

UNIVERSITÉ DE BOURGOGNE FRANCHE-COMTÉ

École doctorale Carnot-Pasteur

THÈSE DE DOCTORAT

Discipline : Chimie-physique

Présentée par :

Mickaël MATEOS

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

**MODIFICATIONS ÉLECTROCHIMIQUES DE
SURFACES ET DISPOSITIFS ÉLECTRONIQUES
ORGANIQUES**

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

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

Résumé

L'électronique organique reste un domaine de recherche prolifique grâce à la diversité de structures moléculaires accessible par la synthèse organique. Les matériaux moléculaires offrent des possibilités de mises en forme inédites comme les techniques de dépôt en solution, utilisables dans la conception de dispositifs organiques sur supports plastiques. Nos travaux de recherche mêlent électrochimie, conception et caractérisations électriques de dispositifs et mesures capteur. Ils abordent deux thématiques : l'élaboration de nouveaux transducteurs à base de polyanilines substituées et de phtalocyanines et l'étude de l'influence de la modification électrochimique de surface sur le comportement de dispositifs connus.

Nous avons tout d'abord élaboré des hétérojonctions latérales polymère – phtalocyanine en utilisant les propriétés des polyanilines. De par leur géométrie, ces nouveaux dispositifs diffèrent de l'hétérojonction MSDI (Molecular Semiconductor – Doped Insulator), transducteur conductimétrique bicouche développé au laboratoire pour la détection de gaz comme l'ozone ou l'ammoniac. La caractérisation complète de la poly(2,3,5,6-tétrafluoroaniline) indique que ce polymère est peu conducteur, en comparaison de la polyaniline dont la conductivité peut être augmentée par dopage acido-basique. La présence des fluors empêche l'émergence du régime conducteur que l'on retrouve en milieu acide pour la polyaniline et la poly(2,5-diméthoxyaniline). Ces trois polymères, électrodéposés sur électrodes d'ITO interdigitées ont permis, après sublimation de la bisphtalocyanine de lutécium, de construire les hétérojonctions latérales. Le comportement électrique des différents dispositifs, étudié notamment par spectroscopie d'impédance, diffère en fonction de la nature des substituants de la polyaniline électrodéposée. Enfin, des mesures capteur ont montré la possibilité de détecter l'ammoniac en milieu humide, avec une limite de détection sub ppm.

De précédents travaux sur l'élaboration de MSDI ont souligné le rôle primordial des interfaces, notamment dans le cas des n-MSDI qui présentent une hétérojonction p-n. Outre le changement de la nature chimique de la sous-couche employée, une autre manière de jouer sur les interfaces est de modifier électrochimiquement la surface des électrodes interdigitées, par réduction de sels de diazonium. Nous avons ainsi greffé différents benzènes substitués, dont certains ont conduit à la formation de multicouches comme l'ont révélée des mesures de microbalance à quartz électrochimique. Les différentes modifications de surface ont surtout joué le rôle de barrière isolante, amplifiant le comportement non linéaire des caractéristiques courant-tension des MSDI. Le greffage du 2,5-diméthoxybenzène a permis d'améliorer significativement la sensibilité à l'ammoniac de la MSDI à base d'hexadécafluorophtalocyanine de cuivre et de bisphtalocyanine de lutétium, avec une limite de détection de l'ordre de 200 ppb.

Mots clés : électrochimie, électronique organique, polymères conducteurs, matériaux moléculaires, sels de diazonium, hétérojonctions, spectroscopie d'impédance, capteurs conductimétriques d'ammoniac.