

**Intitulé du Sujet de Thèse :** Électrochimie des dioxythiophènes et de leurs polymères pour les transistors électrochimiques organiques électropolymérisés.

**Laboratoire :** Centre Interdisciplinaire de Nanoscience de Marseille - CINaM

**Equipe :** Smart Molecules and Surfaces

**Directeur de thèse :** Jean-Manuel RAIMUNDO

Co-encadrant: Tommaso NICOLINI

email : [jean-manuel.raimundo@univ-amu.fr](mailto:jean-manuel.raimundo@univ-amu.fr) – [tommaso.nicolini@univ-amu.fr](mailto:tommaso.nicolini@univ-amu.fr)

## Contexte

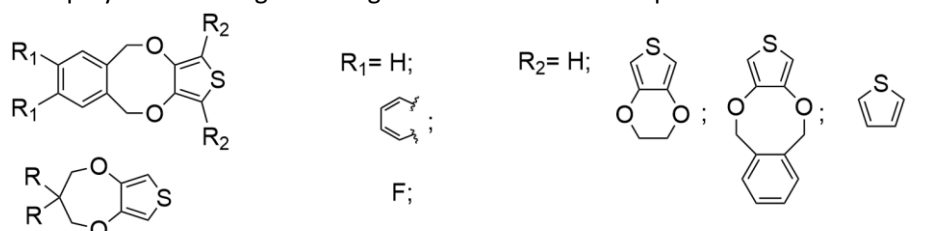
Les transistors électrochimiques organiques (OECT)<sup>1</sup> sont des dispositifs à transistors de faible puissance qui présentent une forte amplification du signal et qui suscitent l'intérêt pour leurs applications notamment dans le domaine des capteurs bioélectroniques<sup>2</sup> et l'informatique neuromorphique organique.<sup>3</sup> Les matériaux actifs dans ces OECTs sont des conducteurs organiques mixtes ioniques/électroniques (OMIEC),<sup>4</sup> généralement constitués de polymères (semi)conducteurs organiques. Leurs structures chimiques peuvent varier considérablement grâce à la liberté de conception et de design de leurs précurseurs aromatiques et de la technique de polymérisation choisie. Nous proposons un sujet de thèse portant sur la synthèse de nouveaux dialcoxy thiophènes<sup>5</sup> substitués et leur étude par électrochimie. A partir de la synthèse de quelques candidats prometteurs tels que les dérivés du 3,4-xylenedioxythiophène (XDOT) et du 3,4-propylendioxythiophène (ProDOT), le doctorant étudiera leur comportement en (co)polymérisation dans différentes conditions (température, solvant, électrolyte) et caractérisera les films minces (semi)conducteurs obtenus en couplant différentes techniques spectroscopiques et des mesures de conductance avec l'électrochimie. Ensuite, l'intégration de ces OMIECs dans l'OECT en tant que matériaux de canal par électropolymérisation sera explorée. Les dispositifs résultants seront finalement caractérisés pour déterminer leur viabilité et leur performance pour les applications de détection et/ou d'informatique neuromorphique.



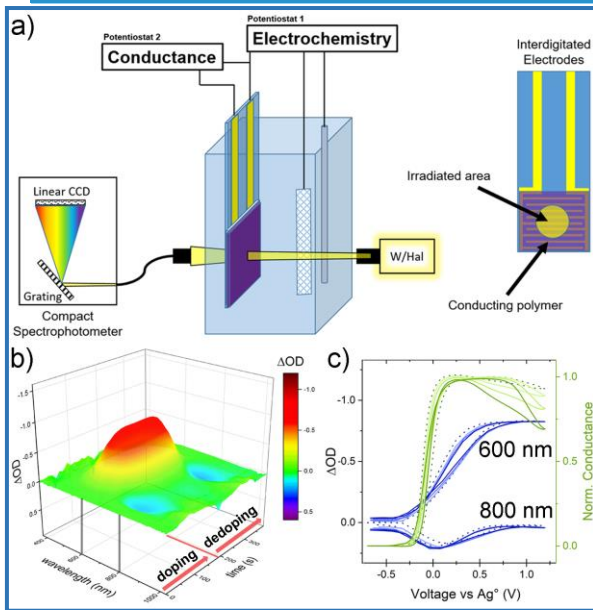
## Descriptif du projet

Le travail envisagé pour cette thèse est très interdisciplinaire puisqu'il implique : 1) la synthèse et la caractérisation chimique des monomères, dimères et trimères 2) l'étude et les caractérisations électrochimiques des entités synthétisées (relations structure-propriété) et 3) l'intégration de couches minces semi-conductrices électropolymérisées dans des dispositifs à transistors fonctionnels.

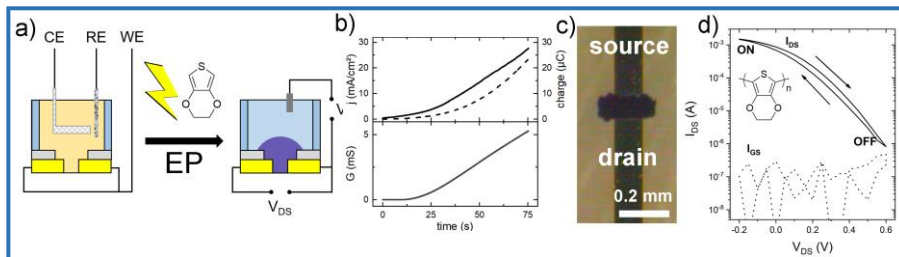
**Synthèse chimique :** Les composés aromatiques à utiliser dans ce projet sont des dérivés du dialcoxythiophène (DOT) (voir **Figure 1**) et seront obtenus en utilisant des approches synthétiques établies.<sup>5,6</sup> En outre, la préparation de (co)-oligomères ou l'ajout de groupes électroattracteurs ou électrodonneurs sur le motif phényle du XDOT seront également envisagés pour moduler les propriétés redox des précurseurs à électropolymériser élargissant la gamme des monomères possibles.



**Figure 1.** Structures chimiques du XDOT, ProDOT et DOT et analogues dimériques, trimériques étudiés au cours de la thèse de doctorat



**Figure 2** a) montage pour conductimétrie spectroélectrochimique in situ ; b) évolution du spectre vis/NIR du PXDOT au cours d'un cycle de dopage/dédopage ; c) mesure simultanée de la conductance (courbe de gradient verte - du 1<sup>er</sup> au 15<sup>e</sup> cycle) et de la densité optique aux longueurs d'onde visibles et NIR d'intérêt.



**Figure 3** a) Dépôt d'un canal OECT par électropolymérisation ; b) formation d'un canal pendant le dépôt potentiostatique de PEDOT (le panneau supérieur montre le courant mesuré et la charge intégrée) par surveillance simultanée de la conductance mesurée à travers les électrodes de drain et de source (panneau inférieur) ; c) contacts de source et de drain et canal PEDOT ; d) caractéristique de transfert du dispositif OECT illustré en c.

**Figure 2)** seront réalisées afin d'évaluer leur comportement en tant que canal dans les dispositifs OECT.

### Intégration de couches semi-conductrices minces électropolymérisées dans des dispositifs fonctionnels :

L'électrodéposition d'OMIECs comme matériau de canal ou comme fonctionnalisation de surface de l'électrode de grille sera effectuée sur des substrats OECT (voir **Figure 3**). Par la suite, les dispositifs à transistors seront caractérisés afin d'évaluer leurs performances et leur viabilité dans les applications de détection bioélectronique et/ou d'informatique neuromorphique.

**Électrochimie:** L'électrochimie des DOTs et de leurs polymères constitue le cœur de cette thèse. Premièrement, elle est intimement liée au processus d'électrodéposition des OMIEC étudiés par le biais du processus d'électropolymérisation qui commence par l'oxydation du DOT en cation radicalaire suivi du couplage oxydatif avec d'autres molécules de DOT (mécanisme ECE). Deuxièmement, les propriétés électrochimiques des couches électropolymérisées devront être déterminées, afin de comprendre leur réponse au dopage électrochimique et leurs propriétés de transport de charge. Dans un premier temps, les propriétés électrochimiques de tous les précurseurs synthétisés seront déterminées par des techniques électrochimiques standard, principalement par voltampérométrie cyclique (CV), pour ensuite étudier leur électropolymérisation par des méthodes potentiostatiques, potentiodynamiques et galvanostatiques. En outre, nous envisageons la possibilité de co-électropolymériser différents précurseurs pour moduler davantage les propriétés finales des films minces d'OMIECs. Les propriétés électrochimiques des couches minces de matériaux actifs seront caractérisées par CV et

spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS), tandis que leur structure à différentes échelles sera sondée par microscopie électronique à balayage (MEB), diffusion à incidence rasante et à petits angles (GIWAXS, GISAXS). Ensuite, la spectroscopie électrochimique et la conductimétrie in situ<sup>7</sup> (voir

### Références Bibliographiques

- <sup>1</sup> J. Rivnay, S. Inal, A. Salleo, R. M. Owens, M. Berggren, G. G. Malliaras, *Nat. Rev. Mater.* **2018**, *3*, 17086.
- <sup>2</sup> A. Marks, S. Griggs, N. Gasparini, M. Moser, *Adv. Mater. Interfaces* **2022**, *9*, 2102039.
- <sup>3</sup> Y. van de Burgt, A. Melianas, S. T. Keene, G. Malliaras, A. Salleo, *Nat. Electron.* **2018**, *1*, 386.
- <sup>4</sup> B. D. Paulsen, K. Tybrandt, E. Stavrinidou, J. Rivnay, *Nat. Mater.* **2020**, *19*, 13.
- <sup>5</sup> L. Groenendaal, F. Jonas, D. Freitag, H. Pielartzik, J. R. Reynolds, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 481.
- <sup>6</sup> P. A. Cisneros-Pérez, D. Martínez-Otero, E. Cuevas-Yáñez, B. A. Uribe-Frontana, *Synth. Commun.* **2014**, *44*, 222.
- <sup>7</sup> T. Nicolini, A. V. Marquez, B. Goudeau, A. Kuhn, G. Salinas, *J. Phys. Chem. Lett.* **2021**, *12*, 46.