



Offre de thèse pour octobre 2022

Polymères conjugués fonctionnalisés pour des applications en flexoélectricité

Equipe : Laboratoire MOLTECH-Anjou, groupe SCL, Angers

Encadrement : Pierre Frère, pierre.frere@univ-angers.fr

Financement : Allocation doctorale de l'université d'Angers : acquis 100%

Sujet de Thèse :

La flexoélectricité est une propriété mécano-électrique qui correspond à la génération d'une polarisation électrique à partir d'un gradient de déformation appliqué à des matériaux isolants ou semi-conducteurs. Cet effet est plutôt étudié sur les oxydes métalliques semi-conducteurs et a permis d'atteindre des coefficients flexoélectriques, qui reflètent la conversion mécano-électrique, de l'ordre de quelques dizaines de $\mu\text{C}/\text{m}$. Dans les matériaux souples comme le polyuréthane, l'effet flexoélectrique a également été mis en évidence mais les coefficients sont bien inférieurs d'un facteur mille et ne dépassent pas la dizaine de nC/m .

Les polymères conjugués du thiophène présentent un degré élevé de polarisation en raison des atomes de soufre et des électrons π délocalisés le long du squelette carboné, peuvent être considérés comme de bons candidats pour les matériaux flexoélectriques. Des résultats préliminaires obtenus avec des films de P3HT et de PEDOT (Figure 1) montrent que la délocalisation pi-électronique participe à la polarisation sous flexion pour augmenter le courant flexoélectrique. Néanmoins, la compréhension des phénomènes conduisant à cet effet électrique nécessite une approche systémique impliquant différents paramètres structuraux pouvant modifier la densité électronique le long de la chaîne conjuguée, les modes d'empilement dans le solide agissant sur la morphologie des films et la mobilité des porteurs de charges, ainsi que la distribution et le déplacement des espèces ioniques dans le solide. Profitant de nombreux travaux sur l'ingénierie moléculaire des systèmes conjugués dédiés aux matériaux utilisés dans les dispositifs optoélectroniques, des résultats saillants concernant les modifications structurelles peuvent être dégagés pour développer des matériaux qui présenteront le plus haut effet flexoélectrique possible. Sur la base de nos résultats préliminaires obtenus sur les matériaux PEDOT-PSS,^{1,2} nous avons identifié deux axes de travail différents autour des matériaux conjugués pour obtenir de nouveaux matériaux flexoélectriques à haut débit de courant induit par déformation sur une large gamme de fréquences d'oscillations de déformation : (1) des systèmes conjugués polyélectrolytes et (2) des polymères diélectriques avec des chaînes latérales conjuguées.

Depuis plusieurs années, une activité spécifique sur les matériaux conjugués est consacrée aux polyélectrolytes conjugués (CPE) pour leur utilisation dans divers domaines d'applications. Dans le cadre de la conversion mécanoélectrique, un résultat préliminaire a montré que pour des fréquences d'oscillation supérieures à 10 Hz, le polymère CPE à base de P3HTPh (figure 1) présentait des coefficients flexoélectriques dix fois supérieurs à ceux du P3HT seul.³ Ce résultat suggère que pour le CPE, la présence d'espèces ioniques améliore la réponse

de type flexoélectrique. Compte tenu de la très grande diversité de matériaux CPE décrits dans la littérature, un champ d'investigation passionnant est ouvert pour développer des matériaux qui présenteront un courant flexoélectrique élevé dans une large gamme de fréquences d'oscillation. En effet, l'insertion d'espèces ioniques de différentes tailles via des systèmes CPE devrait augmenter la réponse flexoélectrique par polarisation ionique aux basses fréquences (< 1 Hz) tandis qu'aux fréquences plus élevées (> 10 Hz) la réponse électrique sera imposée par les propriétés intrinsèques des systèmes conjugués. La figure 1 montre quelques exemples non limitatifs de CPE qui seront étudiés. Une approche systématique sera effectuée pour identifier les paramètres saillants permettant d'obtenir une réponse flexoélectrique élevée, telles que la structure du squelette conjugué, la nature des groupes coiffants (cationiques, anioniques ou hybrides) et la taille du contre-ion. Les films minces pourront être déposés par spin-coating ou drop casting à partir d'un polymère préparé chimiquement ou par un procédé d'électropolymérisation directe à partir d'un monomère.

Une classe de polymères spécifiques correspondant à des polymères non conjugués tels que du polyacrylique avec des oligothiophènes conjugués pendants dans la chaîne latérale, généralement des blocs de terthiophène, a été conçue pour présenter une permittivité élevée et une faible perte diélectrique. Les chaînes latérales du terthiophène induisent via des interactions $\pi-\pi$ des domaines nanocristallins exerçant une polarisabilité élevée sur des macromolécules entières.

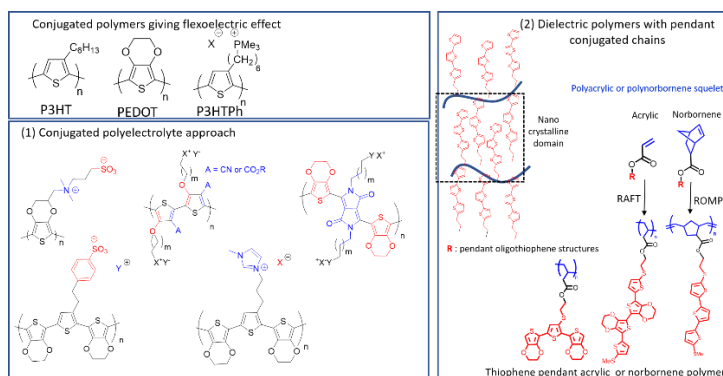


Figure 1: Exemples de structures qui seront étudiées pour obtenir un effet flexoélectrique sur des films conjugués

Une telle architecture de polymères qui conduit à des films polymères hautement flexibles avec une amélioration de la polarisabilité globale devrait induire une réponse flexoélectrique élevée. La synthèse de tels polymères sera développée en utilisant des techniques de polymérisation vivantes. Des blocs ter ou tétrathiophène conçus contenant des polymères acryliques par polymérisation radicalaire (RAFT) ou des polymères à base de norbornène obtenus par métathèse par ouverture de cycle (ROMP) seront préparés. Une relation architecture macromoléculaire - réponse flexoélectrique, dépendant à la fois des squelettes polymères et des structures oligothiophènes pendantes, sera mise en évidence en relation avec les paramètres diélectriques pour mieux comprendre les comportements des polymères flexoélectriques.

¹ Revealing the flexoelectric-like response of poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate) thin films. M. Saaded, P. Frère, B. Guiffard. *Polymers advanced technologies*, 2020, 31, 2632-2639. DOI: 10.1002/pat4989

² Enhancing flexoelectricity in PEDOT:PSS polymer films with soft treatments. M. Saadeh, Y. Aceta, P. Frère and B. Guiffard. *Journal of Applied Physics*, 2021, 130, 014403. DOI: 10.1063/5.0052302.

³ Maria Saadeh, Thèse de doctorat, université d'Angers, soutenue le 21 janvier 2022.

Compétences attendues : Le candidat sera titulaire d'un master en chimie organique. Le travail de thèse consistera essentiellement en la synthèse de monomères puis la préparation de polymères par polymérisation chimique ou par électropolymérisation. La fabrication des dispositifs et les mesures de flexoélectricité seront réalisées à Nantes en collaboration avec le laboratoire IETR.

Candidature : Toutes les candidatures doivent être faites via l'Université Bretagne Loire (UBL)

website: <https://theses.u-bretagne Loire.fr/3m/>