



**Titre:** Fabrication de transistors organiques électrochimiques par  
électropolymérisation

**Auteur:** Michel Bilodeau-Calame

**Date:** 2021

**Type:** Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

**Référence:** Bilodeau-Calame, M. (2021). Fabrication de transistors organiques  
électrochimiques par électropolymérisation [Master's thesis, Polytechnique  
Montréal]. PolyPublie. <https://publications.polymtl.ca/9158/>

 **Document en libre accès dans PolyPublie**  
Open Access document in PolyPublie

**URL de PolyPublie:** <https://publications.polymtl.ca/9158/>  
PolyPublie URL:

**Directeurs de  
recherche:** Fabio Cicoira  
Advisors:

**Programme:** Génie chimique  
Program:

**POLYTECHNIQUE MONTRÉAL**

affiliée à l'Université de Montréal

**Fabrication de transistors organiques électrochimiques  
par électropolymérisation**

**MICHEL BILODEAU-CALAME**

Département de génie chimique

Mémoire présenté en vue de l'obtention du diplôme de *Maîtrise ès sciences appliquées*

Génie chimique

Août 2021

# **POLYTECHNIQUE MONTRÉAL**

affiliée à l'Université de Montréal

Ce mémoire intitulé :

## **Fabrication de transistors organiques électrochimiques par électropolymérisation**

présenté par **Michel BILODEAU-CALAME**

en vue de l'obtention du diplôme de *Maîtrise ès sciences appliquées*

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

**Géraldine MERLE**, présidente

**Fabio CICOIRA**, membre et directeur de recherche

**Raphaël TROUILLON**, membre

## DÉDICACE

*À ma famille, à mes amis*

## REMERCIEMENTS

Avant toute chose, j'aimerais commencer ce mémoire en remerciant plusieurs personnes autour de moi sans qui la rédaction de ce mémoire n'aurait pas été possible.

En tout premier, je tiens à remercier le Professeur Fabio Cicoira, qui fut mon directeur de recherche au cours de ma maîtrise, pour m'avoir offert l'occasion de rejoindre son équipe de recherche et de m'impliquer dans différents projets, et pour l'ensemble de son accompagnement et de ses conseils au cours de ces deux années et demie. Je tiens aussi à remercier la Professeure Clara Santato pour ses conseils concernant les différents projets dans lesquels j'ai eu l'occasion de m'impliquer.

Merci également à CMC Microsystems pour l'usage de leurs installations de salles blanches. Merci également pour le soutien financier offert par l'organisme.

Un gros merci vient également à l'ensemble de mes collègues, Arunprabakaran, Nicolo, Jo'Elen, Mona, Noémie, Mina, Cécile, Erwan, Jiyeon, Meijing, Michael, Biporjoy, Sanyasi, Xin, Ben, Xinda, Chi-hyeong, Mané, Natalie et Yting pour leur accompagnement. Une grande partie de l'apprentissage, pratique comme théorique, ne se fait pas par des lectures, mais par des discussions formatrices avec des collègues qui sont également des mentors. Particulièrement, je voudrais remercier Jo'Elen et Nicolo pour les formations données en électrochimie, ainsi qu'à Arunprabakaran pour l'aide à l'interprétation des données, indispensables à mon travail de maîtrise.

Les deux dernières années n'ont pas toujours été faciles, pour personne. Je tiens à prendre un moment pour remercier chaque amie, chaque ami qui a contribué à rendre cette période plus douce et plus drôle, car lors d'événements difficiles ou stressants pour le travail, il n'y a pas de meilleur remède que d'en rire. Je tiens donc à remercier chaleureusement Camille, Éric, Élias, Olivier, Jo'Elen, Arunprabakaran et Jiyeon, sans qui ces deux années n'auraient pas autant valu la peine.

Et les derniers remerciements, mais non les moindres, un immense merci à ma famille, ma mère Céline, mon père Philippe, mon frère Christian. Durant tout le temps qu'a duré cette maîtrise, j'ai pu compter tous les jours sur leur soutien. Merci particulièrement à mes parents d'avoir relu

ce mémoire afin de déceler les quelques fautes d'orthographe ou de frappe s'y trouvant, d'autant plus que le contenu n'était pas particulièrement accessible.

## RÉSUMÉ

Les transistors organiques électrochimiques sont des dispositifs électroniques mettant en application les propriétés semi-conductrices des polymères conjugués. Ces dispositifs consistent en trois électrodes dont deux, nommément la source et le drain, sont reliées par un polymère conducteur, formant ainsi le canal. Celui-ci est séparé de la troisième électrode par un électrolyte. C'est cette électrode qui permet de moduler la conductivité du canal par une réaction d'oxydo-réduction.

Ces transistors sont en écrasante majorité fabriqués par impression ou par étapes successives de photolithographie. Cependant, les premiers transistors de ce type étaient fabriqués par électropolymérisation, une technique consistant à synthétiser ces polymères directement sur une surface métallique en y appliquant un courant électrique. Certaines publications récentes également ont exploré cette voie de fabrication, mais cette avenue est encore peu explorée. Dans cette étude, l'électropolymérisation comme méthode de dépôt du canal a été explorée plus en détail. Cette méthode de synthèse possède de nombreux avantages quant aux différents paramètres pouvant être variés, offrant davantage de contrôle en ce qui a trait aux propriétés des films obtenus, notamment morphologiques et électriques.

La méthode de polymérisation galvanostatique consiste à faire polymériser le matériau en appliquant un courant constant à l'électrode de travail, ici les électrodes de source et de drain. La déposition a été réalisée dans une solution d'acétonitrile; deux électrolytes ont été testés ici, soit le  $\text{LiClO}_4$  et le  $\text{TEABF}_4$ . Les films ont également été réalisés en testant deux concentrations d'électrolyte, ici 20 et 120 mM. L'effet de la concentration de l'électrolyte au cours de la déposition sur les films n'a jusqu'à ce jour pas encore été examiné pour la polymérisation galvanostatique. L'électrolyte servant à caractériser les transistors a été également varié, entre le  $\text{NaCl}$  et le  $\text{TEABF}_4$ . Finalement, afin d'étudier les mécanismes d'oxydo-réduction des polymères obtenus, les films ont été déposés et étudiés à l'aide de la microbalance à quartz électrochimique, en plus des transistors. Les mêmes paramètres ont été analysés que pour les transistors.

Il a été déterminé que pour le  $\text{LiClO}_4$  employé pour l'électropolymérisation, la concentration de celui-ci n'avait aucun impact sur les propriétés des films. En outre, pour le  $\text{TEABF}_4$ , les propriétés des films présentaient une dépendance à la concentration, les transistors

préparés à haute concentration entraînant des performances moindres dans le NaCl, alors que les trois autres films présentaient des performances satisfaisantes dans cet électrolyte. La caractérisation de ces films à l'aide de la microbalance a confirmé que pour ce dernier film, le mécanisme réactionnel de la réaction de réduction différait des autres films en termes d'échanges anioniques et cationiques, d'où ses propriétés différentes. Lorsque le TEABF<sub>4</sub> a été employé comme électrolyte des transistors, tous les films ont vu leurs propriétés être affectées très négativement. Dans le NaCl, la microbalance à quartz a mis en lumière la nécessité d'échanges ioniques mixtes entre le polymère et l'électrolyte, impliquant à la fois les anions et les cations. Dans le cas du TEABF<sub>4</sub>, il a été démontré que la difficulté des cations à migrer dans le film empêchait la complétion de la réaction de réduction.

Les résultats de ce mémoire permettent donc de mettre en lumière les mécanismes réactionnels d'oxydo-réduction dans les films de polymères conducteurs, et de démontrer comment les conditions de synthèse ont un effet sur ceux-ci. Ces conclusions présentent un intérêt significatif pour l'usage de l'électropolymérisation dans la fabrication de dispositifs basés sur les polymères conducteurs faisant intervenir des transports électroniques et ioniques.



## ABSTRACT

Organic Electrochemical Transistors are electronic devices applying the semi-conducting properties of conjugated polymers. These device consist in three electrodes, two of them being connected by a conducting polymer, forming the channel. The latter is separated of the third electrode by an electrolyte. The modulation of the channel conductivity by a redox reaction relies on this electrode.

These transistors are fabricated in a large majority either by printing or by successive photolithography steps. However, the first transistors of this type were fabricated by electropolymerization, a technique consisting in synthetizing these polymers directly on a metallic surface by applying an electrical current. A few recent publications have also explored this way of fabrication, but this method still requires a lot of investigation. In this study, electropolymerization as a method of channel material deposition was investigated in more detail. This method of synthesis brings many advantages concerning the different parameters that can be varied, offering more control relatively to the properties of the obtained films, especially morphological or electrical.

The galvanostatic deposition consists in polymerizing the material by applying a constant current on the working electrode, which is here both the source and the drain electrodes. The deposition was executed in an acetonitrile solution; two electrolytes were tested here, namely  $\text{LiClO}_4$  and  $\text{TEABF}_4$ . Films were also synthetized by testing two electrolyte concentrations, 20 and 120 mM being employed here. The effect of the concentration of the electrolyte during the deposition on the films, until now, was never investigated for galvanostatic deposition. The electrolyte used for transistor testing was also varied, between  $\text{NaCl}$  and  $\text{TEABF}_4$ . Finally, to study the redox mechanisms of the obtained polymers, the films were polymerized and studied by electrochemical quartz crystal microbalance, in addition to transistors.

It was determined that for  $\text{LiClO}_4$  serving for electropolymerization, its concentration had no impact on the film properties. However, for  $\text{TEABF}_4$ , the film properties depended on the electrolyte concentration, the transistors being prepared at the higher concentration resulting in lesser performance in  $\text{NaCl}$ , while the three other films displayed satisfying properties in this electrolyte. The films characterization with the electrochemical quartz crystal confirmed that for

the latter, the reaction mechanism of reduction differed from the other films in terms of anionic and cationic exchanges, explaining its different properties. When  $\text{TEABF}_4$  was used as an electrolyte for transistor testing, every film saw their properties being very negatively affected. In  $\text{NaCl}$ , the electrochemical quartz crystal investigations highlighted the necessity of mixed ionic exchanges between the polymer and the electrolyte, involving both anions and cations. In the case of  $\text{TEABF}_4$ , it was demonstrated that the difficulty of the cations to migrate in the film impeded the completion of the reduction reaction.

The results displayed in this thesis highlight the redox mechanisms of conducting polymer films and demonstrated how the synthesis conditions impacted these. The conclusions obtained in the presented work present a significant interest for the use of electropolymerization in the fabrication of conducting polymer-based devices involving electronic and ionic transport.

## TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE.....	III
REMERCIEMENTS .....	IV
RÉSUMÉ.....	VI
ABSTRACT .....	VIII
TABLE DES MATIÈRES .....	X
LISTE DES TABLEAUX.....	XIII
LISTE DES FIGURES.....	XIV
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS .....	XIX
CHAPITRE 1 INTRODUCTION.....	1
1.1 L'électronique organique .....	1
1.1.1 Les transistors organiques électrochimiques .....	1
1.1.2 L'électropolymérisation .....	2
1.1.3 La microbalance à quartz .....	2
1.2 Problématique.....	3
1.3 Objectifs du mémoire .....	4
1.4 Organisation du mémoire .....	5
CHAPITRE 2 REVUE DE LA LITTÉRATURE.....	6
2.1 Les polymères semi-conducteurs .....	6
2.1.1 Structure moléculaire .....	6
2.1.2 Dopage .....	8
2.1.3 Types de polymères conducteurs .....	9
2.1.4 Synthèse des polymères semi-conducteurs .....	11
2.2 Transistors .....	15

2.2.1	Les transistors organiques à effet de champ (OFET) .....	16
2.2.2	Les transistors organiques électrolytiques à effet de champ .....	18
2.2.3	Les transistors organiques électrochimiques .....	19
2.3	L'électrodéposition.....	22
2.3.1	Mécanisme de polymérisation.....	22
2.3.2	Modes de polymérisation .....	26
2.3.3	Paramètres influençant les propriétés.....	34
2.3.4	Fabrication de transistors par électropolymérisation .....	38
2.4	La microbalance à quartz électrochimique.....	45
2.4.1	Principe de fonctionnement.....	45
2.4.2	Études du comportement de polymères conducteurs par EQCM .....	47
CHAPITRE 3 MATÉRIEL ET MÉTHODES .....		57
3.1	Matériaux employés .....	57
3.2	Fabrication des électrodes .....	57
3.3	Électropolymérisation .....	59
3.4	Caractérisation physique des films.....	62
3.4.1	Profilométrie.....	62
3.4.2	Microscopie électronique à balayage (MEB).....	63
3.4.3	Microscopie à force atomique (AFM).....	63
3.5	Caractérisation électrique des transistors .....	63
3.6	Microbalance à quartz électrochimique .....	64
CHAPITRE 4 RÉSULTATS .....		66
4.1	Électropolymérisation du PEDOT .....	66
4.2	Caractérisation de la morphologie et de la topographie .....	67

4.3	Profils d'épaisseurs des films .....	70
4.4	Performances des transistors .....	71
4.5	Électrodéposition sur les cristaux de quartz .....	75
4.6	Voltammétrie cyclique des films sur cristaux de quartz .....	78
CHAPITRE 5	DISCUSSION GÉNÉRALE .....	83
CHAPITRE 6	CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS .....	87
RÉFÉRENCES	.....	89

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau 4-1 Épaisseurs de canal et épaisseurs globales des films obtenus avec les différents électrolytes .....	71
Tableau 4-2 Figures de mérite des transistors testés dans une solution aqueuse de 0,1 M NaCl ..	75
Tableau 4-3 Ratio entre la masse et la charge déposées .....	77
Tableau 4-4 Charge délivrée par les polymères, variation de la masse et masse molaire apparente, mesurées au cours de la voltammétrie cyclique par EQCM .....	80

## LISTE DES FIGURES

Figure 2-1 Structure moléculaire du transpolyacétylène. Reproduit de [15] © 2017 avec la permission de Multidisciplinary Digital Publishing Institute .....	6
Figure 2-2 (a) Diagramme d'énergie pour deux carbones sp <sup>2</sup> adjacents (b) Évolution des niveaux énergétiques avec le nombre de carbones sp <sup>2</sup> dans la chaîne. Reproduit de [17] © 2009 avec la permission de John Wiley and Sons.....	7
Figure 2-3 Bandes d'énergie pour un polymère non dopé (a) un polymère avec un polaron (b) un polymère avec un bipolaron (c) et un polymère hautement dopé possédant des bipolarons délocalisés (d). L'exemple du polypyrrole est donné sur la droite. Reproduit de [15] © 2017 avec la permission de Multidisciplinary Digital Publishing Institute .....	9
Figure 2-4 Différents polymères conducteurs. Reproduit de [27] © 2007 avec la permission de Multidisciplinary Digital Publishing Institute.....	10
Figure 2-5 Architectures employées pour les transistors organiques à effet de champ avec (a) Grille en dessous, contacts au-dessus (b) Grille en dessous, contacts en dessous (c) Grille au-dessus, contacts en dessous (d) Grille au-dessus, contacts au-dessus. Reproduit de [46] © 2015 avec la permission de Multidisciplinary Digital Publishing Institute.....	17
Figure 2-6 Formation de la double couche électrochimique. Reproduit de [49] © 2019 avec la permission de Multidisciplinary Digital Publishing Institute .....	18
Figure 2-7 Mode de fonctionnement d'un OECT. Reproduit de [52] © 2020 avec la permission de Multidisciplinary Digital Publishing Institute .....	20
Figure 2-8 Mécanisme d'électropolymérisation du thiophène et du pyrrole. Reproduit de [60] © 2020 avec la permission de Multidisciplinary Digital Publishing Institute .....	25
Figure 2-9 Mécanisme d'électropolymérisation de l'aniline. Reproduit de [64] © 2020 avec la permission de Multidisciplinary Digital Publishing Institute .....	26
Figure 2-10 Modes d'électropolymérisation des polymères conducteurs avec les modes (a) galvanostatique (b) potentiostatique et (c) potentiodynamique .....	28

- Figure 2-11 Films de PEDOT polymérisé galvanostatiquement à des densités de courant (a) de 0,5 (b) 1 (c) 1,5 et (d) 2 mA/cm<sup>2</sup>. Reproduit de [67] © 2008 avec la permission d'Elsevier .....29
- Figure 2-12 Films de PEDOT polymérisé potentiostatiquement à des tensions de (a) 0,90 (b) 1,00 (c) 1,10 (d) 1,20 V vs une électrode standard au calomel (SCE). Reproduit de [67] © 2008 avec la permission d'Elsevier.....29
- Figure 2-13 Films de PEDOT polymérisé potentiodynamiquement à une vitesse de balayage de 10mV/s à des gammes de tensions allant de 0 à (a) 0,90 (b) 1,00 (c) 1,10 (d) 1,20 V vs une électrode standard au calomel (SCE). Reproduit de [67] © 2008 avec la permission d'Elsevier .....29
- Figure 2-14 Dispositif de polymérisation en courant alternatif avec a) le mécanisme d'oxydoréduction en jeu, b) la jonction entre les deux électrodes et c) les fibres obtenues vues au MEB. Reproduit de [68]. © 2016 avec la permission de Springer Nature .....31
- Figure 2-15 Croissance du polymère lors de l'électrodéposition par courant alternatif. Reproduit de [68] © 2016 avec la permission de Springer Nature .....31
- Figure 2-16 Fabrication de fibres de PEDOT par courant alternatif carré avec a) la fonction de potentiel électrique à l'électrode de travail, b) la croissance du matériau à l'électrode de travail et c) le film obtenu visualisé au MEB. Reproduit de [70] © 2019 avec la permission de Springer Nature .....32
- Figure 2-17 (a) PEDOT après 120 secondes de déposition (b) Influence des paramètres de déposition sur la structure compacte ou fibreuse des films obtenus. Reproduit de [70] © 2019 avec la permission de Springer Nature.....33
- Figure 2-18 Morphologie des films de PEDOT dopés avec (a) du chlorure (b) du paratoluènesulfonate (c) du nitrate (d) du perchlorate. Reproduit de [71] © 2020 avec la permission d'Elsevier.....34
- Figure 2-19 Films déposés dans (a,b,c) du carbonate de propylène, (d,e,f) de l'acétonitrile et (g,h,i) de l'eau déionisée. Reproduit de [79] © 2019 avec la permission de l'American Chemical Society .....37



- Figure 2-20 pEDOT, pEDOTOH et p(EDOT-ran-EDOTOH) dopés au perchlorate (a) Croissance du film au temps 0, après 1 minute et après 2 minutes (b) photographie au MEB (c) et (d) les courbes de transfert des transistors. Reproduit de [87] © 2020 avec la permission de John Wiley and Sons.....40
- Figure 2-21 Caractéristiques de sortie et de transfert des transistors électrodéposés. Reproduit de [89] © 2019 avec la permission de John Wiley and Sons.....42
- Figure 2-22 Morphologie des films produits à 5,0  $V_{P-P}$  et 50 Hz (a,f) 5,0  $V_{P-P}$  et 75 Hz (b,g) 5,0  $V_{P-P}$  et 100 Hz (c,h) 5,5  $V_{P-P}$  et 50 Hz (d,i) 6,0  $V_{P-P}$  et 50 Hz (e,j). Reproduit de [92]. © 2019 avec la permission de Multidisciplinary Digital Publishing Institute .....45
- Figure 2-23 Cycle du PEDOT/SDS dans une solution de NaPBS (20mV/s) avec (a) en fonction de la charge et (b) du potentiel. Reproduit de [99] © 2020 avec la permission de Springer Nature .....50
- Figure 2-24 Cycle du PEDOT dans une solution de NaPBS (20mV/s) avec (a) en fonction de la charge et (b) du potentiel. Reproduit de [99] © 2020 avec la permission de Springer Nature .....50
- Figure 2-25 Voltammétrie cyclique du PEDOT :Cl dans une solution aqueuse de TBABF<sub>4</sub> avec (a) la voltammétrie cyclique et la variation de la masse durant un cycle et (b) la variation de la masse selon la charge intégrée. Reproduit de [100] © 2012 avec la permission de l’American Chemical Society .....51
- Figure 2-26 Voltammétrie cyclique du PEDOT :BF<sub>4</sub> dans une solution aqueuse de TBABF<sub>4</sub> avec (a) la voltammétrie cyclique et la variation de la masse durant un cycle et (b) la variation de la masse selon la charge intégrée. Reproduit de [100] © 2012 avec la permission de l’American Chemical Society .....51
- Figure 2-27 Transfert de cations, d’anions et de solvant au cours d’un cycle électrochimique avec (a) en concentration et (b) en masse surfacique. Reproduit de [102] © 2019 avec la permission de Multidisciplinary Digital Publishing Institute .....54

Figure 2-28 Variations de fréquence pour (a) le DPP-DTT et (b) le P3HT et variations de masse pour (c) le DPP-DTT et (d) le P3HT. Reproduit de [6] © 2020 avec la permission de l'American Chemical Society .....	56
Figure 3-1 Profils de la photorésine et de la couche d'or en utilisant (a) une résine positive et (b) une résine négative .....	57
Figure 3-2 Électrodes de transistor fabriquées par photolithographie .....	59
Figure 3-3 Dispositif expérimental de connexion électrique des électrodes pour l'électrodéposition (a) avant électrodéposition (b) après électrodéposition.....	60
Figure 3-4 Dispositif expérimental pour procéder à l'électropolymérisation du PEDOT avec (a) le schéma des connexions externes et (b) le processus d'électropolymérisation.....	62
Figure 3-5 Cristaux de quartz métallisé (a) avant déposition (b) après déposition.....	65
Figure 4-1 Évolution du potentiel électrique selon le temps pour les films polymérisés dans différents électrolytes .....	67
Figure 4-2 Images prises au MEB (grossissement de 10 000) pour les films polymérisés dans (a) 20 mM LiClO <sub>4</sub> (b) 120 mM LiClO <sub>4</sub> (c) 20 mM TEABF <sub>4</sub> (d) 120 mM TEABF <sub>4</sub> .....	68
Figure 4-3 Images prises à l'AFM pour les films polymérisés dans (a) 20 mM LiClO <sub>4</sub> (b) 120 mM LiClO <sub>4</sub> (c) 20 mM TEABF <sub>4</sub> (d) 120 mM TEABF <sub>4</sub> .....	69
Figure 4-4 Profils d'épaisseurs des films obtenus dans (a) 20 mM LiClO <sub>4</sub> (b) 120 mM LiClO <sub>4</sub> (c) 20 mM TEABF <sub>4</sub> (d) 120 mM TEABF <sub>4</sub> .....	70
Figure 4-5 Caractéristiques de transfert, de sortie et de pulsation des transistors testés dans une solution aqueuse de 0,1M NaCl pour des transistors fabriqués avec (a,b,c) 20 mM LiClO <sub>4</sub> (d,e,f) 120 mM LiClO <sub>4</sub> (g,h,i) 20 mM TEABF <sub>4</sub> et (j,k,l) 120 mM TEABF <sub>4</sub> . ....	72
Figure 4-6 Caractéristiques de transfert, de sortie et de pulsation des transistors testés dans une solution aqueuse de 0,1M TEABF <sub>4</sub> pour des transistors fabriqués avec (a,b,c) 20 mM LiClO <sub>4</sub> (d,e,f) 120 mM LiClO <sub>4</sub> (g,h,i) 20 mM TEABF <sub>4</sub> et (j,k,l) 120 mM TEABF <sub>4</sub> . ....	73
Figure 4-7 Variation de fréquence et de dissipation au cours de la déposition.....	77

Figure 4-8 Voltammétrie cyclique et variation de masse au cours d'un cycle pour les échantillons

(a) 20 mM  $\text{ClO}_4^-$  dans du NaCl (b) 120 mM  $\text{ClO}_4^-$  dans du NaCl (c) 20 mM  $\text{BF}_4^-$  dans du NaCl  
 (d) 120 mM  $\text{BF}_4^-$  dans du NaCl € 20 mM  $\text{ClO}_4^-$  dans du TEABF<sub>4</sub> (f) 120 mM  $\text{ClO}_4^-$  dans du  
 TEABF<sub>4</sub> (g) 20 mM  $\text{BF}_4^-$  dans du TEABF<sub>4</sub> (h) 120 mM  $\text{BF}_4^-$  dans du TEABF<sub>4</sub> .....79

Figure 4-9 Variation de masse en fonction de la charge intégrée normalisée par la charge totale  
 pour les échantillons mesurés dans du (a) NaCl (b) TEABF<sub>4</sub>.....82

## LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

AC	Courant alternatif	<i>Alternative current</i>
AC-EG	Électrogravimétrie à courant alternatif	<i>Alternative current-electrogravimetry</i>
AFM	Microscopie à force atomique	<i>Atomic Force Microscopy</i>
Ag	Argent	<i>Silver</i>
Ag/AgCl	Argent/chlorure d'argent	<i>Silver/silver chloride</i>
BF <sub>4</sub>	Tétrafluoroborate	<i>Tetrafluoroborate</i>
C*	Capacité volumétrique	<i>Volumetric capacitance</i>
Cl	Chlorure	<i>Chloride</i>
ClO <sub>4</sub>	Perchlorate	<i>Perchlorate</i>
d	Épaisseur de canal	<i>Channel thickness</i>
EGOFET	Transistor électrolytique à effet de champ	<i>Electrolyte gated organic field effect transistor</i>
EQCM	Microbalance à quartz électrochimique	<i>Electrochemical Quartz Cristal Microbalance</i>
HOMO	Plus haute orbitale moléculaire occupée	<i>Highest occupied molecular orbital</i>
I <sub>DS</sub>	Courant de drain	<i>Drain current</i>
L	Longueur de canal	<i>Channel length</i>
Li	Lithium	<i>Lithium</i>
LUMO	Plus basse orbitale moléculaire inoccupée	<i>Lowest unoccupied molecular orbital</i>
μ	Mobilité des charges électroniques	<i>Charge mobility</i>
M <sub>app</sub>	Masse molaire apparente	<i>Apparent molecular mass</i>
MEB	Microscope électronique à balayage	<i>Scanning Electron Microscope</i>
Na	Sodium	<i>Sodium</i>
NaCl	Chlorure de sodium	<i>Sodium Chloride</i>
PAn	Polyaniline	<i>Polyaniline</i>

PBS	Solution tampon de phosphate	<i>Phosphate Buffer Solution</i>
PDMS	Poly(diméthylsiloxane)	<i>Poly(dimethylsiloxane)</i>
PEDOT	Poly(3,4-éthylendioxythiophène)	<i>Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)</i>
PPV	Poly(p-phénylènevinylène)	<i>Poly(p-phenylenevinylene)</i>
PPy	Polypyrrole	<i>Polypyrrole</i>
PSS	Poly(styrène-sulfonate)	<i>Poly(styrene-sulfonate)</i>
Pt	Platine	<i>Platinum</i>
PTh	Polythiophène	<i>Polythiophene</i>
P-TOS	Para-toluènesulfonate	<i>Para-tosylate</i>
P3HT	Poly(3-hexylthiophène)	<i>Poly(hexylthiophene)</i>
OECT	Transistor organique électrochimique	<i>Organic electrochemical transistor</i>
OFET	Transistor organique à effet de champ	<i>Organic field effect transistor</i>
OLED	Diode électroluminescente organique	<i>Organic light emitting diode</i>
OPV	Photovoltaïque organique	<i>Organic photovoltaics</i>
OTFT	Transistor organique à couche mince	<i>Organic Thin Film Transistor</i>
OSC	Semi-conducteur organique	<i>Organic Semi conductor</i>
SC	Supercondensateur	<i>Supercapacitor</i>
SDS	Laurylsulfate de sodium	<i>Sodium dodecyl sulfate</i>
TBA	Tétrabutylammonium	<i>Tetrabutylammonium</i>
TEA	Tétraéthylammonium	<i>Tetraethylammonium</i>
$V_{ds}$	Tension drain-source	<i>Drain-source voltage</i>
$V_{gs}$	Tension grille-source	<i>Gate-source voltage</i>
$V_{TH}$	Tension de seuil	<i>Threshold Voltage</i>
VPP	Polymérisation en phase vapeur	<i>Vapour phase polymerization</i>

W	Largeur de canal	<i>Channel length</i>
WO <sub>3</sub>	Oxyde de tungstène	<i>Tungstene oxide</i>

## CHAPITRE 1 INTRODUCTION

### 1.1 L'électronique organique

La découverte des polymères semi-conducteurs et de l'électronique organique dans les années 1970 a donné naissance à une toute nouvelle classe de matériaux. Celle-ci repose sur la structure conjuguée de certains polymères permettant le mouvement de doublets d'électrons le long de la molécule. La possibilité de faire alterner un polymère entre sa forme neutre isolante et sa forme dopée conductrice permet d'obtenir des semi-conducteurs aux propriétés employables dans différentes applications, telles que les supercondensateurs [1, 2], les diodes électroluminescentes (OLED) [3, 4], les transistors [5-7], les dispositifs électrochromiques [8, 9], etc. Bien que ces matériaux aient des propriétés semi-conductrices, cette classe de matériau ne vise pas à remplacer sur le long terme l'électronique telle que nous la connaissons aujourd'hui, c'est-à-dire basée sur le silicium; elle peut cependant lui être complémentaire dans plusieurs domaines, notamment quand des critères de flexibilité ou de biocompatibilité entrent en jeu. À l'heure actuelle, le polymère conducteur le plus étudié est de loin le poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT) en raison de sa conductivité et sa stabilité élevées.

#### 1.1.1 Les transistors organiques électrochimiques

Une des principales applications de ces dispositifs consiste en la fabrication de transistors organiques électrochimiques, reposant sur le contrôle du courant entre deux électrodes en exploitant les propriétés semi-conductrices. Afin de conduire le courant électronique, les polymères doivent être « dopés », c'est-à-dire que des espèces oxydantes seront rajoutées au polymère afin d'y introduire des excédents de charges positives, ce qui permet l'injection de charges électroniques du matériau, et donc la conduction électrique. En contrôlant le niveau de dopage du polymère via l'application d'une tension à une troisième électrode séparée du polymère par un électrolyte, la conductivité du polymère peut être modulée, d'où l'appellation de transistors pour ces dispositifs. Le contrôle du courant se faisant par échanges ioniques entre le canal du transistor et l'électrolyte, ces dispositifs agissent donc en convertisseurs de signaux ioniques en signaux électroniques, ce qui permet d'employer ces transistors comme senseurs ioniques. Une autre application que l'on peut trouver à ces transistors se trouve dans les biosenseurs enzymatiques. Par exemple, la présence d'une réaction électrochimique au sein de l'électrolyte

résultera en une tension à la grille, et cela se traduira alors en une variation de courant au drain. Ainsi, ces transistors connaissent des applications importantes dans les domaines des senseurs et de la bioélectronique.

### **1.1.2 L'électropolymérisation**

Différentes méthodes existent afin de synthétiser les polymères semi-conducteurs. On compte notamment la synthèse en solution liquide, la polymérisation en phase vapeur et l'électropolymérisation. Cette méthode consiste à oxyder le monomère en solution en présence d'un dopant dissous par l'application directe d'un courant ou d'une tension d'oxydation. Les monomères oxydés vont ensuite réagir entre eux, formant un dimère pouvant à son tour s'oxyder et réagir avec un monomère oxydé pour former un trimère. Ainsi de suite, la chaîne polymérique se forme et se dépose, dopée, à la surface de l'électrode à laquelle le courant électrique a été appliqué. Cette méthode possède de nombreux avantages quant à la flexibilité offerte pour le choix des différents paramètres. Le type de dopant peut être choisi, de même que le mode de polymérisation (courant constant, tension constante, voltammétrie cyclique) et les paramètres associés à ces modes; de plus, la forme du film obtenu est presque parfaitement la même que celle de l'électrode de déposition, limitant les besoins de créer des motifs supplémentaires sur le matériau. Les premiers transistors organiques électrochimiques, décrits précédemment, ont été fabriqués par Wrighton et al. à l'aide de ce type de synthèse [10-13]. D'autres méthodes sont arrivées par la suite, notamment l'impression et la photolithographie pour concevoir le canal des transistors, et la méthode de synthèse électrochimique a rapidement été délaissée. Cependant, plus récemment, cette méthode a été redécouverte pour les transistors et plusieurs publications parues récemment l'ont exploré, ainsi que ses applications. Ces articles seront décrits plus précisément dans le Chapitre 2.

### **1.1.3 La microbalance à quartz**

Le fonctionnement des transistors organiques électrochimiques repose sur l'échange ionique entre le film polymérique et l'électrolyte. Le polymère dopé peut être dédopé par deux mécanismes différents : d'une part, les molécules de dopants, si elles sont suffisamment mobiles, peuvent migrer hors du film; d'autre part, si ces molécules sont de masses moléculaires trop élevées



comme c'est le cas s'il s'agit de polyélectrolytes, ou si les interactions entre les dopants et le polymère sont trop fortes, le dédopage sera plutôt assuré par l'insertion de cations de l'électrolyte dans le film. Les deux mécanismes peuvent intervenir simultanément et être complémentaires l'un à l'autre afin d'assurer le fonctionnement d'un même dispositif. L'expulsion des anions hors du film aura pour conséquence une perte de masse du film et l'insertion de cation un gain de masse. Déterminer comment ces mécanismes interviennent l'un par rapport à l'autre est crucial afin de comprendre le fonctionnement des transistors.

La balance à quartz électrochimique est un appareil de mesure permettant d'effectuer des mesures de masse dans l'ordre des  $\text{ng/cm}^2$  dans un film. Cet appareil repose sur le fait qu'un cristal de quartz, un matériau piézoélectrique, vibrant à une fréquence fondamentale déterminée, verra sa fréquence de vibration diminuer si une masse supplémentaire y est déposée; la mesure de la variation de fréquence par rapport à la fréquence fondamentale de vibration permet donc de mesurer la variation de masse. Les cristaux de quartz utilisés pour l'appareil sont recouverts d'une couche métallique, ce qui fait que des expériences d'électrochimie peuvent être réalisées dessus sur la balance. Ainsi, la variation de la masse peut être mesurée simultanément aux processus électrochimiques d'oxydation et de réduction du film. Coupler ces résultats avec les caractéristiques de performance des transistors permet d'expliquer celles-ci.

## 1.2 Problématique

Les transistors organiques électrochimiques (OECT) tenus par électrodéposition sont encore peu explorés. Les premiers transistors étaient fabriqués ainsi, sans chercher particulièrement à optimiser les résultats. Les publications plus récentes concernent davantage les applications rendues possibles par ce type de synthèse des polymères conducteurs, mais encore peu d'optimisation a été faite par rapport aux paramètres influençant les propriétés, dans la synthèse comme dans la caractérisation. Il reste donc beaucoup d'exploration à réaliser sur ce type de synthèse pour ces dispositifs. Comme il a été mentionné précédemment, de nombreux paramètres sont étudiables lors de l'électrodéposition ainsi que dans le fonctionnement des transistors.

Il est connu que le type de dopant employé durant la synthèse a un effet majeur sur les propriétés des films obtenus. De même, la concentration de l'électrolyte a été examinée pour les

modes de polymérisation à tension constante et à voltammétrie cyclique. L'effet de ce paramètre en polymérisation en courant constant est encore inconnu à ce jour.

### 1.3 Objectifs du mémoire

Plusieurs objectifs sont fixés dans le cadre de ce mémoire. La synthèse des polymères conducteurs pour transistors étant le premier but, les conditions de synthèse seront étudiées. Il est connu que le type de dopant a un impact sur le film obtenu, mais l'effet de la concentration de celui-ci dans la solution de polymérisation en mode galvanostatique n'est pas encore exploré. Le premier objectif sera donc le suivant :

1. Synthétiser un film de PEDOT par polymérisation en courant constant entre deux électrodes pour fabriquer un transistor organique électrochimique en employant deux types d'électrolyte (perchlorate de lithium et tétrafluoroborate de tétraéthylammonium) avec deux concentrations différentes, soit 20 et 120 mM, puis de caractériser les films obtenus

Le dédopage pouvant à la fois être dû à l'expulsion d'anions et à l'insertion de cations, le cation de l'électrolyte, a potentiellement un impact sur le fonctionnement de ces transistors dépendamment de sa taille, ce qui nous emmène au second objectif :

2. Tester les transistors obtenus dans deux électrolytes différents, soit le chlorure de sodium et le tétrafluoroborate de tétraéthylammonium afin de tester les différences de performance entre un électrolyte à cation de faible taille (sodium) et de grande taille (tétraéthylammonium)

Finalement, la microbalance, mentionnée précédemment pour son intérêt quant aux informations données sur les mécanismes d'oxydoréduction, sera employée pour caractériser le transfert ionique. Il s'agit du troisième objectif de ce mémoire.

3. À l'aide de la microbalance à quartz électrochimique, synthétiser dans les conditions données dans l'objectif 1 puis tester les propriétés électrochimiques des films comme dans l'objectif 2. Puis, relier les résultats obtenus aux propriétés des transistors.

## 1.4 Organisation du mémoire

Le présent mémoire est démarré par une revue de la littérature au Chapitre 2 expliquant en premier lieu les principes fondamentaux associés à la conduction électronique des polymères semi-conducteurs ainsi que de leur méthode de synthèse, puis du fonctionnement des transistors faisant intervenir ces matériaux. Ce même chapitre se poursuivra alors sur l'électropolymérisation, méthode retenue ici pour obtenir ces matériaux; seront alors décrits les mécanismes réactionnels ainsi que les paramètres influençant les propriétés obtenues. Les articles faisant intervenir la synthèse électrochimique pour fabriquer des transistors, également, seront présentés. Finalement, le fonctionnement et l'usage de la microbalance à quartz pour ce type d'application seront décrits dans ce même chapitre. Puis, le Chapitre 3 présentera l'ensemble de la partie expérimentale du mémoire, soit la fabrication des électrodes par photolithographie, l'électrodéposition du canal des transistors, la caractérisation des transistors puis les expériences menées sur la balance à quartz. Le Chapitre 4 sera consacré à la présentation des résultats obtenus. Dans le Chapitre 5, les résultats seront discutés de façon approfondie. Puis, le Chapitre 6 présentera la conclusion et les recommandations futures.

## CHAPITRE 2 REVUE DE LA LITTÉRATURE

### 2.1 Les polymères semi-conducteurs

#### 2.1.1 Structure moléculaire

L'alternance de liens simples et doubles dans les molécules donne lieu au phénomène de résonance, soit la délocalisation des charges le long de cette alternance. Cet effet peut être exploité dans certaines molécules simples ou polymériques afin de transporter des charges électriques. La découverte de cet effet remonte aux travaux de Shirakawa, Heeger et MacDiarmid, avec l'étude du polyacétylène, le plus simple des polymères conjugués; ceux-ci découvrirent en effet que doper ce polymère avec de l'iode ou du brome augmentait sa conductivité de neuf ordres de grandeur [14]. Ces travaux valurent le Prix Nobel de Chimie en 2001 et posèrent les bases de la recherche sur les matériaux semi-conducteurs organiques (OSC). La structure moléculaire du transpolyacétylène, qui est le polymère conducteur dont la structure moléculaire est dans les plus simples, est présentée en Figure 2-1 [15].

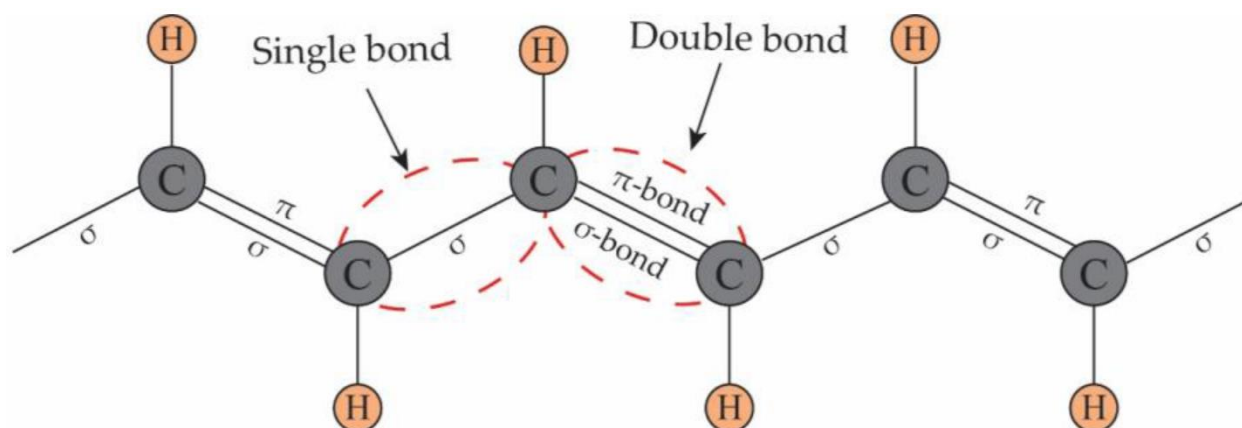


Figure 2-1 : Structure moléculaire du transpolyacétylène. Reproduit de [15] © 2017 avec la permission de Multidisciplinary Digital Publishing Institute

Le principe de base dans la conduction de ce type de polymères est la présence d'une chaîne de carbones hybridés  $sp^2$  [16]. Cela implique que trois électrons du carbone se retrouvent dans des liaisons  $\sigma$ , situées dans le plan, et un électron dans une liaison dans une orbitale  $p_z$ , non hybridée

et hors du plan. Toutefois, lorsque deux carbones  $sp^2$  sont adjacents, les deux orbitales  $p_z$  des carbones vont former une liaison  $\pi$ . Dans le cas de deux atomes de carbones adjacents, le lien liant issu de l'orbitale  $\pi$  remplie constitue l'orbitale occupée de plus haute énergie (HOMO) et le lien antiliant issu de l'orbitale  $\pi^*$  constitue l'orbitale inoccupée de plus basse énergie (LUMO). Supposons maintenant que l'on ne soit plus en présence de deux carbones, mais d'une chaîne de carbones  $sp^2$ . L'apparition de nouvelles liaisons  $\pi$  aura pour effet l'apparition de nouveaux niveaux d'énergie des liaisons (HOMO et LUMO). Plus la longueur de la chaîne augmente, de plus en plus de niveaux apparaissent au point où ce qui se représentait comme des niveaux d'énergie déterminés pour des petites molécules apparaît comme des bandes d'énergie; les liaisons  $\pi$  sont délocalisées sur l'ensemble de la molécule. L'ensemble des liens liants  $\pi$  forme la bande de valence et l'ensemble des liens antiliants  $\pi^*$  forme la bande de conduction. Les diagrammes d'énergie pour une molécule contenant deux carbones  $sp^2$  et pour une chaîne polymérique conjuguée sont présentés dans la Figure 2-2 [17].

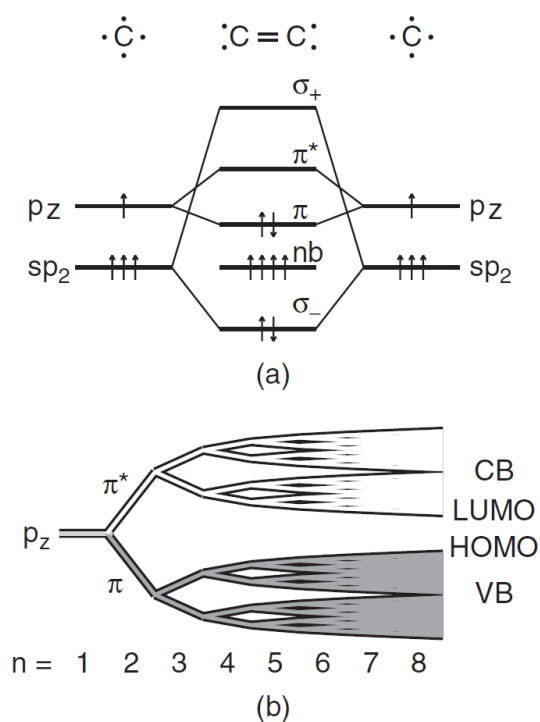
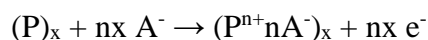


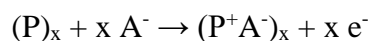
Figure 2-2: (a) Diagramme d'énergie pour deux carbones  $sp^2$  adjacents (b) Évolution des niveaux énergétiques avec le nombre de carbones  $sp^2$  dans la chaîne. Reproduit de [17] © 2009 avec la permission de John Wiley and Sons

### 2.1.2 Dopage

La largeur de bande des OSC dépasse 1,5 eV. Intrinsèquement, ces matériaux sont donc isolants [18]. Afin d'atteindre une conductivité suffisante, une étape de dopage est nécessaire. Le dopage des matériaux électroniques organiques diffère de celui des matériaux inorganiques semi-conducteurs tels que le silicium. En effet, dans les matériaux inorganiques, on ajoute des hétéroatomes avec une valence différente des atomes du reste du réseau. Par exemple, dans du silicium, dont la valence est de quatre, l'inclusion d'atomes de bore, de valence trois, crée un déficit d'électrons dans le réseau, soit un trou (dopage p), alors que l'ajout de phosphore, de valence cinq, donne lieu à un excès d'électrons (dopage n) [19]. Le phénomène de dopage est tout autre dans les OSC, dans lesquels le dopage est le résultat d'une réaction chimique, soit une oxydation, provoquant un dopage p, ce qui est le cas de la grande majorité des OSC, soit une réduction, pour un dopage n, bien que dans les polymères conducteurs le dopage positif soit de loin le type de dopage le plus employé, les niveaux énergétiques des orbitales dans les OSC favorisant le dopage positif [20]. On aura alors la réaction de dopage suivante [21] :



Dans le cas d'un anion monovalent, ce qui est jusque-là reporté :



Le dopage se faisant ici par une réaction électrochimique, la quantité de dopant est bien plus élevée que pour les OSC, pouvant atteindre une fraction molaire de 20% [22], tandis que cette fraction est infime pour les semi-conducteurs inorganiques. Dans le cas d'un dopage positif, on favorise la formation d'une charge positive sur le polymère, et la présence d'une espèce chargée négativement, le dopant, permet de stabiliser la charge positive sur le polymère. Une première oxydation d'une unité de la chaîne provoque la formation d'un polaron, soit une charge positive ainsi qu'un radical libre; une seconde oxydation d'une unité proche de la première sur la même chaîne entraîne la formation d'un bipolaron, soit la présence de deux charges positives [18, 23, 24]. Si la chaîne est hautement dopée, comme ce serait le cas après l'oxydation de nombreuses oxydations, les charges positives issues des bipolarons ont la possibilité de se déplacer le long de la chaîne. Cette délocalisation, à l'instar de la délocalisation des liaisons  $\pi$  décrite plus haut entraînant la formation de bandes de valence et de conduction, entraîne la formation de bandes

polaroniques, tel qu'il est montré dans la Figure 2-3 [15]. Dans les PThs et leurs dérivés tels que le PEDOT, les bandes polaroniques formées sont assez proches, voire embarquent l'une sur l'autre, assurant ainsi une conductivité métallique [18, 25]. Les dopants peuvent être assez variés, pouvant être des ions monoatomiques (chlorure), des ions polyatomiques de faible masse moléculaire (perchlorate), des ions polyatomiques de haute masse moléculaire (para-toluènesulfonate, P-TOS), des polyélectrolytes (poly(styrènesulfonate)) (PSS), voire même des molécules biologiques (héparine) [26].

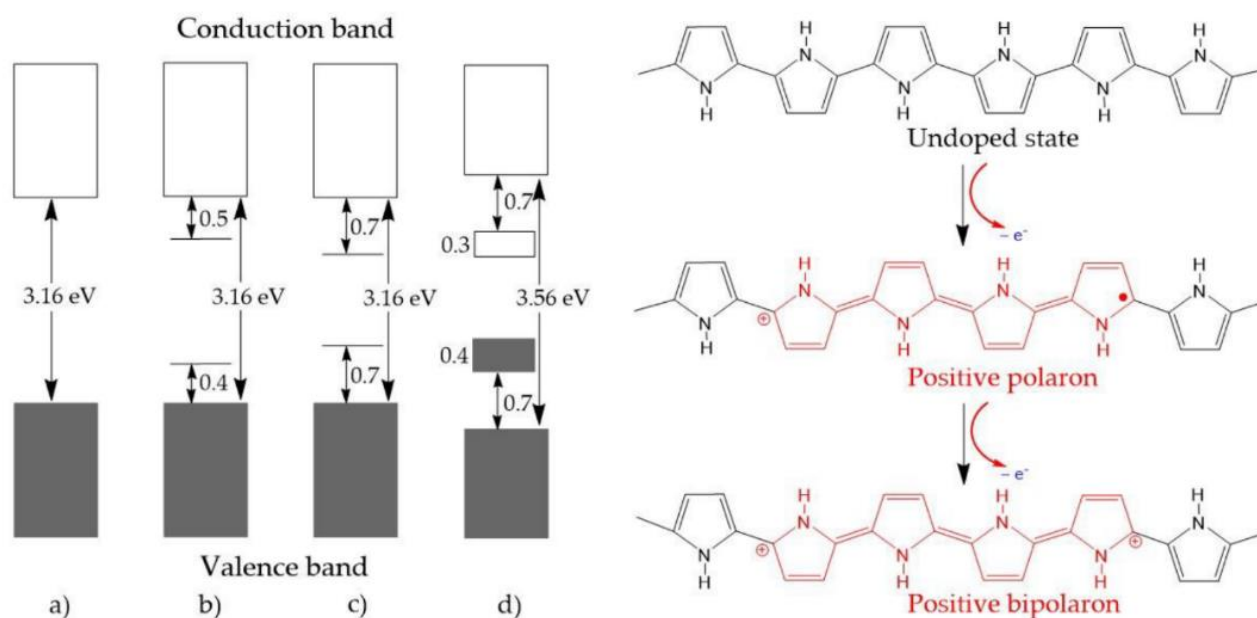


Figure 2-3: Bandes d'énergie pour un polymère non dopé (a) un polymère avec un polaron (b) un polymère avec un bipolaron (c) et un polymère hautement dopé possédant des bipolarons délocalisés (d). L'exemple du polypyrrole est donné sur la droite. Reproduit de [15] © 2017 avec la permission de Multidisciplinary Digital Publishing Institute

### 2.1.3 Types de polymères conducteurs

Considérant le fait qu'une alternance de liens simples et doubles soit la base afin d'obtenir des propriétés de conduction électronique, différentes molécules ayant cette caractéristique ont été étudiées. Les plus connues sont présentées à la Figure 2-4 [27].

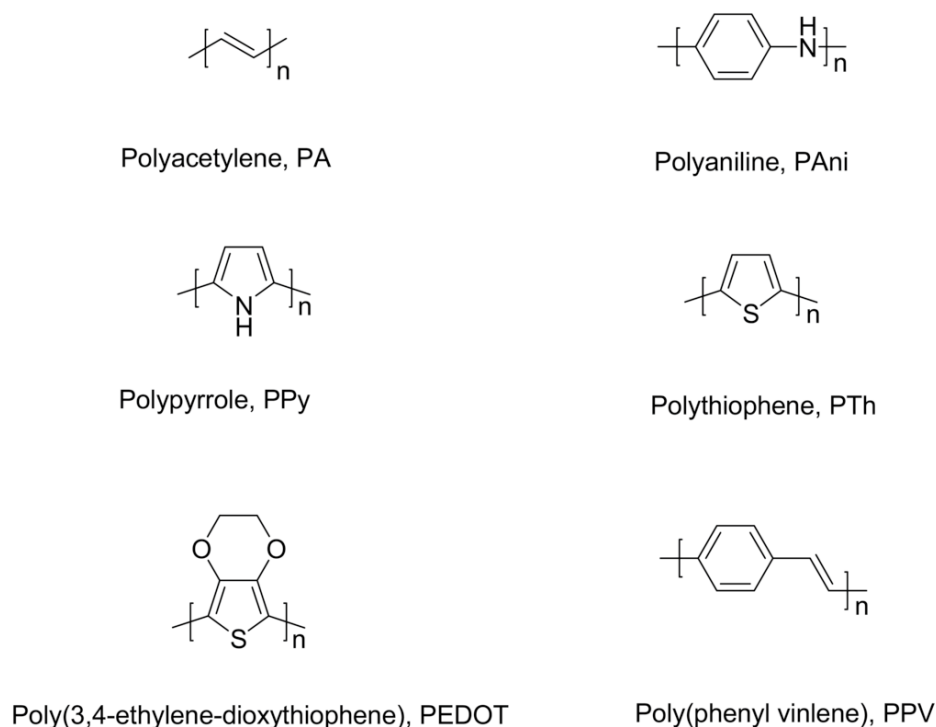


Figure 2-4 : Différents polymères conducteurs. Reproduit de [27] © 2007 avec la permission de Multidisciplinary Digital Publishing Institute

Le polyacétylène, que l'on peut retrouver sous forme *cis* et *trans* est le polymère à structure conjuguée de base, et également le premier à avoir été découvert. Celui-ci donne une conductivité élevée, pouvant aller jusqu'à  $10^5$  S/cm [28], mais l'instabilité chimique à l'air libre du polymère ont résulté en un déclin de l'intérêt pour ce matériau [29], amenant la recherche sur les OSC davantage vers les matériaux cycliques. Le polythiophène (Pth) et le polypyrrole (PPy) présentent des propriétés intéressantes en termes de conductivité électrique et de capacitance, mais souffrent de problèmes de stabilité à long terme [30]. Le polyaniline (PAn) présente un intérêt particulier principalement pour sa capacitance, qui est la plus élevée en raison de sa fraction de dopage plus élevée (50% alors qu'elle n'est que de 33% pour le polypyrrole et le polythophène) [31]. Cependant, la forme conductrice du PAn, dopée à 50%, n'est stable qu'en milieu acide, ce qui limite les intérêts par exemple, pour la biologie, bien que ce composé puisse servir dans d'autres usages [32]. Le poly (p-phénylène vinlène) (PPV) possède une grande cristallinité (80%) et conductivité électrique ( $10^4$  S/cm), et a été un polymère précurseur dans la fabrication de dispositifs pour l'optoélectronique [33].



Le poly(éthylènedioxythiophène) (PEDOT), dont le monomère est un monomère de thiophène auquel un groupement dioxyde d'éthylène attaché aux carbones 3 et 4 du cycle aromatique est aujourd'hui le matériau le plus scruté parmi les OSC. Bien que le groupement organique rajouté au monomère de thiophène contribue à alourdir la molécule, abaissant notamment la capacitance par unité de masse par rapport au PTh [31], la présence du groupement organique garantit une stabilité plus grande. La polymérisation du pyrrole ou du thiophène, se réalisant par couplage  $\alpha$ - $\alpha$ , engendre également des couplages de type  $\alpha$ - $\beta$  ( $\beta'$ ), ce qui a pour conséquence la formation de défauts structuraux, endommageant la stabilité électrochimique sur le long terme [34, 35]. Les carbones  $\beta$  étant bloqués pour l'EDOT, ceux-ci ne sont pas réactifs, permettant d'obtenir une réaction exclusivement par couplage  $\alpha$ - $\alpha$ , permettant ainsi d'obtenir un polymère plus stable électrochimiquement, ce qui a contribué à faire du PEDOT le polymère conducteur le plus étudié.

## **2.1.4 Synthèse des polymères semi-conducteurs**

Différentes voies sont possibles pour déposer les OSC, à savoir la synthèse en solution, la polymérisation en phase vapeur ainsi que l'électrodéposition, offrant différents avantages et inconvénients.

### **2.1.4.1 Synthèse en solution**

La synthèse en solution consiste à mélanger en une solution le monomère ainsi qu'un dopant et un agent oxydant dans un solvant. L'agent oxydant provoquera alors l'oxydation du monomère afin d'initier la chaîne de polymère, et d'obtenir un polymère dopé. Cette méthode est particulièrement populaire pour le cadre du PEDOT dopé au poly(styrènesulfonate) (PSS), un polyélectrolyte. En effet, bien que les chaînes de PEDOT résultant de la polymérisation soient hydrophobes et insolubles dans l'eau, cette méthode de polymérisation du PEDOT en PEDOT : PSS permet d'obtenir un matériau constitué d'un cœur riche en PEDOT : PSS enrobé d'une couche de PSS, le dopant étant en excès lors de la réaction. Le PSS étant hydrophile et soluble dans l'eau, ces grains de PEDOT : PSS enrobés dans une couche hydrophile synthétisés dans l'eau résultent en une dispersion dans de l'eau. Cette solution est polyvalente, permettant en effet de déposer le PEDOT : PSS de différentes façons, en employant des formulations appropriées.

Il est par exemple possible de déposer ces films par tournette, ce qui permet de couvrir de grandes surfaces de façon homogène; couplée à la photolithographie, cette méthode permet d'obtenir les motifs désirés avec une grande précision. Les dépôts par impression sont également réalisables, et ce, avec différents types. L'ajustement de la tension de surface, de la densité et de la viscosité permettent d'employer ce type de formulation à des fins d'impression à jet d'encre. La sérigraphie est également abondamment prise pour différentes applications en raison du peu d'équipements requis; la dispersion du PEDOT : PSS dans un solvant à viscosité très élevée est alors nécessaire. La popularité de ce matériau fait en sorte que des formulations commerciales existent aujourd'hui, faites pour ces applications.

La couche externe de PSS, bien que nécessaire à la dispersion du composé dans le solvant, entraîne cependant un inconvénient lorsque l'OSC est déposé en film; en effet, en créant une barrière de PSS, isolant entre les zones riches en PEDOT : PSS, conductrice, la conductivité du film est négativement affectée. Un traitement à l'acide sulfurique permet cependant d'éliminer le PSS en excès, rehaussant grandement la conductivité du film obtenu [36].

Bien que la production de PEDOT : PSS demeure le principal usage de ce type de polymérisation, d'autres manières d'employer cette voie de polymérisation existent. En effet, elle permet notamment de recouvrir de polymères conducteurs des matériaux isolants afin de les rendre conducteurs, ce qui est particulièrement intéressant pour recouvrir des tissus. Ainsi, des senseurs mécaniques, notamment pour la respiration, ont pu être fabriqués de cette manière, par Zhao et al. [37] et Chen et al. [38] à base de polypyrrole. Dans le premier, le tissu a d'abord été laissé à tremper dans une solution contenant le monomère, puis du chlorure de fer a été ajouté afin d'initier la réaction. Dans le second, la pièce de textile a d'abord été imprégnée par l'agent oxydant (chlorure de fer) et le dopant (p-TOS), avant l'ajout du monomère. Ces matériaux fibreux conducteurs peuvent alors servir de senseurs de pression, car l'application d'une pression compacte la structure et rapproche les fibres conductrices entre elles, augmentant alors la conductivité du matériau.

#### **2.1.4.2 Polymérisation en phase vapeur**

La polymérisation en phase vapeur (VPP) consiste à oxyder le monomère lorsque celui-ci est à l'état gazeux. Pour ce faire, une solution contenant un agent oxydant ainsi qu'un dopant est

déposée sur une surface, ou dans un matériau fibreux afin de l'imbiber de la solution. Après séchage, la surface en question est placée dans une chambre dans laquelle le mélange d'oxydant et de dopant est exposé au monomère en phase vapeur. Celui-ci réagit alors avec l'agent oxydant et le dopant afin de former le polymère dopé. À l'instar de la méthode décrite précédemment en synthèse liquide pour couvrir des matériaux, différents dopants peuvent être théoriquement employés, tels que le perchlorate ( $\text{ClO}_4$ ), le tétrafluoroborate ( $\text{BF}_4$ ), et le p-TOS, qui est pratiquement le seul à être employé ici.

Ce type de polymérisation a pour avantage l'obtention de polymères à conductivités très élevées. Par exemple, Mueller et al. [39] ont employé une polymérisation sous vide afin de synthétiser du PEDOT ayant des conductivités dépassant  $1500 \text{ S cm}^{-1}$ . Des conductivités encore plus élevées, dépassant 2000, voire  $2500 \text{ S cm}^{-1}$  ont été atteintes par Rudd et al [40, 41]. Pour ce faire, les chercheurs ont utilisé le p-TOS pour la polymérisation avant de réaliser un échange électrochimique de dopants, d'où résultaient des polymères dopés par un mélange de p-TOS et de  $\text{ClO}_4$ , un mélange de  $\text{NO}_3$  (nitrate) et de p-TOS, un mélange de chlorure et de p-TOS, un mélange de p-TOS et de chlorure, un mélange de p-TOS et de  $\text{PO}_4$  (phosphate), puis finalement du p-TOS seul. En ordre croissant de conductivité, les résultats ont respectivement donné  $\text{PO}_4$  et p-TOS, Cl et p-TOS, p-TOS,  $\text{NO}_3$  et p-TOS puis  $\text{ClO}_4$  et p-TOS [40]. Dans un article subséquent, le mélange de p-TOS avec perchlorate a été étudié plus en détail en raison des performances obtenues précédemment; le mélange de dopants s'est toutefois fait directement dans l'étape de la VPP, éliminant le besoin d'un échange électrochimique. Premièrement, différents ratios de dopants ont été testés. De plus, une méthode a été rapportée dans laquelle les dopants n'étaient pas mélangés en tant que tel, mais dans laquelle une première couche de perchlorate de fer était déposée, suivie d'une couche de p-TOS de fer, afin que la diffusion ayant lieu au cours de la réaction donne lieu à un polymère dopé par les deux espèces chimiques. Dans les cas où les deux dopants étaient mélangés, la conductivité était toujours inférieure à celle du PEDOT dopé seulement au p-TOS, avec une conductivité décroissant avec l'augmentation de la fraction de perchlorate. Le PEDOT obtenu lorsque les deux couches demeuraient séparées, mais dans laquelle la diffusion assurait un mélange des dopants, la conductivité électrique était la plus élevée, étant 1,35 fois celle du PEDOT :p-TOS [41].

La méthode de la VPP convient particulièrement bien aux films obtenus par électrofilage. Lors de la fabrication des fibres, le dopant et l'agent oxydant peuvent être directement incorporés au film obtenu lors de l'électrofilage, avant l'exposition au monomère. Boubée de Gramont et al. ont notamment pu produire ainsi des films maintenant leurs conductivités initiales après un étirement de 140% [42]. Étant donné que la polymérisation de ces composés engendre la production de protons comme sous-produits, le milieu s'acidifie progressivement, ce qui provoque la formation de matériau isolant au cours d'une réaction parallèle. Pour remédier à ce problème, une base, l'imidazole, a été ajoutée au milieu réactionnel, prévenant l'acidification.

Finalement, si l'impression pour les OSC est généralement associée au PEDOT : PSS déposé en solution, cette technique est utilisable avec la VPP. Il est effectivement faisable de déposer l'oxydant avec le dopant par impression, puis d'exposer la surface au monomère, ce qui permet d'obtenir des motifs voulus. C'est notamment ce qui a été effectué par Shin et al. pour la fabrication de transistors organiques à effet de champ [43]. Une couche d'or a d'abord été déposée par évaporation thermique, suivie d'un diélectrique, le poly(4-vinylphénol) (PVP) déposé par tournette. Le semi-conducteur, ici le pentacène, a été évaporé thermiquement par-dessus. La source et le drain en polypyrrole ont alors été conçus par la manière décrite précédemment, soit une première phase de dépôt par impression à jet d'encre de PSS (dopant) et de persulfate d'ammonium (APS), l'oxydant. L'exposition au pyrrole a ensuite généré les électrodes de contact en polypyrrole, complétant alors le transistor organique à film mince (OTFT). Le fonctionnement de ce type de transistor sera décrit à la section 2.2.2.

### **2.1.4.3 Électropolymérisation**

Ce type de polymérisation faisant l'objet de la section 2.3, les grandes lignes seront brièvement présentées ici. Dans ce type de polymérisation, l'agent oxydant n'apparaît pas, contrairement aux deux autres méthodes décrites. Ici, une électrode conductrice, généralement un métal, impose une tension ou un courant dans une solution contenant un dopant et un monomère. L'application d'une tension supérieure à la tension d'oxydation du monomère provoque alors la réaction de polymérisation du monomère, qui réagit alors avec le dopant afin de former le polymère dopé.

Bien que la nécessité d'une surface conductrice soit un inconvénient de cette technique, celle-ci présente l'avantage de ne pas avoir à concevoir de motifs particuliers étant donné le fait que la surface du polymère obtenu sera essentiellement la même que celle de la surface métallique de dépôt, malgré le fait que le dépôt de films épais donnera une surface de polymère légèrement supérieure à la surface métallique sur laquelle s'effectue la réaction. Ainsi, afin d'obtenir certains motifs, seule la création du motif de l'électrode métallique est nécessaire. Cela est particulièrement intéressant dans des applications dans lesquelles une surface métallique doit être entièrement recouverte par un polymère conducteur. Un exemple notoire se trouve notamment dans la fabrication d'électrodes implantables, fabriquées par du métal recouvert de polymère conducteur; l'électropolymérisation permet de recouvrir entièrement l'électrode d'un polymère conducteur, améliorant grandement les propriétés de ces électrodes.

Un autre aspect contribuant à l'intérêt de ce type de fabrication réside dans la stabilité électrochimique des électrodes obtenues. Bien que les OSC sont considérés comme un matériau d'intérêt pour la fabrication de supercondensateurs (SC), la faible stabilité électrochimique des électrodes à long terme lorsque le nombre de cycles est élevé. Huang et al. ont comparé la stabilité électrochimique du polypyrrole synthétisé en solution avec du polypyrrole électrodéposé [1]. Il a été constaté que le polymère électrodéposé supportait un nombre de cycles beaucoup plus élevé avant de perdre de sa capacité (97% de rétention après 15 000 cycles, 86% après 100 000 cycles et 50% après 230 000 cycles) alors que le polypyrrole synthétisé en milieu liquide supportait beaucoup moins de cycle. Alors que la synthèse en milieu liquide résulte en un matériau peu ordonné, l'électropolymérisation offre un matériau avec un agencement plus régulier des chaînes polymériques l'une par rapport à l'autre, facilitant la diffusion ionique et faisant donc en sorte que les ions pénétrant la structure au cours des cycles électrochimiques perturbent moins celle-ci, d'où la stabilité accrue.

## 2.2 Transistors

Les OSC présentent de nombreux avantages par rapport aux matériaux employés traditionnellement en électronique, notamment la flexibilité, la transparence dans plusieurs cas, ainsi qu'une bonne conductivité électrique ont fait en sorte que ceux-ci ont trouvé des applications dans les domaines de l'électronique et de l'opto-électronique. En effet, ces matériaux se retrouvent

comme électrodes dans les SC, (OLED) ainsi que dans les panneaux solaires (OPV). Un de leurs usages les plus prometteurs demeure cependant dans la fabrication de transistors.

Les transistors sont des dispositifs électroniques ayant été introduits dans les années 1950, et dont l'usage n'a cessé de croître : c'est en effet ce dispositif qui est à l'origine de la révolution informatique qu'a connu le XX<sup>e</sup> siècle, et sont encore aujourd'hui la composante de base de l'électronique et de l'informatique. Le concept des transistors repose dans le contrôle du courant entre deux électrodes, la source et le drain, séparés par un canal semi-conducteur dans lequel on fait varier le courant passant par une troisième électrode, la grille, séparée du canal par un diélectrique. Tel que mentionné précédemment, la conductivité des OSC peut être contrôlée à partir du niveau de dopage; cette possibilité de contrôler le courant dans l'OSC permet donc son application pour la fabrication des transistors. Essentiellement, on en retrouve trois types, à savoir les transistors organiques à effet de champ (OFET), les transistors organiques électrolytiques à effet de champ (EGOFET), ainsi que les transistors organiques électrochimiques (OECT).

### 2.2.1 Les transistors organiques à effet de champ (OFET)

Les transistors organiques à effet de champ classiques sont fabriqués en employant des matériaux solides, par exemple des polymères, comme diélectrique séparant la grille du canal. Dans de nombreux cas de transistors de ce type, le semi-conducteur est non dopé, et déposé à la tournette ou par évaporation, ce qui génère un film très mince. Ainsi, dans un semi-conducteur de type *p*, lors de l'application d'une tension négative à l'électrode de grille, le diélectrique entre la grille et le canal aura la même fonction que celle d'un diélectrique dans un supercondensateur, à savoir que par effet de champ, des charges positives vont s'accumuler dans le canal, à l'interface entre le canal et le diélectrique. La quantité de charges impliquée dans le canal en supposant deux plaques parallèles (grille et canal) est donnée par l'équation suivante [44] (1):

$$q = C * V = \frac{\epsilon\epsilon_0 A}{d} * V \quad (1)$$

*V* représente ici la tension à la grille, *C* la capacitance, *A* la surface du condensateur, *d* l'épaisseur du diélectrique,  $\epsilon$  la permittivité diélectrique relative du matériau, correspondant à sa polarisabilité, et  $\epsilon_0$  la permittivité du vide, soit  $8,854 \cdot 10^{-12}$  F/m. Il apparaît donc clairement que l'usage d'un

diélectrique à plus haute permittivité et plus basse épaisseur permet une opération du transistor à tensions de grilles plus basses. Bien que ce type de fonctionnement soit le plus courant pour les OFET, d'autres types sont possibles. Par exemple, dans le cas où l'OSC est déposé par une méthode donnant un film plus épais, soit par exemple par jet d'encre, et que le polymère est dopé chimiquement (voir Partie 2.1.2), le transistor fonctionne par appauvrissement, c'est-à-dire que le courant passe entre les électrodes de contact lorsqu'aucune tension n'est appliquée à la grille; lorsqu'une tension est appliquée, les porteurs de charges positives sont attirés loin des contacts électriques, ce qui empêche le passage du courant [45].

Plusieurs architectures peuvent être employées afin de fabriquer ces dispositifs. Celles-ci sont présentées dans la Figure 2-5 [46], offrant différents avantages et inconvénients. Par exemple, lorsque l'OSC est déposé sur les électrodes de contact (B et C), la résistance de contact entre les électrodes et le canal est plus élevée que dans le cas inverse (A et D). De même, lorsque les électrodes de contact sont éloignées du diélectrique (A et C), la résistance d'accès entre les électrodes et la zone de porteurs de charge du canal sera plus élevée que dans les autres cas (B et D). Finalement, dans les cas de grille au-dessus (C et D), la surface du canal sera plus rugueuse que dans les cas de grille en dessous (A et B), et c'est justement à cette surface que le canal conducteur se forme [47].

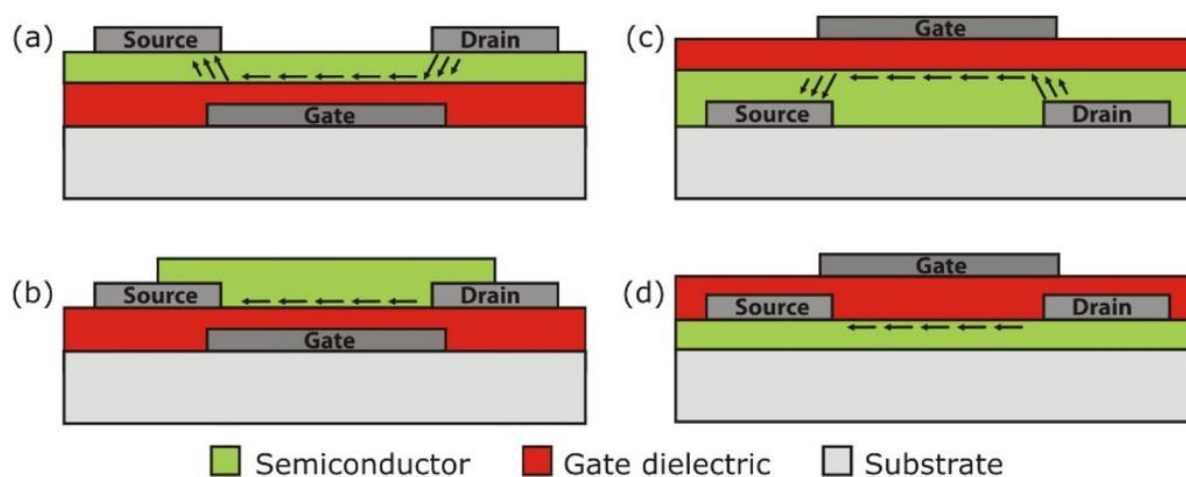


Figure 2-5 : Architectures employées pour les transistors organiques à effet de champ avec (a) Grille en dessous, contacts au-dessus (b) Grille en dessous, contacts en dessous (c) Grille au-dessus, contacts en dessous (d) Grille au-dessus, contacts au-dessus. Reproduit de [46] © 2015 avec la permission de Multidisciplinary Digital Publishing Institute

## 2.2.2 Les transistors organiques électrolytiques à effet de champ

Pour fabriquer un transistor organique à effet de champ, la grille doit être séparée du canal (OSC) par un diélectrique. La section précédente rapportait le fonctionnement des OFET lorsque le diélectrique était constitué d'un matériau solide. Or, celui-ci peut être remplacé par un électrolyte, soit une solution ionique, pouvant être une solution saline, un liquide ionique, un gel ionique, un polyélectrolyte ou alors un polymère électrolytique solide [48].

Lors de l'application d'une tension négative à l'électrode de grille, une double couche électrochimique se forme à l'interface entre l'électrolyte et le canal, présentée à la Figure 2-6 [49], en supposant que le canal est imperméable aux ions. Concrètement, comme dans le cas d'un diélectrique solide, des charges positives vont s'accumuler dans le canal, à sa surface, et les anions de l'électrolyte sont adsorbés sur la surface dans la couche externe, et d'autres ions sont adsorbés sur la couche externe, d'où le nom de double couche donné au phénomène.

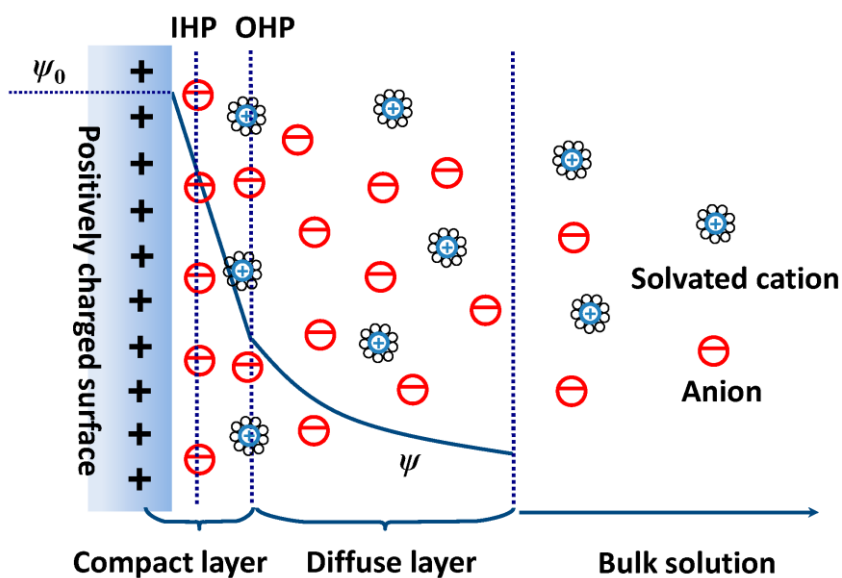


Figure 2-6 : Formation de la double couche électrochimique. Reproduit de [49] © 2019 avec la permission de Multidisciplinary Digital Publishing Institute

Dans ce cas, c'est la couche d'ions qui servira de diélectrique, celle-ci étant isolante. Étant de l'ordre de grandeur des ions adsorbés, l'épaisseur de la couche de diélectrique est extrêmement mince, et c'est donc ce qui permet d'opérer ce type de transistor avec des tensions de grille beaucoup plus faibles, d'environ 1 V.



Les EGOFET présentent également un autre avantage considérable par rapport aux OFET. En effet, la présence d'un électrolyte comme milieu de grille fait en sorte que le canal, et par conséquent le courant à la sortie, est sensible aux changements physico-chimiques ayant lieu dans l'électrolyte, d'où l'usage de ce type de transistor comme senseur ou biosenseur [50, 51].

### 2.2.3 Les transistors organiques électrochimiques

Ce type de transistor a une architecture similaire aux EGOFET, en dépit du fait que ces transistors sont perméables aux ions; contrairement aux autres types de transistors mentionnés précédemment, les OECT n'exploitent pas le dopage électrostatique de l'effet de champ, mais seulement le dopage électrochimique (voir Partie 2.1.2). Dans un transistor fonctionnant en enrichissement, un transistor non dopé relie les électrodes de contact. Lors de l'application d'une tension négative à la grille pour un OSC de type *p*, les anions de l'électrolyte pénètrent dans le film; la réaction électrochimique de dopage a alors lieu, et l'OSC conduit alors le courant. Les OECT les plus courants, cependant, sont ceux fonctionnant en appauvrissement. Pour expliquer le fonctionnement de ce type de transistors, deux cas de figure doivent être considérés, dépendamment du type de dopant. Dans le cas où le dopant, négatif, est de faible taille, celui-ci est mobile dans le film polymérique; lors de l'application d'une tension positive à la grille, ceux-ci peuvent alors migrer hors du film, dédopant alors l'OSC. Il est aussi possible que ce soient les cations de l'électrolyte qui migrent dans le film, compensant alors la charge négative portée par le dopant; afin d'assurer la neutralité du film, les charges ne sont alors plus injectées par les électrodes de contact, et la conductivité baisse. Dans le cas où le dopant est de haute taille, seul ce dernier mécanisme permet le contrôle du courant dans le canal. L'exemple de la structure et du fonctionnement de ce type de transistor est donné dans la Figure 2-7 [52]. La structure du PEDOT :PSS, fréquemment employé comme matériau pour bâtir le canal, est donné sur la gauche. Le PSS étant un polyélectrolyte, le mouvement des ions sera exclusivement dû aux cations de l'électrolyte. Ainsi, lorsqu'aucune tension n'est appliquée à la grille ( $V_{gs}$ ), les ions demeurent en solution. Le PEDOT étant dopé, un courant circule entre la source et le drain et le transistor est en mode « ON ». Lorsqu'une tension positive est appliquée, de 0,4V dans la figure, deux phénomènes ont lieu parallèlement. D'une part, une double couche électrochimique se forme à l'interface entre l'électrolyte et l'électrode de grille, qui peut être faite d'un matériau polarisable ou non; dans le

canal, les cations migrent dans le matériau; les charges de celles-ci auront comme effet de compenser les charges négatives portées par le PSS au lieu du PEDOT. Ceci aura comme conséquence d'empêcher l'injection des charges électroniques dans le polymère, bloquant ainsi le passage du courant. Le transistor sera donc passé en mode « OFF ». Ramener  $V_{gs}$  à 0V rétablira alors la situation initiale, à savoir que les ions ayant pénétré dans le matériau retourneront en solution, ce qui permettra à nouveau l'injection des charges électroniques dans le matériau. La figure met également en évidence une propriété du PEDOT :PSS qui est l'électrochromisme. Tel qu'on peut le voir, le PEDOT :PSS a une couleur bleu clair, et le PEDOT dédopé une teinte bleu foncé [8, 9]. Ceci peut être exploité pour des dispositifs d'affichage.

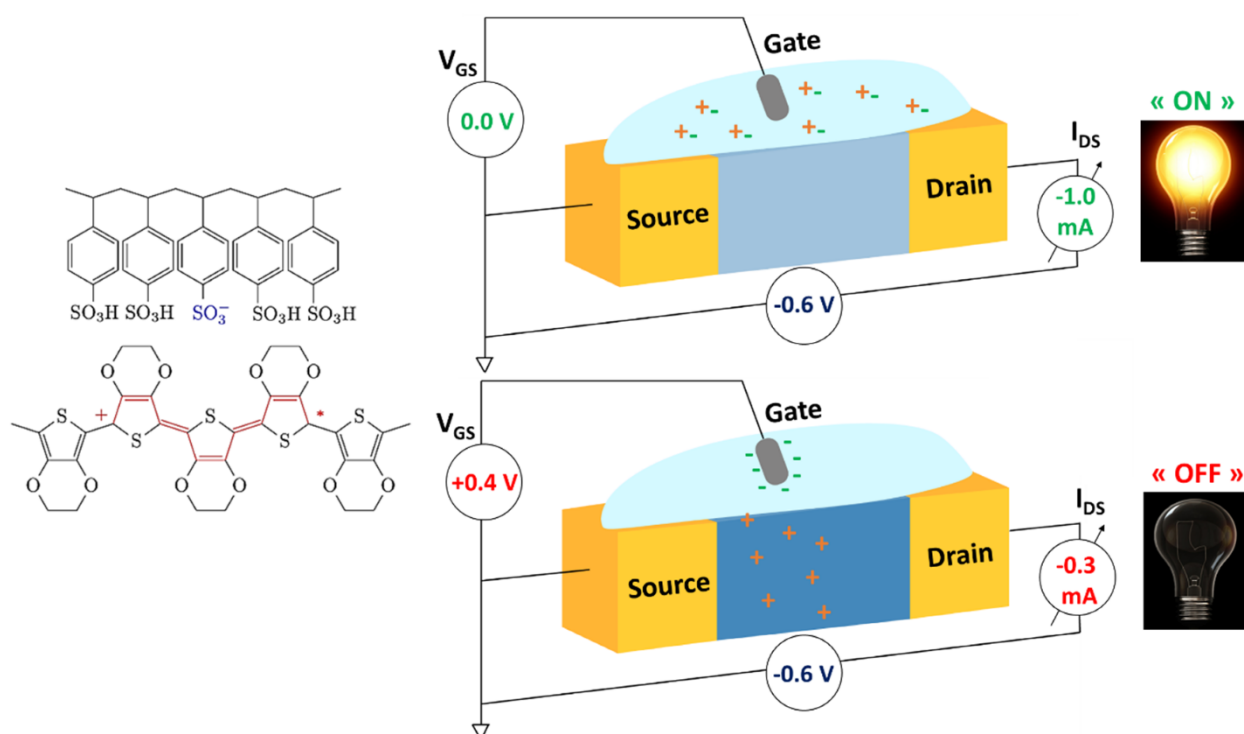


Figure 2-7 : Mode de fonctionnement d'un OEET. Reproduit de [52] © 2020 avec la permission de Multidisciplinary Digital Publishing Institute

En régime permanent, les équations décrivant le fonctionnement de ce type de transistors sont données par le modèle de Bernards [53, 54]:

En régime linéaire ( $V_{DS} > V_{GS} - V_{TH}$ ) (2):

$$I_{DS} = \mu C^* \frac{Wd}{L} \left[ 1 - \frac{V_{GS} - \frac{1}{2}V_{DS}}{V_{TH}} \right] V_{DS} \quad (2)$$

En régime de saturation ( $V_{DS} < V_{GS} - V_{TH}$ ) (3) :

$$I_{DS} = -\mu C^* \frac{Wd}{L} \frac{[V_{GS} - V_{TH}]^2}{2V_{TH}} \quad (3)$$

Dans ces équations,  $V_{DS}$ ,  $V_{GS}$  et  $V_{TH}$  correspondent respectivement aux tensions de drain, de grille et de seuil, soit la tension nécessaire pour dédoper le canal.  $I_{DS}$  correspond au courant de drain. Les dimensions du canal du transistor, ici  $W$ ,  $d$  et  $L$  sont respectivement la largeur, l'épaisseur et la longueur du canal. Finalement,  $\mu$  et  $C^*$  correspondent à la mobilité des charges électronique et à la capacitance volumétrique du matériau dont est fait le canal. On peut attribuer plusieurs figures de mérite afin d'évaluer les performances des OEECTs. Premièrement, puisqu'on cherche ici à faire baisser le courant en augmentant la tension à la grille, la différence entre le courant sans tension de grille « on » et le courant à tension de grille positive « off » devrait être maximisée. Une des premières caractéristiques permettant d'évaluer la performance d'un OEECT est donc le « ratio ON/OFF », qui correspond donc au ratio entre le courant en mode « on » et le courant en mode « off ». Une autre des caractéristiques importantes d'un transistor est sa capacité d'amplification d'un signal à la grille. Pour cela, on définit la transconductance comme la variation du courant de sortie par rapport à une variation de tension de grille (4):

$$g_m = \left| \frac{\partial I_{DS}}{\partial V_{GS}} \right| \quad (4)$$

On peut alors décliner cette équation en deux versions selon qu'on se trouve en zone linéaire ou saturée [54] :

En régime linéaire ( $V_{DS} > V_{GS} - V_{TH}$ ) (5) :

$$g_m = -\mu C^* \frac{Wd}{L} V_{DS} \quad (5)$$

En régime de saturation ( $V_{DS} < V_{GS} - V_{TH}$ ) (6):

$$g_m = \mu C^* \frac{Wd}{L} [V_{GS} - V_{TH}] \quad (6)$$

Si on s'intéresse également aux propriétés des transistors en régime transitoire, on définit également le temps de commutation comme le temps nécessaire pour passer de l'état « on » à l'état « off » et vice versa. Si ce paramètre n'est pas nécessairement essentiel dans le cas d'applications comme les senseurs, les applications pour des circuits logiques ou la mesure de signaux vitaux comme les électrocardiogrammes nécessitent cependant des temps de commutation faibles [55, 56].

## 2.3 L'électrodéposition

### 2.3.1 Mécanisme de polymérisation

La polymérisation des polymères conducteurs en appliquant un potentiel électrique se déroule en plusieurs étapes. Les monomères doivent tout d'abord être adsorbés à la surface de polymérisation. Parallèlement, l'application d'une tension positive à l'électrode engendrera la présence d'une double couche électrochimique, dans laquelle les anions dans l'électrolyte, ici les dopants dans le futur film polymérique seront adsorbés à la surface, et les cations seront localisés dans la couche diffuse (voir Figure 2-6). L'adsorption sera alors compétitive entre les monomères et les anions. En utilisant un modèle d'adsorption de Langmuir, dans lequel on considère que tous les sites d'adsorption sont équivalents, que chaque site peut soit contenir un monomère, un dopant ou demeurer vide, et qu'au moment de l'adsorption les composés n'interagissent pas, on a [57]:

$$K_{eq}^{A^-} = \frac{[A_{ad}^-]}{S[A^-]}$$

$$K_{eq}^M = \frac{[M_{ad}]}{S[M]}$$

Avec  $A^-$  le dopant,  $M$  le monomère,  $S$  la surface totale de sites d'adsorption libres. Les termes entre crochets réfèrent à la concentration du monomère et de l'anion, et les termes entre

crochets identifiés par  $ad$  correspondent à la fraction de sites actifs occupés par telle espèce chimique.

En considérant également le fait que le nombre de sites actifs est égal à la somme des sites libres, des sites occupés par un monomère ainsi que des sites occupés par un anion, on a :

$$S_0 = S + [A_{ad}^-] + [M_{ad}]$$

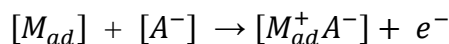
D'où la fraction de sites actifs occupés par des monomères adsorbés pouvant s'écrire :

$$\theta_M = \frac{[M_{ad}]}{S_0} = \frac{K_{eq}^M S [M]}{S + K_{eq}^{A^-} S [A^-] + K_{eq}^M S [M]} = \frac{K_{eq}^M [M]}{1 + K_{eq}^{A^-} [A^-] + K_{eq}^M [M]}$$

Parallèlement, la fraction de sites occupés par les dopants est de :

$$\theta_{A^-} = \frac{[A_{ad}^-]}{S_0} = \frac{K_{eq}^{A^-} S [A^-]}{S + K_{eq}^{A^-} S [A^-] + K_{eq}^M S [M]} = \frac{K_{eq}^{A^-} [A^-]}{1 + K_{eq}^{A^-} [A^-] + K_{eq}^M [M]}$$

Si on considère que l'étape limitante de la réaction est l'oxydation d'un monomère adsorbé en réagissant avec un ion en solution, fait confirmé par les données expérimentales de Li [58], soit par l'équation suivante :



L'équation décrivant la cinétique de la solution devient alors :

$$K_r = k_1 * [M_{ad}] * [A^-] = \frac{k_1 * [A^-] * K_{eq}^M [M]}{1 + K_{eq}^{A^-} [A^-] + K_{eq}^M [M]}$$

Finalement, l'équation étant une oxydation, un électron est perdu par le monomère et ira rejoindre le circuit externe, la cinétique se traduisant alors par un courant mesuré :

$$I = K_e * K_r = \frac{K_e * k_1 * [A^-] * K_{eq}^M [M]}{1 + K_{eq}^{A^-} [A^-] + K_{eq}^M [M]}$$

On obtient alors l'équation finale décrivant la cinétique de réaction [59] (7):

$$I = \frac{K * [A^-] * K_{eq}^M [M]}{1 + K_{eq}^{A^-} [A^-] + K_{eq}^M [M]} \quad (7)$$

Bien que l'oxydation du monomère soit l'étape limitante du mécanisme réactionnel ainsi que la partie faisant intervenir le courant externe puisqu'on se trouve en présence d'une réaction d'oxydation, d'autres étapes suivent, tel que présenté dans la Figure 2-8 [60] dans le cas du PTh et du PPy. Lors de l'oxydation du monomère, on obtient une forme mésomère du composé affichant trois différents états, le radical libre pouvant se trouver soit sur l'hétéroatome soit sur un des carbones  $\alpha$  ou  $\beta$ ; cependant, des calculs d'orbitales moléculaires ont déterminé que la densité la plus élevée pour le radical libre se trouvait sur le carbone  $\alpha$  [61, 62]. La probabilité de trouver le radical libre étant la plus élevée sur le carbone  $\alpha$ , il se conçoit donc que la dimérisation suivant l'oxydation est largement dominée par le couplage  $\alpha$ - $\alpha$ . Tel qu'il a été mentionné précédemment dans la partie 2.1.3, d'autres couplages avec les carbones  $\beta$  sont possibles, à l'exception du PEDOT; ceux-ci entraînent la formation de défauts structuraux affectant la stabilité du matériau. Une fois la dimérisation effectuée, les dimères obtenus peuvent être à leur tour oxydés comme les monomères; celui-ci possédant un potentiel d'oxydation inférieur à celui du monomère, cela facilite alors la réaction [59]. Il a été mentionné précédemment que les monomères, en s'oxydant, s'associaient à un anion, d'où l'équation cinétique proportionnelle à la concentration en anions; or, les anions en question n'apparaissent pas dans le mécanisme présenté dans la Figure 2-8 [60]. Le rôle de ces anions et leur importance dans la cinétique réactionnelle sont de nature avant tout électrostatique; le couplage  $\alpha$ - $\alpha$  de deux monomères oxydés nécessite la rencontre entre deux espèces positivement chargées. Cette réaction de couplage est négativement affectée par la répulsion électrostatique entre les deux molécules. La combinaison d'un monomère oxydé avec un anion a pour effet la réduction de cette répulsion, facilitant ainsi la réaction [58, 63].

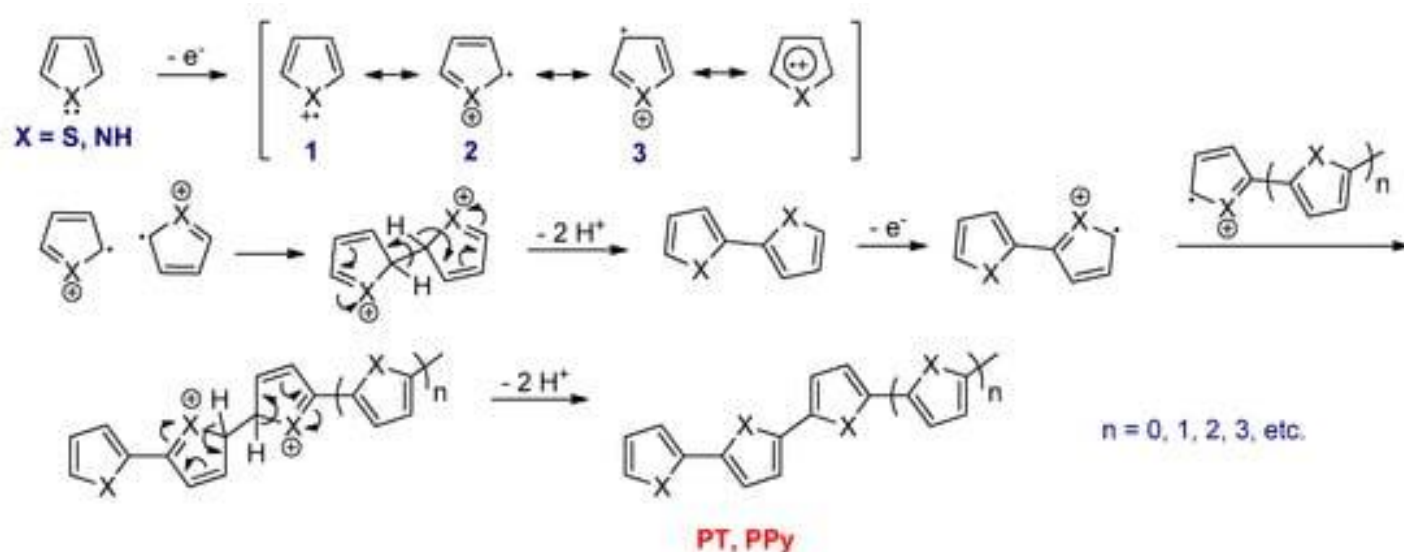


Figure 2-8 : Mécanisme d'électropolymérisation du thiophène et du pyrrole. Reproduit de [60]

© 2020 avec la permission de Multidisciplinary Digital Publishing Institute

Le mécanisme d'électropolymérisation de l'aniline est présenté à la Figure 2-9 [64]. Celui-ci est très similaire au mécanisme précédent pour le PTh et le PPy, bien que quelques différences soient notables. Premièrement, afin de former un radical libre sur l'azote, il est nécessaire de fournir un proton afin d'obtenir un groupement ammonium; puis, la dissociation de ce proton lors de l'oxydation du monomère permet d'obtenir un groupe  $-NH_2^+$  accompagné d'un radical libre, permettant d'initier la réaction de polymérisation. La nécessité d'un proton pour la réaction illustre la nécessité d'opérer en milieu acide pour l'électrosynthèse de ce composé, que l'on travaille en milieu aqueux ou non. Finalement, alors que pour les deux composés précédents, la dimérisation était produite par un couplage  $\alpha$ - $\alpha$ , elle se fait ici par le couplage entre l'azote et le carbone.

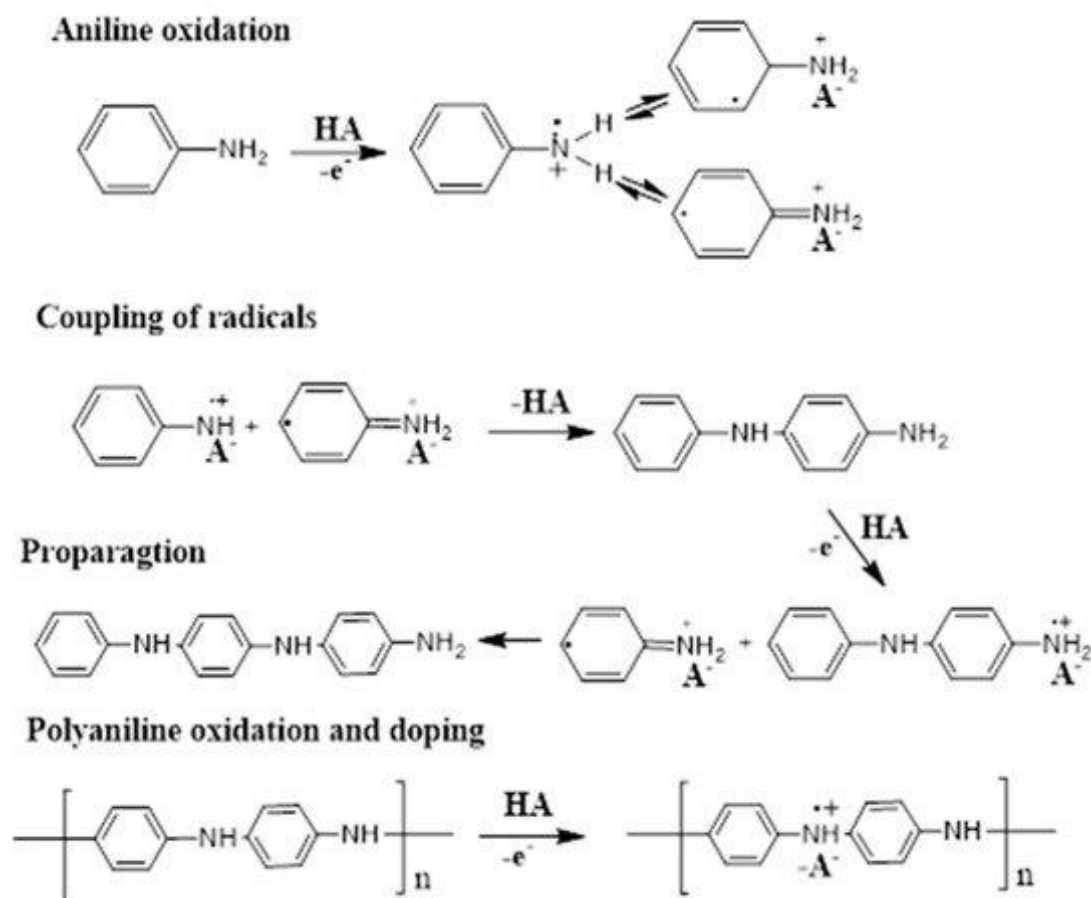


Figure 2-9 : Mécanisme d'électropolymérisation de l'aniline. Reproduit de [64] © 2020 avec la permission de Multidisciplinary Digital Publishing Institute

## 2.3.2 Modes de polymérisation

### 2.3.2.1 Polymérisation par courant direct

La polymérisation à courant direct est la plus employée, de loin; celle-ci se décline en trois différents modes de polymérisation que sont les modes galvanostatiques, potentiostatiques et potentiodynamiques. Les courbes de croissance de ces polymères sont présentées à la Figure 2-10. Différents avantages et inconvénients sont présents pour ces méthodes. Par exemple, le mode potentiodynamique consiste à balayer la tension à l'électrode de travail entre un potentiel bas dans lequel le polymère est réduit, donc dédopé, et un potentiel élevé afin non seulement de doper le



polymère, mais également d'oxyder le monomère afin de polymériser ce dernier. Ainsi, ce mode permet de mettre en évidence le domaine d'électroactivité du polymère à travers la voltammétrie cyclique, ainsi que de donner le potentiel d'oxydation optimal du polymère; de plus, la capacité de choisir le domaine de tension dans lequel est réalisé le cycle électrochimique en plus de la vitesse de balayage offre de nouveaux paramètres sur lesquels il est possible de jouer afin d'altérer les propriétés du polymère. Le mode potentiostatique consiste à fixer la tension à l'électrode de travail, c'est-à-dire, d'imposer les conditions thermodynamiques de la réaction puis de laisser celle-ci se dérouler avec la cinétique décrite dans la partie 2.3.1. Tel que présenté à la figure suivante, trois zones sont discernables dans la courbe traçant l'évolution du courant en fonction du temps; premièrement, un mécanisme de nucléation initiant la formation du polymère dans laquelle le courant mesuré est très élevé. Vient ensuite une croissance en 2D du matériau affichant un courant constant, puis une croissance en 3D dans laquelle la valeur du courant va croître. Finalement, le mode galvanostatique consiste à imposer un courant constant; on va donc imposer une cinétique à la réaction [65]. Cette imposition des conditions de cinétique permet d'obtenir une méthode particulièrement fiable d'obtenir des dépôts. En effet, tel qu'il a été vu précédemment, la cinétique de polymérisation en mode potentiostatique ou potentiodynamique dépend notamment des concentrations de monomères et de dopants; elle dépend également de la répartition des molécules adsorbées, rendant le processus davantage dépendant de la présence d'impuretés. Finalement, la cinétique issue de l'équation de réaction étant traduite par un courant, celui-ci dépendra fortement de la surface de dépôt; advenant le cas où une certaine rugosité soit présente à la surface de l'électrode, notamment à cause du matériau employé ou de conditions de la surface dus à des dommages comme des égratignures, il en résulterait une augmentation de la surface active, produisant un plus grand courant obtenu à cause de l'augmentation du nombre de molécules adsorbées. Il en résulte donc que le contrôle de la charge déposée, en coulomb par  $\text{cm}^2$  sera plus difficilement contrôlable puisque le courant obtenu dépend fortement de paramètres peu prévisibles. En revanche, le mode galvanostatique permet de contrôler précisément la charge déposée, car elle ne dépend que du courant déposé ainsi que du temps de réaction, deux paramètres pouvant être précisément déterminés [66]. Ces trois manières de polymériser par électrodéposition les films de polymères conducteurs permettent de faire varier la morphologie, tel qu'il est démontré aux Figures Figure 2-11, Figure 2-12 et Figure 2-13 [67].

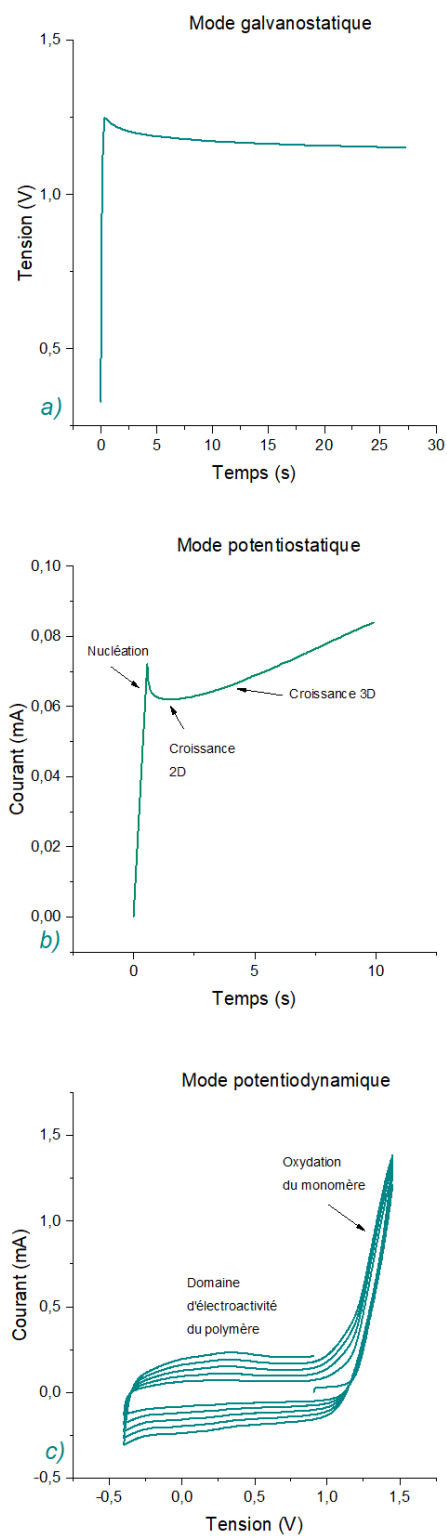


Figure 2-10 : Modes d'électropolymérisation des polymères conducteurs avec les modes (a) galvanostatique (b) potentiostatique et (c) potentiodynamique

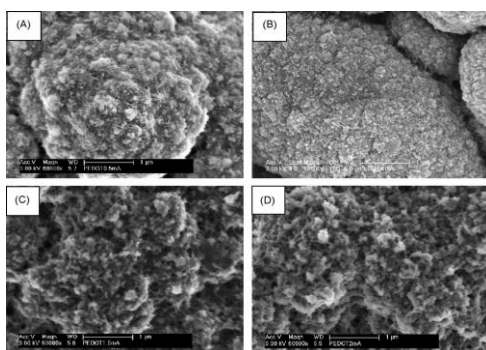


Figure 2-11 : Films de PEDOT polymérisé galvanostatiquement à des densités de courant (a) de 0,5 (b) 1 (c) 1,5 et (d) 2 mA/cm<sup>2</sup>. Reproduit de [67] © 2008 avec la permission d'Elsevier

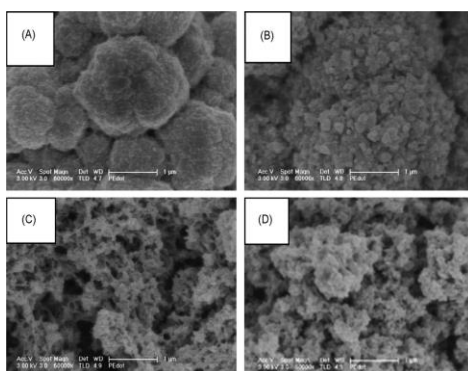


Figure 2-12 : Films de PEDOT polymérisé potentiostatiquement à des tensions de (a) 0,90 (b) 1,00 (c) 1,10 (d) 1,20 V vs une électrode standard au calomel (SCE). Reproduit de [67] © 2008 avec la permission d'Elsevier

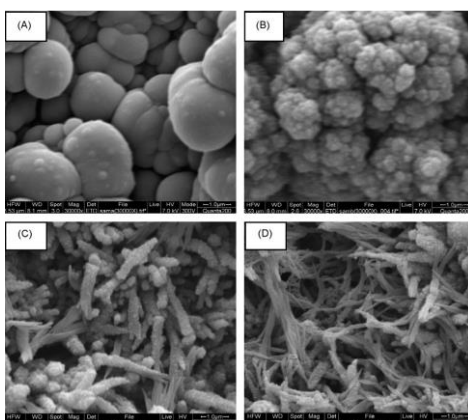


Figure 2-13 : Films de PEDOT polymérisé potentiodynamiquement à une vitesse de balayage de 10mV/s à des gammes de tensions allant de 0 à (a) 0,90 (b) 1,00 (c) 1,10 (d) 1,20 V vs une électrode standard au calomel (SCE). Reproduit de [67] © 2008 avec la permission d'Elsevier

### 2.3.2.2 Polymérisation par courant alternatif

La polymérisation par courant alternatif a été encore peu explorée à ce jour. Cette méthode consiste à faire alterner la tension électrique entre deux électrodes faiblement espacées. Koizumi, Ohira et al. ont employé cette méthode en faisant intervenir un couple d'électrodes bipolaires; ainsi, entre les deux électrodes une différence de potentiel sera appliquée [68, 69]. Lorsque la tension est positive aux bornes d'une électrode, le monomère EDOT est oxydé, ce qui démarre la réaction; une tension négative apparaît alors à la borne opposée de l'électrode bipolaire, engendrant une réaction de réduction d'une molécule sacrificielle, ici le benzoquinone.

La fréquence employée peut varier, ce qui permet de jouer sur la morphologie obtenue. La tension maximale, positive et appliquée à l'anode doit être égale à la tension d'oxydation du monomère, et la tension minimale, négative et appliquée à la cathode, doit être égale à la tension de réduction de la molécule sacrificielle. La Figure 2-14 présente le dispositif expérimental nécessaire, à savoir les deux électrodes bipolaires ainsi que les réactions d'oxydoréduction, le recouvrement de l'espace entre les deux électrodes, puis la morphologie fractale obtenue. Le mécanisme de croissance du matériau fibreux par alternance de polarité des électrodes est présenté dans la Figure 2-15.

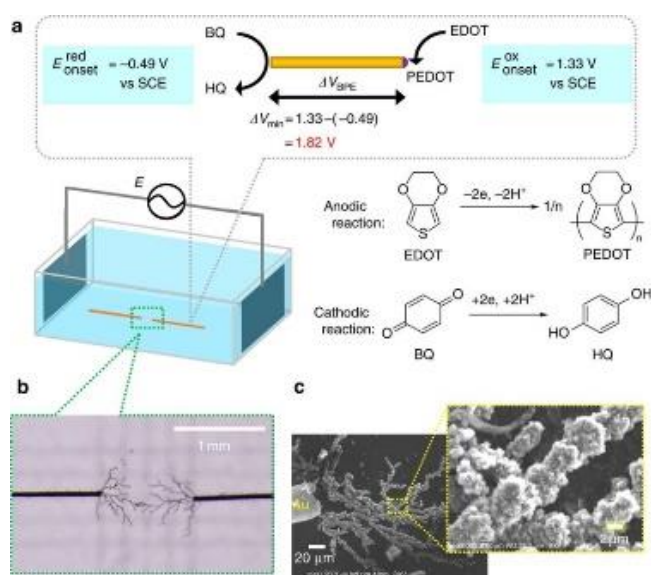


Figure 2-14 : Dispositif de polymérisation en courant alternatif avec a) le mécanisme d'oxydoréduction en jeu, b) la jonction entre les deux électrodes et c) les fibres obtenues vues au MEB. Reproduit de [68]. © 2016 avec la permission de Springer Nature

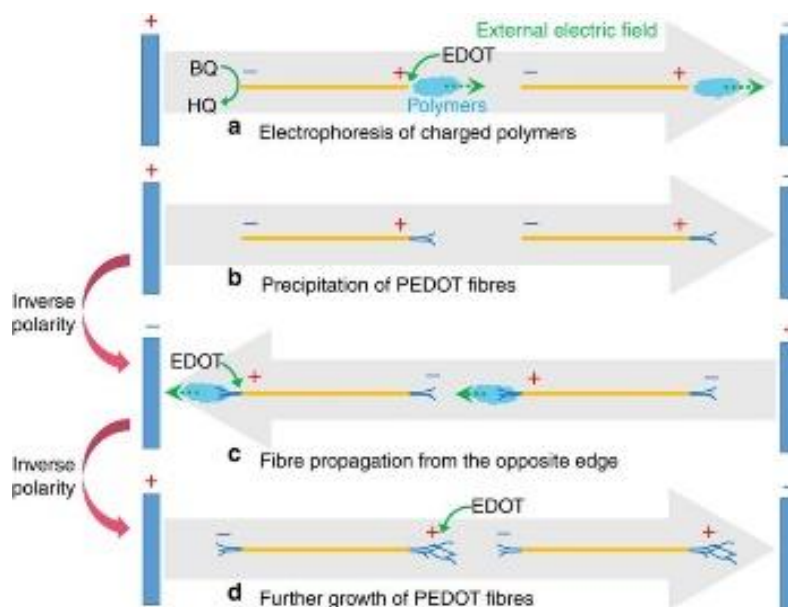


Figure 2-15 : Croissance du polymère lors de l'électrodéposition par courant alternatif.

Reproduit de [68] © 2016 avec la permission de Springer Nature

Une méthode similaire a également été employée par Eickenscheidt et al., mais utilisant plutôt des pulsations de tension, que l'on peut considérer comme un courant alternatif carré, contrairement à l'usage d'une tension sinusoïdale décrite précédemment; ici, la réaction n'a été étudiée que sur une électrode (voir Figure 2-16) [70]. La tension maximale et la fréquence sont demeurées constantes à des valeurs respectives de 4V et de 5Hz, alors que la tension minimale ainsi que la fraction du temps de tension positive sur le temps de pulsation total (DF) ont été variées, avec des tensions minimales de -4, -2 et 0V, et une fraction de temps de 25, 50 et 75%.

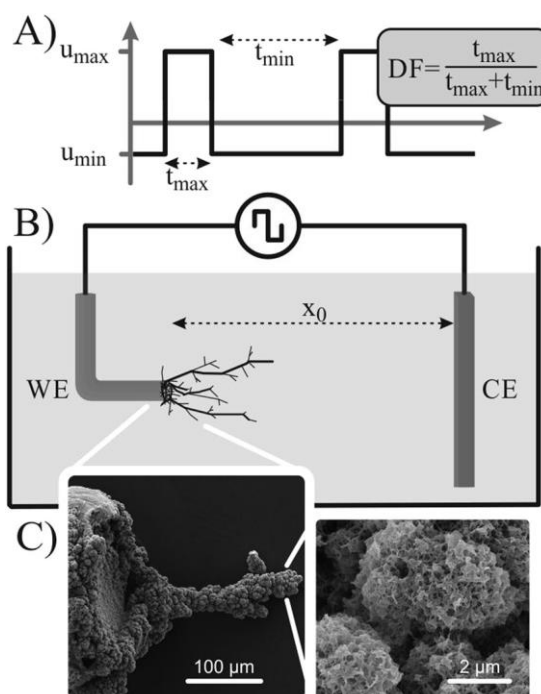


Figure 2-16 : Fabrication de fibres de PEDOT par courant alternatif carré avec a) la fonction de potentiel électrique à l'électrode de travail, b) la croissance du matériau à l'électrode de travail et c) le film obtenu visualisé au MEB. Reproduit de [70] © 2019 avec la permission de Springer

Nature

Après 120 secondes de déposition, les fibres obtenues ont été observées à l'aide d'un microscope optique, les résultats et leurs explications étant présentés à la Figure 2-17. Lorsque le potentiel est positif, à  $t_{\max}$ , deux phénomènes se produisent : d'une part, le monomère est oxydé, portant alors une charge positive; d'autre part, le monomère est repoussé par l'électrode dont la tension est également positive. Lorsque le potentiel nul ou négatif, à  $t_{\min}$ , le monomère oxydé sera soit fortement attiré vers l'électrode si la tension y est de -4V, faiblement attiré à -2V ou ne subira

aucun d'effet si la tension  $y$  est nulle. Si on considère le cas dans lequel le DF est de 25%, un temps très court sera alloué à la production et à la répulsion des charges positives, et un temps plus élevé sera octroyé pour l'attraction de ces mêmes charges; ainsi, si  $u_{\min}$  est de -4V, toutes les charges seront attirées, permettant d'obtenir un film compact. L'augmentation de  $u_{\min}$  mènera à une plus faible attraction des cations à proximité de l'électrode, d'où la structure davantage fibreuse et fractale en augmentant  $u_{\min}$ . Le même effet est observé à un DF de 50%, mais le temps donné pour la production et la répulsion sera plus élevé, ce qui donnera des structures plus fibreuses et étendues qu'à un DF de 25%. À un DF de 75% cependant, la production d'EDOT<sup>+</sup> sera plus rapide, créant des matériaux plus compacts et moins fibreux; cependant, à -4V, une forte attraction rapide de l'EDOT<sup>+</sup> entraînera ces monomères vers l'extrémité du site de polymérisation, expliquant une croissance directe observée.

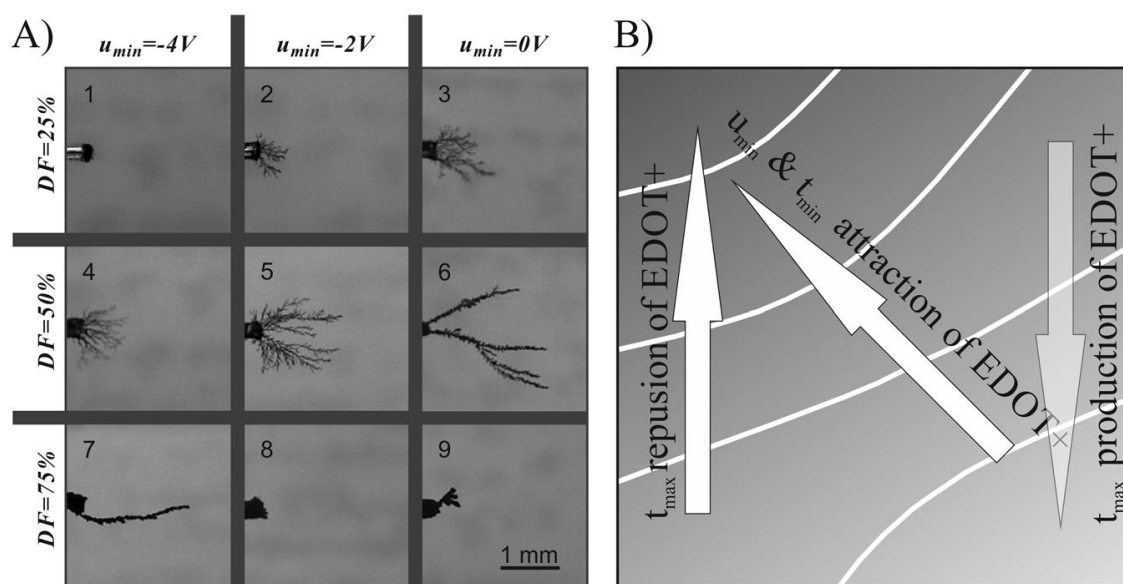


Figure 2-17 : (a) PEDOT après 120 secondes de déposition (b) Influence des paramètres de déposition sur la structure compacte ou fibreuse des films obtenus. Reproduit de [70] © 2019 avec la permission de Springer Nature

## 2.3.3 Paramètres influençant les propriétés

### 2.3.3.1 Rôle de l'électrolyte

Il a été mentionné dans la partie 2.3.1 le rôle qu'avait le dopant dans la réaction, en termes de couplage avec les monomères oxydés. Puisque celui-ci intervient dans le mécanisme de la réaction, il est prévisible que le type de dopant aura un impact sur les propriétés du film (morphologie, conductivité, etc.). En effet, dépendamment de sa taille, de sa géométrie, de la présence de zones hydrophobes dans la molécule, le dopant peut donner des géométries très variées, et de nombreuses parutions en rendent compte. À titre d'exemple, le dépôt galvanostatique de PEDOT à une densité de courant de  $0,24 \text{ mA/cm}^2$  sur de l'oxyde d'étain dopé au fluor pour 180 secondes a été étudié par Xu et al. [71]. Les dopants employés étaient le chlorure, le pTOS, le nitrate et le perchlorate, dans des solutions aqueuses. Les morphologies observées au microscope électronique à balayage sont présentées en Figure 2-18.

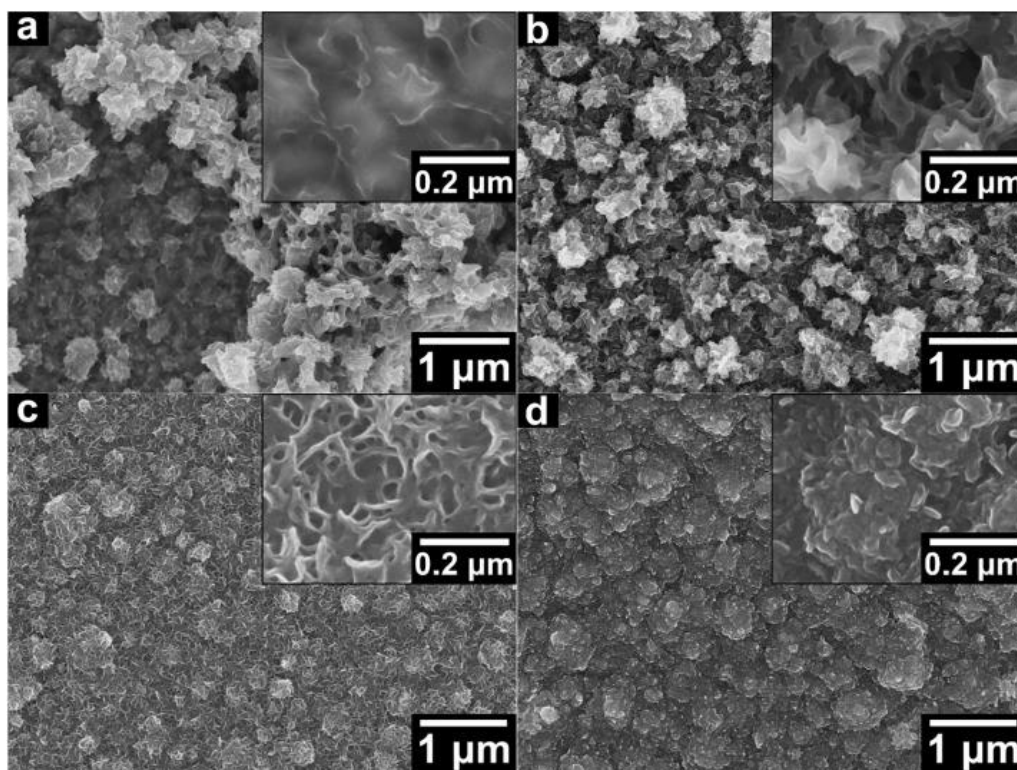


Figure 2-18 : Morphologie des films de PEDOT dopés avec (a) du chlorure (b) du paratoluènesulfonate (c) du nitrate (d) du perchlorate. Reproduit de [71] © 2020 avec la permission d'Elsevier



La différence entre les différentes morphologies peut être exploitée pour certaines applications. Par exemple, dans le but de réaliser des électrodes neuronales implantables, les films doivent posséder à la fois des propriétés électriques satisfaisantes tout en assurant une compatibilité maximale avec les tissus biologiques. Dans ce but, Baek et al. ont comparé trois différents dopants, soit du plus petit au plus grand le  $\text{ClO}_4$ , le p-TOS, et le PSS avec des épaisseurs variables dans des films polymérisés dans un mélange d'eau et d'acétonitrile (50% vol) sur du platine à une densité de courant de  $0,5 \text{ mA/cm}^2$  [72]. Plus le dopant était petit, donc le plus le film affichait une morphologie nodulaire, offrant des meilleures propriétés électriques en termes de stockage de charge et d'impédance. Pareillement, l'augmentation de l'épaisseur contribuait également à renforcer cet effet, les films plus épais donnant de meilleures propriétés. Cependant, cette amélioration des propriétés électriques vient avec un plus faible attachement des cellules neuronales aux films plus rugueux, celles-ci préférant les structures plus lisses obtenues avec le PSS. Il y a donc une balance à trouver dans ce type d'applications; dans ce cas-ci il a été déterminé que les films polymérisés avec du p-TOS avec une densité de charge de polymérisation de  $0,05 \text{ mC/cm}^2$  offraient les meilleures propriétés.

L'anion de l'électrolyte, qui se retrouve incorporé dans le film dont il est le dopant, est le composé de l'électrolyte entre les deux ions ayant reçu pratiquement toute l'attention, le cation balançant la charge étant très souvent négligé dans les publications. Cependant, une étude récente publiée en 2019 par Fuentes et al. a contribué à éclairer cet aspect souvent négligé de l'électropolymérisation [73]. Dans cet article, le PEDOT a été synthétisé potentiodynamiquement avec des tensions allant de  $-0,8$  à  $0,8 \text{ V}$  à  $50 \text{ mV/s}$  dans de l'acétonitrile, sur du carbone vitreux. Le dopant est demeuré le même, soit le metallacarborane  $(\text{Co}(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2)^-$  tandis que le cation était un ion de la colonne des alcalins, soit  $\text{H}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  et  $\text{Cs}^+$ . Il a été obtenu que les propriétés des films différaient selon le cation employé, que ce soit en termes de morphologie, de capacité, d'impédance et de conductivités ionique et électronique. Ce résultat, inattendu en raison de la non-participation du cation dans la réaction d'électropolymérisation, a été attribué à la différence du rayon de solvation des cations; le dopant interagit en solution avec le cation solvaté par des liens électrostatiques. Dépendamment du rayon de solvation, l'interaction peut être plus ou moins forte, ce qui engendre soit un couplage entre le cation et l'anion aussi fort que celui entre l'anion et le monomère oxydé ou l'anion peut être entièrement libre. Ainsi, bien qu'il n'intervienne pas

directement dans la réaction, le cation joue un rôle dans le développement du film en raison des interactions électrostatiques en présence entre les espèces chimiques en solution [73].

Finalement, la concentration de l'électrolyte a également été étudiée dans quelques publications. En effet, la cinétique de l'électropolymérisation dépend de la concentration du dopant [58, 59]. Dans les méthodes de polymérisation potentiostatique ou galvanostatique, la cinétique n'est pas directement contrôlée, contrairement au mode galvanostatique. Ainsi, plusieurs articles se servent de la concentration de l'électrolyte lors de l'électropolymérisation pour jouer sur la cinétique. L'étude de l'effet de la concentration de l'électrolyte sur les films a été étudié par exemple pour la fabrication de SC [2, 74]. Diverses propriétés ont été mesurées selon la concentration de l'électrolyte, notamment l'impédance [75], le taux de dopage, mesuré pour plusieurs dopants à diverses concentrations [76], ou encore pour les propriétés thermoélectriques [77]. Cependant, l'effet de la concentration de l'électrolyte sur les films déposés galvanostatiquement n'a pas été examiné à ce jour.

### **2.3.3.2 Rôle du solvant**

En plus de l'électrolyte, le solvant possède un rôle important dans les propriétés du film. Dans le but d'optimiser les performances des électrodes implantables, des études ont été réalisées afin de comparer les films obtenus par déposition galvanostatique dans des solvants aqueux ou organiques [78, 79]. La Figure 2-19 présente les films déposés dans du carbonate de propylène, de l'acétonitrile et de l'eau. Une différence majeure apparaît entre les films déposés dans l'eau, fermés et compacts, et ceux déposés dans des solvants organiques, ouverts et poreux. Ces derniers se sont avérés plus intéressants pour cette application en termes de capacité, d'impédance et d'adhésion au substrat, un paramètre fondamental dans les électrodes implantables. La différence de morphologie peut s'expliquer par différents facteurs. La solubilité de l'EDOT est significativement plus grande dans les solvants organiques que dans l'eau, ce qui génère un moins grand nombre de centres de nucléation. La différence de constante diélectrique des deux solvants peut également se voir attribuer en partie la différence de morphologie, puisque des espèces électriquement chargées (électrolyte et monomère oxydés) sont présentes. Également, l'eau facilite l'expulsion des protons formés comme sous-produit de la réaction, ce qui peut contribuer à la formation d'un film plus compact [78-82].

Les solvants utilisables pour l'électropolymérisation ne se limitent pas qu'aux solvants organiques et à l'eau. Également, des polymérisations en liquide ionique ont également été rapportées. Cela a de particulier que le solvant et l'électrolyte ne sont alors pas discernables et l'électrolyte est alors très concentré. Des niveaux de dopage plus élevés ont été observés qu'avec des solvants conventionnels [83]. Une grande diversité de liquides ioniques existe, notamment ceux appartenant à la classe des solvants protiques et ceux à la classe des solvants aprotiques. Ceci peut également contribuer à des changements de morphologie obtenus.

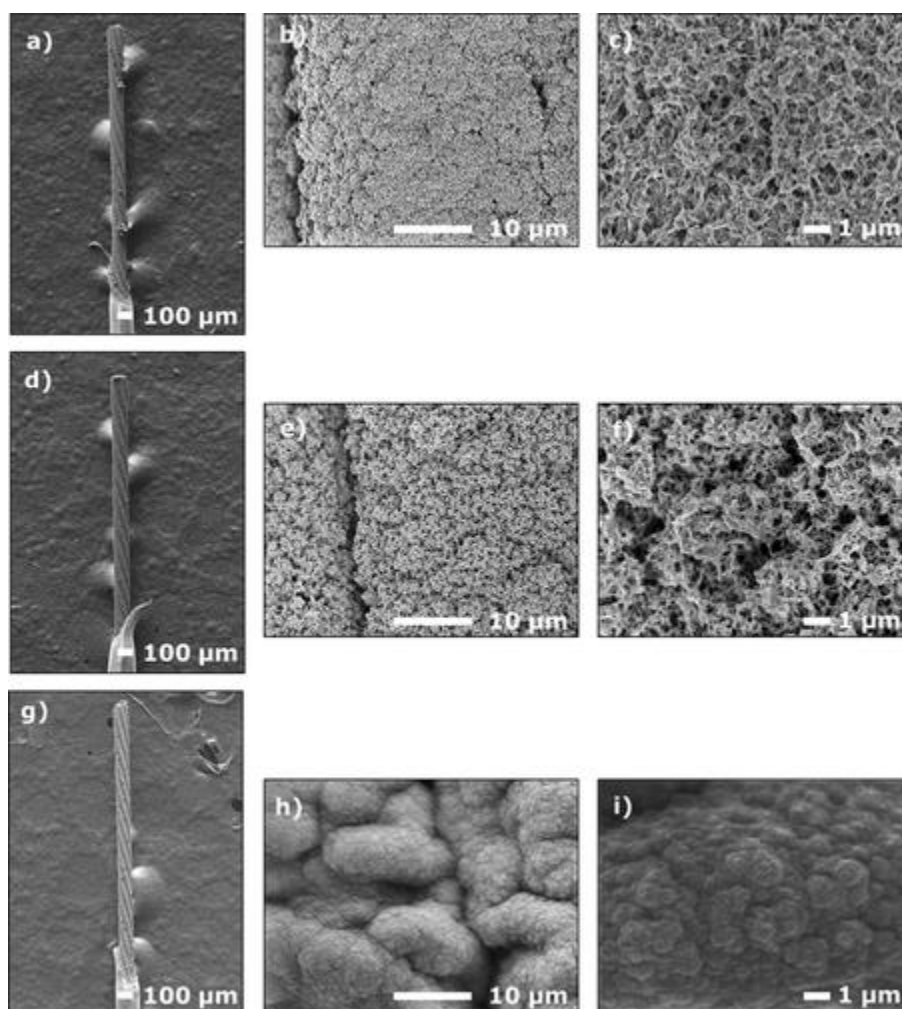


Figure 2-19 : Films déposés dans (a,b,c) du carbonate de propylène, (d,e,f) de l'acétonitrile et (g,h,i) de l'eau déionisée. Reproduit de [79] © 2019 avec la permission de l'American Chemical Society

### 2.3.4 Fabrication de transistors par électropolymérisation

Traditionnellement, deux grandes manières de synthétiser les polymères semi-conducteurs sont utilisées. L'impression, que ce soit la sérigraphie ou l'impression par jet d'encre, offre des manières simples de produire des dispositifs à base de polymères conducteurs, d'autant plus que des formulations de PEDOT : PSS destinées à ces types d'impressions sont disponibles dans le commerce. Cependant, les résolutions respectives maximales de 50 et de 20  $\mu\text{m}$  pour ces méthodes de dépôt, valeurs qui de plus est sont assez optimistes par rapport à ce qui est obtenu habituellement, limitent les performances des dispositifs ainsi obtenus [84]. La photolithographie, dont la résolution atteint les quelques micromètres, offre les meilleures performances. Typiquement, les électrodes de source et de drain sont déposées par une première étape de lithographie. Souvent, on procèdera par lift-off; cela signifie que l'on dépose la photorésine directement sur la gaufrette, puis on appliquera le procédé photolithographique pour graver la résine. Puis, l'or est déposé et le reste de la résine est arraché, laissant seulement l'or aux endroits voulus. Le procédé lithographique sera décrit plus en détail dans la section expérimentale, dans ce cas la Partie 3.2 concernant les étapes de lithographie employées dans le cadre de ce travail. Une fois les électrodes d'or déposées, le canal en polymère semi-conducteur doit être déposé. Deux méthodes existent pour cela. L'une d'entre elles consiste à déposer une couche de parylène par tournette. Une couche d'antiadhésif est déposée par-dessus, suivie d'une seconde couche de parylène. Une seconde étape lithographique permettra de graver ces couches à l'emplacement du canal; le PEDOT :PSS est ensuite déposé par tournette, à la suite de quoi la seconde couche de parylène peut être enlevée mécaniquement du substrat grâce à la couche antiadhésive, entraînant l'ensemble du PEDOT :PSS déposé dessus à l'exception du canal où le parylène avait été gravé [85, 86]. Une deuxième méthode consiste à déposer par tournette le PEDOT :PSS directement après que les électrodes d'or aient été obtenues. Le polymère sera ensuite gravé à l'exception de l'emplacement du canal, protégé par une couche de photorésine dont le motif est obtenu par lithographie, et qui elle-même sera enlevée à la suite de la gravure. Afin d'éviter d'endommager le PEDOT avec l'enlèvement de la couche de résine à la fin du procédé, une résine orthogonale doit être employée [5, 7]. Bien que ces méthodes parviennent à produire des dispositifs aux propriétés intéressantes, la nécessité d'une seconde étape de lithographie rend le tout relativement coûteux.

Bien que cela date du milieu des années 1980, les premiers OECTs découverts par Wrighton étaient construits en faisant croître un canal en polymère conducteur entre deux électrodes déposées par photolithographie [10-13]. Cependant, avec le développement des techniques d'impression et de lithographie mentionnées au paragraphe précédent, l'électrodéposition a été rapidement abandonnée comme méthode de fabrication des OECTs. Les nombreuses possibilités qu'offre l'électrodéposition en termes de paramètres sur lesquels il est possible de jouer ainsi que la possibilité de recouvrir des électrodes et le canal sans passer par la lithographie ont causé un regain d'intérêt pour les OECTs conçus par électropolymérisation dans les dernières années. Les dernières publications sur ce sujet seront donc présentées dans la présente partie, comprenant les transistors déposés par courant direct et ceux déposés par courant alternatif.

#### **2.3.4.1 Transistors fabriqués par courant direct**

Dans le but de fabriquer des senseurs à métabolites, Wustoni et al. ont employé un OECT dont le canal était fabriqué par électropolymérisation. Pour ce faire, les auteurs ont produit un film qui incorporait des enzymes appropriées, soit par exemple le glucose oxydase pour le glucose, le cholestérol oxydase pour le cholestérol et le lactate oxydase pour le lactate. Un des intérêts de l'électrodéposition est exploité ici, soit la flexibilité du dopant utilisé; en l'occurrence, ici, en plus de l'EDOT, l'hydroxyméthyl EDOT (EDOTOH). Celui-ci a été employé en raison du fait que le groupement hydroxyle facilitait l'inclusion des molécules biologiques dans le film; de plus, il a été déterminé que les films déposés avec ce monomère offraient une plus grande capacité électrochimique que ceux produits avec l'EDOT, de même qu'une plus basse impédance. Cependant, ce monomère était moins soluble dans l'eau et la densité des groupements hydroxyle provoquait de l'encombrement stérique nuisant à l'action des molécules biochimiquement actives. Les auteurs ont donc opté pour un matériau incluant les deux monomères, le p(EDOT-ran-EDOTOH) obtenu par la répartition aléatoire des monomères dans une chaîne polymérique [87].

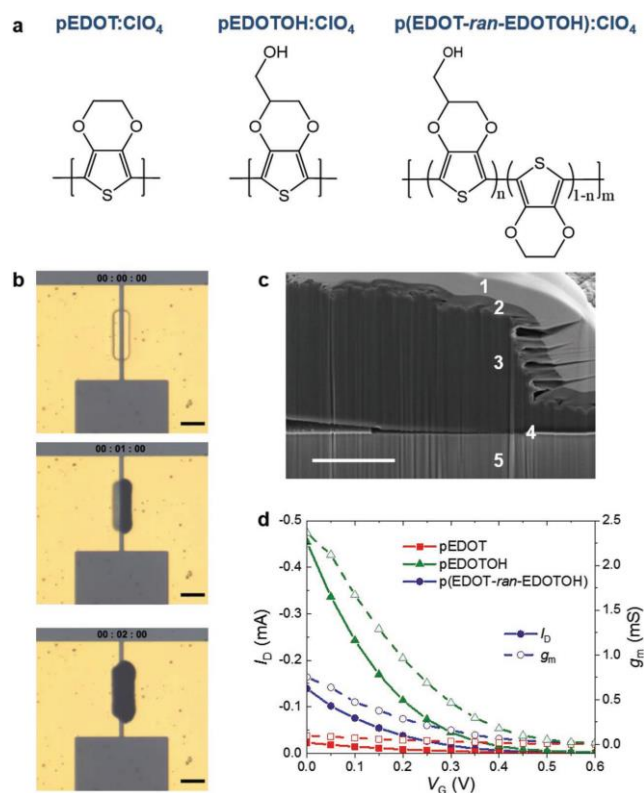


Figure 2-20 : pEDOT, pEDOTOH et p(EDOT-ran-EDOTOH) dopés au perchlorate (a) Croissance du film au temps 0, après 1 minute et après 2 minutes (b) photographie au MEB (c) et (d) les courbes de transfert des transistors. Reproduit de [87] © 2020 avec la permission de John Wiley and Sons

La Figure 2-20 présente les monomères utilisés, ainsi que la croissance du film, le film obtenu et les courbes de transfert des transistors. Afin de fabriquer le transistor, deux électrodes d'or ont été fabriquées par photolithographie de sorte à créer un canal d'une longueur de 10  $\mu\text{m}$  et d'une largeur de 100  $\mu\text{m}$ . Puis, une couche de parylène a été déposée et traitée afin de ne laisser qu'une faible surface découverte de l'or (Figure 2-20 c). Une solution aqueuse contenant 100 mM de LiClO<sub>4</sub> ainsi que 10 mM d'EDOT et 10 mM d'EDOTOH a été employée. La polymérisation a été réalisée en appliquant une tension de 1V vs Ag/AgCl durant 2 minutes alors qu'un fil de platine servait de contre électrode.

Dans le cas de la détection de glucose, l'ajout de glucose à la solution a résulté en une augmentation de courant, due à une oxydation du canal due au peroxyde d'hydrogène résultant de la réaction entre le glucose et l'enzyme, de même que les autres analytes avec leurs enzymes

respectives. Cela est dû au fait que la réaction entre le glucose et le glucose oxydase se produisait ici dans le film. Cette réaction produit du peroxyde d'hydrogène, un oxydant notoire, qui va donc contribuer à oxyder le PEDOT, augmentant la conductivité du canal. Cependant, ajouter le peroxyde directement dans l'électrolyte n'avait pas un effet aussi prononcé, en raison du fait que l'oxydation supplémentaire ne se faisait qu'en surface.

Un transistor assez similaire a été fabriqué par le même auteur, mais en réalisant l'électrosynthèse sur l'électrode de grille. Celle-ci comportait alors un polymère d'EDOT, mais dont certains monomères étaient greffés d'une couronne d'éther (T15c5 ou T18c6), électropolymérisé en mode galvanostatique, potentiostatique ou potentiodynamique [88].

Des applications neuromorphiques ont également été trouvées pour des OECTs dont le canal était fabriqué par électropolymérisation [89]. Le polymère employé dans ce cas était un polymère dit « auto-dopé », c'est-à-dire que les charges négatives n'étaient pas des espèces chimiques distinctes du polymère conducteur, mais plutôt reliées de façon covalente à la chaîne conductrice. Le polymère servant de canal était ici du poly(4-(2-(2,5-bis(2,3-dihydrothieno[3,4-b][1,4]dioxin-5-yl)thiophen-3-yl)ethoxy)butane-1-sulfonate) (PETE-S), dont le monomère est une molécule de thiophène greffée d'une chaîne terminée par un groupement sulfonate portant une charge négative. Afin de générer le canal, une solution aqueuse de 1 mg/mL (ETE-S) et 10 mM NaCl a été préparée. Le canal a été construit par photolithographie afin d'obtenir des électrodes d'or d'une largeur de 1 mm et espacées de 30  $\mu\text{m}$ . La croissance du polymère a été réalisée en appliquant une tension constante de 1 V vs Ag/AgCl à l'électrode de drain, avec un câble en platine comme contre-électrode. La tension électrique a été appliquée durant 30 secondes. Puis, les caractéristiques du transistor ont été testées dans une solution aqueuse contenant la même concentration d'électrolyte, mais sans monomère; une électrode de type Ag/AgCl a servi d'électrode de grille. Les performances (sortie et transfert) sont présentées dans la Figure 2-21. Les performances mesurées étaient excellentes, l'application d'une tension de 0,5 V à la grille faisant baisser le courant du drain de 99% et l'application d'une tension de -0,5 V accroissant celui-ci de 850%. Les modélisations de comportement synaptiques ont été quant à elles réalisées dans la même solution que pour l'électrodéposition.

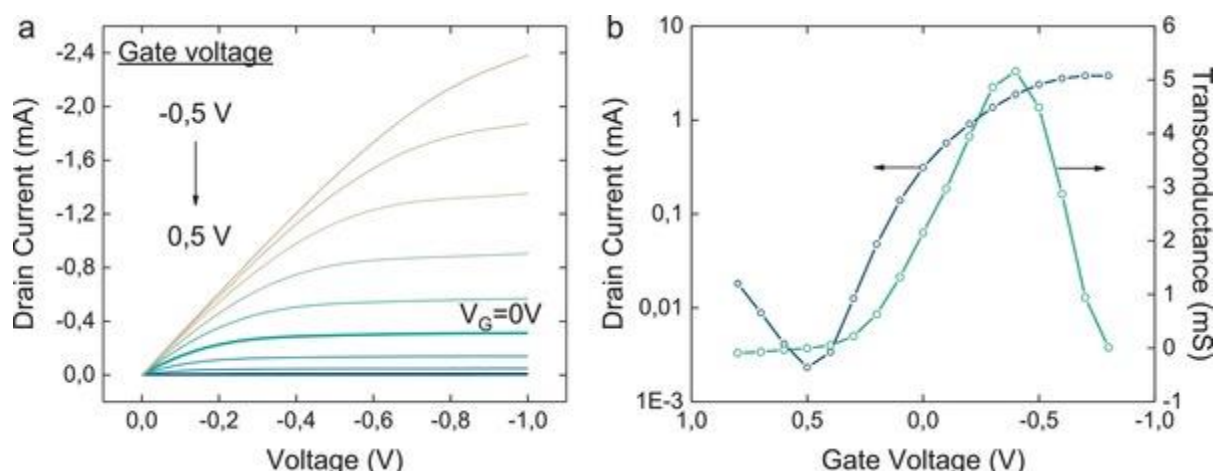


Figure 2-21 : Caractéristiques de sortie et de transfert des transistors électrodéposés. Reproduit de [89] © 2019 avec la permission de John Wiley and Sons

L'analogie entre les OEETs et les neurones est la suivante : si on considère l'électrode de grille comme le terminal présynaptique, le canal du transistor comme le poids synaptique et le drain comme le terminal postsynaptique, différents phénomènes neuronaux peuvent être modélisés par le transistor. La potentialisation (renforcement des synapses) et la dépression (dégradation des synapses) à court et à long terme peuvent être représentées par l'action de l'électrode de grille (terminal présynaptique) sur le drain (terminal postsynaptique). Lorsque  $V_{GS}$  est abaissé à une valeur n'excédant pas -0,3 V, une augmentation temporaire est observée pour le courant, qui ne dure pas après que  $V_{GS}$  soit ramenée à 0, ce qui traduit une potentialisation sur le court terme. Pareillement, l'application d'une tension positive à la grille tend à abaisser le courant, mais une baisse réversible si  $V_{GS}$  est ramenée à des valeurs négatives; cela correspond à une dépression à court terme. Les phénomènes de long terme ont été réalisés en abaissant la tension de grille à des valeurs encore plus négatives. Lorsque la tension à la grille baissait suffisamment, -0,5 V dans ce cas, cela provoquait une continuation de l'électropolymérisation au canal, augmentant durablement le courant même après que la tension ait diminué, ce qui correspond à la potentialisation sur le long terme. La dépression sur le long terme a été réalisée en baissant la tension de grille à des tensions inférieures à -1 V, ici -2V; cela provoquait la suroxydation du canal et donc une baisse durable du courant [89].

La simulation d'un réseau neuronal a également été explorée à l'aide d'OEETs fabriqués par électropolymérisation [90]. Une rangée de 12 transistors a été employée pour cela, fabriquée



par lithographie et électrodéposition. Les électrodes déposées ont formé un canal de longueur de 400 nm et de largeur de 440  $\mu\text{m}$ , le tout pour une surface totale de 615  $\mu\text{m}^2$ . Le monomère polymérisé ici était le 2-(2-thiényle)-(3,4-éthylènedioxythiophène) (TEDOT), qui comporte des chaînes de glycol, permettant des hautes performances ainsi qu'un fonctionnement en enrichissement (canal isolant si  $V_{GS}$  est nul et augmentation du courant avec l'application d'une tension négative de grille). La déposition s'est déroulée en appliquant une tension de 1V vs Ag/0,01 M  $\text{AgNO}_3$  dans une solution d'acétonitrile contenant 10 mM de TEDOT et 100 mM d'hexafluorophosphate de tétrabutylammonium ( $\text{TBAPF}_6$ ), un câble en platine servant de contre-électrode. Celle-ci s'est déroulée jusqu'à ce que 1  $\mu\text{C}$  soit déposé sur chaque électrode; contrairement aux deux articles précédents dans lesquels la polymérisation était initiée seulement à l'électrode de drain pour que le film couvre le canal et rejoigne l'autre électrode, ici, la source et le drain servaient tous deux d'électrode de travail sur laquelle démarrait la polymérisation. Dans le cas de cet article, les résultats étaient très peu reproductibles et les transistors obtenus différaient significativement d'un dispositif à l'autre, morphologiquement et électriquement. Cependant, bien que la répétabilité soit souvent nécessaire dans les dispositifs électroniques, cette variabilité était ici voulue afin de comparer la rangée de transistors avec une série réelle de neurones [90].

#### **2.3.4.2 Transistors fabriqués par courant alternatif**

Un espace suffisamment faible entre deux électrodes métalliques facilite la possibilité d'électrosynthétiser les polymères conducteurs par courant alternatif, comme cela a été présenté dans la Partie 2.3.2.2. Les OECTs requièrent justement la présence d'un polymère semi-conducteur entre deux électrodes métalliques, ce qui fait du courant alternatif un candidat idéal pour la fabrication d'OECTs. Ceci a été réalisé dans deux publications par Ji et al. [91, 92].

Dans le premier article, du PEDOT était électrodéposé en milieu aqueux en utilisant du PSS comme dopant. Les électrodes du transistor ont été fabriquées par photolithographie afin d'obtenir une longueur de canal de 8  $\mu\text{m}$ , et une largeur similaire. La polymérisation a été réalisée dans deux types d'électrolytes différents, soit un électrolyte contenant 10 mM d'EDOT et 0,1 mM de NaPSS, ainsi que le même électrolyte auquel ont été ajoutés 2  $\mu\text{g/L}$  de points quantiques de graphène (2 à 9 nm de diamètre). Dans un premier temps, l'ajout de graphène n'a pas été considéré et les seuls paramètres variés étaient la fréquence, l'amplitude de la différence de tension entre la tension

positive, ainsi que le « décalage », qui est une différence de potentiel constante entre les deux électrodes. Essentiellement, il a été déterminé que la fréquence contribuait à augmenter l'aspect dendritique, voire filandreux du film obtenu. La présence d'un décalage dans la tension forçait le film à polymériser davantage à proximité de l'électrode de potentiel plus élevé, donnant un film plus directionnel et moins symétrique. L'augmentation de l'amplitude entraînait une baisse d'épaisseur des films et une augmentation de la bifurcation due à la facilitation de la nucléation instantanée. Puis, trois conditions ont été retenues pour la fabrication de transistors en raison de leurs différentes morphologies, à savoir des microfilms (50 Hz,  $V_{P-P}$  de 4, aucun décalage), des nanodendrites (1 kHz, 4  $V_{P-P}$ , décalage de 1 V) et des nanofils (10 kHz, 4  $V_{P-P}$ , décalage de 1 V). Les meilleures performances de transistors ont été obtenues avec les microfilms, avec un ratio on/off de 166 et une transconductance de 832  $\mu S$ . Celles-ci étaient améliorées avec l'ajout des points quantiques de graphène, montant respectivement à 246 et 1,58 mS [91].

Le second article faisait intervenir sensiblement le même type d'expérience, mais l'électrolyte employé était un liquide ionique protique, nommément le bis (trifluorométhylsulfonyl)imide d'hexylammonium [92]. La fréquence et l'amplitude ont été variées, l'impact de ces deux paramètres étant présenté à la Figure 2-22. L'augmentation de la fréquence a contribué à accroître la porosité du film obtenu, ce qui est cohérent avec ce qui avait été observé précédemment. Le même effet a été observé lorsque l'amplitude est augmentée à fréquence constante [93]. Les tests de performance ont été effectués sur un film fabriqué à une fréquence de 50 Hz et une amplitude de 5,5  $V_{P-P}$ . Le ratio on/off et la transconductance résultant étaient respectivement de 504 et 2,79 mS. De surcroît, le transistor présentait une stabilité à long terme, résultant de l'absence d'une phase de PSS.

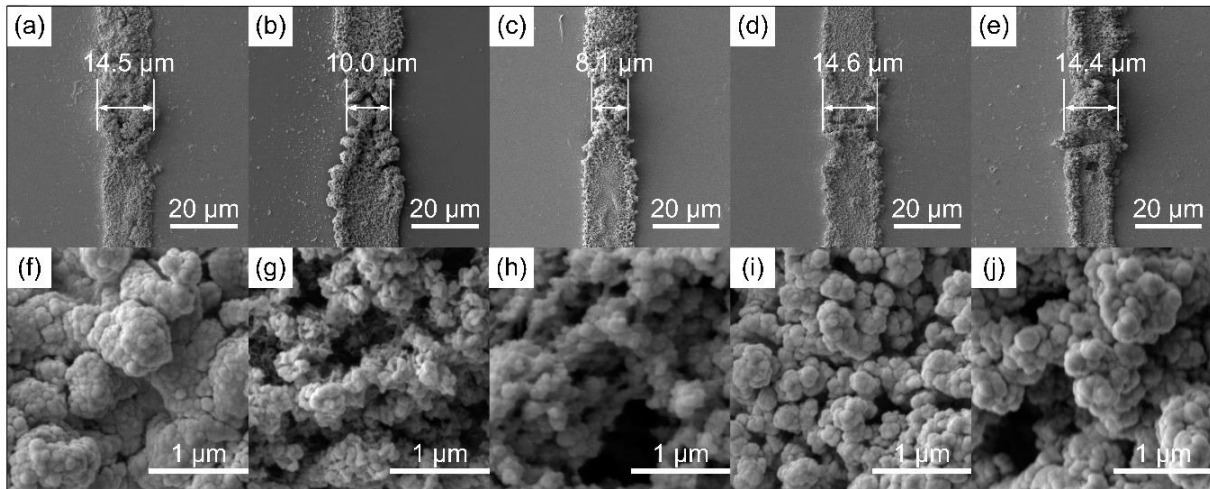


Figure 2-22 : Morphologie des films produits à 5,0 V<sub>P-P</sub> et 50 Hz (a,f) 5,0 V<sub>P-P</sub> et 75 Hz (b,g) 5,0 V<sub>P-P</sub> et 100 Hz (c,h) 5,5 V<sub>P-P</sub> et 50 Hz (d,i) 6,0 V<sub>P-P</sub> et 50 Hz (e,j). Reproduit de [92]. © 2019 avec la permission de Multidisciplinary Digital Publishing Institute

## 2.4 La microbalance à quartz électrochimique

### 2.4.1 Principe de fonctionnement

La microbalance à quartz est un dispositif permettant de mesurer d'infimes variations de masses sur des films. Le principe de fonctionnement repose en la mesure la fréquence de vibration d'un cristal de quartz. Le quartz étant un matériau piézoélectrique, l'imposition d'une tension électrique résultera en une vibration mécanique et vice-versa, l'application d'une force mécanique résultera en l'apparition d'une tension électrique. Si un cristal de quartz possède une fréquence de vibration fondamentale, le dépôt d'une masse additionnelle à la surface du quartz résultera en une baisse de fréquence de vibration du quartz. Il est possible de relier la variation de la fréquence de vibration avec la variation de la masse à la surface à l'aide de l'équation de Sauerbrey (8):

$$\Delta f = - \frac{2f_0^2}{A\sqrt{\rho_q\mu_q}} \Delta m \quad (8)$$

Avec ici  $f_0$  la fréquence fondamentale de vibration du cristal de quartz,  $A$  la surface de dépôt du quartz,  $\rho_q$  la masse volumique du quartz et  $\mu_q$  le module de rigidité du quartz. Les variations de fréquence et de masse sont respectivement notées  $\Delta f$  et  $\Delta m$ . Il est à noter que quelques conditions

s'appliquent afin d'employer l'équation de Sauerbrey. En effet, cette équation ne s'applique que pour les films considérés comme minces, c'est-à-dire que la variation de la fréquence ne devrait pas dépasser 5% de la fréquence fondamentale de vibration, l'équation de Sauerbrey ne tenant que compte de la densité et du volume de rigidité du quartz. Si cette condition n'est pas respectée, l'équation suivante doit être employée (9) [94]:

$$\frac{\Delta m}{A} = \frac{N_q \rho_q}{\pi Z f_L} \tan^{-1} \left[ Z \tan \left( \pi \frac{f_U - f_L}{f_U} \right) \right] \quad (9)$$

$N_q$  correspond à une constante de fréquence,  $f_L$  à la fréquence du cristal après dépôt,  $f_U$  la fréquence de vibration fondamentale. Le facteur  $Z$  représente le ratio suivant (10):

$$Z = \sqrt{\frac{\rho_q \mu_q}{\rho_f \mu_f}} \quad (10)$$

Une autre limite de l'équation de Sauerbrey est qu'elle ne s'applique que pour les films dits rigides, par opposition aux films viscoélastiques. Un film viscoélastique nécessitera une modélisation plus complexe en raison du fait qu'une partie de l'énergie de la vibration est dissipée, d'où un amortissement de la vibration [95]. On mesurera alors l'impédance acoustique du film qui comportera une partie réelle et une partie imaginaire pouvant être modélisée comme suit [96] (11),(12):

$$0 = fn(Z_f) = \frac{\sqrt{i} + \frac{Z_f}{X_1} \tanh \left( i \frac{b Z_{fSB}^m}{Z_f} \right)}{1 + \sqrt{i} + \frac{Z_f}{X_1} \tanh \left( i \frac{b Z_{fSB}^m}{Z_f} \right)} - [Re + iIm] \quad (11)$$

$$G^* = G' + iG'' = \frac{Z_f^2}{\rho_f} = \frac{Re^2(Z_f) - Im^2(Z_f)}{\rho_f} + i \frac{2Re(Z_f)Im(Z_f)}{\rho_f} \quad (12)$$

La dépendance de l'équation à la masse est donnée par l'équation suivante (13):

$$Z_{fSB}^m = \omega_0 \rho_f h_{sFB} = \omega_0 \rho_f \frac{h_f}{b} \quad (13)$$

La résistance de l'électrolyte à la vibration est donnée par l'équation suivante (14):

$$X_1 = \sqrt{2\pi f_0 \rho_L \eta_L} \quad (14)$$

Diverses manières existent afin de savoir si l'effet de la viscoélasticité doit être pris en compte lors de l'analyse de la variation en fréquence. Une manière est d'employer différentes harmonies lors de la vibration du quartz. L'indépendance de la réponse fréquentielle lors de l'expérience au mode harmonique appliqué témoigne d'un film rigide, alors que la dépendance au mode signalera un film dont la viscoélasticité entre en ligne de compte. Une autre manière consiste à mesurer l'évolution de la dissipation en même temps que l'évolution de la fréquence, ce qu'on appelle le QCM-D. On définit le facteur Q de qualité de la vibration d'un oscillateur par l'équation suivante (15):

$$Q = 2\pi \frac{\text{énergie emmagasinée}}{\text{énergie perdue par cycle}} = \frac{1}{D} \quad (15)$$

Ici D représente le facteur de dissipation[95]. Ainsi, plus celui-ci est élevé, plus les pertes énergétiques dues à la viscosité du film sont importantes. Il en résulte que si une variation de la masse du film a lieu, celle-ci ne sera pas entièrement traduite par une variation de fréquence; or, puisque c'est celle-ci qui doit normalement traduire la variation de la masse via l'équation de Sauerbrey, cette équation n'est plus applicable. En règle générale, on considère que le ratio entre une variation de fréquence et la variation de dissipation devrait être autour de la fréquence fondamentale de vibration du cristal de quartz. Par exemple, pour un cristal de 5 MHz, ce ratio devrait être d'environ  $4 \times 10^{-7} \text{ Hz}^{-1}$  [97]. Finalement, les cristaux de quartz sont munis d'une surface métallique évaporée permettant de générer une surface conductrice à la surface, permettant leur usage dans des applications électrochimiques.

## 2.4.2 Études du comportement de polymères conducteurs par EQCM

Dans le cadre des polymères conducteurs, l'EQCM permet différentes applications. Lors d'une électrodéposition notamment, la masse du film croît continuellement; de telle sorte qu'il est possible d'obtenir une « efficacité de l'électropolymérisation » soit le ratio entre la masse déposée

et la quantité de charge électrique employée pour la déposition. De plus, la voltammétrie cyclique par l'EQCM donne de nombreuses informations supplémentaires sur les mécanismes de dopage et de dédopage. En effet, lors de la recharge du polymère, celui-ci est progressivement oxydé alors que la tension croît continuellement, ce qui se traduit par un courant positif lu. À l'inverse, lors de la décharge, le film est réduit alors que la tension diminue, donnant un courant négatif. La voltammétrie permet donc de trouver la quantité de charge échangée en intégrant la courbe (16):

$$Q = \frac{\int i dE}{\vartheta} \quad (16)$$

$E$  représente ici la tension,  $i$  le courant et  $\vartheta$  la vitesse de balayage de la tension en V/s. L'usage de l'EQCM permet de mesurer les changements de masse en plus. Celle-ci est due au fait que lors de l'oxydoréduction du polymère conducteur, différents phénomènes peuvent se produire, à savoir la migration d'anions du film ou de cations de l'électrolyte tel que cela a été mentionné dans la partie 2.2.3 sur les transistors. De même, le solvant intervient et advenant le cas où des anions quitteraient le film, l'espace préalablement occupé par ceux-ci est remplacé par des molécules de solvant. Il est alors possible de déterminer la « masse molaire apparente » ( $M_{app}$ ). Celle-ci est donnée par l'équation suivante [98] (17):

$$M_{app} = zF \frac{\Delta m}{\Delta Q} \quad (17)$$

Ici,  $z$  est le nombre d'électrons échangés dans la réaction,  $F$  la constante de Faraday (96 485C/mol  $e^-$ ), le terme restant correspondant au ratio entre la variation de masse et la charge échangée.  $M_{app}$  peut être relié aux différentes espèces chimiques intervenant dans la réaction et la variation de masse du film via l'équation suivante [98] (18):

$$M_{app} = M_{anion} + \alpha M_{solvant} + \beta M_{cations} \quad (18)$$

L'analyse des polymères conducteurs par EQCM a donné lieu à de nombreuses avancées permettant de comprendre plus précisément les comportements des polymères conducteurs, et notamment comment les conditions d'électrosynthèse pouvaient avoir une influence sur les comportements des films. Par exemple, Gruia et al. ont étudié comment l'ajout d'ajout surfactant

dans la solution de déposition, ici le laurylsulfate de sodium (SDS) modifiait les propriétés du PEDOT durant la voltammétrie cyclique [99]. Les auteurs ont démontré la nécessité d'un échange mixte de cations lors des réactions d'oxydoréduction. Ainsi, le dédopage du film se fait principalement par expulsion d'anions, mais l'insertion de cations est également nécessaire pour dédoper entièrement le film; cet effet était davantage prononcé pour le film déposé sans SDS. Les cycles dans des solutions aqueuses de NaPBS (solution tampon de phosphate) sont présentés aux Figures Figure 2-23 et Figure 2-24 . Tel qu'on peut le constater, la réduction débute par une importante perte de masse. Lorsqu'une certaine tension est atteinte, la masse du film recroît, ce qui est dû à la nécessité de l'inclusion de cations dans l'électrolyte pour dédoper le film.

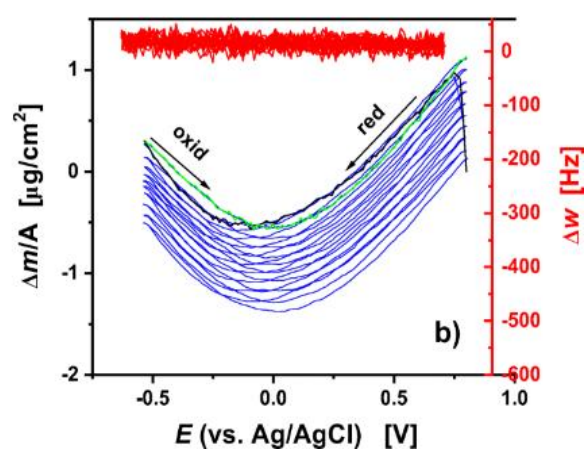
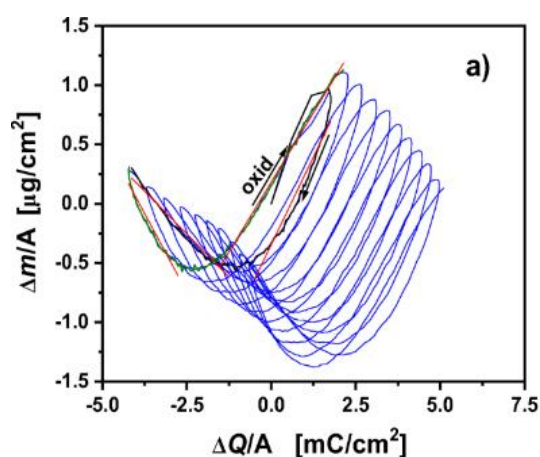


Figure 2-23 : Cycle du PEDOT/SDS dans une solution de NaPBS (20mV/s) avec (a) en fonction de la charge et (b) du potentiel. Reproduit de [99] © 2020 avec la permission de Springer Nature

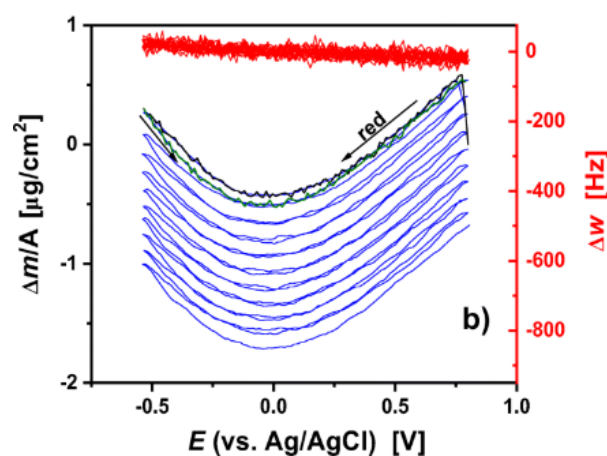
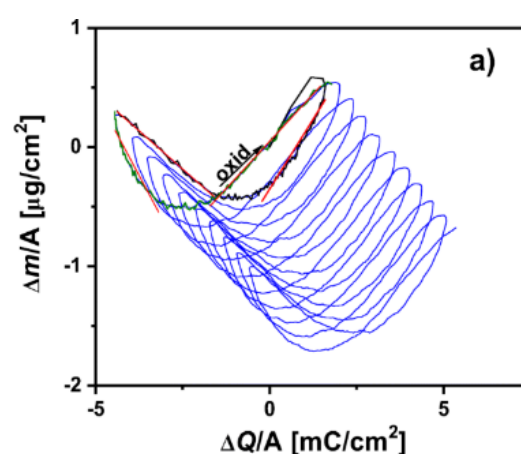


Figure 2-24 : Cycle du PEDOT dans une solution de NaPBS (20mV/s) avec (a) en fonction de la charge et (b) du potentiel. Reproduit de [99] © 2020 avec la permission de Springer Nature

Une grande contribution dans l'interprétation des expériences d'EQCM dans les mécanismes d'oxydoréduction des polymères conducteurs a été faite par Toth et al. [76, 100]. Dans deux articles les données d'EQCM ont mis en évidence les interactions existant entre le film polymérique et le dopant. Pour ce faire, des films de PEDOT polymérisés avec des ions chlorure (Cl) et du  $\text{BF}_4$ . Puis, l'EQCM a été employé pour mesurer la variation de la masse au cours de la voltammétrie cyclique. Alors qu'il aurait pu être attendu que le Cl soit plus facilement expulsé du film au cours



de la réduction en raison de sa plus faible masse moléculaire, l'inverse a été observé, et cela même en employant un électrolyte dont le cation était de haute masse moléculaire, ici le tétrabutylammonium (TBA).

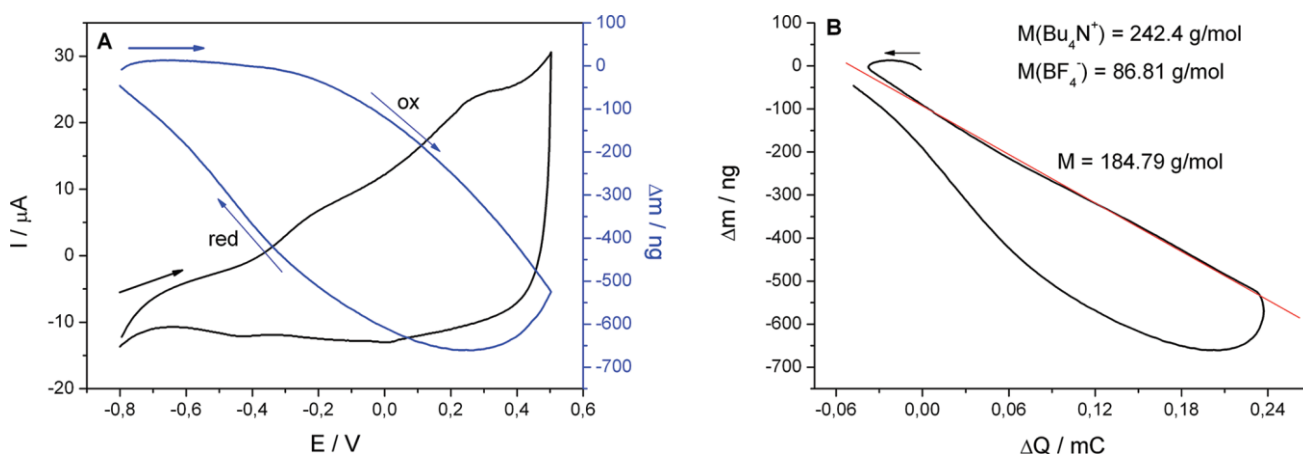


Figure 2-25 : Voltammétrie cyclique du PEDOT :Cl dans une solution aqueuse de TBABF<sub>4</sub> avec (a) la voltammétrie cyclique et la variation de la masse durant un cycle et (b) la variation de la masse selon la charge intégrée. Reproduit de [100] © 2012 avec la permission de l'American Chemical Society

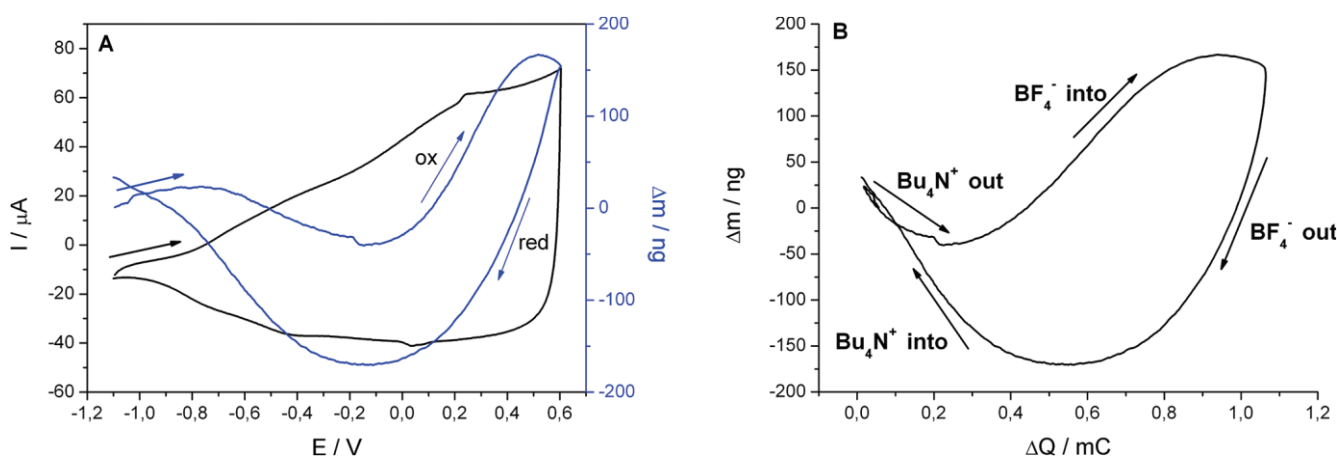


Figure 2-26 : Voltammétrie cyclique du PEDOT :BF<sub>4</sub> dans une solution aqueuse de TBABF<sub>4</sub> avec (a) la voltammétrie cyclique et la variation de la masse durant un cycle et (b) la variation de la masse selon la charge intégrée. Reproduit de [100] © 2012 avec la permission de l'American Chemical Society

Tel qu'on peut le voir dans la Figure 2-25, le PEDOT :Cl cyclé dans la solution de TBABF<sub>4</sub> ne démontre qu'une perte de masse au cours de l'oxydation, puis un gain de masse au cours de la réduction, ce qui permet de conclure à un mécanisme d'oxydoréduction dominé par le transfert cationique de l'électrolyte. Il a donc pu être déduit que pour que l'ion chlorure soit aussi peu mobile dans le film, celui-ci devait être relié au PEDOT par un lien covalent. La Figure 2-26 représente le comportement du PEDOT :BF<sub>4</sub> lorsque la voltammétrie est faite dans le même électrolyte. Un comportement plus complexe apparaît, puisque les courbes de variation de masse ne sont pas monotones, indiquant un transfert mixte entre les anions et les cations. Ainsi, la réduction démarre par l'expulsion de BF<sub>4</sub>, suivie par l'inclusion de TBA, indiquant qu'une fraction du BF<sub>4</sub> est plus fortement lié et ne peut en conséquence pas se mouvoir hors du film [100]. L'oxydation démarre par l'expulsion des cations insérés, puis est suivie par le retour du dopant dans le film. On notera cependant des valeurs significativement plus faibles du courant et donc de la capacité pour le PEDOT :Cl que pour le PEDOT :BF<sub>4</sub>, ce qui est dû à une électroactivité réduite du premier; en effet, le taux de dopage mesuré y est plus faible, en partie en raison du fait que le seul transfert cationique utilisant le TBA comme ion ne permet pas de dédoper entièrement le film [76].

Une des limitations de l'EQCM relève du fait que lors d'un cycle électrochimique, trois catégories d'espèces chimiques sont échangées, à savoir les anions, les cations et le solvant.  $M_{app}$  permet de tenir compte de ces trois espèces, mais il n'est pas possible de discerner précisément la contribution relative des composés, étant donné le fait que l'expression de  $M_{app}$  résulte en une équation à deux inconnues. Une technique complémentaire a été développée, nommée l'électrogravimétrie en courant alternatif (AC-EG). Dépendamment de la fréquence de la tension, les ions peuvent être échangés, ce qui entraîne donc à la fois une variation de la charge avec la tension ainsi qu'une variation de la masse avec la tension. Celles-ci s'expriment par les équations suivantes (19)(20):

$$\frac{\Delta q}{\Delta E}(\omega) = F d_f \sum_i \frac{G_i}{j\omega d_f + K_i} \quad (19)$$

$$\frac{\Delta m}{\Delta E}(\omega) = -d_f \sum_i M_i \frac{G_i}{j\omega d_f + K_i} \quad (20)$$

Avec  $m$  la masse,  $q$  la charge,  $\omega$  la fréquence,  $F$  la constante de Faraday,  $d_f$  l'épaisseur du film et  $M$  la masse moléculaire des composés. Les autres variables sont des paramètres à ajuster. Dans la première équation,  $i$  réfère seulement aux espèces chargées alors que dans la seconde le solvant est inclus. La détermination des paramètres  $K$  et  $G$  permet de déterminer la concentration selon la tension selon l'équation suivante (21):

$$C_i - C_0 = \int_{E_0}^{E_i} \frac{\Delta C_i}{\Delta E}(\omega) dE \Big|_{\omega \rightarrow 0} = \int_{E_0}^{E_i} \frac{-G_i}{K_i} dE \quad (21)$$

L'étude du PEDOT par AC-EG a été réalisée dans un premier temps par Agrisuelas et al. [101], mais leur étude n'incluait que le transfert d'anions et de solvant. Par la suite une étude a été publiée dans laquelle le comportement du PEDOT :BF<sub>4</sub> cyclé dans une solution de TBABF<sub>4</sub> a été analysé [102]. La variation des concentrations et des masses des composés (voir Figure 2-27) démontre une baisse de la concentration d'anions lorsque le film est réduit, de même qu'une augmentation de concentration de cations, résultats cohérents avec la littérature présentée précédemment [76, 99, 100]. Il est également intéressant de noter que le solvant, ici l'acétonitrile, connaît la plus grande variation de concentration lors d'un cycle électrochimique, augmentant considérablement lors de la réduction. La réduction étant dominée par un mécanisme d'expulsion d'anions, chaque molécule de dopant est remplacée par un plus grand nombre de molécules de solvant, ce qui explique la grande variation de la concentration de solvant.

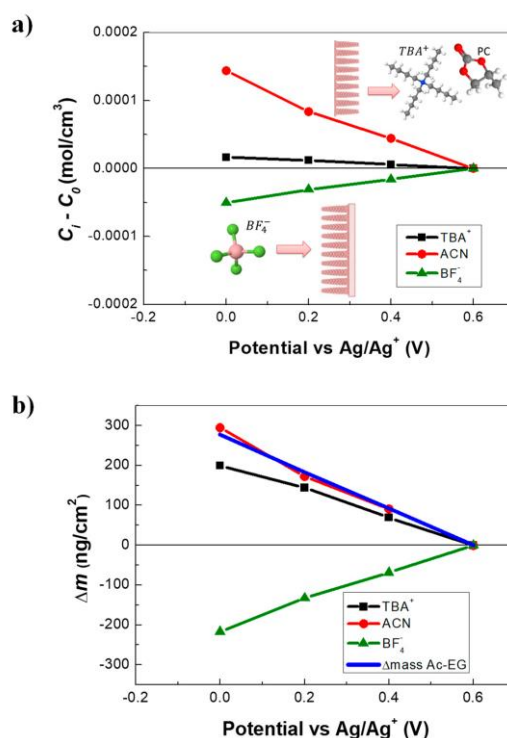


Figure 2-27 : Transfert de cations, d'anions et de solvant au cours d'un cycle électrochimique avec (a) en concentration et (b) en masse surfacique. Reproduit de [102] © 2019 avec la permission de Multidisciplinary Digital Publishing Institute

En plus des analyses théoriques sur le comportement des polymères conducteurs présentées précédemment, on peut également compter des applications plus pratiques à l'EQCM, notamment afin d'explorer le mécanisme de fonctionnement de certains dispositifs faisant intervenir les polymères conducteurs. Par exemple, les composites de polymères conducteurs et d'oxydes métalliques sont des matériaux fréquemment étudiés pour des applications de supercondensateurs. Zhuzhelskii et al. ont étudié à l'aide de l'EQCM les propriétés d'un composite de PEDOT et d'oxyde de tungstène ( $\text{WO}_3$ ) [103]. Du PEDOT a premièrement été déposé galvanostatiquement; puis, du  $\text{WO}_3$  a été déposé potentiodynamiquement afin d'obtenir différentes masses de  $\text{WO}_3$  à la surface du PEDOT dépendamment du nombre de cycles, l'EQCM permettant d'obtenir des masses précises. La voltammétrie cyclique des échantillons a ensuite permis de mesurer la capacitance additionnelle apportée par le  $\text{WO}_3$  en plus du PEDOT. La réaction de charge et de décharge du

WO<sub>3</sub> étant pseudocapacitive et seulement en surface, seule une fraction de la masse du matériau sera disponible pour participer à l'accumulation de charge. Les expériences réalisées dans ce cas ont permis de démontrer que l'augmentation de la masse de WO<sub>3</sub> déposée réduisait la fraction électroactive de l'oxyde métallique en raison du fait que les structures obtenues avec une plus grande masse étaient moins fines, réduisant la surface spécifique du matériau obtenu. L'EQCM permet également d'étudier les transistors afin d'expliquer leurs propriétés. Notamment, Zhang et al. ont comparé les comportements respectifs du poly(N-alkyldiketopyrrolo-pyrrole-dithienylthieno[3,2-b]thiophene) (DPP-DTT) et du poly(3-hexylthiophène) (P3HT) dans des applications de transistors et dans l'EQCM [6]. À l'instar de leur méthode de dépôt dans la fabrication des transistors, les deux polymères ont été déposés par tournette. De plus, contrairement aux autres publications citées précédemment, la voltammétrie cyclique n'a pas été utilisée, mais plutôt une alternance de tension appliquée et d'absence de tension. Dans le cas du DPP-DTT, l'application d'une tension à l'électrode de travail n'a mené à aucun changement dans la masse du film, confirmant l'absence d'échange ionique. Le transistor obtenu avec ce matériau est donc un EGOFET dont le fonctionnement repose exclusivement sur des principes électrostatiques. Les résultats diffèrent cependant avec le P3HT puisque l'application de tensions électriques négatives engendre une variation de masse du film, résultant du mécanisme électrochimique de l'OECT obtenu en employant cet OSC comme canal. Il est également intéressant de noter que la variation de fréquence selon la tension avec le P3HT dépendait du mode fondamental de vibration du quartz utilisé, ce qui, tel qu'il a été mentionné dans la Partie 2.4.1, relève de propriétés viscoélastiques du film; en conséquence l'équation de Sauerbrey ne s'appliquait pas et un modèle viscoélastique a dû être employé. Les variations de fréquence et de masse selon la tension appliquée sont présentées dans la Figure 2-28. Finalement, bien que toutes les études citées précédemment négligeaient l'aspect viscoélasticité afin de ne se concentrer que sur les variations de masse du PEDOT durant la voltammétrie cyclique, Shoetz et al. ont employé l'EQCM ainsi que la microscopie à force atomique (AFM) afin d'étudier les changements de viscoélasticité du polymère [96]. Il a été déterminé que la réaction d'oxydation d'un polymère électrodéposé avait pour effet d'accroître le caractère viscoélastique du matériau alors que la réduction et l'expulsion des anions tendaient à donner une plus grande rigidité au matériau.

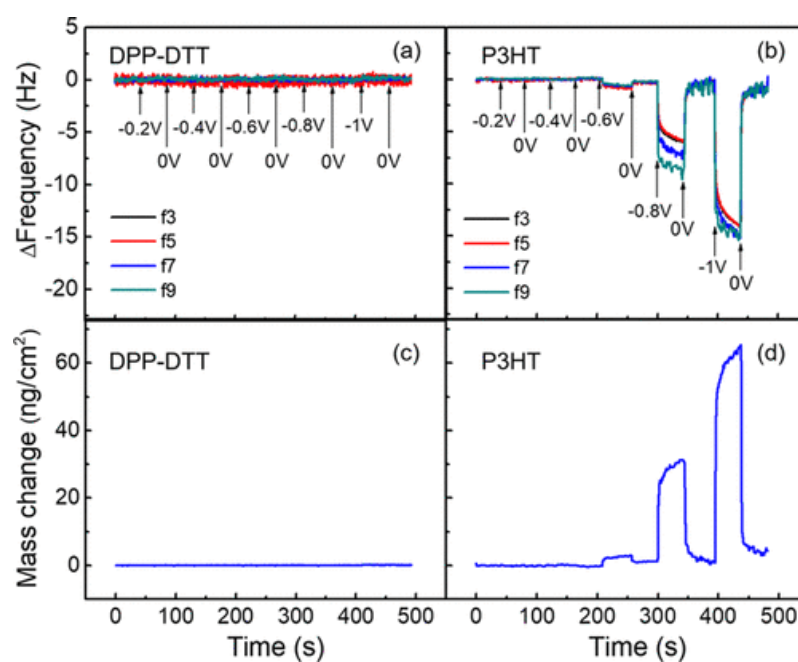


Figure 2-28 : Variations de fréquence pour (a) le DPP-DDT et (b) le P3HT et variations de masse pour (c) le DPP-DDT et (d) le P3HT. Reproduit de [6] © 2020 avec la permission de l'American Chemical Society

## CHAPITRE 3 MATÉRIEL ET MÉTHODES

### 3.1 Matériaux employés

Le monomère, l'EDOT (97%) a été fourni par Sigma-Aldrich. Les deux dopants, le tétrafluoroborate de tétraéthylammonium ( $\text{TEABF}_4$ , 99%) et le perchlorate de lithium trihydrate ( $\text{LiClO}_4$ , 63-68%) ont été respectivement fournis par Acros Chemical et Caledon. L'acétonitrile qui a servi de solvant pour les électrodépositions provient de Sigma-Aldrich (99,8%), de même que le chlorure de sodium ( $\text{NaCl}$ , 99,5%). Pour la fabrication des électrodes de grille et les tests de performance des transistors du charbon activé, du Nafion ainsi que de l'indium-gallium eutectique ont été achetés chez Sigma-Aldrich également.

### 3.2 Fabrication des électrodes

Les électrodes ont été fabriquées par photolithographie sur des substrats en silicium couverte d'une couche d'oxyde thermique ( $\text{Si}/\text{SiO}_2$ ). Avant toute chose, un photomasque a été conçu à l'aide du logiciel L-EDIT. Puisqu'un procédé de type lift-off devait être employé, un masque à photorésine négative a été employé. En raison de la diffraction lumineuse lors de l'exposition aux rayonnements UV, des profils de résine différents sont obtenus selon qu'on utilise une résine positive ou négative; ceux-ci sont présentés à la Figure 3-1. L'usage de la photorésine positive a tendance à engendrer une couche d'or continue, ce qui peut engendrer des problèmes lorsque la photorésine résiduelle doit être arrachée à la fin, alors que la photorésine négative donne clairement une couche d'or discontinue, facilitant le retrait de la résine.

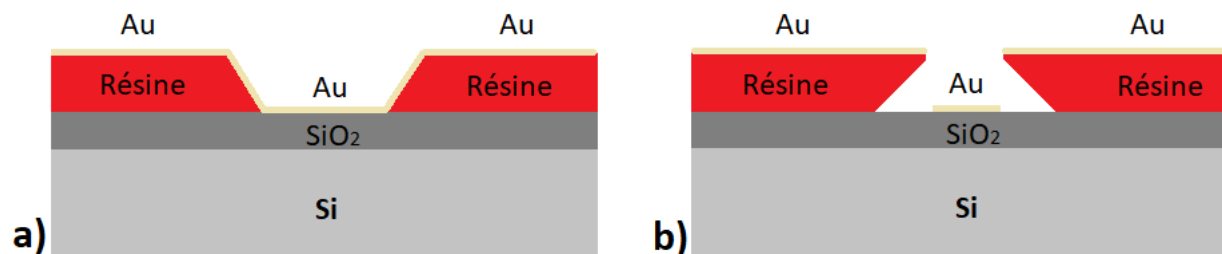


Figure 3-1 : Profils de la photorésine et de la couche d'or en utilisant (a) une résine positive et (b) une résine négative

Préalablement à l'application de la photorésine sur la gaufrette, cette dernière a été traitée à l'hexaméthylsilane (HDMS), afin de promouvoir l'adhésion de la résine sur le substrat. Puis, une photorésine de type AZ5214E-IR a été déposée par tournette sur la gaufrette à une vitesse de 4000 rpm pendant 30 secondes afin d'obtenir une épaisseur de 1,6  $\mu\text{m}$ . Un « softbake » a été réalisé en chauffant la gaufrette à 110°C pour 50 secondes. Puis, l'exposition s'est faite avec une lampe UV i-line d'une longueur d'onde de 365 nm afin d'irradier 55  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  sur la plaquette. Puis, la gaufrette a été chauffée à 104°C pour 2 minutes. Une seconde exposition a ensuite eu lieu sans photomasque afin de projeter 200  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  sur la gaufrette. La résine utilisée étant à la base positive, cette seconde exposition permet d'inverser la polarité afin de la rendre négative. La lithographie a été complétée par l'étape de développement, dans laquelle la gaufrette a été immergée pendant 65 secondes dans la solution de développement AZ 726 MIF. Les régions qui avaient été exposées aux rayons UV sont demeurées insolubles, les régions restantes, correspondant aux formes des électrodes, se sont solubilisées. La gaufrette a été soigneusement séchée et rincée afin d'arrêter le développement.

La photolithographie a été suivie d'une étape de dépôt métallique afin d'obtenir les électrodes. Un procédé d'évaporation par faisceau d'électrons a été utilisé. Premièrement, une couche de titane (5 nm) a été évaporée; puis, l'or a été évaporé à son tour (40 nm). Finalement, la fabrication des électrodes a été conclue par le procédé de « lift-off ». La gaufrette a été immergée dans une solution de MICROPOSIT 1165 prévue à cet effet, faisant gonfler la photorésine et permettant ainsi de la détacher. Dans les zones où la résine avait été dissoute dans la solution de développement, le métal est demeuré sur la gaufrette, alors que dans tout le reste de la gaufrette le métal a été arraché avec la photorésine sur laquelle il était déposé. La gaufrette a été coupée en utilisant un coupeur à verre afin d'obtenir les électrodes séparément.

En raison de la fabrication du transistor par électrodéposition, les électrodes de source et de drain ont dû être court-circuitées afin de produire le transistor; afin de faciliter cela, le motif a été conçu de telle sorte que les connexions externes de source et de drain soient rapprochées l'une de l'autre, à une distance de 1 mm. Le canal obtenu était d'une longueur de 3  $\mu\text{m}$  et d'une largeur de 4 mm. Les électrodes produites par lithographie sont montrées à la Figure 3-2.



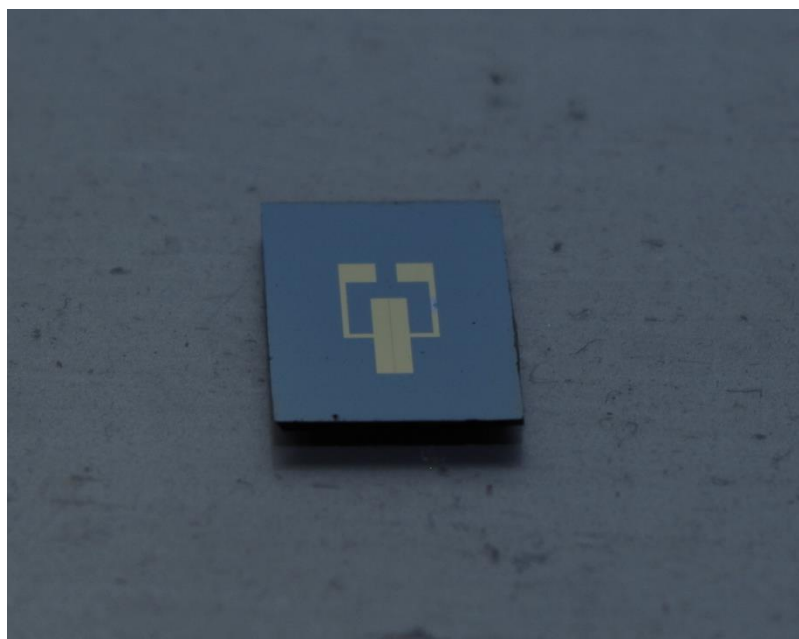


Figure 3-2 : Électrodes de transistor fabriquées par photolithographie

### 3.3 Électropolymérisation

Afin de réaliser la polymérisation sur les deux électrodes de courant sur le transistor, la source et le drain, il a d'abord été nécessaire de les court-circuiter, ainsi que de connecter ces deux électrodes au circuit externe. Avant de démarrer la préparation des électrodes, celles-ci ont été immergées dans un bain à sonication, premièrement dans l'acétone pour dix minutes, puis dans l'isopropanol pour 10 minutes et finalement dans l'eau déionisée pour 15 minutes. Les électrodes ont par la suite été séchées par jet d'azote. Afin de connecter les électrodes au circuit externe, un ruban de cuivre a été employé. Celui-ci a été collé aux deux électrodes à l'aide de pâte d'argent, durcie au four à 130°C pendant une demi-heure. À la suite de cette étape, le tout a été recouvert de ruban Kapton, résistant aux acides et aux solvants organiques, de telle sorte que seules les électrodes sur lesquelles le PEDOT doit se déposer soient exposées. Une fois que les électrodes étaient connectées, celles-ci ont été nettoyées à l'aide d'un cycle électrochimique. Les surfaces d'or ont été cyclées dans une solution d'acide sulfurique (1M) avec une vitesse de balayage de 100 mV/s de -0,4 à 0,75V. Une électrode d'argent/chlorure d'argent (Ag/AgCl) a servi d'électrode de référence et une électrode de platine (Pt) a servi de contre-électrode. L'usage de ces deux

électrodes sera explicité plus bas. La préparation des électrodes pour électrodéposition est présentée à la Figure 3-3.

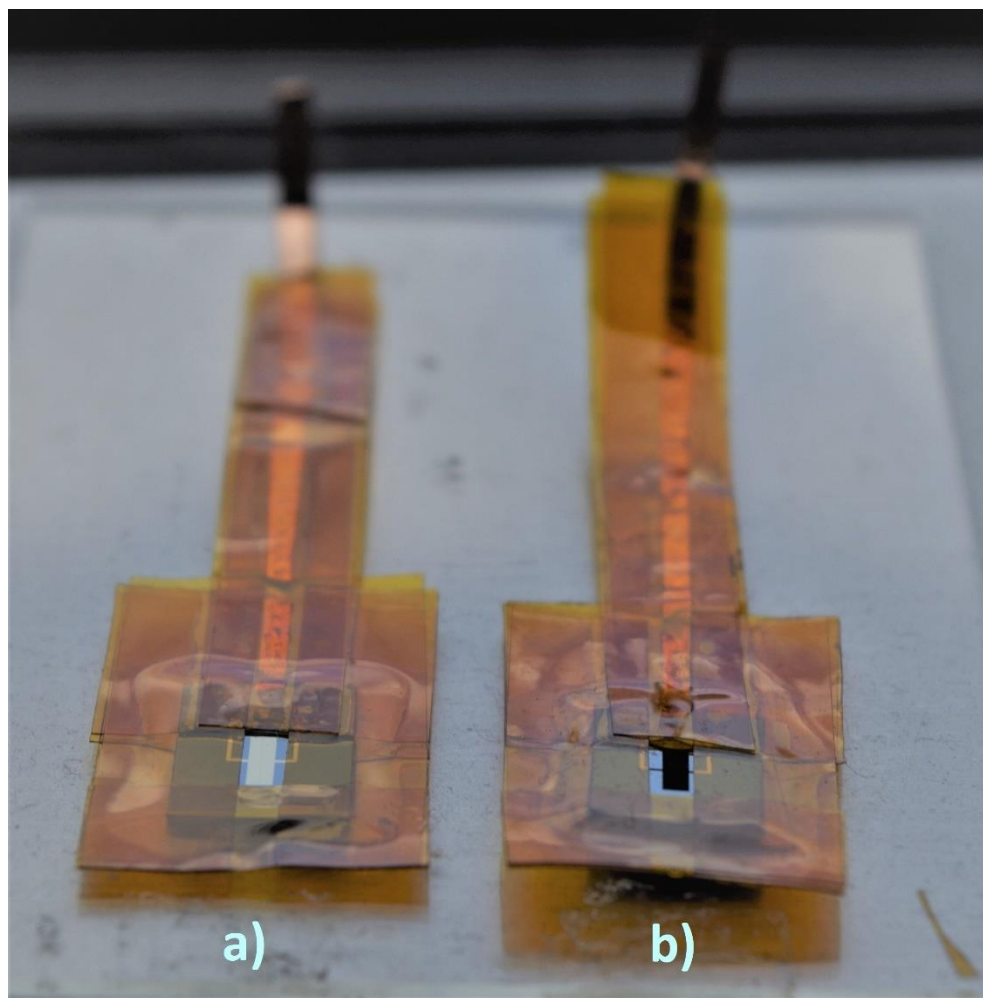


Figure 3-3 : Dispositif expérimental de connexion électrique des électrodes pour l'électrodéposition (a) avant électrodéposition (b) après électrodéposition

Parallèlement à la préparation des électrodes, les solutions de polymérisation ont été préparées. Chaque cellule électrochimique a été préalablement lavée à l'aide des trois solvants mentionnés ci-dessus, puis séchée à l'azote. La même procédure de nettoyage a été appliquée pour l'agitateur magnétique. Le dopant a d'abord été pesé afin d'obtenir 20 mM ou 120 mM de  $\text{LiClO}_4$  ou de  $\text{TEABF}_4$  dans 10 mL d'acétonitrile. La quantité d'EDOT est demeurée constante pour chaque expérience, soit 30 mM, ajoutée à la fin. L'agitation de la solution s'est poursuivie sur une durée de 4h tandis que du parafilm prévenait l'évaporation.

Les électrodes ont ensuite été immergées dans la solution de polymérisation. Avant de démarrer la réaction, la solution a été désoxygénée en faisant buller du diazote pendant 20 minutes, le dioxygène pouvant entraîner des réactions indésirables avec les radicaux libres qui sont des espèces chimiques très réactives. Les mêmes contre-électrodes et électrodes de référence ont été utilisées que pour le cycle à l'acide. Durant la réaction, l'aiguille d'injection de diazote a été retirée de la solution, car la polymérisation à la surface d'une électrode nécessite un milieu non agité, mais l'aiguille est demeurée dans la cellule électrochimique et du diazote a été continuellement injecté dans la cellule au cours de la réaction afin de prévenir l'entrée de dioxygène. Un potentiostat VSP-300 de Bio-Logic équipé du logiciel EC-Lab a été utilisé pour cette expérience. Une polymérisation galvanostatique a été employée, avec un courant d'oxydation de  $0,5 \text{ mA/cm}^2$  jusqu'à ce que la charge totale fournie par le potentiostat égale  $0,5 \text{ C/cm}^2$ , ce qui correspond à une durée de 1000 secondes. Le schéma expérimental nécessaire à la réaction ainsi que le montage expérimental sont présentés dans la Figure 3-4. Les électrodes de source et de drain sont court-circuitées et connectées en série avec la contre-électrode de Pt, permettant le passage du courant électrique. La contre-électrode, conçue afin que son potentiel de réduction ne varie pas au cours de la réaction, est branchée en parallèle et permet de mesurer la tension à l'électrode de travail (ici, la surface de déposition) en référence à une électrode de potentiel connu et stable. Après la fin de la réaction, les électrodes couvertes de PEDOT ont été rincées en étant laissées à tremper au cours de la nuit dans de l'eau déionisée. Puis, le ruban de Kapton a été retiré, de même que le ruban de cuivre. Le court-circuit a été brisé en frottant la pâte d'argent résiduelle avec de l'acétone.

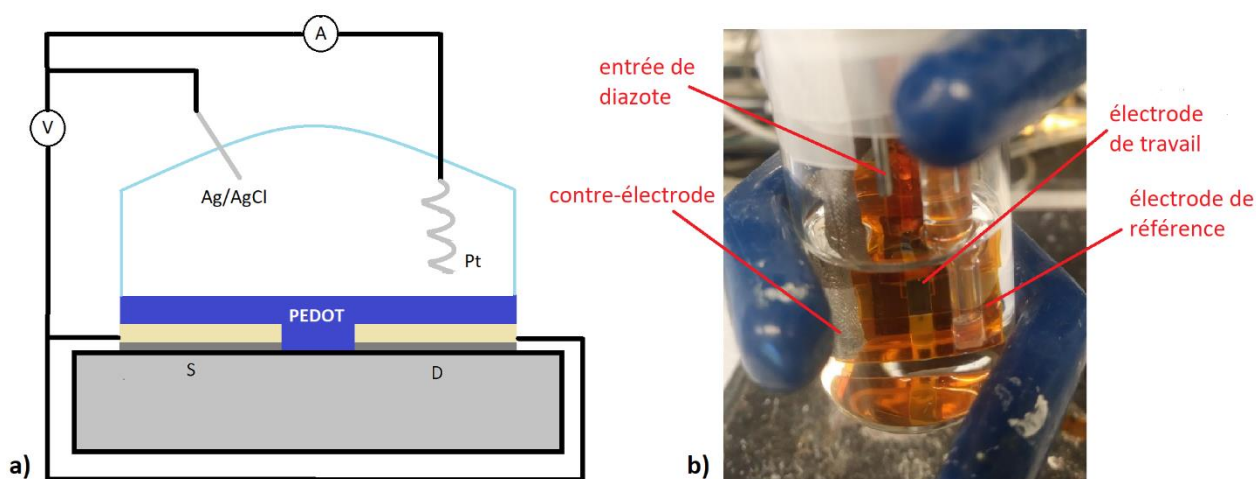


Figure 3-4: Dispositif expérimental pour procéder à l'électropolymérisation du PEDOT avec (a) le schéma des connexions externes et (b) le processus d'électropolymérisation

## 3.4 Caractérisation physique des films

### 3.4.1 Profilométrie

La profilométrie est nécessaire pour mesurer l'épaisseur du film obtenu, ce qui est nécessaire pour extraire deux données. Premièrement, l'épaisseur du film doit être connue pour connaître la capacité volumétrique des films de PEDOT électrodéposés. Également, lorsque le film se forme, la croissance démarre sur les deux électrodes d'or, car elle ne se fait que sur les matériaux conducteurs. Lorsque la réaction a atteint un certain avancement, en raison de la croissance tridimensionnelle du film, les films formés sur les deux électrodes finissent par se rejoindre et former ainsi le canal du transistor. Comme celui-ci se forme plus tard que le film sur les deux électrodes, l'épaisseur mesurée au canal est plus faible que celle mesurée sur l'ensemble du film; or, c'est cette épaisseur dont il est question dans les équations décrivant le fonctionnement des transistors, d'où l'importance de mesurer ce paramètre. Dans notre cas, un profilomètre de type Dektak a servi pour cette mesure. Cet appareil consiste à balayer la surface du film avec une aiguille appuyant sur le film afin d'obtenir le profil d'épaisseur. Dans notre cas, l'aiguille employée possédait un rayon de  $12,5\ \mu\text{m}$  et exerçait une force de  $10,0\ \text{mg}$ . L'aiguille balayait le film à une vitesse de  $45\ \mu\text{m/s}$ .

### 3.4.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une technique de microscopie permettant d'observer la morphologie de matériaux à de très grandes précisions; la longueur d'onde des électrons étant plus faible que celle des photons, la résolution obtenue permet de magnifier les échantillons à 1 000, 5 000, voire 10 000 fois. Pour cette raison, cette technique d'observation des microstructures et morphologies est omniprésente dans de nombreux domaines d'études, que ce soit la science des matériaux, l'électronique ou la biologie.

Dans le cadre des expériences réalisées, un microscope équipé d'un canon à émission de champ (JEOL JSM 7600F) a été employé. La tension d'accélération était de 5 kV.

### 3.4.3 Microscopie à force atomique (AFM)

Le microscope atomique est un dispositif de mesure fonctionnant sur la base d'une pointe scannant l'échantillon afin de déterminer sa topographie locale, donnant des indications précises sur sa rugosité. Ici, un microscope de type Digital Instruments Dimension 3100. Celui-ci était muni de structure en porte-à-faux faites de silicium gravé (ACTA de Applied Nanostructures) avec une fréquence de résonance de 300 Hz. Le diamètre de la pointe était inférieur à 10 nm; la constante de ressort était de 40 N·m. Le mode Tapping a été utilisé, puis les images ont été analysées par le logiciel Nanoscope.

## 3.5 Caractérisation électrique des transistors

Afin de réaliser les tests de performances électriques des transistors, l'électrolyte doit être confiné. Des tubes en verre de taille appropriée ont été collés à la surface des échantillons afin de maintenir l'électrolyte dans le tube et d'y immerger le transistor. Du poly(diméthylsiloxane) (PDMS) a servi à coller le tube; après le dépôt, les échantillons ont été mis au four pour une demi-heure à 70°C pour faire durcir le PDMS.

Afin de faciliter le contact entre les électrodes de l'appareil et les électrodes de contact du dispositif, de l'indium-gallium eutectique, liquide à température ambiante, a été nécessaire. Concernant l'électrode de grille utilisée, la procédure est décrite ailleurs [104]. Une solution d'isopropanol contenant 28 mg/mL de charbon activé et 2,4 mg/mL de Nafion pour l'adhésion a

été déposée par gouttes sur du papier carbone de modèle Spectracarb 2050. Le solvant a ensuite été évaporé par le chauffage dans un four sous vide à 70°C pendant 4h. Les électrodes obtenues ont une grande surface de contact avec la solution, résultant en une capacité élevée.

Les électrolytes utilisés étaient deux solutions aqueuses de concentration de 0,1 M de NaCl ou de TEABF<sub>4</sub>. Pour les courbes de transfert, la tension de drain  $V_{DS}$  a été maintenue constante à -0,2 V pendant que la tension de grille  $V_{GS}$  a été balayée de -0,6 à 1 V et vice versa à une vitesse de balayage de 0,5 mV/s. Les courbes de sortie ont été réalisées en faisant varier  $V_{GS}$  de 1 V à -0,6 V alors que  $V_{DS}$  variait de 0 à -0,8 V. Les mesures de stabilité ont été faites en faisant varier  $V_{GS}$  de -0,6 à 1 V avec 40 secondes de maintien à une grille constante, avec  $V_{DS}$  constant à -0,6 V. Au total, 45 cycles de dopage/dédopage ont été réalisés. Les tensions de drain sont toujours négatives puisque le PEDOT est un conducteur de type *p*, c'est-à-dire qu'il conduit des trous (charges positives excédentaires)

### 3.6 Microbalance à quartz électrochimique

Le modèle d'EQCM utilisé pour ces expériences était le QMD-300 de la compagnie Bio-Logic. Celui-ci était connecté à un potentiostat de modèle VSP-300. Les cristaux de quartz employés avaient un diamètre de 14 mm et une fréquence fondamentale de vibration de 5 MHz. Ceux-ci étaient munis d'une partie couverte d'or afin de rendre la surface conductrice pour l'usage électrochimique; une couche de chrome servait à faire adhérer l'or sur le quartz. Avant les dépôts de PEDOT, les surfaces métalliques ont été nettoyées par la même procédure que décrite précédemment pour les électrodes des transistors. Les solutions de polymérisation étaient les mêmes que pour les transistors, soit 30 mM d'EDOT dans 10 mL d'acétonitrile, avec 20 ou 120 mM de LiClO<sub>4</sub> ou de TEABF<sub>4</sub>, mélangées deux heures. Avant les dépôts, les solutions ont été désoxygénées en faisant buller du diazote dans la solution, dans la cellule. Contrairement aux dépôts du PEDOT pour les transistors, l'injection de diazote dans la cellule au cours de la déposition n'a pas été poursuivie, afin de s'assurer qu'aucune vibration mécanique n'interfère avec le cristal de quartz. Les dépôts ont été faites de façon identique aux dépôts des transistors, soit en mode galvanostatique à une densité de courant de 0,5 mA/cm<sup>2</sup> jusqu'à ce que 0,5 C/cm<sup>2</sup> soient échangés avec le circuit externe. Les mêmes électrodes de référence et contre-électrodes ont servi dans ces expériences. À la suite des dépôts, les cellules sont demeurées dans la

solution de polymérisation afin de mesurer d'éventuelles variations de fréquence et de dissipation, cela pour une durée de 20 minutes. Puis, les films ont été longuement rincés à l'eau déionisée avant les cycles électrochimiques. Avant que ne démarrent les cycles électrochimiques, les films ont été immergés une heure dans l'électrolyte utilisé ( $\text{NaCl}$  ou  $\text{TEABF}_4$ ). La voltammétrie cyclique a été réalisée en faisant varier la tension à une vitesse de  $50 \text{ mV/s}$  de  $-0,8$  à  $0,6 \text{ V}$  vs  $\text{Ag/AgCl}$ . Les cristaux de quartz employés sont représentés avant et après déposition à la Figure 3-5.

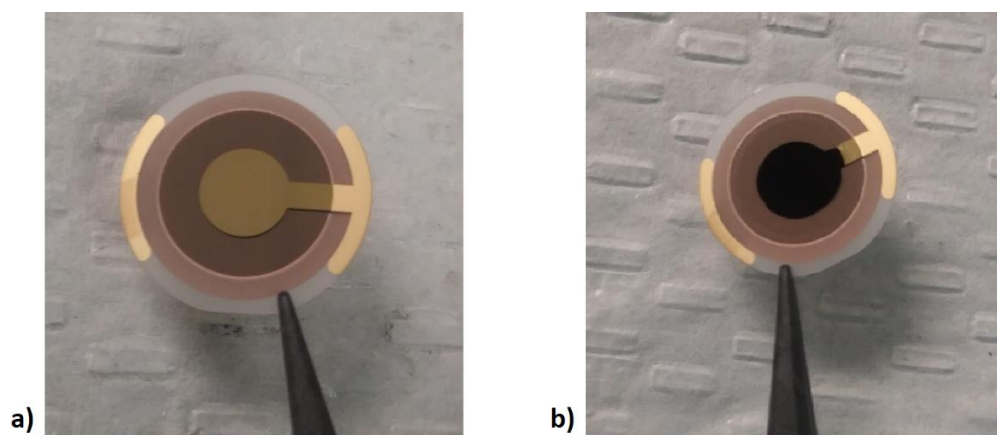


Figure 3-5 : Cristaux de quartz métallisé (a) avant déposition (b) après déposition

## CHAPITRE 4 RÉSULTATS

La présente partie présente les résultats expérimentaux obtenus pour les expériences décrites dans la partie précédente. On y trouvera donc dans un premier temps les résultats obtenus pour l'électropolymérisation du PEDOT. Puis, les caractérisations morphologiques seront présentées, soit les films observés au MEB, à l'AFM ainsi que les profils d'épaisseurs obtenus à l'aide du profilomètre. Cela sera suivi par les mesures de performances des transistors. Finalement, les résultats obtenus avec l'EQCM seront présentés. En rappel, les paramètres étudiés ici sont les suivants : premièrement, le type d'électrolyte employé lors de la déposition soit ici le  $\text{LiClO}_4$  et le  $\text{TEABF}_4$ ; secondement, la concentration de l'électrolyte lors de cette même déposition, ici 20 et 120 mM; troisièmement, l'électrolyte employé lors des caractérisations électriques et électrochimiques des films obtenus (transistors et EQCM). Cet électrolyte est une solution aqueuse de 0,1 M de NaCl ou de  $\text{TEABF}_4$ . À noter, les incertitudes indiquées correspondent à l'incertitude élargie dans laquelle la valeur réelle a 95% de chances de se trouver.

### 4.1 Électropolymérisation du PEDOT

La polymérisation galvanostatique, telle que mentionné dans la Partie 2.3.2.1, consiste à imposer un courant constant puis de suivre l'évolution de la tension au cours du temps. Typiquement, l'électropolymérisation démarre par un pic de potentiel, suivi d'une décroissance progressive de celui-ci due à une baisse de l'impédance jusqu'à atteindre une valeur constante. Les courbes de potentiel sont présentées dans la Figure 4-1. Pour les deux types de dopants, la polymérisation à de plus faibles concentrations nécessite des tensions plus élevées. Ceci signifie qu'à de plus faibles concentrations, afin d'entraîner suffisamment d'ions vers la surface de l'électrode pour assurer le déroulement de la réaction, une plus grande tension était nécessaire. Par ailleurs, quelle que soit la concentration, la tension à l'électrode était plus élevée pour le  $\text{TEABF}_4$  que pour le  $\text{LiClO}_4$ , en raison de la plus grande masse moléculaire du premier. On notera également l'absence de suroxydation pour chacun des films. Celle-ci se produit notamment lorsque le polymère est soumis à une tension trop haute, et se traduit dans les courbes de déposition (tension vs temps) par une augmentation soudaine du potentiel. Ceci n'a été observé pour aucun des films, même ceux dont la polymérisation requérait un potentiel plus élevé.



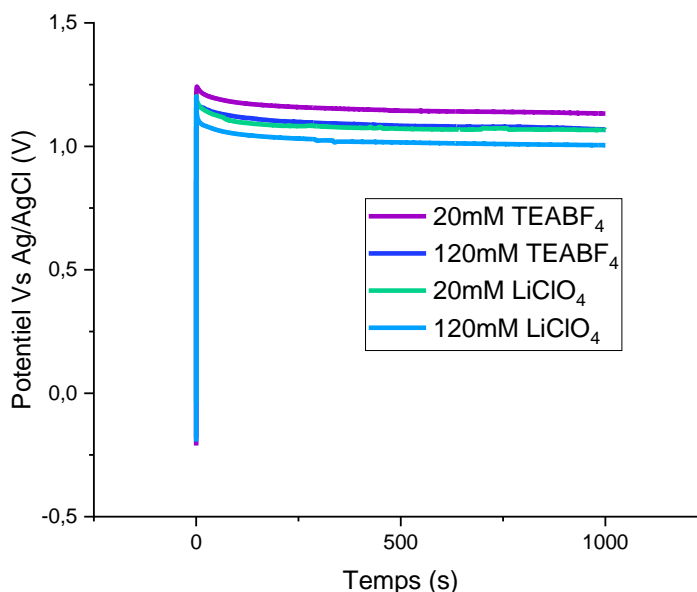


Figure 4-1 : Évolution du potentiel électrique selon le temps pour les films polymérisés dans différents électrolytes

## 4.2 Caractérisation de la morphologie et de la topographie

L'influence de l'électrolyte dans lequel se déroulait la déposition sur la morphologie et la topographie des films a été déterminée en observant les échantillons au MEB et à l'AFM. Les résultats sont présentés respectivement dans les Figures Figure 4-2 et Figure 4-3. La Figure 4-2 présente la microstructure des films à un grossissement de 10 000. La morphologie des films fabriqués en présence de LiClO<sub>4</sub> ne semble pas affectée par la concentration entre 20 et 120 mM (Figure 4-2 a et b). La topographie de ces deux échantillons telle que révélée par l'AFM ne diffère pas non plus (Figure 4-3 a et b) entre ces deux échantillons. Les films préparés dans du TEABF<sub>4</sub> présentent des différences plus marquées. La morphologie du film préparé en présence de 20 mM TEABF<sub>4</sub> (Figure 4-2 c) apparaît comme plus poreuse que celle du film fait à 120 mM du même électrolyte (Figure 4-2 d). La topographie diffère également tel que le montrent les images captées

à l'AFM. Alors que le film polymérisé à 20 mM présente une faible rugosité (Figure 4-3 c), celui polymérisé à 120 mM présente des aspérités prononcées dans un ensemble plutôt plat (Figure 4-3 d).

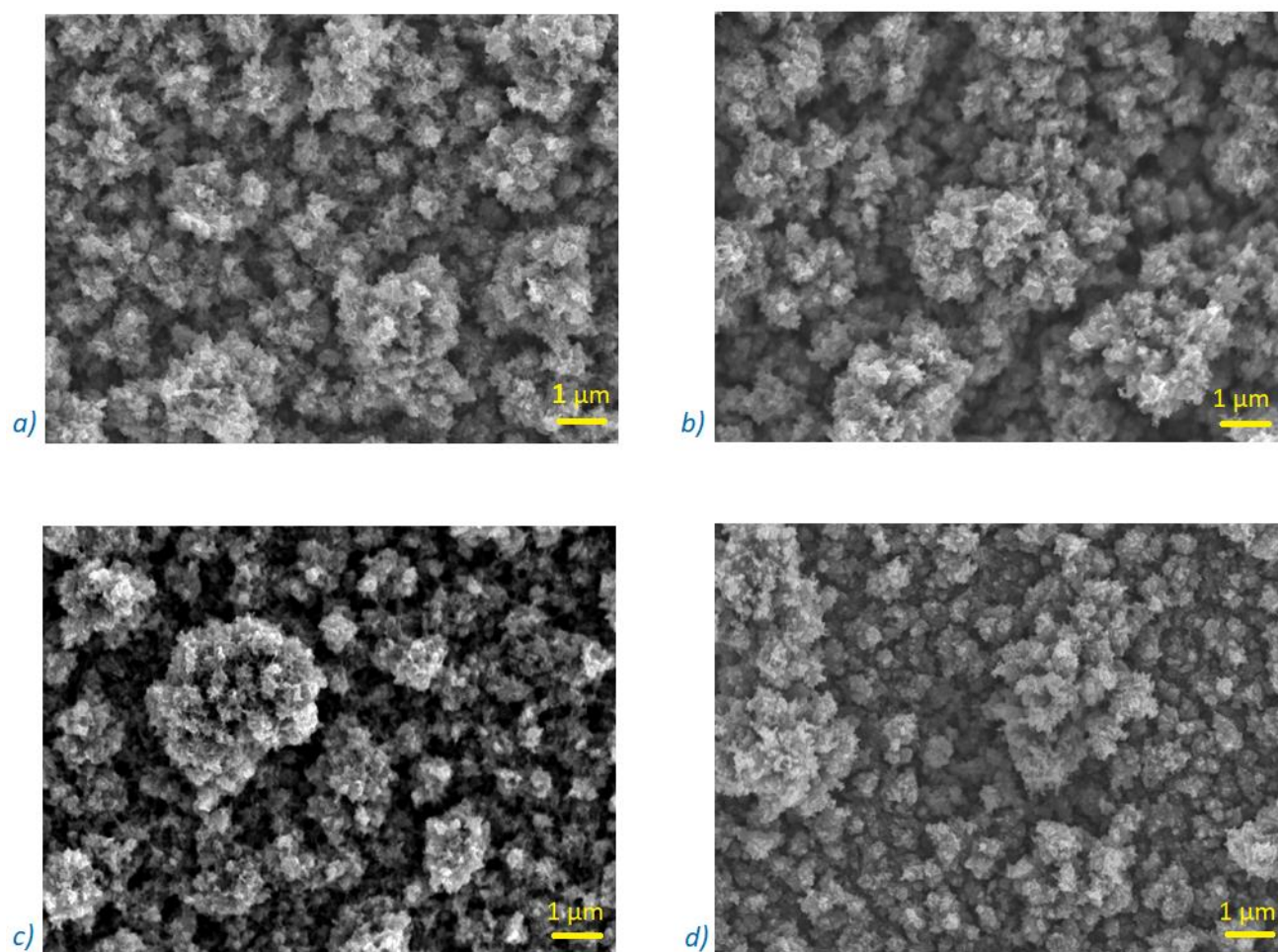


Figure 4-2 : Images prises au MEB (grossissement de 10 000) pour les films polymérisés dans (a) 20 mM  $\text{LiClO}_4$  (b) 120 mM  $\text{LiClO}_4$  (c) 20 mM  $\text{TEABF}_4$  (d) 120 mM  $\text{TEABF}_4$

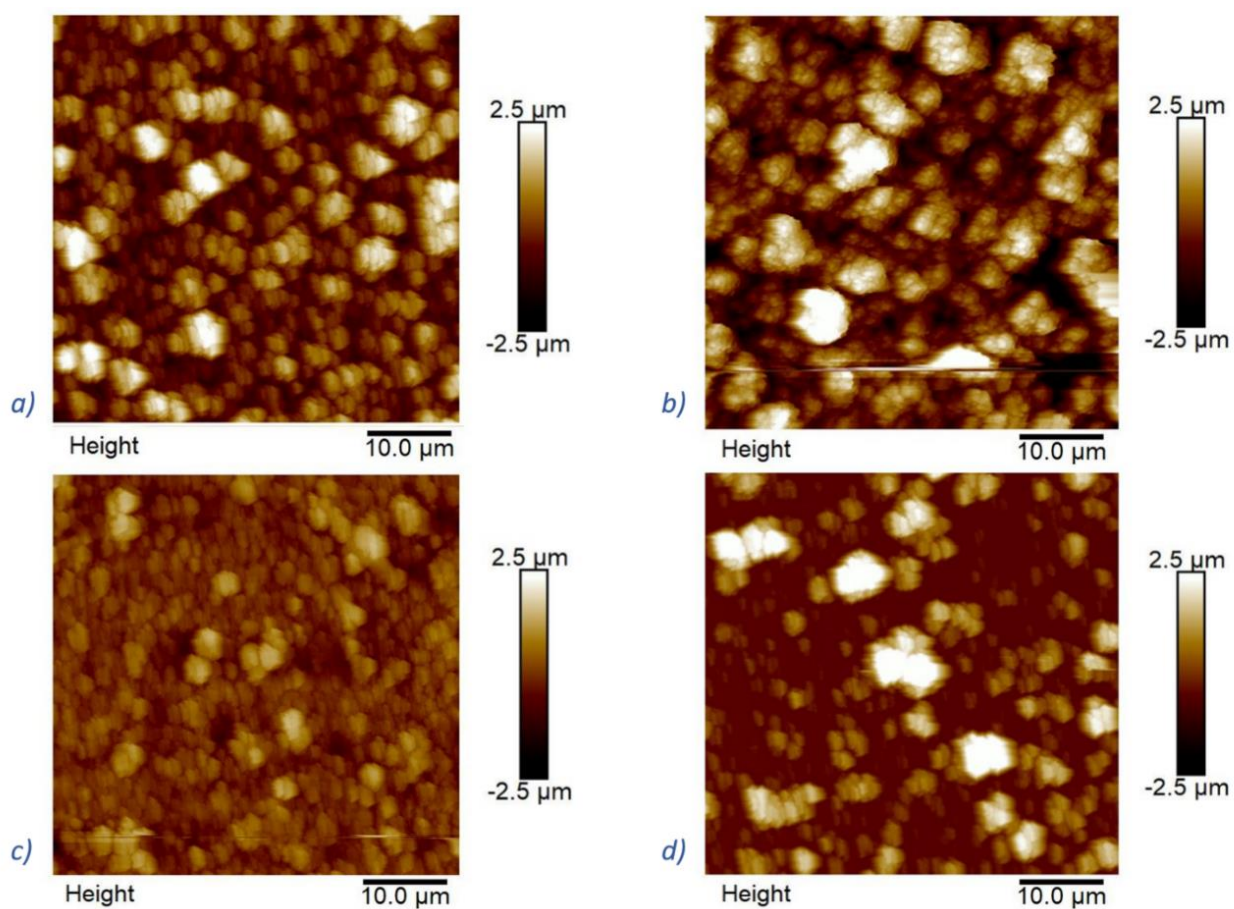


Figure 4-3 : Images prises à l'AFM pour les films polymérisés dans (a) 20 mM  $\text{LiClO}_4$  (b) 120 mM  $\text{LiClO}_4$  (c) 20 mM  $\text{TEABF}_4$  (d) 120 mM  $\text{TEABF}_4$

### 4.3 Profils d'épaisseurs des films

Puisque la polymérisation est démarrée sur les électrodes d'or avant de couvrir le canal, l'épaisseur est inhomogène : le canal, recouvert progressivement au fur et à mesure qu'avance la réaction, possède une moins grande épaisseur. Cette différence d'épaisseur, de même que les épaisseurs obtenues pour les films déposés dans différentes conditions, sont présentées dans la Figure 4-4.

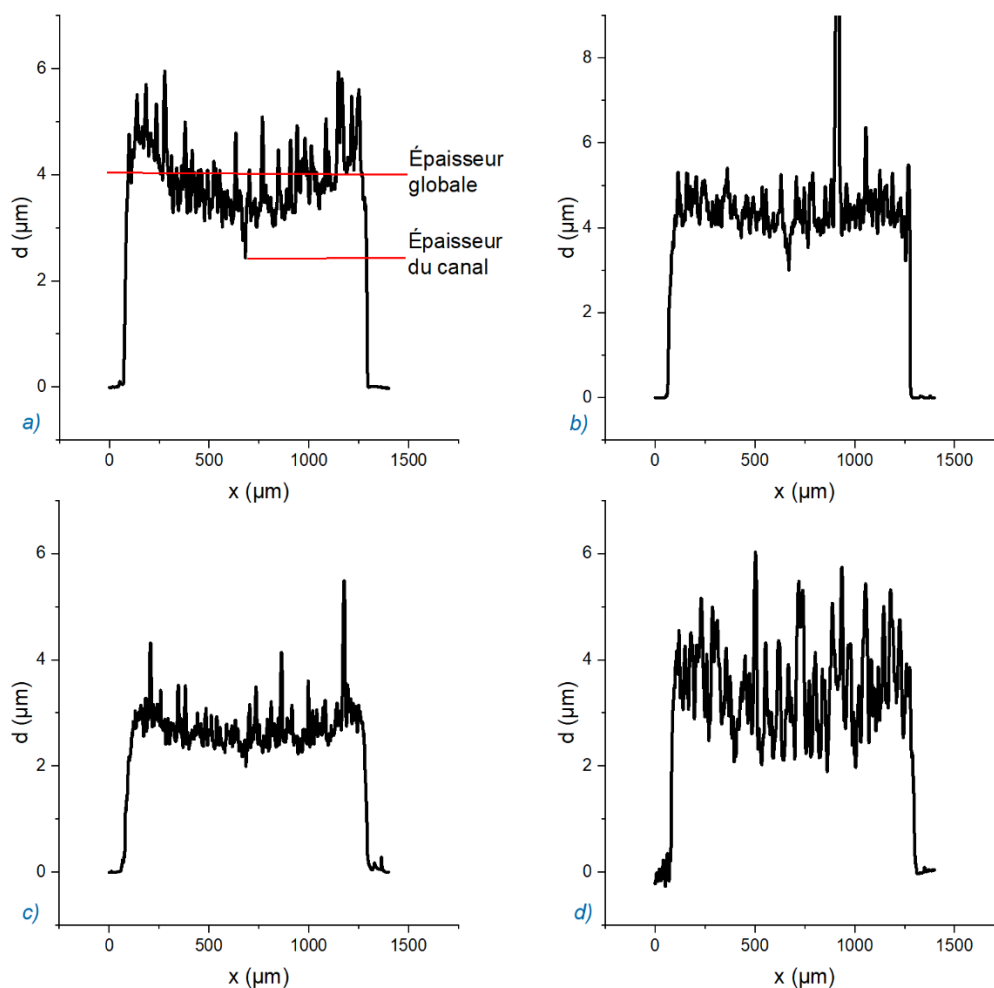


Figure 4-4 : Profils d'épaisseurs des films obtenus dans (a) 20 mM  $\text{LiClO}_4$  (b) 120 mM  $\text{LiClO}_4$  (c) 20 mM  $\text{TEABF}_4$  (d) 120 mM  $\text{TEABF}_4$

Afin d'obtenir des valeurs précises des épaisseurs de film et de canal, les épaisseurs sur trois films ont été mesurées, avec 5 mesures réalisées sur chaque film, à des positions différentes

par rapport à la largeur. Les résultats sont présentés dans le Tableau 4-1. Les épaisseurs au niveau du canal sont plus faibles, en raison des phénomènes expliqués précédemment. Également, les épaisseurs ne varient pas selon la concentration de l'électrolyte si du  $\text{LiClO}_4$  est utilisé (valeur p de 0,775). L'épaisseur du film polymérisé dans une concentration élevée de  $\text{TEABF}_4$  est cependant la plus élevée des quatre, alors que celle du film réalisé dans un électrolyte moins concentré du même type est la plus faible. La différence entre les épaisseurs obtenues avec les différentes concentrations de  $\text{TEABF}_4$  étaient significatives avec une valeur p de 0,0001.

Tableau 4-1 : Épaisseurs de canal et épaisseurs globales des films obtenus avec les différents électrolytes

	Épaisseur de canal ( $\mu\text{m}$ )	Épaisseur globale ( $\mu\text{m}$ )
<b>20 mM <math>\text{LiClO}_4</math></b>	$2,3 \pm 0,4$	$3,5 \pm 0,4$
<b>120 mM <math>\text{LiClO}_4</math></b>	$2,5 \pm 0,5$	$3,6 \pm 0,6$
<b>20 mM <math>\text{TEABF}_4</math></b>	$1,7 \pm 0,4$	$2,4 \pm 0,5$
<b>120 mM <math>\text{TEABF}_4</math></b>	$3,5 \pm 0,6$	$5,5 \pm 0,9$

## 4.4 Performances des transistors

Les transistors ont été testés dans deux électrolytes, soit le  $\text{NaCl}$  et le  $\text{TEABF}_4$ . Les performances des OECTs dans ces deux électrolytes sont respectivement présentées aux Figures Figure 4-5 et Figure 4-6. Dans le cas des mesures de pulsation, bien que 45 cycles aient été réalisés, seuls les 30 premiers sont présentés ici par souci de visibilité. Pour les courbes de transfert, la transconductance est affichée pour la réduction du film ( $V_{\text{GS}}$  croissant). En guise de rappel, les courbes de transfert ont été mesurées à  $V_{\text{DS}} = -0,2 \text{ V}$ , avec une vitesse de balayage de  $V_{\text{GS}}$  de  $0,5 \text{ V/s}$ . Les courbes de pulsation ont été mesurées à  $V_{\text{DS}} = -0,6 \text{ V}$ . Les courbes de sortie ont été réalisées avec une vitesse de balayage de  $V_{\text{DS}}$  de  $10 \text{ mV/s}$ , en faisant varier  $V_{\text{GS}}$  de  $1$  à  $-0,6 \text{ V}$ .

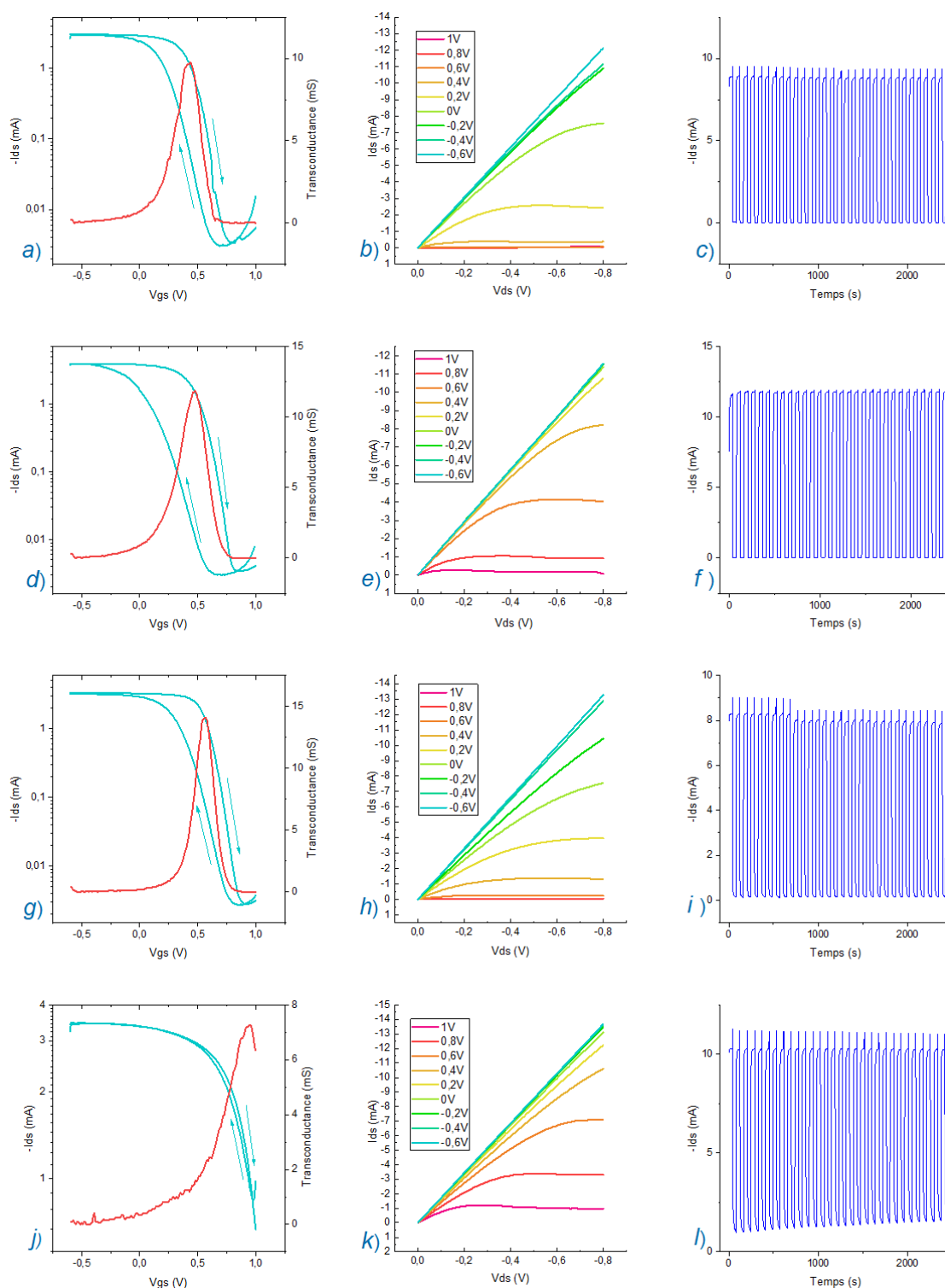


Figure 4-5 : Caractéristiques de transfert, de sortie et de pulsation des transistors testés dans une solution aqueuse de 0,1M NaCl pour des transistors fabriqués avec (a,b,c) 20 mM  $\text{LiClO}_4$  (d,e,f) 120 mM  $\text{LiClO}_4$  (g,h,i) 20 mM  $\text{TEABF}_4$  et (j,k,l) 120 mM  $\text{TEABF}_4$ .

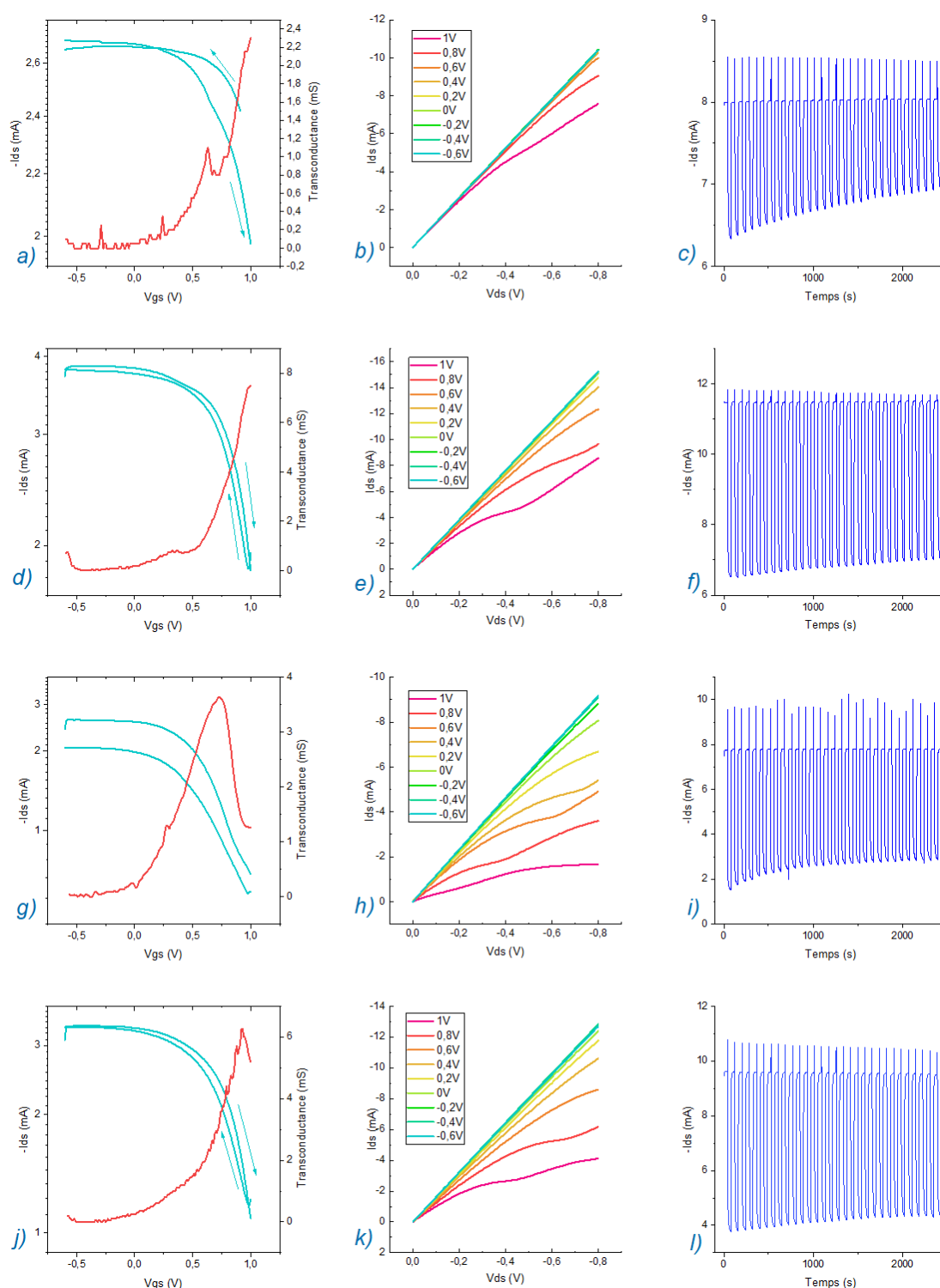


Figure 4-6 : Caractéristiques de transfert, de sortie et de pulsation des transistors testés dans une solution aqueuse de 0,1M TEABF<sub>4</sub> pour des transistors fabriqués avec (a,b,c) 20 mM LiClO<sub>4</sub> (d,e,f) 120 mM LiClO<sub>4</sub> (g,h,i) 20 mM TEABF<sub>4</sub> et (j,k,l) 120 mM TEABF<sub>4</sub>.

Lorsque les films sont testés dans un électrolyte de NaCl (Figure 4-5), les films avaient des propriétés très similaires en termes de dédopage pour les films polymérisés dans du LiClO<sub>4</sub> (Figure 4-5 a,b,c et d,e,f). Les ratios on/off obtenus avec les deux concentrations différaient avec une valeur p de 0,303, indiquant qu'aucune différence significative n'était observée. Les figures de mérite présentées au Tableau 4-2 confirment ces faits. Les transistors polymérisés dans une solution de 120 mM de TEABF<sub>4</sub> différaient cependant significativement des autres films. En effet, alors que les trois autres films présentent un dédopage élevé du PEDOT lorsqu'une tension d'un volt est appliquée à la grille, menant à des ratios on/off dans l'ordre de 10<sup>2</sup>, le ratio on/off du film polymérisé dans une solution concentrée de TEABF<sub>4</sub> ne dépassait pas 10, montrant donc un dédopage bien moins efficace (Figure 4-5 j,k,l). Statistiquement, la valeur p issue de la comparaison entre les transistors polymérisés à 20 et 120 mM TEABF<sub>4</sub> était de 0,0001, indiquant une différence très nette entre les deux. On peut cependant remarquer dans la courbe de transfert de ce film que la pente du courant est toujours décroissante à V<sub>GS</sub> de 1V, ce qui laisse penser qu'un ratio on/off plus élevé aurait été mesuré advenant le cas où la tension de grille aurait été augmentée davantage. Ce film était également le seul à montrer une instabilité au cours de l'augmentation du nombre de cycles de dopage/dédopage, le film parvenant de moins en moins bien à se dédoper (Figure 4-5 l). La courbe de sortie permet néanmoins de conclure que le courant arrive à saturation à une certaine tension de drain. Les mobilités des charges étaient relativement similaires entre les différents films. Ces dernières ont été estimées à l'aide des équations suivantes, respectivement pour le régime linéaire et pour le régime de saturation :

$$\mu_{lin} = \left( \frac{\partial I_D}{\partial V_G} \right) \frac{L}{W d C^* V_{DS}} \quad (22)$$

$$\mu_{sat} = \left( \frac{\partial \sqrt{I_D}}{\partial V_G} \right)^2 \frac{2 L}{W d C^*} \quad (23)$$



Tableau 4-2 : Figures de mérite des transistors testés dans une solution aqueuse de 0,1 M NaCl

	<b>Ratio On/OFF</b>	<b>Transconductance maximale (mS)</b>	<b>Mobilité en region linéaire (<math>10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V/s}</math>)</b>	<b>Mobilité en saturation (<math>10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V/s}</math>)</b>
<b>20 mM LiClO<sub>4</sub></b>	$1000 \pm 300$	$13 \pm 5$	$2 \pm 1$	$2 \pm 1$
<b>120 mM LiClO<sub>4</sub></b>	$700 \pm 500$	$10 \pm 2$	$1,7 \pm 0,2$	$1,7 \pm 0,2$
<b>20 mM TEABF<sub>4</sub></b>	$800 \pm 400$	$13 \pm 0,6$	$1,9 \pm 0,2$	$2,9 \pm 0,3$
<b>120 mM TEABF<sub>4</sub></b>	$4 \pm 3$	$6 \pm 2$	$1,0 \pm 0,2$	$1,0 \pm 0,2$

Les transistors testés dans une solution aqueuse de 0,1 M de TEABF<sub>4</sub> présentaient des résultats bien moins satisfaisants. Aucun des films mesurés ne se dédopait dans la gamme de tension de grille choisie, menant à des ratios on/off inférieurs à 10 pour chacun des films (Figure 4-6 a,d,g,j). En comparaison avec les films testés dans le NaCl, à l'exception de celui réalisé dans 120 mM de TEABF<sub>4</sub>, la différence statistique des ratios on/off entre les deux électrolytes de testage était significative, avec une valeur p de 0,0001. De plus, plus le nombre de cycles de dopage/dédopage augmentait, plus les films présentaient des difficultés à se dédoper (Figure 4-6 d,f,i,l). Un contraste majeur apparaît également au niveau des courbes de sortie entre les deux transistors. En effet, alors que pour les films testés dans le NaCl, chaque film arrivait à saturation, c'est-à-dire que lorsque  $V_{DS} < V_{GS} - V_{TH}$ , diminuer davantage  $V_{DS}$  n'aura pas d'effet sur le courant (Figure 4-5 b,e,h,k). Dans chaque film testé dans le TEABF<sub>4</sub>, cet effet n'était pas observé (Figure 4-6 b,e,h,k). Même au-delà de la tension à laquelle la saturation aurait dû être observée, la valeur absolue du courant de drain ( $I_{DS}$ ) continuait à augmenter.

## 4.5 Électrodéposition sur les cristaux de quartz

La variation de la fréquence au cours de la déposition ainsi que la déposition ont été mesurées à l'aide de l'EQCM. La Figure 4-7 présente l'évolution de ces deux paramètres au cours du temps. La déposition a duré au total 1000 secondes (16 minutes et 40) afin de déposer  $0,5 \text{ C/cm}^2$

à une densité de courant de  $0,5 \text{ mA/cm}^2$ . L'équation de Sauerbrey traçant un lien entre la masse déposée et le changement de fréquence de vibration du quartz, le ratio de la masse par la charge déposée peut être obtenu. Comme cela a été mentionné dans la Partie 2.4.1, le ratio de la dissipation par la variation de fréquence doit être inférieur à  $4 \times 10^{-7} \text{ Hz}^{-1}$ . Pour les films déposés à des concentrations élevées, cette valeur était légèrement dépassée pour un temps de déposition. On voit en effet la variation de fréquence fléchir légèrement à un certain point tandis que la dissipation continue à augmenter. Afin de s'assurer de comparer les échantillons adéquatement, la valeur du ratio de la masse par la charge a été prise après que  $0,1 \text{ C/cm}^2$  aient été déposés, soit après 200 secondes de déposition. Ces ratios sont présentés au Tableau 4-3. Entre deux films polymérisés avec le même dopant, aucune variation significative de la masse ne pouvait être observée (valeurs  $p$  respectivement de 0,242 et 0,810 pour le  $\text{TEABF}_4$  et le  $\text{LiClO}_4$ ). Il faut cependant noter que la masse mesurée ici est une combinaison indiscernable des masses des différents composés se retrouvant sur le film, incluant le polymère, les anions et le solvant, ces deux derniers pouvant être incorporés dans le film comme ils ne peuvent être qu'adsorbés. Ainsi, l'absence de différence de ratio de masse par la charge entre deux échantillons ne signifie pas nécessairement qu'exactement les mêmes quantités d'anions et de solvant ont été incorporées dans le film. Cependant, ces ratios sont clairement plus élevés pour les échantillons déposés dans le  $\text{LiClO}_4$  que dans le  $\text{TEABF}_4$  (valeur  $p$  de 0,0001). En effet, les anions de l'électrolyte servant de dopants, incorporés dans le film, l'usage du  $\text{ClO}_4^-$  comme dopant mènera à un film plus lourd en raison de la plus grande masse moléculaire de celui-ci par rapport au  $\text{BF}_4^-$  (99,45 g/mol pour le  $\text{ClO}_4^-$  contre 86,81 pour le  $\text{BF}_4^-$ ).

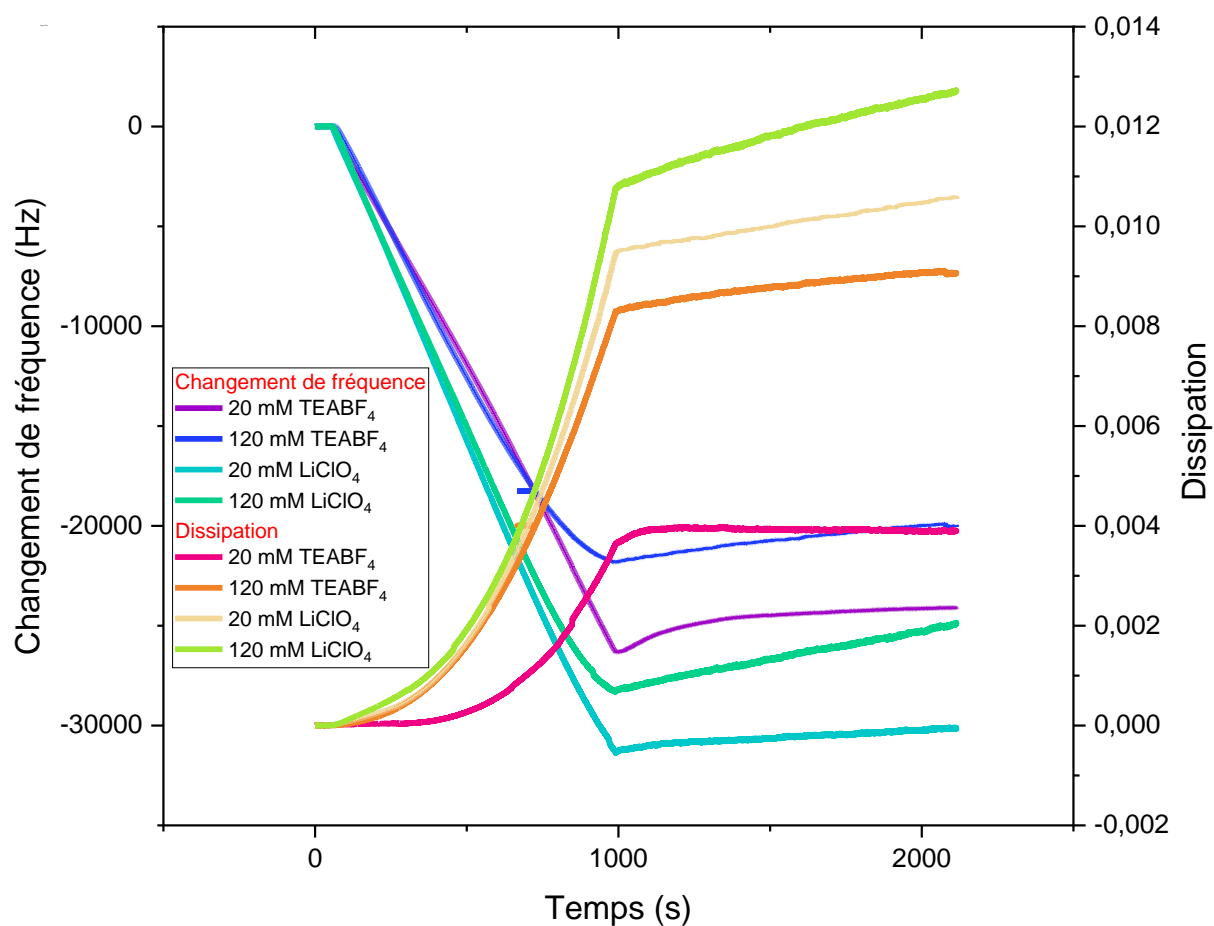


Figure 4-7 : Variation de fréquence et de dissipation au cours de la déposition

Tableau 4-3 : Ratio entre la masse et la charge déposées

	Masse déposée (mg/C)
<b>20 mM TEABF<sub>4</sub></b>	$0,97 \pm 0,06$
<b>120 mM TEABF<sub>4</sub></b>	$1,1 \pm 0,1$
<b>20 mM LiClO<sub>4</sub></b>	$1,2 \pm 0,1$
<b>120 mM LiClO<sub>4</sub></b>	$1,2 \pm 0,1$

## 4.6 Voltammétrie cyclique des films sur cristaux de quartz

Les cycles électrochimiques des films déposés sur des cristaux de quartz ont été réalisés tel que décrit dans la Partie 3.6. La variation de fréquence a été convertie en variation de masse par le biais de l'équation de Sauerbrey (8). Dans le cas des cristaux de quartz utilisés, celle-ci s'exprimait numériquement de la manière suivante :

$$\Delta f \text{ (Hz)} = -2,84 * 10^8 \Delta m \text{ (g)} \quad (24)$$

La voltammétrie cyclique par EQCM des films polymérisés dans les quatre différentes solutions, testés chacun dans deux électrolytes différents, est présentée dans la Figure 4-8. La voltammétrie cyclique permet de mesurer la charge emmagasinée et délivrée par les polymères au cours du cycle, et la variation de fréquence traduit la variation de la masse, nécessaire à la compréhension des mécanismes d'oxydoréduction en jeu. Finalement,  $M_{app}$  a été déterminée à partir des deux données précédentes (17). La charge, la masse et  $M_{app}$  des films testés dans les deux électrolytes sont présentées au Tableau 4-4. Les différents termes détaillant  $M_{app}$  n'ont pas été détaillés dans cette étude, d'une part car les différents termes de l'équation constitutive de  $M_{app}$  n'étaient pas discernables, et d'autre part, parce que la valeur globale était suffisante pour comparer les contributions relatives aux réactions d'oxydoréduction des anions et des cations, et ce, pour différents films.

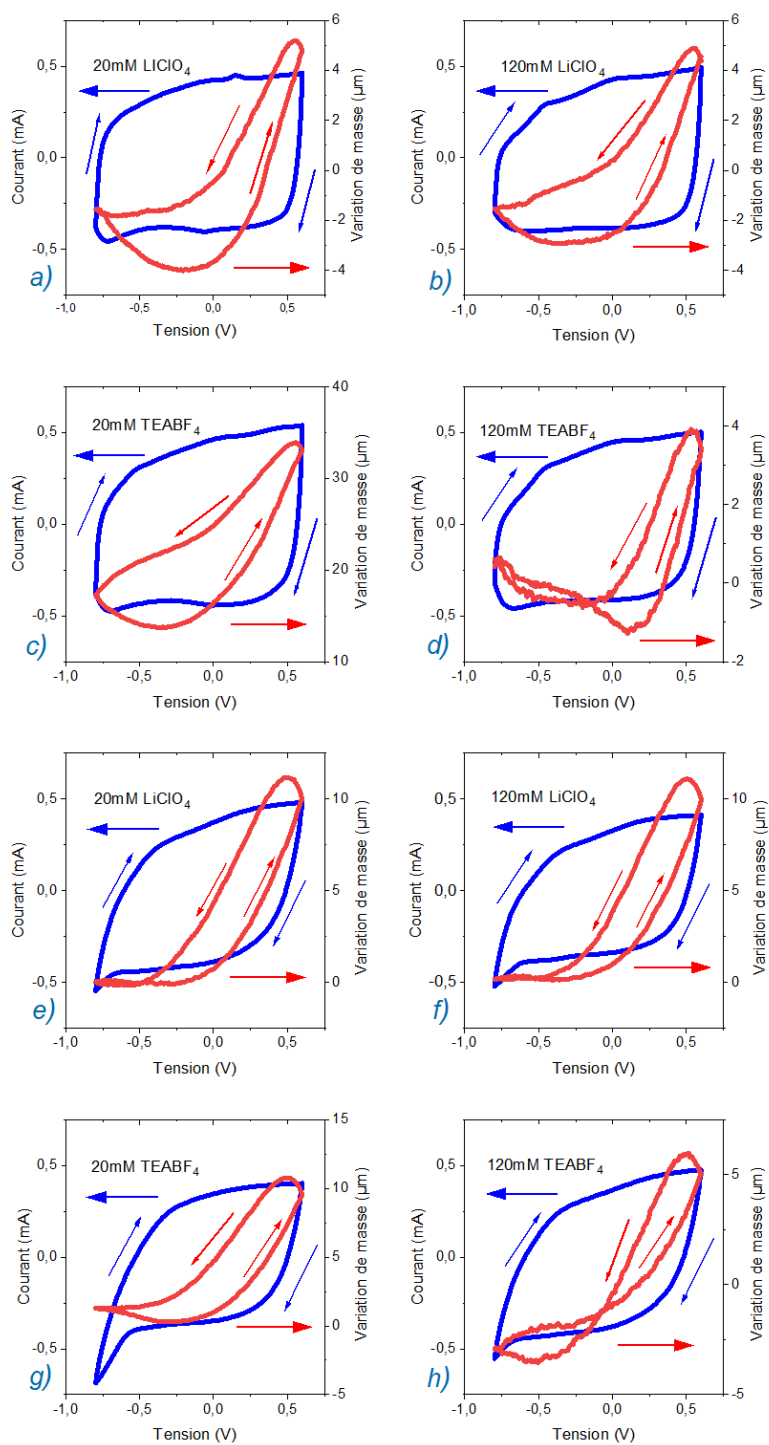


Figure 4-8 : Voltammétrie cyclique et variation de masse au cours d'un cycle pour les échantillons (a) 20 mM  $\text{ClO}_4^-$  dans du NaCl (b) 120 mM  $\text{ClO}_4^-$  dans du NaCl (c) 20 mM  $\text{BF}_4^-$  dans du NaCl (d) 120 mM  $\text{BF}_4^-$  dans du NaCl (e) 20 mM  $\text{ClO}_4^-$  dans du TEABF<sub>4</sub> (f) 120 mM  $\text{ClO}_4^-$  dans du TEABF<sub>4</sub> (g) 20 mM  $\text{BF}_4^-$  dans du TEABF<sub>4</sub> (h) 120 mM  $\text{BF}_4^-$  dans du TEABF<sub>4</sub>

Tableau 4-4 : Charge délivrée par les polymères, variation de la masse et masse molaire apparente, mesurées au cours de la voltammétrie cyclique par EQCM

<b>Film</b>	<b>Charge délivrée (mC/cm<sup>2</sup>)</b>	<b>Variation de la masse (µg/cm<sup>2</sup>)</b>	<b>M<sub>app</sub> (g/mol)</b>
<b>20 mM TEABF<sub>4</sub>, NaCl</b>	51 ± 3	13 ± 6	24 ± 10
<b>20 mM TEABF<sub>4</sub>, TEABF<sub>4</sub></b>	37 ± 3	10 ± 4	27 ± 5
<b>120 mM TEABF<sub>4</sub>, NaCl</b>	48 ± 2	2,7 ± 0,6	5,4 ± 0,9
<b>120 mM TEABF<sub>4</sub>, TEABF<sub>4</sub></b>	38 ± 2	7,7 ± 0,4	19,8 ± 0,3
<b>20 mM LiClO<sub>4</sub>, NaCl</b>	49 ± 1	5,4 ± 0,7	14 ± 6
<b>20 mM LiClO<sub>4</sub>, TEABF<sub>4</sub></b>	39 ± 1	10 ± 0,1	24,5 ± 0,3
<b>120 mM LiClO<sub>4</sub>, NaCl</b>	47 ± 1	8 ± 4	16 ± 8
<b>120 mM LiClO<sub>4</sub>, TEABF<sub>4</sub></b>	35 ± 1	9,8 ± 0,2	26,9 ± 0,2

Les films testés dans le NaCl présentent tous des quantités de charge similaires (Figure 4-7 a,b,c,d), autour de 50 mC/cm<sup>2</sup>. Les variations de masse présentent cependant des variations d'un film à l'autre. Dans le cas des films polymérisés dans le LiClO<sub>4</sub>, la variation de masse au cours du cycle est sensiblement la même entre les films polymérisés dans un électrolyte concentré à 20 mM ou à 120 mM (valeur p de 0,200) (Figure 4-7 a,b). En revanche, le comportement durant le cycle électrochimique diffère fortement entre les films dans les cas où l'électrolyte de polymérisation est du TEABF<sub>4</sub> (valeur p de 0,001). Les films polymérisés à de faibles concentrations présentent la variation de masse la plus élevée, et ceux polymérisés à de hautes concentrations les plus faibles (Figure 4-7 c,d). La masse molaire apparente M<sub>app</sub> donne un portrait global des transferts ioniques entre le film et l'électrolyte dans lequel se déroule la voltammétrie cyclique. Une valeur élevée de M<sub>app</sub> démontre une contribution importante de l'expulsion des anions par rapport à l'inclusion de

cations ou de molécules de solvant, alors qu'une valeur plus faible témoigne d'une contribution relative des anions moins élevée ainsi que de l'inclusion importante de molécules de solvant et de cations de l'électrolyte. Dans ce cas-ci, la masse d'ions expulsés au cours du cycle est la plus élevée pour les films polymérisés à 20 mM de TEABF<sub>4</sub>, suivie des deux films synthétisés avec du LiClO<sub>4</sub> puis du film synthétisé avec 120 mM de TEABF<sub>4</sub>. Considérant que le BF<sub>4</sub><sup>-</sup> est plus léger que le ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, il apparaît que la quantité d'ions expulsés est d'autant plus élevée pour le premier film. Le film polymérisé à une haute concentration de ce même dopant semble nécessiter une plus grande contribution des cations de l'électrolyte afin d'être dédopé. Si on considère les mêmes films cyclés dans le TEABF<sub>4</sub>, la charge échangée lors des cycles était significativement moins grande que pour le NaCl (valeur p de 0,0001), témoignant d'un cycle électrochimique incomplet, signifiant que le film ne se réduisait pas entièrement, d'où une charge délivrée moins élevée (Figure 4-7 e,f,g,h). Également, M<sub>app</sub> était plus élevé pour chacun des films hormis le film réalisé à une basse concentration de TEABF<sub>4</sub>, ce qui peut indiquer une diffusion des cations plus faible dans le film. En plus de la variation de la masse au cours du cycle, il est commun de représenter la variation de la masse selon le niveau relatif de charge du polymère. Ceci est représenté à la Figure 4-9. Les films polymérisés dans le perchlorate ont des comportements similaires l'un à l'autre, c'est-à-dire que la réduction démarrait par une perte de masse due à une expulsion d'anions; celle-ci se complétait par un plateau, ce qui signifie que la masse des dopants expulsés finissait par être compensée par une insertion de cations et de solvant. L'oxydation démarrait par une perte de masse, ce qui permet de confirmer l'insertion de cations au cours de la réduction puisque ceux-ci doivent être expulsés au commencement de l'oxydation. Par ailleurs, lorsque ces mêmes films étaient cyclés dans le TEABF<sub>4</sub>, il apparaît clairement que cette perte de masse au cours de l'oxydation était absente, résultant d'une limitation de l'insertion des ions TEA<sup>+</sup> dans le film au cours de la réduction. Concernant le film polymérisé dans 20 mM TEABF<sub>4</sub>, une baisse marquée de la masse était mesurée au début de l'oxydation dans le NaCl, due à l'exclusion des cations incorporés au cours de la réduction, de façon semblable aux films polymérisés dans le LiClO<sub>4</sub>, avant que les dopants ne soient incorporés, résultant en un gain de masse. Dans le TEABF<sub>4</sub>, l'effet de l'inclusion de cations était également moins prononcé, la perte de masse en début d'oxydation étant beaucoup moins importante. Finalement, pour le film réalisé dans 120 mM de TEABF<sub>4</sub>, concernant le comportement dans le NaCl, le gain de masse en fin de réduction témoigne d'une

plus grande nécessité des cations pour le dédopage des films, cela étant dû à une mobilité des anions moins grande, forçant les cations à migrer dans le film. Cet effet est moins prononcé dans le TEABF<sub>4</sub> puisque la masse décroît tout le long de la réduction.

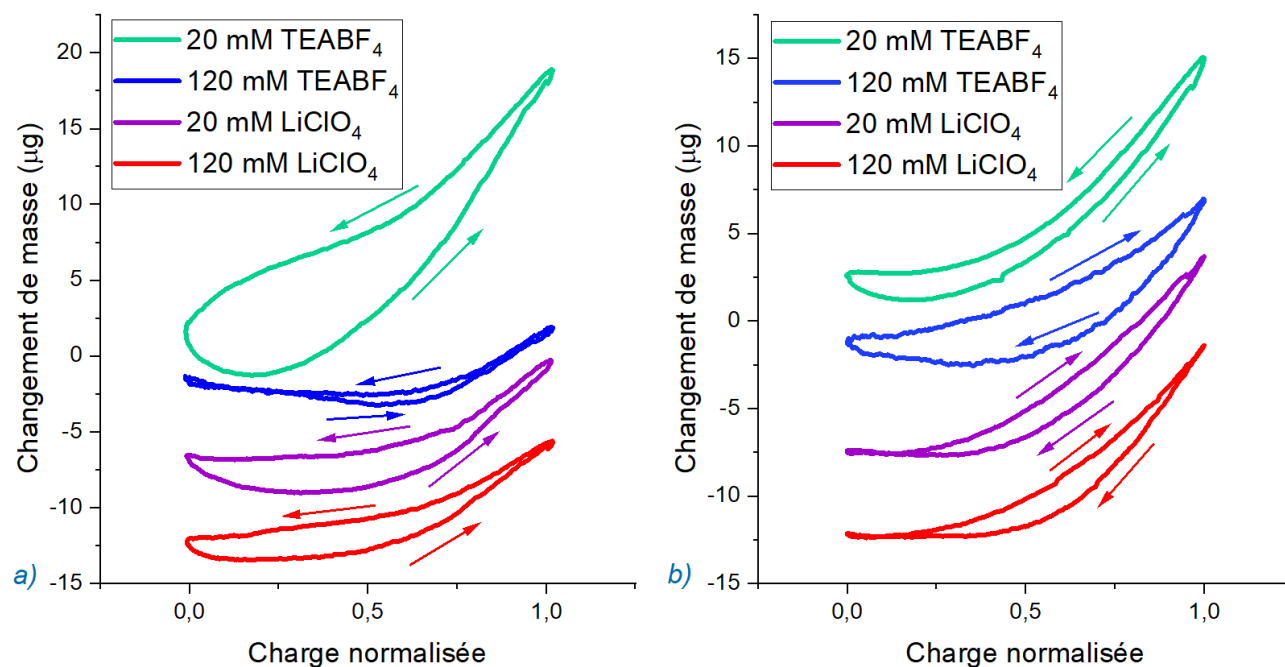


Figure 4-9 : Variation de masse en fonction de la charge intégrée normalisée par la charge totale pour les échantillons mesurés dans du (a) NaCl (b) TEABF<sub>4</sub>



## CHAPITRE 5 DISCUSSION GÉNÉRALE

Dans le cadre de ce travail, essentiellement trois paramètres ont été examinés à travers le fonctionnement des transistors obtenus et avec l'EQCM. Ces trois paramètres sont l'effet de l'électrolyte comme milieu de grille pour le transistor et comme électrolyte pour la voltammétrie cyclique, le type de dopant ainsi que la concentration de l'électrolyte lors de l'électropolymérisation. Le premier paramètre s'est décliné en deux électrolytes différents, soit des solutions aqueuses de concentration de 0,1 M de NaCl ou de TEABF<sub>4</sub>. L'effet du second paramètre, le type de dopant, a été analysé en polymérisant le PEDOT en présence de LiClO<sub>4</sub> ou de TEABF<sub>4</sub>. Finalement, afin de mesurer l'impact du troisième paramètre, les deux concentrations d'électrolyte testées étaient de 20 et de 120 mM.

Quel que soit le dopant utilisé ainsi que sa concentration, la différence entre le NaCl et le TEABF<sub>4</sub> a été marquée pour chaque échantillon. Concernant les transistors, à l'exception du film polymérisé dans 120 mM de TEABF<sub>4</sub>, chaque film se dédopait convenablement lors de l'application d'une tension de grille. L'usage du TEABF<sub>4</sub> comme électrolyte pour les tests électriques a résulté en des performances bien moins satisfaisantes des transistors, les ratios on/off tombant en dessous de 10 alors qu'ils pouvaient être de plusieurs centaines avec du NaCl. Qui plus est, alors qu'une saturation claire apparaissait avec le NaCl, cela n'était pas le cas avec le TEABF<sub>4</sub> et le courant n'atteignait aucune saturation claire, continuant à monter avec l'augmentation de la valeur absolue de la tension de drain (Figures Figure 4-5 et Figure 4-6). Afin de comprendre l'explication de ce phénomène, il convient de comprendre l'origine du phénomène de saturation du courant. Le courant correspondant à un débit d'électrons, celui-ci est influencé, d'une part par la valeur du champ électrique entre les électrodes de source et de drain, déterminée par la valeur de  $V_{DS}$ ; d'autre part, par la densité de charges électriques entre ces deux électrodes. Le PEDOT étant un conducteur de type *p*, porteur de charges positives, une tension négative est appliquée au drain. Abaisser  $V_{DS}$  a pour conséquence d'augmenter la valeur absolue du champ électrique; cela contribue donc à transporter la charge plus rapidement d'une électrode à l'autre. Or, comme c'est le principe de la voltammétrie cyclique, amener la tension vers des valeurs basses provoque la réduction progressive du film, alors qu'augmenter la tension l'oxyde; la réduction du film, résultant de son dédopage, a pour effet de réduire la conductivité du film, puisque la densité de porteurs de charge diminue. La saturation du courant dans les OECTs provient donc de ce phénomène, lorsque

$V_{DS}$  diminue en dessous de la différence entre  $V_{GS}$  et  $V_{TH}$  : diminuer la tension davantage accroît, en valeur absolue, le champ électrique entre les électrodes, faisant augmenter le courant, mais, simultanément, le film se réduit, baissant la densité de porteurs de charge et donc, réduisant la valeur du courant. Ces deux effets combinés s'annuleront alors mutuellement, et une fois passé ce point, amener  $V_{DS}$  à des valeurs encore plus basses ne modifiera pas le courant.

Des courbes de transfert et des ratios on/off obtenus, il apparaît que la réduction du film est bien moins efficace lorsque les transistors étaient testés dans le  $TEABF_4$  que dans le  $NaCl$ . Les courbes de voltammétrie cyclique, également, démontraient que l'électroactivité du matériau n'était pas aussi grande lorsque le  $TEABF_4$  servait d'électrolyte, comme cela transparaît de la plus faible quantité de charge échangée. Tel que discuté dans la partie précédente, le dédopage des films fait intervenir des échanges ioniques mixtes, soit l'expulsion d'anions et l'insertion de cations. La contribution cationique étant visiblement réduite dans le cas des cycles électrochimiques dans le  $TEABF_4$ , cela est en conséquence dû à un mouvement cationique restreint dans le film du  $TEA^+$  par rapport au  $Na^+$ . Premièrement, le rayon ionique entre en ligne de compte ici. Le  $Na^+$  possède un rayon de 0,112 nm [105], alors que le  $TEA^+$  a un rayon de 0,385 nm [106], ce qui limite la facilité du  $TEA^+$  de diffuser entre les chaînes polymériques. De plus, la diffusivité ionique dans les polymères conducteurs est grandement facilitée par l'hydratation, le solvant permettant en partie la migration des ions dans les pores du matériau [107]. L'ion  $TEA^+$  étant constitué d'un ion ammonium attaché à quatre branchements éthyle lipophiles, celui-ci est potentiellement moins solvaté que le  $Na^+$ , bien que ce dernier soit de plus faible surface, ce qui contribuerait également à la difficulté du  $TEA^+$  à migrer dans le polymère afin de dédoper celui-ci. Puisque le dédopage s'avère ardu avec ce dopant, si l'on reconsidère l'absence de saturation du courant, celle-ci s'explique par la difficulté de dédopage. Si le film n'est pas réduit adéquatement comme le montrent la voltammétrie cyclique et les courbes de transfert, réduire  $V_{DS}$  contribue à augmenter le champ électrique. En revanche, l'effet de réduction induit par  $V_{DS}$  est moins effectif, et ainsi réduire  $V_{DS}$  continue à faire augmenter la valeur absolue du courant. Une difficulté à dédoper le film entraîne donc une absence de saturation du courant des transistors. Les résultats obtenus avec l'EQCM corroborent donc les résultats de performances des transistors en ce qui a trait à l'électrolyte dans lequel les propriétés électriques et électrochimiques sont évaluées.

Les deux autres paramètres étudiés sont étroitement liés l'un à l'autre. Lorsque le sel au cours de l'électrodéposition est le  $\text{LiClO}_4$ , aucun changement n'a pu être constaté entre une concentration de 20 et de 120 mM, et ce, pour toutes les caractéristiques étudiées, soit la morphologie, les performances des transistors, la voltammétrie cyclique et la variation de masse au cours de la voltammétrie. Le mécanisme de réduction dans le  $\text{NaCl}$  est dominé par l'expulsion des ions, le film réduit ayant une masse plus faible, avec une contribution cationique marquée. Cette perte de masse n'apparaît pas lorsque le cycle est fait dans le  $\text{TEABF}_4$  en raison de la difficulté d'insertion des ions. Si pour le  $\text{LiClO}_4$ , la concentration de la solution de polymérisation est sans impact significatif, les résultats sont tout autres si le  $\text{TEABF}_4$  est employé comme sel pendant la déposition; il a effectivement été constaté que les films polymérisés à des concentrations 20 et de 120 mM différaient beaucoup. Notamment, à 20 mM les films étaient beaucoup plus poreux; les transistors polymérisés dans 120 mM de dopant ne parvenaient pas à se dédoper dans la gamme de tensions de grille choisie, bien que les courants se saturaient, contrairement aux films testés dans le  $\text{TEABF}_4$  décrits précédemment. Les résultats de l'EQCM, également affichaient une différence marquée : bien que les masses déposées lors de la polymérisation soient sensiblement les mêmes et que la voltammétrie cyclique affichait les mêmes valeurs de charge emmagasinée, la variation de masse au cours des cycles électrochimiques différait totalement (voir Figures Figure 4-8 et Figure 4-9).

La contribution cationique à la réduction du film réalisé dans le  $\text{TEABF}_4$  à 120 mM est la plus élevée de tous les films comme le démontre l'EQCM. Les transistors obtenus dans ces conditions ne se dédopaient pas adéquatement, les ratios on/off étant très faibles pour ce type de film. Les courants obtenus se saturaient cependant, et la voltammétrie cyclique dans le  $\text{NaCl}$  indiquait une quantité de charge délivrée étant indiscernables par rapport aux autres films. L'absence de dédopage complet pour ce film est donc due à des raisons différentes de l'absence de dédopage dans le  $\text{TEABF}_4$ . En effet, lorsqu'une tension négative est directement appliquée au polymère et que la réduction est forcée, le dédopage n'est pas affecté, puisque la saturation est atteinte et la charge mesurée lors des cycles électrochimiques est la même que pour les autres films. Cependant, le dédopage par l'application d'une tension positive à l'électrode de grille n'est pas aussi efficace. La plus grande part de la contribution cationique pour la réduction du film résulte ici d'interactions plus fortes entre le polymère et le dopant, empêchant ce dernier de migrer hors

du film et forçant la réduction à se faire par incorporation de cations. Ce phénomène explique pourquoi la réduction par l'électrode de grille est négativement affecté dans le cas où l'interaction entre le polymère et le dopant est plus forte. Il est possible qu'un dédopage complet soit observé par la voltammétrie cyclique, mais pas avec l'électrode de grille puisque la première agit directement sur l'électrode polymérique tandis que la seconde agit en modifiant la distribution des charges aux interfaces grille/électrolyte et électrolyte/grille.

Il est intéressant de constater que la concentration de l'électrolyte a un effet sur le film lorsque le TEABF<sub>4</sub> est l'électrolyte, mais cet effet est absent pour le LiClO<sub>4</sub>. Pour comprendre ce phénomène, il faut revenir au mécanisme d'électropolymérisation du PEDOT, mentionné à la Partie 2.3.1. Lorsqu'un monomère est oxydé, celui-ci porte une charge positive; afin d'obtenir une dimérisation, deux monomères oxydés doivent réagir [58, 59]; or, la présence des charges positives sur chacun des composés crée une barrière électrostatique à surmonter. Le pairage des monomères oxydés avec les anions en solution permet de réduire cette barrière et de faciliter la dimérisation. Cependant, les anions interagissent de la même manière avec les cations en solution [73]; cette interaction peut être faible, auquel cas les anions seront complètement libres, comme elle peut être forte, auquel cas cette interaction se fera parallèlement à celle entre les anions et les monomères oxydés. Dans le cadre des expériences réalisées, deux types de sels ont été employés pour l'électrodéposition. Il est connu que les propriétés des films polymériques varient en fonction du dopant [77], et ce, même lorsque les cations accompagnant les anions sont semblables [108]. D'une part, le ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> et le BF<sub>4</sub><sup>-</sup> interagissent donc différemment avec le polymère, menant à des propriétés différentes selon le type de dopant employé. D'autre part, les cations diffèrent significativement ici. Le Li<sup>+</sup> a un rayon de 0,082 nm [105], alors que le TEA<sup>+</sup> a un rayon de 0,385 nm [106]. De plus, alors que le Li<sup>+</sup> est un ion monoatomique entièrement solvaté à sa surface, le TEA<sup>+</sup> est un ion polyatomique possédant quatre chaînes lipophiles, ce qui affecte grandement la solvation de l'ion. Ceci étant la cause du rôle du cation dans l'électropolymérisation [73], ces différences entre les deux cations peuvent donc avoir un effet majeur sur le film. Dans le cas du LiClO<sub>4</sub>, il a été déterminé que la concentration de l'électrolyte entre 20 et 120 mM n'avait aucun effet, alors que pour le TEABF<sub>4</sub> les films obtenus à haute concentration étaient moins poreux, et les interactions entre le film et le dopant étaient plus fortes que lorsque la concentration de déposition était plus faible.

## CHAPITRE 6 CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS

En définitive, dans ce travail, des OEETs ont été assemblés en employant une seule étape de lithographie, le dépôt du polymère ainsi que la formation du motif du film étant assurés par l'électropolymérisation du film. Différents paramètres ont été étudiés, à savoir l'électrolyte de caractérisation des transistors, le type de dopant ainsi que la concentration de l'électrolyte de déposition. Les tests de performance de transistors combinés aux expériences de l'EQCM ont permis de mettre en lumière le caractère mixte des transferts ioniques dans le mécanisme d'oxydoréduction, c'est-à-dire que l'expulsion d'anions et la réception de cations sont nécessaires afin d'assurer le dédopage complet du film. Si l'un d'entre eux est bloqué, il est impossible de réduire complètement le PEDOT, donnant lieu à des performances médiocres des transistors.

Concernant les paramètres étudiés au cours de la déposition, l'impact de la concentration de l'électrolyte au cours d'une électrodéposition galvanostatique a été ici examiné, alors que les seules études à ce jour dans lesquelles ce paramètre était varié concernaient les dépositions potentiostatiques et potentiodynamiques. Il est intéressant de constater que ce paramètre pouvait avoir un impact ou non selon le type de dopant, dépendamment des interactions électrostatiques en présence au cours de la polymérisation. Aucun impact n'a été mesuré pour le  $\text{LiClO}_4$ , mais pour le  $\text{TEABF}_4$  la polymérisation à haute concentration entraînait un renforcement des interactions entre le dopant et le film polymérique, forçant davantage de cations à migrer dans le film au cours de la réduction en raison de l'incapacité des anions à être éjectés. Concernant les transistors testés dans le  $\text{NaCl}$  cela s'est traduit par une incapacité du film à se dédoper; dans le  $\text{TEABF}_4$  les propriétés ne différaient pas par rapport aux autres films, puisqu'aucun ne se dédopait. La morphologie du film s'est également trouvée modifiée selon la concentration de l'électrolyte.

Plusieurs perspectives demeurent à explorer dans le cadre de ce projet de recherche. En effet, ici deux concentrations seulement ont été étudiées, ainsi que deux électrolytes différents. De nombreux autres types sont cependant fréquemment employés dans l'électropolymérisation du PEDOT. En poursuivant ces analyses, il serait possible d'en apprendre davantage sur les mécanismes qui mènent à une variation de la morphologie et des interactions polymère-dopant selon la concentration de l'électrolyte lors de la polymérisation. Par ailleurs, ici seules deux concentrations de dopant ont été testées. Si, dans le cas du  $\text{LiClO}_4$ , faire varier davantage la

concentration pourrait ne pas être particulièrement intéressant, les films synthétisés dans un électrolyte comme le TEABF<sub>4</sub> pourraient mener à des résultats particulièrement intéressants, et notamment en réduisant la concentration. S'il est évident qu'une concentration minimale de dopant est nécessaire afin de réaliser l'électropolymérisation, à 20 mM il est encore possible de réduire encore la concentration [70], ce qui pourrait mener à des films encore plus poreux, ce qui présenterait de nombreux avantages, notamment pour des supercondensateurs, et à des transistors plus performants.

Finalement, d'autres paramètres pourraient être variés dans le cadre de l'étude des OECTs fabriqués par électrodéposition. Dans le cadre d'une déposition galvanostatique, d'autres paramètres peuvent être variés, notamment la densité de courant et la quantité de charge échangée lors de la déposition [67]. Les transistors obtenus dans le cadre de ce projet affichaient des temps de commutation relativement élevés, dans l'ordre de grandeur de la seconde, ce qui est un inconvénient, surtout pour des applications de circuits par exemple. Réduire la quantité de charge échangée résulterait en des films plus minces, ce qui pourrait limiter ce problème, bien que cela vienne avec une baisse des courants mesurés et donc de la transconductance. La densité de courant, finalement, pourrait également être variée, avec quelques précautions cependant si celle-ci changeait à la hausse. Les monomères oxydés étant couplés avec les anions, augmenter la densité de courant avec une baisse de concentration en anions risquerait de mener à une réaction limitée par la diffusion des anions à la surface, ce qui pourrait entraîner notamment une suroxydation du film. Ce problème pourrait être contourné par exemple en employant une polymérisation par pulsation, soit une alternance entre un temps de passage du courant et un temps de repos pour laisser les espèces chimiques diffuser vers la surface. Quoi qu'il en soit de nombreuses pistes d'exploration demeurent en ce qui a trait aux OECTs électrodéposés et à l'électrosynthèse à de basses concentrations d'électrolyte.

## RÉFÉRENCES

1. Huang, Y., et al., *Extremely Stable Polypyrrole Achieved via Molecular Ordering for Highly Flexible Supercapacitors*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016. **8**: p. 2435-2441.
2. Ravit, R., et al., *Electrochemical performance of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/nanocrystalline cellulose (PEDOT/NCC) film for supercapacitor*. Carbohydrate Polymers, 2019. **203**: p. 128-138.
3. Wang, G.-F., X.-M. Tao, and R.-X. Wang, *Fabrication and characterization of OLEDs using PEDOT:PSS and MWCNT nanocomposites*. Composites Science and Technology, 2008. **68**(14): p. 2837-2841.
4. Kang, H.S., D.H. Kim, and T.W. Kim, *Organic light-emitting devices based on conducting polymer treated with benzoic acid*. Nature Scientific Reports, 2021. **11**: p. 3885-3883.
5. Zhang, S., et al., *Water stability and orthogonal patterning of flexible micro-electrochemical transistors on plastic*. Journal of Materials Chemistry C, 2016. **4**(7): p. 1382-1385.
6. Zhang, Y., et al., *Electrochemical Stability Investigations and Drug Toxicity Tests of Electrolyte-Gated Organic Field-Effect Transistors*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020. **12**: p. 56216-56221.
7. Li, Y., et al., *Highly stretchable PEDOT:PSS organic electrochemical transistors achieved via polyethylene glycol addition*. Flexible and Printed Electronics, 2019. **4**(4): p. 044004-044011.
8. Kawahara, J., et al., *Improving the color switch contrast in PEDOT:PSS-based electrochromic displays*. Organic Electronics, 2012. **13**(3): p. 469-474.
9. Grassmann, C., et al., *Textile Based Electrochromic Cells Prepared with PEDOT:PSS and Gelled Electrolyte*. Sensors, 2020. **20**(19): p. 5691-5704.
10. White, H.S., G.P. Kittlesen, and M.S. Wrighton, *Chemical Derivatization of an Array of Three Gold Microelectrodes with Polypyrrole: Fabrication of a Molecule-Based Transistor*. Journal of the American Chemical Society, 1984. **106**(18): p. 5735-5737.
11. Thackeray, J.W., H.S. White, and M.S. Wrighton, *Poly(3-methylthiophene)-Coated Electrodes: Optical and Electrical Properties as a Function of Redox Potential and Amplification of Electrical and Chemical Signals Using Poly(3-methylthiophene)-Based Microelectrochemical Transistors*. Journal of Physical Chemistry, 1985. **89**: p. 5133-5140.
12. Paul, E.W., A.J. Ricco, and M.S. Wrighton, *Resistance of Polyaniline Films as a Function of Electrochemical Potential and the Fabrication of Polyaniline-Based Microelectronic Devices*. Journal of Physical Chemistry, 1985. **89**: p. 1441-1447.

13. Thackeray, J.W. and M.S. Wrighton, *Chemically Responsive Microelectrochemical Devices Based on Platinized Poly (3-methylthiophene): Variation in Conductivity with Variation in Hydrogen, Oxygen, or pH in Aqueous Solution*. Journal of Physical Chemistry, 1986. **90**: p. 6674-6679.
14. Shirakawa, H., et al., *Synthesis of electrically conducting polymers: Halogen derivatives of polyacetylene (CH)<sub>x</sub>*. Journal of Chemical Society, Chemical Communications, 1977.
15. Le, T.-H., Y. Kim, and H. Yoon, *Electrical and Electrochemical Properties of Conducting Polymers*. Polymers, 2017. **9**: p. 32.
16. Thomas, S., Y. Grohens, and P. Jyotishkumar, eds. *Characterization of Polymer Blends: Miscibility, Morphology and Interfaces*. Characterization of Polymer Blends: Miscibility, Morphology and Interfaces. Vol. 1. 2015, Wiley. 994.
17. Stallinga, P., *Electrical Characterization of Organic Electronic Materials and Devices*, in *Electrical Characterization of Organic Electronic Materials and Devices*. 2009, Wiley: United Kingdom. p. 318.
18. Brédas, J.L. and G.B. Street, *Polarons, Bipolarons, and Solitons in Conducting Polymers*. Accounts of Chemical Research, 1985. **18**: p. 309-315.
19. Krane, K., ed. *Modern Physics*. 3rd ed. Modern Physics. 2012, Wiley. 560.
20. Lussem, B., M. Riede, and K. Leo, *Doping of organic semiconductors*. Physical Status Solidi A, 2013. **210**(1): p. 9-43.
21. MacDiarmid, A.G., et al., *The concept of 'doping' of conducting polymers: the role of reduction potential*. Philosophical Transactions of the Royal Society A Mathematical Physics and Engineering Sciences, 1985. **314**: p. 3-15.
22. Kiefer, D., et al., *Enhanced n-Doping Efficiency of a Naphthalenediimide-Based Copolymer through Polar Side Chains for Organic Thermoelectrics*. ACS Energy Letters, 2018. **3**: p. 278-285.
23. Brédas, J.L., et al., *The role of mobile organic radicals and ions (solitons, polarons and bipolarons) in the transport properties of doped conjugated polymers*. Synthetic Metals, 1984. **9**: p. 265-284.
24. Heeger, A.J., *Charge Storage in Conducting Polymers: Solitons, Polarons, and Bipolarons*. Polymer Journal, 1985. **17**(1): p. 201-208.
25. Kalagi, S. and P. Patil, *Secondary electrochemical doping level effects on polaron and bipolaron bands evolution and interband transition energy from absorbance spectra of PEDOT:PSS thin films*. Synthetic Metals, 2016. **220**: p. 661-667.
26. King, Z.A., et al., *Structural, chemical and electrochemical characterization of poly(3,4-Ethylenedioxythiophene) (PEDOT) prepared with various counter-ions and heat treatments*. Polymers, 2011. **52**: p. 1302-1308.
27. Bai, H. and G. Shi, *Gas Sensors Based on Conducting Polymers*. Sensors, 2007. **7**: p. 267-307.



28. Tsukamoto, J., A. Takashi, and K. Kawasaki, *Structure and Electrical Properties of Polyacetylene Yielding a Conductivity of  $10^5$  S/cm*. Japanese Journal of Applied Physics, 1989. **29**(1): p. 125-130.
29. Ye, S.P.S., et al., *Stability of polyacetylene films*. Solid State Communications, 1980. **36**(4): p. 339-344.
30. Li, Y. and R. Qian, *Stability of conducting polymers from the electrochemical point of view*. Synthetic Metals, 1993. **53**(2): p. 149-154.
31. Lota, K., V. Khomenko, and E. Frackowiak, *Capacitance properties of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/carbon nanotubes composites*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2004. **65**: p. 295-302.
32. Boeva, Z.A. and V.G. Sergeyev, *Polyaniline: Synthesis, Properties and Application*. Polymer Science Series C, 2013. **56**(1): p. 144-153.
33. Ahlskog, M. and R. Menon, *The localization-interaction model applied to the direct-current conductivity of metallic conducting polymers*. Journal of Physics: Condensed Matter, 1998. **10**: p. 7171-7181.
34. Morakova, Z., et al., *The evolution of the molecular structure of polypyrrole during chemical polymerization*. Synthetic Metals, 2021. **271**: p. 116608-116613.
35. Xiao, Y., et al., *Electrochemical polymerization of poly(hydroxymethylated-3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT-MeOH) on multichannel neural probes*. Sensors and Actuators B, 2004. **99**: p. 437-443.
36. Li, Y., et al., *Tailoring the Self-Healing Properties of Conducting Polymer Film*. Macromolecular Bioscience, 2020. **20**: p. 2000146-2000153.
37. Zhao, Y., et al., *A novel flexible sensor for respiratory monitoring based on in situ polymerization of polypyrrole and polyurethane coating*. Royal Society of Chemistry Advances, 2017. **7**: p. 49576-49585.
38. Chen, X., et al., *Preparing Polypyrrole-Coated Stretchable Textile via Low-Temperature Interfacial Polymerization for Highly Sensitive Strain Sensor*. Micromachines, 2019. **10**: p. 788-799.
39. Mueller, M., et al., *Vacuum vapour phase polymerization of high conductivity PEDOT: Role of PEG-PPG-PEG, the origin of water and choice of oxidant*. Polymer, 2012. **53**: p. 2146-2151.
40. Rudd, S., et al., *Charge Transport and Structure in Semimetallic Polymers*. Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics, 2017.
41. Rudd, S., P.J. Murphy, and D.R. Evans, *Diffusion controlled vapour deposition of mixed doped PEDOT*. Synthetic Metals, 2018. **242**: p. 61-66.
42. Boubée de Gramont, F., et al., *Highly stretchable electrospun conducting polymer nanofibers*. Applied Physics Letter, 2017. **111**(9): p. 093701-093706.

43. Shin, K.-H., et al., *Polypyrrole top-contact electrodes patterned by inkjet printing assisted vapor deposition polymerization in flexible organic thin-film transistors*. Organic Electronics, 2012. **13**: p. 715-720.
44. Wildi, T. and G. Sybille, eds. *Électrotechnique*. 4 ed. Électrotechnique. 2014, Les Presses de l'Université Laval.
45. Liu, Y., K. Varahramyan, and T. Cui, *Low-Voltage All-Polymer Field-Effect Transistor Fabricated Using an Inkjet Printing Technique*. Macromolecular Rapid Communications, 2005. **2006**: p. 1955-1960.
46. Vidor, F., T. Meyers, and U. Hilleringmann, *Flexible Electronics: Integration Processes for Organic and Inorganic Semiconductor-Based Thin-Film Transistors*. Electronics, 2015. **4**(3): p. 480-507.
47. Panzer, M.J. and C.D. Frisbie, *Contact Effects in Organic Field-Effect Transistors*, in *Organic Field-Effect Transistors*, Z. Bao and J. Locklin, Editors. 2007, CRC Press.
48. Herlogsson, L., *Electrolyte-Gated Organic Thin-Film Transistors*, in *Department of Science and Technology*. 2011, Linköping: Nörrköping.
49. Liu, N., R. Chen, and Q. Wan, *Recent Advances in Electrical-Double-Layer Transistors for Bio-Chemical Sensing Applications*. Sensors, 2019. **19**: p. 3245-3276.
50. Kergoat, L., et al., *DNA detection with a water-gated organic field-effect transistor*. Organic Electronics, 2012. **13**: p. 1-6.
51. Gall, J.L., et al., *Monitoring photosynthetic microorganism activity with an electrolyte-gated organic field effect transistor*. Biosensors and Bioelectronics, 2020. **157**: p. 112166-112173.
52. Villarroel Marquez, A., N. McEvoy, and A. Pakdel, *Organic Electrochemical Transistors (OECTs) Toward Flexible and Wearable Bioelectronics*. Molecules, 2020. **25**(22): p. 5288-5312.
53. Bernards, D.A. and G.G. Malliaras, *Steady-State and Transient Behavior of Organic Electrochemical Transistors*. Advanced Functional Materials, 2007. **17**: p. 3538-3544.
54. Friedlein, J.T., R.R. McLeod, and J. Rivnay, *Device physics of organic electrochemical transistors*. Organic Electronics, 2018. **63**: p. 398-414.
55. Ersman, P.A., et al., *Fast-switching all-printed organic electrochemical transistors*. Organic Electronics, 2013. **14**: p. 1.
56. Ersman, P.A., et al., *Screen printed digital circuits based on vertical organic electrochemical transistors*. Flexible and Printed Electronics, 2017. **2**: p. 12.
57. Masel, R.I., *Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces*. Chemical Engineering, ed. Wiley. 1996. 818.
58. Li, Y., *Effect of anion concentration on the kinetics of electrochemical polymerization of pyrrole*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1997. **433**: p. 181-186.

59. Li, Y. and Q. Pei, *Electrochemistry of Conjugated Polymers*, in *Iontronics: Ionic carriers in Organic Electronics Materials and Devices*, J.B. Léger, M; Carter, S, Editor. 2011, CRC Press: USA. p. 20.
60. Murad, A.R., et al., *Conducting Polymers for Optoelectronic Devices and Organic Solar Cells: A Review*. *Polymers*, 2020. **12**(11): p. 2627-2673.
61. Waltman, R.J. and J. Bargon, *Reactivity/structure correlations for the electropolymerization of pyrrole: An INDO/CNDO study of the reactive sites of oligomeric radical cations*. *Tetrahedron*, 1984. **40**(20): p. 3963-3970.
62. Waltman, R.J. and J. Bargon, *Electrically conducting polymers: a review of the electropolymerization reaction, of the effects of chemical structure on the polymer film properties, and of applications towards technology*. *Canadian Journal of Chemistry*, 1986. **64**: p. 76-95.
63. Zotti, G., G. Schiavon, and S. Zecchin, *Anion-Assisted Anodic Coupling of 2,2'-Bipyrrole. Role of Tosylate Anion in the Electrochemical Synthesis of Polypyrrole*. *Chemistry of Materials*, 1995. **7**: p. 1464-1468.
64. Luong, J., H.T, et al., *Recent Advances of Conducting Polymers and Their Composites for Electrochemical Biosensing Applications*. *Journal of Functional Biomaterials*, 2020. **11**(4): p. 71-98.
65. Aubert, P.-H., et al., *Les polymères conducteurs électroniques: De la chimie aux dispositifs électroactifs*. *L'actualité chimique*, 2017. **422-423**: p. 105-114.
66. Meza-Cuevas, M.A., *Stimulation of Neurons by Electrical Means*, ed. W.B.Z. *Medizinelektronik*. 2015, Berlin: Logos Verlag. 164.
67. Patra, S., K. Barai, and N. Munichandraiah, *Scanning electron microscopy studies of PEDOT prepared by various electrochemical routes*. *Synthetic Metals*, 2008. **158**: p. 430-435.
68. Koizumi, Y., et al., *Electropolymerization on wireless electrodes towards conducting polymer microfibre networks*. *Nature Communications*, 2016. **10404**: p. 6.
69. Ohira, M., et al., *Synthesis of linear PEDOT fibers by AC-bipolar electropolymerization in a micro-space*. *Polymer Journal*, 2017. **49**: p. 163-167.
70. Eickenscheidt, M., E. Singler, and T. Stieglitz, *Pulsed electropolymerization of PEDOT enabling controlled branching*. *Polymer Journal*, 2019. **51**: p. 1026.
71. Xu, D., et al., *Effect of counter anion on the uniformity, morphology and electrochromic properties of electrodeposited poly(3,4-ethylenedioxythiophene) film*. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2020. **861**: p. 113833-113841.
72. Baek, S., R.A. Green, and L.A. Poole-Warren, *The biological and electrical trade-offs related to the thickness of conducting polymers for neural electrodes*. *Acta Biomaterialia*, 2014. **10**: p. 3048-3058.

73. Fuentes, I., et al., *Are the Accompanying Cations of Doping Anions Influential in Conducting Organic Polymers? The Case of the Popular PEDOT*. Chemistry A European Journal, 2019. **25**: p. 14308-14319.
74. Sudhakar, Y.N., et al., *Supercapacitor studies of activated carbon functionalized with poly(ethylene dioxythiophene): Effects of surfactants, electrolyte concentration of electrochemical properties*. Materials Letters, 2020. **273**: p. 127978-127981.
75. Noël, V., H. Randriamahazaka, and C. Chevrot, *Electrochemical impedance spectroscopy of an oxidized poly(3,4-ethylenedioxythiophene) in propylene carbonate solutions*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2003. **558**: p. 41-48.
76. Toth, P.S., et al., *Development of polymer-dopant interactions during electropolymerization, a key factor in determining the redox behaviour of conducting polymers*. Journal of Solid State Electrochemistry, 2015. **19**: p. 2891-2896.
77. Deguchi, T., H. Tomeoku, and M. Takashiri, *Preparation and characterization of electropolymerized poly(3,4-ethylenedioxythiophene) thin films with different dopant anions*. Japanese Journal of Applied Physics, 2016. **55**: p. 5.
78. Bodart, C., et al., *Electropolymerized Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) Coatings for Implantable Deep-Brain-Stimulating Microelectrodes*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019. **11**(19): p. 17226-17233.
79. Rossetti, N., et al., *Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) Coatings for High Quality Electromyography Recording*. ACS Applied Bio Materials, 2019. **2**(11): p. 5154-5163.
80. Pverenov, E., et al., *Major Effects of Electropolymerization Solvent on Morphology and Electrochromic Properties of PEDOT Films*. Chemistry of Materials, 2010. **22**(13): p. 4019-4025.
81. Belaidi, F., et al., *PEDOT-modified microelectrodes for the detection of ascorbic acid, dopamine and uric acid*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2015. **214**: p. 1-9.
82. Heinze, J., B.A. Fontana-Urbe, and S. Ludwigs, *Electrochemistry of Conducting Polymers-Persistent Models and New Concepts*. Chemical Reviews, 2010. **110**(48-55): p. 48.
83. Fu, W.-C., et al., *Electrochemical Preparation of Porous Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Electrodes from Room Temperature Ionic Liquids for Supercapacitors*. Journal of Chemical Society, 2016. **163**: p. 61-68.
84. Tobjörk, D. and R. Österbacka, *Paper Electronics*. Advanced Materials, 2011. **23**(17): p. 1935-1961.
85. Khodagoly, D., et al., *High transconductance organic electrochemical transistors*. Nature Communications, 2013. **4**: p. 2133-2138.
86. Leleux, P., et al., *Organic Electrochemical Transistors for Clinical Applications*. Advanced Healthcare Materials, 2014. **4**(1): p. 142-147.
87. Wustoni, S., et al., *In situ Electrochemical Synthesis of a Conducting Polymer Composite for Multimetabolite Sensing*. Advanced Materials Technology, 2020. **5**: p. 1900951.

88. Wustoni, S., et al., *Membrane-Free Detection of Metal Cations with an Organic Electrochemical Transistor*. Advanced Functional Materials, 2019. **29**: p. 1904412.
89. Gerasimov, J.Y., et al., *An Evolvable Organic Electrochemical Transistor for Neuromorphic Applications*. Advanced Science, 2019. **6**: p. 1801339-1801346.
90. Pecqueur, S., et al., *Neuromorphic Time-Dependent Pattern Classification with Organic Electrochemical Transistor Arrays*. Advanced Electronic Materials, 2018. **4**: p. 1800166-1800174.
91. Ji, J., et al., *In situ fabrication of organic electrochemical transistors on a microfluidic chip*. Nano Research, 2019. **12**(8): p. 1943-1951.
92. Ji, J., et al., *AC Electrodeposition of PEDOT Films in Protic Ionic Liquids for Long-Term Stable Organic Electrochemical Transistors*. Molecules, 2019. **24**: p. 4105-4112.
93. Ji, J., et al., *In situ fabrication of organic electrochemical transistors on a microfluidic chip*. Nano Research, 2019. **12**(8): p. 9.
94. Benes, E., *Improved quartz crystal microbalance technique*. Journal of Applied Physics, 1984. **56**(3): p. 608-626.
95. Edvardsson, M., *QCM-D in relations to other QCMs: What are the differences, and does it matter which one is used?*, B. Scientific, Editor. 2018.
96. Schoetz, T., et al., *Understanding the charge storage mechanism of conductive polymers as hybrid battery-capacitor materials in ionic liquids by in situ atomic force microscopy and electrochemical quartz crystal microbalance studies*. Journal of Materials Chemistry A, 2018. **6**: p. 17787-17798.
97. Reviakine, I., D. Johannsmann, and R.P. Richter, *Hearing what You Cannot See and Visualizing What You Hear: Interpreting Quartz Crystal Microbalance Data from Solvated Interfaces*. Analytical chemistry, 2011. **83**: p. 8838-8848.
98. Plieth, W., et al., *The role of ion and solvent transport during the redox process of conducting polymers*. Electrochimica Acta, 2006. **51**: p. 2366-2342.
99. Gruia, V.-T., et al., *Cation exchange behavior during the redox switching of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) films*. Journal of Solid State Electrochemistry, 2020. **24**: p. 3231-3244.
100. Toth, P.S., et al., *On the Unexpected Cation Exchange Behavior, Caused by Covalent Bond Formation Between PEDOT and Cl<sup>-</sup> Ions: Extending the Conception for the Polymer-Dopant Interactions*. The Journal of Physical Chemistry B, 2012. **116**: p. 5491-5500.
101. Agrisuelas, J., et al., *Electrochemically induced free solvent transfer in thin poly(3,4-ethylenedioxythiophene) films*. Electrochimica Acta, 2015. **164**: p. 21-30.
102. Lé, T., et al., *Charge Storage Properties of Nanostructured Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Electrodes Revealed by Advanced Electrogravimetry*. Nanomaterials, 2019. **9**: p. 962-973.

103. Zhuzhelskii, D.V., et al., *Microgravimetric study of electrochemical properties of PEDOT/WO<sub>3</sub> composite films in diluted sulfuric acid*. Journal of Solid State Electrochemistry, 2019. **23**: p. 3275-3285.
104. Tang, H., et al., *Conducting Polymer Transistors Making Use of Activated Carbon Gate Electrodes*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015. **7**: p. 969-973.
105. Yildiran, H., S. Ayata, and M. Tunçgenç, *A theoretical study on calculation of ionic radii using limiting equivalent conductivities*. Ionics, 2007. **13**: p. 83-86.
106. Aue, D.H., H.M. Webb, and M.T. Bowers, *A Thermodynamic Analysis of Solvation Effects on the Basicities of Alkylamines. An Electrostatic Analysis of Substituent Effects*. Journal of the American Chemical Society, 1976. **98**(2): p. 318-329.
107. Modarresi, M., J.F. Franco-Gonzalez, and I. Zozoulenko, *Morphology and ion diffusion in PEDOT:Tos. A coarse grained molecular dynamics simulation*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2018. **20**: p. 17188-17198.
108. Aubert, P.-H., et al., *In situ conductivity measurements on polyethylenedioxythiophene derivatives with different counter ions*. Synthetic Metals, 2002. **126**: p. 193-198.