, G. G. Structural control of mixed ionic and electronic transport in conducting polymers. *Nature communications* **2016**, *7* (1), 1.
- (77) Jiang, X.; Huang, W.; Zhang, S. Flexoelectric nano-generator: Materials, structures and devices. *Nano Energy* **2013**, *2* (6), 1079.
- (78) Wannaphatchaiyong, S.; Heng, P. W. S.; Suksaeree, J.; Boonme, P.; Pichayakorn, W. Lidocaine loaded gelatin/gelatinized tapioca starch films for buccal delivery and the irritancy evaluation using chick chorioallantoic membrane. *Saudi Pharmaceutical Journal* **2019**, *27* (8), 1085.
- (79) Farah, A. A.; Rutledge, S. A.; Schaarschmidt, A.; Lai, R.; Freedman, J. P.; Helmy, A. S. Conductivity enhancement of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate) films post-spincasting. *Journal of Applied Physics* **2012**, *112* (11), 113709.
- (80) Shu, L.; Ke, S.; Fei, L.; Huang, W.; Wang, Z.; Gong, J.; Jiang, X.; Wang, L.; Li, F.; Lei, S. Photoflexoelectric effect in halide perovskites. *Nature materials* **2020**, 1.

Conclusion générale

Conclusion générale

La flexoélectricité est une propriété mécano-électrique qui correspond à la génération d'une polarisation électrique à partir d'un gradient de déformation appliqué à des matériaux isolants ou semi-conducteurs. Cet effet est actuellement plutôt étudié sur les oxydes métalliques semi-conducteurs qui peuvent atteindre des coefficients flexoélectriques de l'ordre d'une centaine de $\mu\text{C}/\text{m}$. Pour les films de polymères isolants souples, beaucoup moins étudiés, les coefficients flexoélectriques sont plus faibles de l'ordre de la dizaine de nC/m . Cependant pour ces polymères flexibles la forte courbure possible des films peut conduire à des gradients de déformation très élevés qui vont induire des courants flexoélectriques significatifs. Le travail effectué pendant cette thèse sur la réponse flexoélectrique de polymères conjugués à base de thiophène, avait pour but de démontrer que cette famille de polymères semi-conducteurs permettrait d'atteindre des coefficients flexoélectriques de l'ordre de la dizaine de $\mu\text{C}/\text{m}$ pour des polymères flexibles.

Dans un premier temps, une première exploration sur des polythiophènes électropolymérisés sur inox comme le poly-EDOT a montré qu'il était possible d'atteindre des coefficients flexoélectriques de 0,2-0,3 $\mu\text{C}/\text{m}$ qui sont déjà dix fois plus importants que ceux récupérés à partir des polymères isolants comme le polyuréthane. L'utilisation de films de P₃HT régiorégulier drop casté sur inox a donné des coefficients flexoélectriques du même ordre de grandeurs. Comme une extension du P₃HT, des polymères conjugués électrolytes, construits avec des chaînes alkyles porteurs de groupements cationiques greffés sur les cycles thiophènes, ont démontré un effet flexoélectrique encore dix fois plus grand en atteignant des coefficients flexoélectriques de 3 $\mu\text{C}/\text{m}$. Pour ces polyélectrolytes, l'effet flexoélectrique combine à la fois des effets électroniques et ioniques.

Suite à ces résultats, nous avons effectué une étude approfondie sur le PEDOT:PSS, un complexe polyélectrolyte bien reconnu pour ses propriétés électriques, pour faire ressortir les différents paramètres comme la formulation des échantillons en fraction PEDOT et PSS, la

Conclusion générale

concentration en PEDOT:PSS et l'utilisation d'une électrode supérieure (top) en aluminium ou en or. Les films de polymères obtenus à partir des formulations en PEDOT:PSS de 1 :2,5 et 1 :6 et en utilisant une top électrode en aluminium ont présenté un effet flexoélectrique avec des coefficients flexoélectriques pouvant dépassant le $\mu\text{C}/\text{m}$. Il a également été montré que la flexoélectricité est dépendante de la concentration de la solution. Ainsi, par dilution le coefficient flexoélectrique a augmenté jusqu'à $6 \mu\text{C}/\text{m}$, du fait de l'élimination du PSS en excès dans le volume du film déposé. Cependant avec l'aluminium comme top électrode, il a été détecté un vieillissement des dispositifs, causé par oxydation de l'aluminium par l'acidité des groupements sulfonates du PSS, qui diminuait considérablement l'effet flexoélectrique. Ce problème a été résolu par neutralisation de la solution de PEDOT:PSS avec de l'hydrogénocarbonate de sodium ou par le changement de la top électrode d'aluminium en or. Cependant, des tops électrodes d'or sont utilisables seulement pour les solutions de PEDOT:PSS 1:6 et ont permis d'atteindre des coefficients flexoélectriques de $10 \mu\text{C}/\text{m}$. D'autre part l'addition de xylitol comme plastifiant dans la solution de PEDOT:PSS et le traitement des films déposés par des solvants organiques comme le méthanol pour supprimer les PSS en excès sur la surface, a permis d'augmenter à nouveau le coefficient flexoélectrique pour atteindre des valeurs proches de $25 \mu\text{C}/\text{m}$. L'augmentation de la flexoélectricité est également amplifiée pour du PEDOT:PSS à basse fréquence d'oscillation pour atteindre des coefficients approchant les $35 \mu\text{C}/\text{m}$. Ce dernier résultat montre que la grande polarisabilité pour le PEDOT:PSS est due à la fois à des effets électroniques liés aux systèmes conjugués et des effets ioniques apportés par la partie PSS.

Enfin, l'amélioration du coefficient flexoélectrique ainsi que l'augmentation de la polarisation provoquée s'est avérée efficace dans les dispositifs à base de polymères au vu de leur facilité pour leur mise en œuvre, leur flexibilité et leur bas coût. Ceci ouvre de grandes perspectives sur la récupération des énergies à partir des systèmes conjugués.

Liste des articles

- (1) Guiffard, B.; Saadeh, M.; Frère, P.; Seveno, R.; El-Gibari, M.; Sghaier, T.; Merupo, V.; Kassiba, A. Potentialities of flexoelectric effect in soft polymer films for electromechanical applications *Journal of Physics: Conference Series* **2019**; 1322, 012041.
- (2) Saadeh, M.; Aceta, Y.; Frère, P.; Guiffard, B. Enhancing flexoelectricity in PEDOT: PSS polymer films with soft treatments. *Journal of Applied Physics* **2021**, 130 (1), 014103.
- (3) Saadeh, M.; Frère, P.; Guiffard; B. Revealing the flexoelectric-like response of poly (3, 4-ethylenedioxythiophene): poly (styrenesulfonate) thin films. *Polymers for advanced technologies* **2020**, 31 (11), 2632.

Liste des colloques

Posters :

- (1) Journées Scientifiques de la SCF-BPL, avril 2019, Trégastel, First evidences for flexoelectric responses for PEDOT/PSS films, Maria SAADEH, Pierre FRERE, Benoit GUIFFARD.
- (2) JED 2019, juin 2019, Nantes, First evidences for flexoelectric responses for PEDOT/PSS films, Maria SAADEH, Pierre FRERE, Benoit GUIFFARD.
- (3) SPIC2019, octobre 2019, Arras, First evidences for flexoelectric responses for conjuguated polymers, Maria SAADEH, Pierre FRERE, Benoit GUIFFARD.

Oral :

Journées Scientifiques de la SCF-BPL, septembre 2021, Rennes, Utilisation de semi-conducteurs organiques en vue d'améliorer la réponse fléxoélectrique de polymères souples, Maria SAADEH, Pierre FRERE, Benoit GUIFFARD.

Conclusion générale

International Workshop on Piezoelectric Materials and Applications in Actuators 2019 (IWPMA2019), octobre 2019, Lyon, Flexoelectricity in Soft Polymer Films Benoit GUIFFARD, Raynald SEVENO, Maria SAADEH, Pierre FRÈRE, Victor MERUPO, Abdelhadi KASSIBA.

Titre : Utilisation de semi-conducteurs organiques en vue d'améliorer la réponse flexoélectrique de polymères souples

Mots clés : Flexoélectricité, polymères conjugués, polythiophène, PEDOT:PSS.

Résumé : La flexoélectricité qui est induite par un gradient de déformation, est un effet mécano-électrique qui s'applique à tous les matériaux isolants ou semi-conducteurs. Le travail a consisté à étudier la réponse flexoélectrique de divers polymères conjugués semi-conducteurs déposés en films minces sur des dispositifs flexibles. Dans une première partie, il a été mis en évidence pour la première fois dans du poly(3-hexylthiophène) (P₃HT) et du poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT) une réponse flexoélectrique qui s'est avérée être dix fois plus importantes que celles observées dans des polymères isolants. L'utilisation de polythiophènes-électrolytes construits avec des chaînes alkyles cationiques greffées sur les cycles thiophènes a permis d'atteindre des coefficients flexoélectriques encore dix fois plus grands que ceux du P₃HT. Dans une deuxième partie, le poly(3,4-éthylènedioxythiophène) polystyrène sulfonate (PEDOT:PSS), a fait l'objet d'une étude approfondie pour faire ressortir les différents paramètres permettant d'obtenir des coefficients flexoélectriques élevés. Ainsi à partir de solutions en PEDOT:PSS de formulation 1:6 avec des top électrodes en or, il a été obtenu des coefficients flexoélectriques très élevés atteignant des valeurs proches des oxydes métalliques semi-conducteurs. Par la suite des traitements simples comme l'addition de xylitol, ont permis encore d'amplifier le courant flexoélectrique généré par le gradient de déformation dans ces dispositifs souples et flexibles. Il est également montré que pour les dispositifs à base de PEDOT:PSS, la grande polarisabilité qui induit la flexoélectricité est due à la fois à des effets électroniques et ioniques.

Title : Use of organic semiconductors to improve the flexoelectric response of flexible polymers

Keywords : Flexoelectricity, conjugated polymers, PEDOT:PSS

Abstract : Flexoelectricity, which is induced by a strain gradient, is a mechanical-electrical effect that applies to all insulating or semiconducting materials. The work consisted of studying the flexoelectric response of various conjugated semiconductor polymers deposited in thin films on flexible devices. In a first part, it was demonstrated for the first time in poly(3-hexylthiophene) (P₃HT) and poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) a flexoelectric response which turned out to be ten times greater than those observed in insulating polymers. The use of polythiophene-electrolytes constructed with cationic alkyl chains grafted onto thiophene rings has made it possible to achieve flexoelectric coefficients even ten times greater than those of P₃HT. In a second part, poly(3,4-ethylenedioxythiophene) polystyrene sulfonate (PEDOT:PSS), was the subject of an in-depth study to bring out the different parameters allowing to obtain high possible flexoelectric coefficients. Thus, from PEDOT:PSS solutions with a formulation of 1:6 with top gold electrodes, very high flexoelectric coefficients were obtained reaching values close to semiconductor metal oxides were obtained. Subsequently, simple treatments such as the addition of xylitol further amplified the flexoelectric current generated by the strain gradient in these soft and flexible devices. It is also shown that for devices based on PEDOT:PSS, the high polarizability which induces flexoelectricity is due to both electronic and ionic effects.

