

THESE de DOCTORAT de l' UNIVERSITE BOURGOGNE FRANCHE-COMTE

Préparée à l'UNIVERSITE de BOURGOGNE

Ecole doctorale n° ED 553

Carnot-Pasteur

Doctorat de Physique

Par

GANESH MOORTHY Sujithkumar

**Study of Unipolar and Ambipolar Phthalocyanine- and Porphyrin-
Based Heterojunction Devices Through External Triggers and Gas
Sensing**

Thèse présentée et soutenue à Dijon le 21 octobre 2024.

Composition du Jury :

Dr. LENFANT, Stéphane	Université de Lille	Rapporteur
Dr. RIEU, Mathilde	Ecole des Mines de Saint-Étienne	Rapporteur
Pr. Di NATALE, Corrado	Università di Roma Tor Vergata	Examineur
Pr. LESNIEWSKA, Eric	Université de Bourgogne	Examineur
Dr. TOURNILHAC, François	ESPCI – Paris	Examineur
Pr. BOUVET, Marcel	Université de Bourgogne	Directeur de thèse

Titre : Etude de dispositifs à hétérojonctions unipolaires et ambipolaires à base de phtalocyanines et de porphyrines, via des stimuli externes et la détection de gaz

Mots clés : Bistabilité ; Semi-conducteur moléculaire ; Electronique organique ; Ammoniac ; Dioxyde d'azote and Ozone.

Résumé : Les dispositifs à base de semi-conducteurs organiques font l'objet de nombreuses recherches en raison de leurs propriétés électriques uniques. Il existe une forte demande pour des appareils miniatures, en particulier ceux remplissant des fonctions multiples. Ce besoin a attiré une attention particulière sur les dispositifs ambipolaires. Dans cette thèse, nous visons à utiliser des matériaux possédant des densités de porteurs de charge mobiles positives et négatives presque égales pour créer des dispositifs bipolaires (de type p et n) appelés dispositifs ambipolaires. Ce type de dispositif présentant un comportement ambipolaire a le potentiel de remplacer deux dispositifs différents (types p et n) par un seul dispositif ambipolaire, réduisant ainsi la taille du système électronique. De tels dispositifs ambipolaires sont prometteurs pour diverses applications en nanotechnologie, notamment leur déploiement dans des engins spatiaux, des satellites et des appareils électriques quotidiens où la minimisation du poids et de la taille est cruciale.

L'étude de dispositifs organiques à hétérojonction sous différents gaz oxydants (NO_2 et O_3) et réducteurs (NH_3) donne un aperçu des propriétés de transport de charge dans ces dispositifs. Initialement, nous avons exploré le potentiel des phtalocyanines de silicium ($\text{Cl}_2\text{-SiPc}$ et $(345\text{F})_2\text{-SiPc}$) dans un dispositif à hétérojonction organique bicouche en les combinant avec un matériau moléculaire très conducteur (LuPc_2) et étudié leurs propriétés de détection de NH_3 pour comprendre l'interaction entre les molécules de gaz et la couche sensible. Grâce à ces connaissances de base, nous avons exploré plus en détail deux complexes originaux de porphyrines à nuages π étendus dans des dispositifs à hétérojonction bicouche et leur réponse à l'ammoniac dans l'obscurité et sous lumière UV. Pour la première fois, nous avons démontré une amplification des propriétés de détection d'un dispositif organique à hétérojonction sous illumination UV.

En modifiant le centre métallique des complexes octafluoro-métallophtalocyanines, nous avons observé des comportements ambipolaires dans des dispositifs organiques à hétérojonction. L'inversion de la nature des porteurs de charge majoritaires au sein du dispositif a été réalisée en utilisant des stimuli externes tels que l'humidité et la température, ainsi que la nature des espèces gazeuses. Le dispositif basé sur CoF_8Pc change de polarité en fonction de la nature du gaz, tandis que l'inversion de la nature des porteurs de charge majoritaires dans le dispositif basé sur VOF_8Pc est obtenue en faisant varier les niveaux d'humidité et la température. Ces dispositifs présentent une bistabilité dans différentes conditions expérimentales. Cependant, obtenir un contrôle précis de l'inversion des porteurs de charge majoritaires, qui détermine la polarité du dispositif, nécessite un stimulus externe approprié et contrôlable, et cela peut dépendre de la composition moléculaire et de l'architecture du dispositif. Il est crucial de mener des études approfondies sur les effets environnementaux tels que les variations d'humidité et de température lorsque l'on travaille avec ce type de dispositifs ambipolaires.

Enfin, nous avons également étudié l'influence de la couche supérieure sur la polarité des dispositifs à hétérojonction bicouche. Pour la première fois, nous rapportons la démonstration pionnière de l'inversion de polarité au sein d'un dispositif à hétérojonction, en changeant stratégiquement le substituant en position méso de la porphyrine 5,15-diaryl Ni (II), dont les polymères conjugués sont utilisés comme couches supérieures dans des dispositifs utilisant CuF_8Pc comme sous-couche. Dans ce projet, nous nous sommes concentrés sur la compréhension et le développement de dispositifs à hétérojonction organiques unipolaires et ambipolaires basés sur des matériaux moléculaires tels que les phtalocyanines et les porphyrines via des stimuli externes et la détection de gaz.

Title : Study of unipolar and ambipolar phthalocyanine- and porphyrin-based heterojunction devices through external triggers and gas sensing

Keywords : Bistability ; Molecular semiconductor ; Organic electronics; Ammonia; Nitrogen dioxide and Ozone.

Abstract : Organic semiconductor-based devices are attracting a wide range of researchers due to their unique electrical properties. In today's advanced world, there is a high demand for miniature devices, particularly those performing multiple functions. This need has brought special attention to ambipolar devices. In this thesis, we aim to utilize materials possessing nearly equal densities of mobile charge carriers in molecular materials to create bipolar (both p- and n-type) devices known as ambipolar devices. This type of device that exhibits ambipolar behaviour has the potential to replace two different types of devices (p- and n-type) with a single ambipolar device, eventually reducing the size of the electrical system. Such ambipolar devices hold promise for various applications in nanotechnology, including deployment in spacecraft, satellites, and everyday electrical appliances where minimizing weight and size is crucial.

The study of organic heterojunction devices under different oxidizing (NO_2 and O_3) and reducing (NH_3) gases provides insight into the charge transport properties in these devices. Initially, we explored the potential of silicon phthalocyanines ($\text{Cl}_2\text{-SiPc}$ and $(345\text{F})_2\text{-SiPc}$) in a bilayer organic heterojunction device by combining them with a highly conducting molecular material (LuPc_2) and investigated their NH_3 sensing properties to understand the interaction between gas molecules and the sensing layer. With this basic knowledge, we further explored two original π -extended conjugated porphyrin complexes in bilayer heterojunction devices and their response to ammonia under both dark and UV light conditions. For the first time, we demonstrated an amplification in the sensing properties of an organic heterojunction device under UV light illumination.

By changing the metal centre in octafluoro-metallophthalocyanine complexes, we achieved ambipolar charge transport regimes in organic heterojunction devices. Inversion in the nature of the majority charge carriers within the device was achieved by utilizing external triggers like humidity and temperature, as well as the nature of gas species. The CoF_8Pc -based device changed its polarity depending on the nature of the gas species, while the inversion in the nature of majority charge carriers in the VOF_8Pc -based device was achieved by varying humidity levels and temperature. These devices exhibit bistability under different experimental conditions. However, achieving precise control over the inversion of majority charge carriers, which determines the device's polarity, requires a suitable and controllable external trigger, and it may depend on the molecular composition and the architecture of the device. It is crucial to conduct comprehensive investigations into environmental effects such as humidity and temperature variations when working with ambipolar devices.

Finally, we also studied the influence of the top layer on the polarity of bilayer heterojunction devices. For the first time, we report the pioneering demonstration of polarity inversion within a heterojunction device, by strategically manipulating the meso-substituent of the 5,15-diaryl Ni(II) porphyrin conjugated polymer in the top layer of the devices that contain an ambipolar molecule (CuF_8Pc) as sublayer. Globally, in this project, we focused on understanding and developing unipolar and ambipolar organic heterojunction devices based on molecular materials like phthalocyanines and porphyrins through external triggers and gas sensing.