



Offre de thèse

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

Encadrements : Thèse de l'université d'Angers avec travail dans les laboratoires MOLTECH-Anjou à Angers et l'institut Electronique et de Télécommunication de Rennes (IETR) site de Nantes

Pierre Frère, Université d'Angers, MOLTECH-Anjou UMR 6200, pierre.frere@univ-angers.fr

Benoit Guiffard, Université de Nantes, IETR UMR CNRS 6124, benoit.guiffard@univ-nantes.fr

Financement : Co-financement **RFI Wise** (appel à projet en cours) et **Université d'Angers**

Sujet de Thèse :

Le projet concerne le domaine des films polymères électroactifs destinés à assurer une conversion d'énergie mécano-électrique. Le mécanisme de transduction considéré est l'effet flexoélectrique qui correspond à l'apparition d'une polarisation électrique induite par un *gradient* de déformation (égal à la courbure) et est présent dans tous les solides diélectriques. Toutefois, ce couplage est encore mal connu et reste faible devant l'effet piézoélectrique dans les films organiques, même si un effet d'échelle avec la permittivité diélectrique a été démontré. L'objectif du projet est de développer des films tout organiques souples, d'épaisseur micrométrique avec des coefficients flexoélectriques aussi élevés que ceux des meilleurs oxydes diélectriques. L'association des deux fonctionnalités – souplesse des films et flexoélectricité exaltée-permettrait d'envisager d'utiliser ces films comme **capteurs directs de grandes courbures (>100 m⁻¹) pour le contrôle de santé de structures très flexibles ou encore pour des applications de récupération d'énergie mécanique ambiante** issue de différentes sources (mouvement du corps, flux d'air, structures gonflables). Pour obtenir un effet flexoélectrique exploitable, la démarche adoptée par les deux partenaires consiste à **utiliser des molécules/polymères semi-conducteurs qui seront soit dispersées/mélangés dans une matrice polymère hôte diélectrique ou soit idéalement directement utilisés comme films polymères flexoélectriques intrinsèques**. A notre connaissance, c'est la première fois qu'une telle méthode est proposée pour exalter l'effet flexoélectrique. Finalement, l'obtention d'un film polymère semi-conducteur pur ou composite, suffisamment souple, présentant un coefficient flexoélectrique de l'ordre de **1 $\mu\text{C}/\text{m}$** et supportant de grandes flexions constituerait un résultat majeur et exploitable, offrant une alternative aux films piézoélectriques qui présentent des inconvénients intrinsèques comme l'étape de polarisation du film sous champ électrique intense indispensable mais délicate ainsi que le phénomène de vieillissement associé. Enfin, même si l'amélioration des propriétés diélectriques et flexoélectriques dans les films polymères souples est clairement l'objectif principal en terme de propriétés d'usage fonctionnel, une attention

particulière sera portée à la mise en place de procédés d'élaboration et de mise en forme de films polymère pur et/ou composite à faible impact sur l'environnement.

Le doctorant recruté dans le cadre du projet partagera son temps de travail entre les Laboratoires MOLTECH-Anjou et IETR site de Nantes, selon trois grandes tâches:

1) Formulation des films semi-conducteurs/diélectrique

Dans un premier temps, une formulation entre composés semi-conducteurs (SCO) et polymère hôte diélectrique sera réalisée en s'appuyant sur l'expertise des partenaires de MOLTECH et en se basant sur les critères suivants : la valeur de mobilité des porteurs de charges (trous ou électrons) des SCO (valeurs pouvant varier couramment de 10^{-4} à 10^{-1} $\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$). Réalisation des mélanges et des films de molécules semi-conductrices/matrice diélectrique et polymère semi-conducteur/matrice diélectrique . Des mélanges avec différentes concentrations de molécules et polymères semi-conducteurs seront préparés de manière à évaluer l'influence de ce paramètre sur les propriétés diélectriques et flexoélectriques des films composites. Caractérisation physico-chimique et structurale des films composite. Afin d'estimer le degré d'homogénéité des films composite, la morphologie de surface sera étudiée par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et par Force Atomique (AFM). Enfin, étant donné que la flexibilité/souplesse des polymères est un paramètre important dans le but de réaliser des composés flexoélectriques supportant de grandes courbures, les propriétés élastiques des films seront déterminées par nanoindentation et/ou traction dynamique pour les échantillons suffisamment épais.

2) Caractérisation diélectrique et flexoélectrique des films polymères pur et composite.

Les mesures de conductivité et de permittivité complexe (constante diélectrique et pertes) seront réalisées en fonction de l'épaisseur du film et de la teneur en semi-conducteur dans la gamme fréquentielle DC-10 MHz. Les électrodes de contact seront structurées par photolithographie en salle blanche. Un banc de mesure récemment mis en place à l'IETR permettra de soumettre les échantillons en configuration poutre encastree-libre à une excitation mécanique dynamique basse fréquence (< 100 Hz) afin de mesurer la réponse flexoélectrique. Pour déterminer le coefficient flexoélectrique μ , les films polymères seront déposés sur un substrat métallique rigide (acier inoxydable) et épais (200 μm) pour rester dans l'hypothèse des petites déflexions et pouvoir utiliser les équations mécaniques de la théorie de Bernoulli, mais il est prévu de déposer les films sur des feuilles d'aluminium flexibles (40 μm d'épaisseur) de manière à évaluer l'aptitude des films développés dans la thèse à mesurer de grandes courbures.

3) Synthèse de petites molécules et électrodéposition des polymères semi-conducteurs sur substrat métallique.

Des films de polymère semi-conducteur seront obtenus par électrodéposition sur des substrats conducteurs rigides de type acier inoxydable, faisant office d'électrode inférieure, en vue de leur caractérisation diélectrique et flexoélectrique à l'IETR. Ils seront électropolymérisés sur des substrats métalliques variés (inox, aluminium). Les structures seront également étudiées pour permettre la synthèse par voie chimique avec des réactions vertes. Les polymères ainsi obtenus pourront être déposés par spin-coating sur les électrodes.

Candidature : Toute candidature sera à effectuer par le site de l'Université Bretagne Loire (UBL) : <https://theses.u-bretagne Loire.fr/3m/>