

Les polymères conjugués : Matériaux de futur. Propriétés et applications

H. Sadki, M. N. Bennani & M. Bouachrine*

Faculté des sciences de Meknès

Ecole Supérieure de Technologie de Meknès

**Corresponding Author: E-mail: bouachrine@gmail.com*

RESUME

Le prix Nobel de chimie attribué en 2000 à A.J.Heeger, H.Shirakawa et A.G.Mac Diamid pour leur contribution à l'étude des polymères pi-conjugués et leurs applications en sciences des matériaux a montré l'intérêt que porte la communauté scientifique à cette famille spécifique de polymères. Dans ce papier, nous présentons des généralités et quelques applications industrielles de ces nouveaux matériaux. Ces applications couvrent des domaines variés comme le stockage d'énergie (batteries, piles), la protection antistatique et électromagnétique, les semi-conducteurs organiques et les capteurs électrochimiques.

MOTS CLES : *Plastiques, polymères conjugués, stockage d'énergie, matériaux de futur ...*

1. Introduction :

Les polymères sont les macromolécules les plus rencontrées dans l'utilisation quotidienne. Ils répondent au besoin de l'humanité dans divers secteurs. Ils remplacent actuellement les métaux tel que l'acier grâce à leurs propriétés économiques, thermiques, leurs légèretés ainsi que d'autres propriétés.

A la différence des métaux, les polymères sont connus comme des matériaux non conducteurs [1]. Indépendamment des excellentes propriétés physiques et mécaniques des polymères (faible poids, flexibilité,...), leur utilisation était pendant longtemps très limitée dans l'industrie de l'électronique jusqu'à l'apparition de la nouvelle classe des polymères qui possèdent des caractéristiques semi-conducteurs voir conducteurs.

Depuis le premier rapport concernant la conductivité métallique dans le polyacétylène dopé en 1977 [2], la science des polymères conducteurs a avancé rapidement [3,4].

Ces polymères conducteurs avaient transformés des incursions sérieuses dans la fabrication des dispositifs électroniques et optoélectroniques inorganiques dominantes dont certains ont déjà atteint la viabilité commerciale [5,6].

2. Polymères et matières plastiques:

Un polymère, ou macromolécules, est une longue chaîne organique réalisée au moyen de l'assemblage de plusieurs molécules de base plus petite, unies par des liaisons covalentes. La cellule unité de ces polymères est appelée monomère.

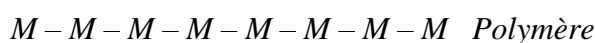


Figure 1 : Exemples de polymères plastiques

Le nombre moyen de ces unités de base dans les molécules finales (polymère) est le degré de polymérisation. Si ce degré élevé, on parle de haut polymères ; lorsqu'il est faible, le composé est qualifié d'oligomère.

Ces macromolécules sont caractérisées aussi bien par la nature chimique des monomères consécutifs que par l'architecture de la molécule. En effet, s'il y a un seul type de monomère, on dit qu'il s'agit d'homopolymère, alors que dans le cas de plusieurs types de monomères, on parle de copolymère.

On peut considérer toute macromolécule comme résultante de l'association d'un certain nombre de molécules de monomère, qu'on appelle polymérisation. Cette association pouvant se produire selon deux types de mécanisme :

- ✚ Polymérisation par addition, ou plus brièvement polymérisation, pour laquelle la croissance des macromolécules résulte de la formation de centre actif qui fixe successivement les molécules de monomère. Le polymère formé a la même composition que le monomère.
- ✚ Polymérisation par condensation ou polycondensation pour laquelle la croissance des macromolécules résulte de réactions classiques entre les groupements fonctionnels

portés initialement par les monomères. Il y a souvent élimination de molécules légères (comme l'eau), ce qui conduit à une composition centésimale du polymère différente de celle des monomères initiaux.

La plupart des méthodes de préparation des polymères impliquent que la croissance des chaînes est stoppée de manière aléatoire, soit par l'absence de monomère résiduel (polycondensation), soit par des réactions de terminaison (polyaddition). Il en résulte que les échantillons macromoléculaires ne sont pas généralement isomoléculaires : c'est-à-dire que toutes les macromolécules ont la même masse moléculaire. Cette hétérogénéité dans les masses moléculaires est appelée la polydispersité. Après la polymérisation, il est impossible de séparer complètement les chaînes et de regrouper suivant leurs longueurs. On a donc toujours affaire à un mélange de plusieurs masses moléculaires. Il convient donc de définir des masses moléculaires moyennes dont la comparaison permet de mesurer le degré d'hétérogénéité.

On peut distinguer plusieurs valeurs moyennes de la masse moléculaire :

- + *La masse moléculaire moyenne "en nombre" : c'est le quotient de la masse total de l'échantillon de polymère par le nombre de macromolécules qui le compose. C'est encore la somme des masses des différentes espèces ni de molécules de masse moléculaire M_i , divisée par le nombre total de molécules $\sum n_i$ avec i : degré de polymérisation D_p .*

$$M_n = \sum n_i M_i / \sum n_i$$

- + *La masse moléculaire moyenne "en poids" : Elle est obtenue en effectuant la somme des masses moléculaires des différentes espèces de macromolécules présentes affectées d'un coefficient m_i/m égale au rapport non plus du nombre, mais de la masse des macromolécules de l'espèce considérée (de $D_p=i$) à la masse totale des macromolécules :*

$$M_p = \sum m_i M_i / m = \sum m_i M_i / \sum m_i$$

L'apport de la connaissance du poids moléculaire est lié en général, à la longueur de conjugaison. En effet, il semble que plus on augmente la longueur de conjugaison, plus les propriétés de conduction et d'émission sont fortes. Dans certains cas, le poids macromoléculaire est lié à la température de transition vitreuse T_g par la relation :

$T_g = T_{g\infty} - K/M_n$, ou $T_{g\infty}$ est la température de transition vitreuse du matériau supposé de masse moléculaire infinie et K une constante qui caractérisent le matériau.

Il est noté que la température de transition vitreuse marque la frontière entre l'état caoutchoutique et l'état vitreux du polymère. En effet, au-dessus de la température de transition, le composé macromoléculaire est plastique s'il est cristallin et caoutchoutique s'il est amorphe. Au-dessous de cette température, il est dur et cassant. Donc, connaissant la masse macromoléculaire, on peut déterminer la longueur de chaîne qui permettra de distinguer en particulier un oligomère ($n \leq 10$) d'un polymère ($n \geq 100$).

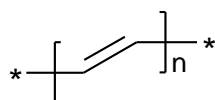
De nos jours les chercheurs ont tendance à utilisé plus l'oligomère que le polymère puisque le principal avantage de manipuler les oligomères est de relier les propriétés structurales aux

propriétés électriques et optiques. C'est ainsi que ces oligomères serviront comme molécule de base pour l'étude des polymères dont ils dérivent. C'est un retour vers les petites molécules.

3. Les polymères conjugués

3.1. Historique :

La découverte des polymères conducteurs fut accidentelle. Au début des années 1970 [7, 8], un thésard du laboratoire d'Hideki Shirakawa, à l'institut de technologie de Tokyo, étudiait la synthèse du polyacétylène à partir d'acétylène. Le polyacétylène a été préparé pour la première fois en 1955 sous la forme d'une poudre noire. L'étudiant de H. Shirakawa, n'a pas obtenu cette poudre noire, mais une pellicule argentée, élastique et brillante comme du papier aluminium. Pourquoi cette différence ? L'étudiant analysa son mode opératoire et découvrit l'erreur : il avait ajouté 1000 fois trop de catalyseur. Ce qu'il avait fabriqué était bien du polyacétylène, mais d'une espèce différente, il s'agit d'un matériau dopé. Aujourd'hui, de nombreux dérivés de polymères subissant ce dopage sont préparés et utilisés. En 1987, des chercheurs de la société BASF à Ludwigshafen, ont annoncé que le dopage d'un polyacétylène très pur avait produit un matériau de conductivité quatre fois inférieure à celle du cuivre, à volume équivalent et deux fois supérieure à masse équivalente. Le polyacétylène est le prototype du polymère conducteur.



Polyacétylène (PA)

Figure 2 : Le premier polymère conjugué conducteur (le PA)

Depuis cette découverte, et du fait que la PA est instable à l'air et vis-à-vis de l'oxygène, d'autres polymères conjugués sont préparés et étudiés tels que : le polythiophène (PT), le polyfurrane (PF), le polyparaphénylène (PPP), le polypyrrole (PP),... (Figure 3)

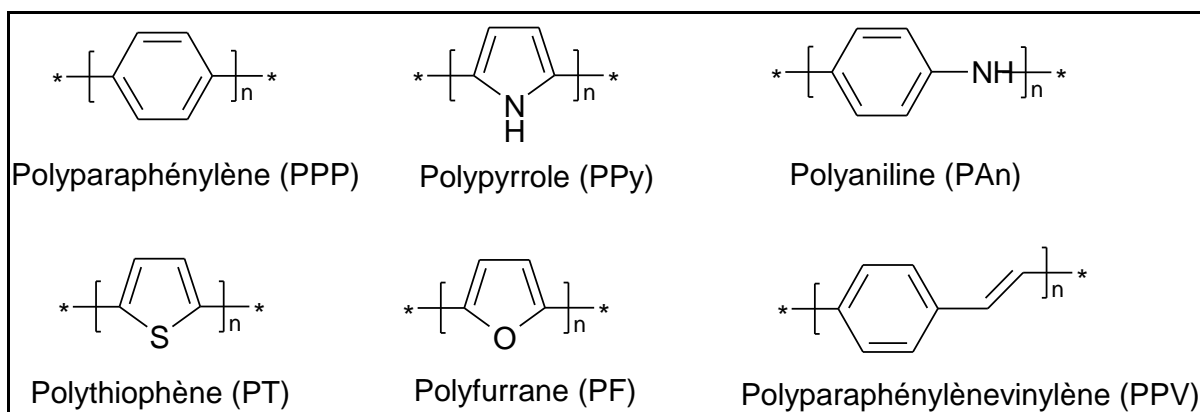
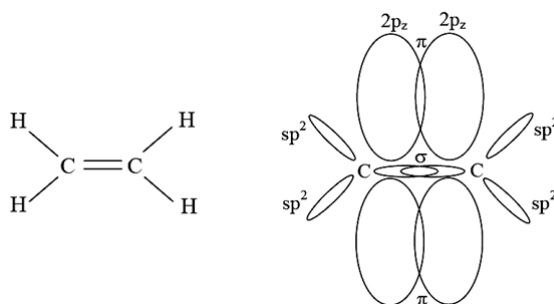


Figure 3 : Exemples de polymères conjugués

3. 2. Généralités :

Un polymère organique est composé d'atomes de carbone reliés entre eux par des liaisons covalentes, un atome de carbone possède quatre électrons périphériques situés sur deux types d'orbitales 2s et 2p, il y a 2s et trois orbitales 2p : 2px, 2py, 2pz, l'orbitale 2s peut s'hybrider avec les trois orbitales 2p pour donner quatre orbitales hybrides sp^3 .



Cependant cette hybridation n'est pas la seule possible, il peut y avoir une hybridation entre l'orbitale 2s du carbone et seulement deux des trois orbitales 2p, il en résulte trois orbitales hybrides sp^2 et une orbitale non hybridée 2p. Lorsque deux atomes de carbone hybridés sp^2 se rapprochent, ils peuvent former une liaison σ forte. Parallèlement, les orbitales p non hybridées peuvent se recouvrir latéralement conduisant à ce que l'on appelle une liaison π . L'addition d'une liaison σ et d'une liaison π offre une délocalisation des électrons π le long du système conjugué (Figure 4). Un polymère conjugué est formé essentiellement d'une structure renfermant une alternance de simple et double liaisons, donc un conjugué le long de la chaîne polymérique.

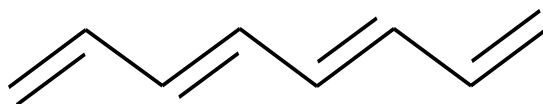


Figure 4 : Schéma d'un système π conjugué

Cette structure donne aux polymères conjugués des propriétés physiques intéressantes telles que : la conductivité, la photoconductivité, la photoluminescence et l'électroluminescence ; ces propriétés ont engendré de nombreuses applications dans le domaine de l'électronique, des batteries, des supercondensateurs, des diodes et des cellules solaires.....etc. [9].

3. 3. Propriétés des polymères conjugués :

3. 3. 1 Structure de bande :

Dans la physique des semi-conducteurs, la conductivité des matériaux inorganiques est bien décrite par des modèles de bandes : la bande d'énergie la plus élevée est appelée **bande de valence** (E_v). La première bande permise après la bande interdite est appelée **bande de conduction** (E_c). L'énergie nécessaire pour amener un électron du haut de la bande valence

au bas de la bande de conduction est notée E_g et communément appelé «gap». Il est à noter que ces termes ne sont pas directement transposables aux semi-conducteurs organiques. En effet, en absence d'un réseau cristallin tridimensionnel, les différences d'énergies entre interaction intra- et intermoléculaires rendent plus difficile la description par le modèle des bandes d'énergies. On gardera donc à l'esprit que le modèle classique des bandes est une approximation dans le cas des semi-conducteurs organiques. Cependant les abréviations HOMO et LUMO sont respectivement noté "plus haute orbitale moléculaire occupée" (highest occupied molecular orbital) et "plus basse orbitale moléculaire inoccupée" (lowest unoccupied molecular orbital). La différence de niveaux d'énergie entre HOMO-LUMO est considérée comme une énergie de bande interdite ou gap optique (figure.5). Ce gap confère le caractère semi-conducteur au polymère quoi que l'incertitude entre un gap optique et un gap électrique soit de l'ordre de 0.5 eV.

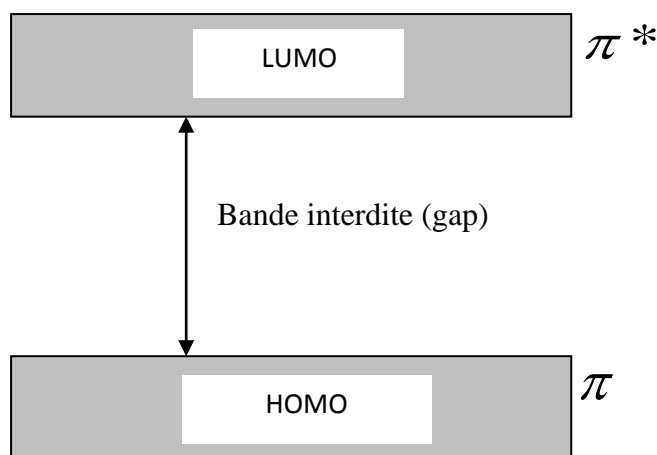


Figure 5 : Structure de bandes des polymères conducteurs.

3. 3. 2 Dopage des polymères :

Presque tous les polymères conjugués sont des isolants à l'état neutre et ne deviennent conducteurs qu'après réaction appelée dopage avec des donneurs ou des accepteurs d'électrons selon le schéma général des réactions d'oxydoréduction.

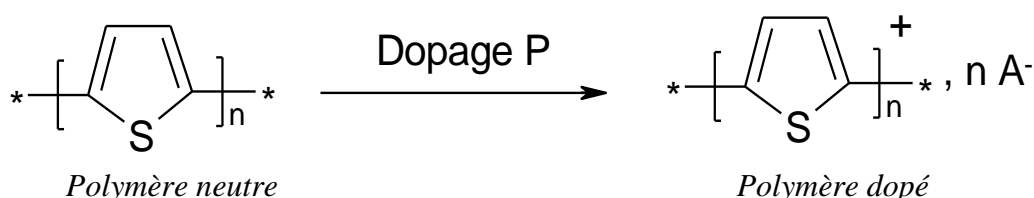


Figure 6 : Exemple d'une réaction de dopage positif PT.

Cette injection ou extraction de charges conduit à la formation sur la chaîne de radicaux-ions délocalisés, radicaux-anions pour le dopage négatif (n), radicaux-cations pour le dopage positif (p) et d'ions et de di-ions (négatifs ou positifs selon le type de dopage).

Contrairement aux semi-conducteurs inorganiques où le dopage consiste à remplacer un atome du réseau par un autre accepteur ou donneur d'électrons, le dopage des polymères consiste à introduire un groupement d'atome au sein de la chaîne polymérique sans aucun remplacement [10]. Le dopage des polymères a prouvé l'amélioration des performances des composants à base de ces matériaux, à savoir l'augmentation du rendement quantique et la réduction des tensions de seuil [11].

Bien que les mêmes techniques de dopage des semi-conducteurs ont été utilisées pour doper les polymères (dopage chimique, dopage par implantation ionique et dopage électrochimique), le dopant lui-même diffère ainsi que le mécanisme d'échange. En effet les agents dopants utilisés pour le dopage des polymères peuvent être de deux types : les dopants neutres (I_2 , Br_2 , AsF_5 , $FeCl_3$, $TiCl_4$,.....), les dopants ioniques ($LiClO_4$, $LiBF_4$,...) et les acides organiques (CF_3COOH) ou inorganiques (H_2SO_4).

Lors du dopage, il y a création des défauts topologiques le long de la chaîne polymérique. À partir d'un certain taux de dopage, une transition isolant-métal ou semi-conducteur-métal est souvent observée [12]. Ce mécanisme entraîne la modification de la structure de la molécule (la géométrie) et par suite la modification des propriétés électriques (conductivité) [13] et optiques (couleur) des polymères. Les mécanismes du dopage chimique ou électrochimique des polymères organiques avec des acides organiques/inorganiques ou avec des halogènes ont été largement étudiés [14].

3. 3. 3. Les porteurs de charge dans les polymères

Lors du processus de dopage, l'introduction de charges modifie légèrement la position des atomes. Cette modification forme «des îlots de charges électriques» appelés solitons, polarons ou bipolarons. «Ces îlots» se forment près des ions dopants, et leur taille augmente avec la concentration en dopants. Les quasi-particules ainsi formées peuvent en général se classer en deux types :

- ✚ Soliton chargé dans les polymères à état fondamental dégénéré.
- ✚ Polaron/ bipolaron dans les polymères à état fondamental non dégénéré.
- ✚ **Soliton :**

Cette quasi-particule dite « soliton » apparaît lors du dopage des systèmes à état fondamental dégénéré (trans-polyacétylène par exemple). Le soliton se présente comme un défaut séparant deux parties de la chaîne présentant une phase inverse de l'alternance des doubles et simples liaisons. Le soliton chargé possède une charge $\pm e$ mais un spin nul ($S=0$).

La présence d'un soliton conduit à l'apparition d'un état électronique localisé au milieu de la bande interdite. A fort taux de dopage, en générale, les solitons peuvent former, généralement, une bande de solitons. Dans ces systèmes, les solitons chargés assurent le transport électrique. L'augmentation du taux de dopage induit un accroissement du nombre des solitons qui ne s'associent pas.

✚ Polaron/ Bipolaron

Les polarons et les bipolarons sont les excitations élémentaires produites par le dopage afin d'introduire les espèces de charge [15,16].

Le polaron est une charge positive ou négative unique associée à une déformation locale de la chaîne polymérique. Il est localisé sur un nombre fini de cycles et il est à la fois un porteur de charge ($\pm e$) et un porteur de spin ($1/2$).

Le bipolaron est une quasi-particule dans lequel les deux charges sont accommodées dans la même déformation locale de la chaîne. Le bipolaron porte une charge $\pm 2e$ mais il possède un spin nul ($S=0$).

Par exemple dans le cas du PF [17-19], l'ionisation du dopant (A^-) engendre une structure quinoïdale (figure 7). Pour des faibles taux de dopage, des niveaux polaroniques sont localisés dans la bande interdite [20]. Pour des taux élevés de dopage, on assiste à la formation des bandes énergétiques, appelés bandes bipolaroniques. Les bipolarons qui assurent la conductivité dans le polymère organique sont non détectable par la résonance paramagnétique électronique RPE.

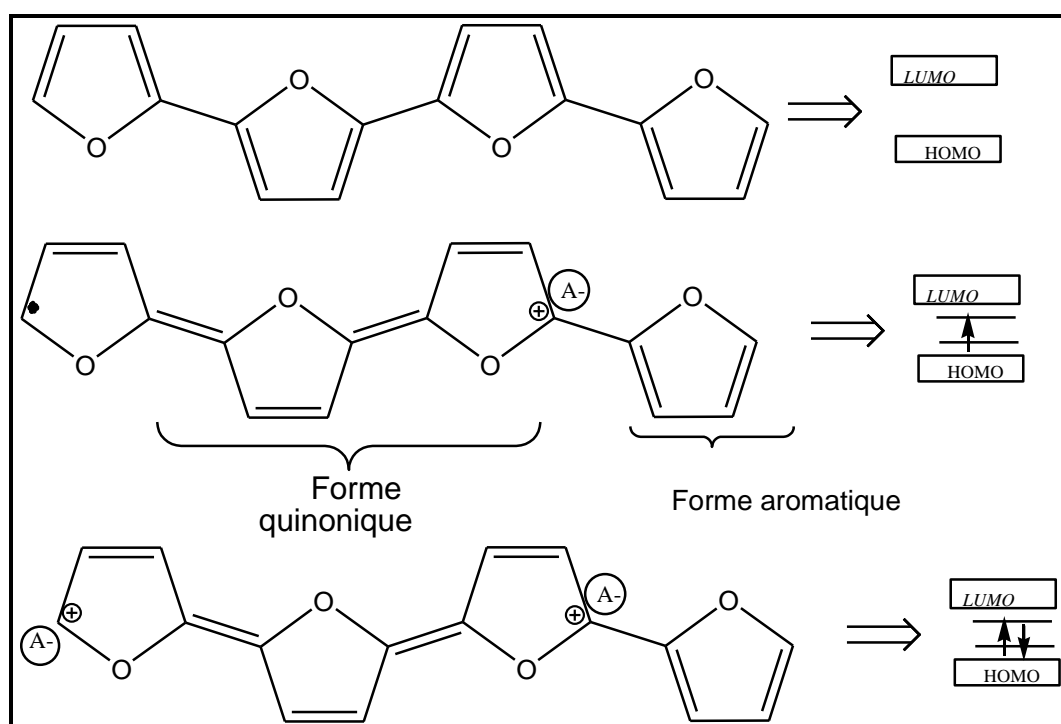


Figure.7 : polaron-Bipolaron dans le cas du PFu.

3. 3. 4. Propriétés électroluminescence et photoluminescence :

Le phénomène d'électroluminescence est par définition la conversion de l'énergie électrique en une énergie lumineuse. Elle peut être définie comme un phénomène complexe qui résulte de la recombinaison de deux porteurs de charges de signe opposé injectés dans un matériau organique pour former un état excité neutre appelé exciton. La désexcitation de cet état s'effectue en émettant un photon dont les propriétés dépendent du matériau utilisé. Un matériau organique électroluminescent doit donc être un matériau dans lequel les porteurs de charges jouent un rôle actif : c'est-à-dire avant tout être un semi-conducteur.

Le processus d'électroluminescence (EL) (figure 8) est étroitement lié au phénomène de photoluminescence (PL) (figure 9). Il définit ainsi la conversion de la lumière ultra visible en lumière visible. Lorsque l'excitation est engendrée avec de la lumière, les états

excitoniques peuvent être également générés. Il a été observé que les rendements de photoluminescence sont affaiblis lorsque les interactions entre chaînes sont importantes.

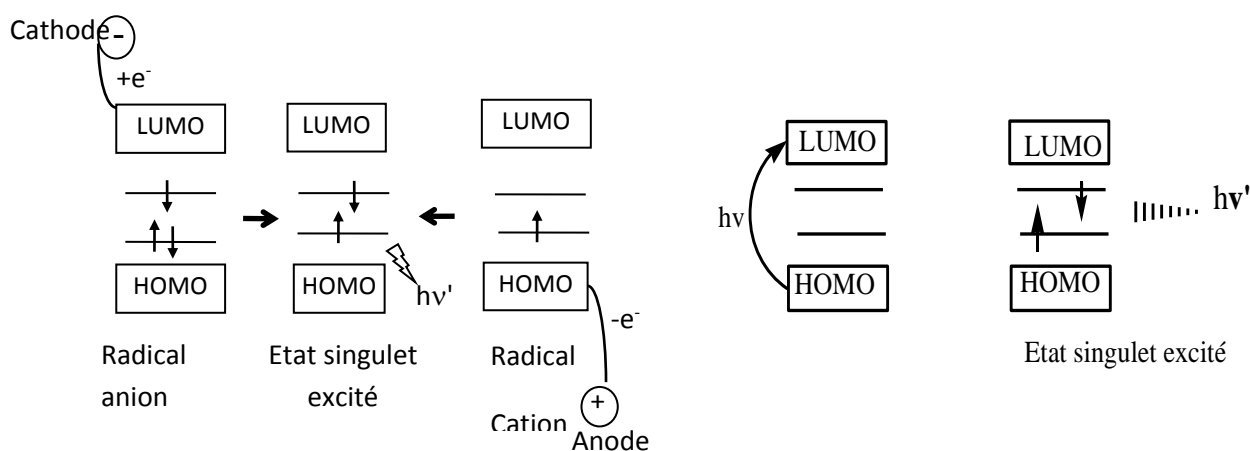


Figure.7 : Electroluminescence

Figure.8 : Photoluminescence

Dans le cas d'une diode électroluminescence organique (OLED) [21], le polymère est mis entre deux électrodes de nature chimique différentes : l'une injectrice d'électrons (cathode), l'autre injectrice de trou (anode). Généralement, une anode transparente, permettant d'observer l'émission lumineuse, constituée d'une plaque de verre recouverte d'ITO (oxyde d'indium et d'étain), et une cathode métallique classiquement une couche d'aluminium évaporée sous vide (100 nm) [22,23].

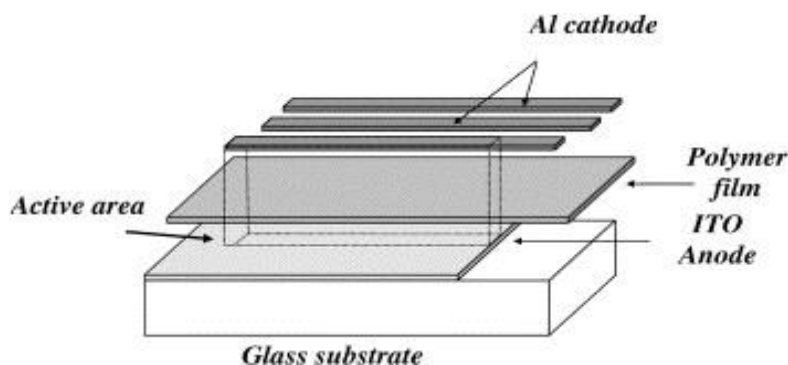


Figure. 9 : Schéma d'une OLED

3. 3. 5. Propriétés de conduction

Le comportement de la conductivité dans les polymères conjugués est intermédiaire entre le métal et le semi-conducteur. Dans un métal le nombre de porteurs de charge reste constant et sa conductivité croît lorsque la température diminue parce que la mobilité

augmente. A l'inverse, dans les semi-conducteurs la conductivité décroît de manière exponentielle quand la température diminue parce que les porteurs doivent être excités thermiquement pour "sauter" le gap et entrer dans la bande de conduction. Dans les polymères conjugués, le nombre de porteurs de charge est constant avec la température mais la conductivité diminue généralement avec celle-ci mais de manière moins importante que dans les semi-conducteurs. La conductivité dépend de la mobilité et du nombre de porteurs de charge dans le matériau organiques.

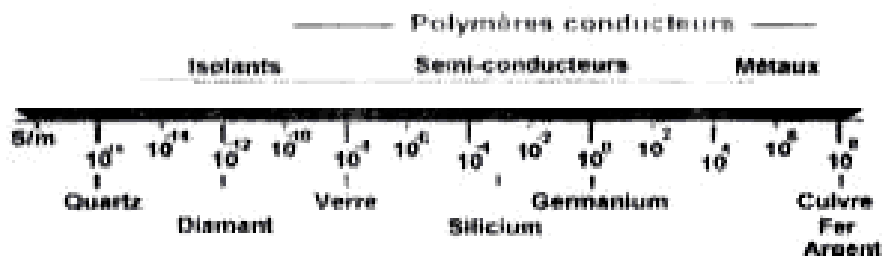


Figure 10 : Domaine de conductivités dans les polymères conjugués. [24]

3. 3. 6. L'électrochromisme :

Nous donnons ici quelques exemples des propriétés électrochromes de quelques polymères conjugués [25]:

Tableau 1 : Electrochromisme de quelques polymères conjugués

	<i>Etat neutre</i>	<i>Etat dopé</i>
<i>Polythiophène</i>	<i>rouge</i>	<i>bleu</i>
<i>PEDOT</i>	<i>bleu foncé</i>	<i>bleu pale</i>
<i>Polyaniline</i>	<i>jaune pale</i>	<i>vert</i> <i>bleu</i>
<i>Polycarbazole</i>	<i>incolore</i>	<i>vert</i> <i>bleu</i>

L'électrochromisme est défini comme un changement réversible mais néanmoins persistant de la couleur d'un matériau subissant une réaction redox, le plus souvent électrochromique [26]. Les polymères π conjugués sont de très bons candidats pour des dispositifs électrochromes.

3. 4. Applications Industrielles :

Depuis la découverte des propriétés de conduction électronique et de luminescence des polymères conjugués, cette classe de matériaux a été considérée comme très prometteuse pour des applications dans divers domaines.

La principale voie de développement étant l'utilisation des polymères conjugués dans des dispositifs d'affichage grâce à leurs intéressantes propriétés de luminescence.

Les polymères conjugués non dopés sont des analogues organiques des semi-conducteurs classiques et peuvent à ce titre, être utilisés dans différents applications :

- ✚ Les cellules photovoltaïques (organic Solar Cells), [27].
- ✚ Les diodes électroluminescentes [28].
- ✚ Les transistors à effet de champs (Organic Field-Effect Transistors), [29].
- ✚ Les dispositifs électrochromes [30]

Les propriétés des polymères conjugués dopés sont mises à profit pour de multiples applications, étant donné leur capacité à transporter les charges et à changer l'état d'oxydation, les principales applications potentielles sont :

- ✚ Les batteries rechargeables [31]
- ✚ Les condensateurs électrolytiques [32]
- ✚ Les revêtements conducteurs [33]
- ✚ Le blindage électronique [34]
- ✚ Les matériaux électrochromes [35]
- ✚ Les détecteurs chimiques ou biologiques [36]

3.5. Avantages de l'utilisation des polymères conjugués

Les avantages que présentent les polymères conjugués c'est qu'ils rassemblent dans le même matériau les propriétés mécaniques des polymères classiques et les propriétés électriques des métaux. Citons l'exemple de l'utilisation des polymères organiques conducteurs pour la réalisation de dispositifs électroluminescents, l'avantage est double : d'une part, la facilité et la rapidité du processus de fabrication rendent le procédé simple et peu coûteux et permettent d'envisager l'élaboration d'écran d'affichage flexible. D'autre part, les propriétés optiques et électroniques des polymères organiques peuvent être aisément modulées, ouvrant la voie de l'élaboration de dispositifs couvrant toute la gamme de max) du spectre visible. Rappelons aussi que λ longueur d'ondes (ces matériaux organiques peuvent être facilement déposés sur de grandes surfaces par la méthode « spin-coating » ou par « impression à jet d'encre » et sont donc des candidats potentiels pour le marché des affichages de grande taille.

4. Conclusions :

Les matériaux moléculaires à base de molécules π -conjuguées suscitent aujourd'hui un grand intérêt en raison de leurs applications industrielles diversifiées surtout dans le domaine de l'optoélectronique. De nombreuses équipes de recherche développent aujourd'hui plusieurs axes fondamentaux et appliqués sur ces matériaux dans le but de comprendre leurs propriétés et leurs structures en vue d'améliorer leurs utilisations.

5. Références bibliographiques:

- [1] Handbook of advanced electronic and photonic materials and devices: V10: Light-Emitting Diodes, Lithium Batteries, and Polymer Devices: H. S. Nalwa.
- [2] M. Bouachrine, A.Elalaoui, M.Hamidi, B.Hamdaoui: Physics Chem.News9 (2003)86-91.
- [3] Shinji Ando, Mitsuru Ueda: Synthetic Metals129 (2002)207-213.

- [4] A novel role for organic polymers: Alang.MacDiarmid: Synthetic Metals (2001).
- [5] Himadri S.Majumdar, Alberto Bolognesi, Amlan J.Pal: Synthetic Méta1s140 (2004)203-206.
- [6] Himadri S.Majumdar, Chiara Botta, Alberto Bolognesi, Amlan J.Pal: Synthetic Metals148 (2005)175-178.
- [7] Synthetic metals: A novel role for organic polymers: Alan G. MacDiarmid: Current Applied Physics 1 (2001) 269-279.
- [8] Alan J.Heeger: Current Applied Physics 1 (2001) 247-267.
- [9] Hari Nalwa, "Handbook of advanced electronic and photonic materials and devices: V 10.
- [10] F.Huang, A.MacDiarmid: Appl.Phys.Lett. 71 (1997) 2415-2417.
- [11] Some aspect of the radiation processing of conducting polymers: M.Wolszc Zack, J.Kroh, M.M.Abdel-Hamid (1994).
- [12] Thèse de doctorat:Université de Nantes:K.Alimi (1994) : Contribution à l'étude de l'évolution des propriétés du poly (N6vinylcarbazole) dopé à l'iode en fonction des conditions du dopage P15.
- [13] R. H. Friend and J. L. Brédas: Physics Reports 319 (1999) 231-251.
- [14] Yoshihito Kunugi, Yutaka Harima, Kazuo Yamashita, Nobuaki Ohta and Sotaro Ito: Journal of Materials Chemistry.10. (2000)2673-2677.
- [15] B. Zaidi, S.Ayachi, A. Mabrouk, P. Molinie and K. Alimi: Polymer degradation and stability 79 (2003) 183-192.
- [16] K.Mizoguchi, M.Honda, N.Kachi, F.Shimizu, H.Sakamoto and K.Kume: Solid State Communications, Vol.96, No.6 (1995).pp.333-337.
- [17] G.M.e Silva: Synthetic Metals.119. (2001)225-226.
- [18] Organic photovoltaic materials and devices:photonique moleculaire:Materiaux plastique et composants Moléculaire photonics: Material, physics and devices: Jean-Michel Nanzi (2002).
- [19] H.Neugebauer, A.Cravino, S.Luzzati, M.Catellani, A.Petr, L.Dunsch, N.S.Sariciftci: Synthetic Metals139. (2003)747-750.
- [20] Infra-Red signatures of positive and negative charge carriers in conjugated polymers with low band gap: H.Neugebauer (2004).
- [21] Sung-Taek Lim, Dong-Myung Shin: Synthetic Metals.117 (2001).229-231.
- [22] Yao Liu, Yiting Li, Kird S.Schanze: Journal of photochemistry and photobiology C: Photochemistry Reviews3 (2002)1-23.
- [23] Electroluminescent polymers: Leni Akcelrud: Progress in polymer Science.28 (2003)875-962.
- [24] S. Panozzo, « Etude des propriétés électroniques de nouveaux composés organiques électroluminescents », Thèse do doctorat, Université Grenoble, 2003.
- [25] Electroluminescent Polymers; Leni Akolrud, prog. Polym. Sci 28(2003). 875.

- [26] C.Reichardt. « Effet de solvant en chimie organique »; Flammarion Sciences: Paris.
- [27] A.G.Manoj, K.S.Narayan, Opt.Mater. 21 (2002) 417. M.M.Wienk, J.M.Kroon, W.J.H.Verh, J.Knol, J.C.Hummelen, P.A.Hal, R.A.J.Janssen, Angew, Chem. Int. Ed.42 (2003) 3371.
- [28] J. G. Scott, J. H. Kaufnan, P. J. Brock, R. Di.Pietro, J. Salem, J. A. Goitia. J. Appl. Phys. 79 (1996) 2745.
- [29] G.Wang, J.Swensen, D.Moses, A.J.Heeger.J.Appl.phys.93 (2003) 6137.
- [30] A Attias, « Apport des matériaux organiques en optoélectronique », l'actualité chimique, 12 mars, 2000.
- [31] P. Novok, K. Muller, K. S. V.Santhanam, O.Haas, Chem.Rev.97 (1997) 207.
- [32] Y.Kudoh, K.A Kami, Y.Matsuya, Synth.Met.102 (1999) 973.
- [33] S.Karg, J.C.Scott, J.R.Salem, M.Angelapoulos, Synth.Met .80 (1996) 111. M.P.de Jong, L.J.Van Ijzendoorn, M.J.A.de Voigt.Appl.phys.Lett. 77(2000) 2255.
- [34] J.Joo, A.J.Epstein, appl.phys.Lett.65 (1994) 2278.
- [35] B.Groenendal, G.Zotti, P.H.Aubert, S.M.Waybright, J.R.Reynolats, Adv.Mater.15 (203) 855.
- [36] E.Pringskeim, D.Zimin, O.S.Wolfbzis, Adv.Mater.13 (2001) 819.