

L'épitaxie des polymères conjugués semi-conducteurs

Une méthode simple pour préparer des matériaux organiques et hybrides, orientés et nanostructurés

Martin Brinkmann

Résumé Les polymères conjugués semi-conducteurs sont largement exploités dans le domaine de l'électronique plastique, en particulier pour l'élaboration de dispositifs tels les transistors à effet de champ et les cellules solaires organiques. Les propriétés de transport de charge de ces matériaux dépendent étroitement de leur mise en forme et en particulier de la possibilité de les orienter sous forme de films minces. L'épitaxie des polymères conjugués semi-conducteurs tels les poly(3-alkylthiophène)s régio-réguliers et certains polyfluorènes permet d'obtenir des films minces à la fois orientés et présentant une nanostructuration régulière et périodique. Dans le cas des films orientés de polyfluorènes tels le poly(9,9-dioctyl-2,7-fluorène-diyl), le degré de cristallinité très important observé dans les films épitaxiés permet une analyse structurale poussée par diffraction électronique et modélisation moléculaire. Par ailleurs, il est possible de fabriquer des matériaux hybrides particulièrement adaptés à des applications dans le photovoltaïque organique, à partir de ces polymères épitaxiés en présence de nanoparticules de semi-conducteurs inorganiques du type CdSe.

Mots-clés Polymères conjugués, épitaxie, microscopie électronique en transmission, nanostructuration, nanocomposite polymère.

Abstract Epitaxy of conjugated semi-conducting polymers: a simple method to prepare oriented and nanostructured organic and hybrid materials

Semi-conducting conjugated polymers are widely used in the field of plastic electronics especially for the fabrication of organic field effect transistors (OFETs) and organic solar cells. Charge transport properties are largely dependent on the elaboration conditions and can be improved by orienting the polymers in a thin film. Various conjugated polymers, e.g. regioregular poly(3-hexylthiophene)s and polyfluorenes can be oriented by epitaxy and lead to highly oriented thin films with a periodic nanostructuration. In the case of oriented thin films of poly(9,9-dioctyl-2,7-fluorene-diyl), the high crystallinity achieved in the epitaxied thin films opens the possibility for a thorough structural analysis using electron diffraction and molecular modelling. Moreover, it is possible to prepare nanostructured hybrid materials particularly suited for photovoltaic applications, by epitaxial growth of the conjugated polymer in the presence of inorganic semi-conducting nanoparticles of CdSe.

Keywords Conjugated polymers, epitaxy, transmission electron microscopy, nanostructuration, polymer nanocomposites.

Étymologiquement, le terme épitaxie vient du grec « *épi* » qui signifie « sur » et « *taxis* » qui signifie « arrangement ». L'épitaxie est une technique de croissance orientée de deux entités cristallines (cristaux, plans moléculaires), possédant un certain nombre d'éléments de symétrie communs dans leurs réseaux cristallins [1]. On distingue l'*homo-épitaxie*, qui consiste à faire croître un cristal sur un cristal de nature chimique identique, et l'*hétéro-épitaxie*, dans laquelle les deux cristaux sont de nature chimique différente.

Bien connue dans le domaine des matériaux inorganiques tels les semi-conducteurs classiques du type silicium et germanium, l'épitaxie peut aussi être appliquée à des matériaux organiques moléculaires et polymères. Si la nature des liaisons chimiques diffère entre les systèmes inorganiques et organiques, les règles fondamentales de l'épitaxie sont similaires et reposent sur des conditions d'accord de maille entre le substrat, qui peut être

inorganique (NaCl, KCl, saphir) ou organique (cristal moléculaire ou substrat polymère orienté), et le film polymère [1]. J.-C. Wittmann et B. Lotz ont longuement étudié les possibilités d'orienter des systèmes polymères par épitaxie sur des substrats de cristaux moléculaires aromatiques tels l'acide benzoïque ou les polyphényles linéaires [2-3]. L'étude de l'épitaxie a permis en outre de mieux appréhender les mécanismes de nucléation⁽¹⁾ hétérogène des polyoléfines induite par la présence d'agents nucléants [3].

Dans le prolongement de ces recherches, nous nous sommes penchés sur l'orientation de matériaux polymères électro-actifs, tels les poly(3-alkyl-thiophène)s (P3AT) régio-réguliers et les polyfluorènes, qui sont largement utilisés pour la fabrication de dispositifs électroniques organiques tels les transistors à effet de champs ou les diodes organiques électroluminescentes (« organic light emitting diodes », OLED) [4-5] (figure 1). L'intérêt de l'orientation de ces

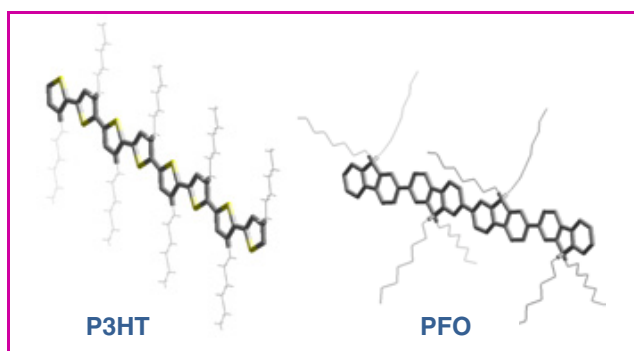


Figure 1 - Structures moléculaires des polymères conjugués : poly(3-hexylthiophène) régio-régulier (P3HT) et poly(9,9-di-n-octyl-2,7-fluorène-diy) (PFO).

matériaux réside dans les propriétés très anisotropes des systèmes moléculaires et polymères conjugués (anisotropie⁽²⁾ de la mobilité de charges, émission polarisée de la lumière...) [6-7]. Mais la croissance de polymères semi-cristallins par épitaxie permet aussi d'atteindre une organisation périodique à l'échelle de quelques dizaines de nanomètres. En effet, la structure semi-cristalline des polymères implique l'alternance de lamelles cristallines et de zones interlamellaires amorphes. Cette structuration est bien connue dans les films épitaxiés de polyoléfines tels les films de polyéthylène. Toutefois, dans le cas des polymères conjugués comme les P3AT, cette organisation semi-cristalline n'a été que récemment mise en évidence par M. Brinkmann et J.C. Wittmann [8-9].

Une méthode d'orientation de polymères conjugués originale : la cristallisation directionnelle épitaxiale

De manière pratique, l'épitaxie de polymères conjugués peut se réaliser selon deux méthodes différentes. Dans une première approche, on se sert d'un substrat polymère tel un substrat de polyimide brossé [10], un film de poly(tétrafluoroéthylène) (PTFE) [11] ou un cristal moléculaire [12] pour orienter le polymère qui peut être déposé à la tournette sur le substrat. Le film polymère peut ensuite être fondu et refroidi lentement afin d'induire sa croissance orientée sur le substrat. Le passage du polymère par un état liquide cristallin favorise très souvent la croissance épitaxiale lors du refroidissement lent du film. C'est en particulier le cas pour certains polyfluorènes tel le poly(9,9-bis(2-éthylhexyl)fluorène-2,7-diy) (PF26).

Dans une seconde approche, l'épitaxie du polymère se fait à l'aide d'un solvant cristallisable, qui joue deux rôles successifs. Sous sa forme fondue, il sert de solvant pour le polymère conjugué. Sous sa forme cristallisée, il joue le rôle de substrat pour l'épitaxie du polymère. Certaines molécules aromatiques du type 1,3,5-trichlorobenzène (TCB) sont particulièrement bien adaptées pour jouer le rôle de solvant cristallisable. De manière pratique, on dissout d'abord le polymère conjugué dans une quantité donnée du solvant cristallisable en laissant la solution ainsi obtenue se répartir par capillarité entre les surfaces de deux lames de verre. On provoque ensuite la cristallisation orientée du solvant fondu dans un gradient de température (sur un banc Koefler). On génère ainsi des cristaux du solvant cristallisable orientés dans le plan du substrat parallèlement à la direction du gradient de température. Dans le cas du TCB, les cristaux présentent un plan de contact du type (1 0 0) sur le substrat

de verre. Les surfaces relativement « grandes » de ces cristaux servent ensuite à induire la croissance épitaxiale du polymère qui est rejeté hors de la phase cristallisée du solvant cristallisable. Le solvant cristallisable peut ensuite être retiré par simple évaporation sous vide ; il reste alors un film mince orienté du polymère sur le substrat de verre.

Sur la *figure 2a*, nous montrons la morphologie observée par microscopie électronique en transmission d'un film de poly(3-hexylthiophène) (P3HT) régio-régulier orienté par cristallisation épitaxiale directionnelle dans le TCB. L'observation en champ clair permet de bien distinguer les zones cristallines (bandes sombres) des zones interlamellaires amorphes (en clair). Cette alternance de zones cristallisées et amorphes est périodique et régulière, avec une périodicité caractéristique de l'ordre de 25-30 nm ; elle met en évidence le caractère semi-cristallin du P3HT, *i.e.* la possibilité de repliement des chaînes de P3HT [13]. L'observation en haute résolution des films permet de visualiser l'arrangement régulier des chaînes polymères au sein des lamelles cristallines (*figure 2b*). Les chaînes polymères sont séparées par une distance de l'ordre de 1,6 nm qui correspond parfaitement à la distance entre les chaînes de polythiophènes séparées par des plans de chaînes alkyles non interdigités⁽³⁾ (cf l'encart de la *figure 2b*).

Le diagramme de diffraction électronique (*figure 2c*) montre en outre le caractère très orienté des films minces avec des pics de diffraction caractéristiques ($h\ 0\ 0$) ($h = 1, 2, 3$) sur l'équateur et la réflexion (0 0 2) sur le méridien, *i.e.* la direction correspondant à l'axe des chaînes de P3HT (C_{P3HT}) qui est perpendiculaire au plan des lamelles cristallines. L'explication de l'orientation du P3HT sur le TCB repose essentiellement sur un mécanisme d'épitaxie à une dimension [8]. On observe que les chaînes de P3HT sont

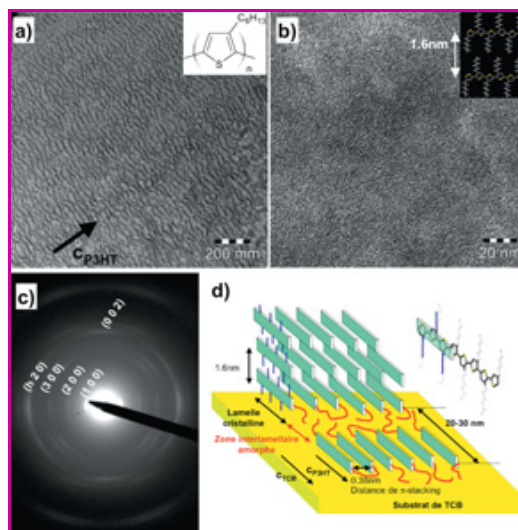


Figure 2 - a) Image en champ clair d'un film orienté de P3HT (structure dans le coin supérieur droit) obtenu par cristallisation épitaxiale directionnelle dans le TCB. Les lamelles cristallisées apparaissent sous forme de bandes sombres. b) Image en haute résolution montrant l'organisation des chaînes polymères au sein des lamelles cristallisées de P3HT. L'image dans le coin supérieur droit correspond à l'arrangement de deux chaînes de polythiophène séparées par les groupements hexyles non interdigités⁽³⁾. c) Cliché de diffraction électronique du film orienté de P3HT. d) Illustration schématique de l'organisation semi-cristalline du P3HT qui présente trois distances caractéristiques : la distance de pi-stacking (0,38 nm), la distance entre plans de chaînes de polythiophène séparés par des plans de groupements alkyles non interdigités⁽³⁾ et la périodicité lamellaire comprise entre 20 et 30 nm.

orientées parallèlement à l'axe c_{TCB} du substrat (figure 2d). Dans cette direction, nous constatons un accord remarquable entre la distance de répétition du motif monomère le long de la chaîne (0,38 nm) et la périodicité d'empilement des molécules de TCB du substrat selon l'axe c_{TCB} , avec $c_{TCB} = 0,39$ nm. Des études complémentaires ont montré que ce type de structure lamellaire se retrouve pour l'ensemble des poly(alkylthiophène)s régio-réguliers allant du poly(3-butylthiophène) (P3BT) au poly(3-décylthiophène) (P3DT). Les périodicités lamellaires mesurées pour ces différents P3AT dépendent peu de la longueur des chaînes alkyles et sont comprises entre 20 et 30 nm [8].

La mise en évidence de la structure semi-cristalline des P3AT a des implications importantes sur la compréhension des propriétés de transport de ces polymères. Plusieurs groupes de recherche ont souligné le rôle très important de la masse moléculaire moyenne du P3HT sur la mobilité des porteurs de charge mesurée dans les transistors à effet de champ (« organic field effect transistor », OFET) [14]. De fait, il a été observé que la mobilité de charge augmente avec la masse moléculaire (M_w) du polymère. Nos résultats sur la croissance épitaxiale du P3HT permettent de mieux comprendre les effets de la morphologie sur le transport de charge dans les films de P3HT. En accord avec les résultats d'autres chercheurs, nous avons montré que la périodicité lamellaire augmente avec M_w , puis sature pour une valeur de M_w autour de 10 kg/mol [9, 14]. Cet effet est attribué à une transition du mécanisme de cristallisation allant d'un mode sans repliement de chaînes (typique d'un oligomère) vers un régime de cristallisation avec repliement de chaînes, caractéristique d'un polymère semi-cristallin. Ainsi pour les masses élevées, l'existence de chaînes polymères liant des zones cristallisées successives au travers des zones amorphes permet d'augmenter le transport de charge entre les zones cristallisées. À l'opposé, pour les faibles masses moléculaires, l'existence de joints de grain entre domaines cristallins voisins freine le transport de charge entre ces zones [9].

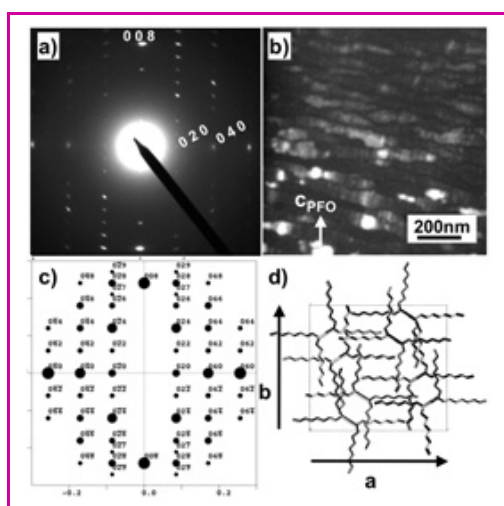


Figure 3 - a) Cliché de diffraction électronique d'un échantillon orienté de PFO obtenu par épitaxie directionnelle dans le TCB et soumis à un recuit thermique à 210 °C pendant 10 min, suivi d'un refroidissement lent à 0,4 °C/min. b) Champ sombre obtenu en sélectionnant la réflexion 0 0 8 du PFO et montrant la succession de lamelles cristallines de PFO séparées par des joints de grains très étroits (lignes sombres). c) Cliché de diffraction calculé à partir de la structure cristalline modélisée. d) Projection parallèle à l'axe de chaîne de la structure cristalline du PFO.

Détermination structurale du PFO

Les premiers résultats de cristallisation épitaxiale directionnelle ont été obtenus sur les P3AT régio-réguliers, et d'autres polymères conjugués ont pu être orientés à l'aide de cette méthode. Récemment, plusieurs polyfluorènes, dont le poly(9,9-di-*n*-octyl-2,7-fluorène-diy) (PFO) et le poly(9,9-bis(2-éthylhexyl)fluorène-diy) (PF26) ont été orientés par épitaxie directionnelle dans le TCB [15]. Le degré d'orientation obtenu pour le PFO orienté sur le TCB et recristallisé par recuit thermique est tout à fait remarquable. En effet, le cliché de diffraction obtenu présente des réflexions extrêmement bien définies sans trace de dispersion d'orientation, ce qui traduit l'absence de désordre d'orientation des domaines lamellaires dans le plan du substrat (figure 3a). Contrairement aux P3AT, les polyfluorènes sont plus rigides et possèdent une longueur de persistance plus grande [16]. Nos résultats de microscopie électronique en champ sombre pour le PFO et le PF26 suggèrent un mode de cristallisation en chaînes étendues sans repliement de chaînes (figure 3b). Ceci se traduit par l'absence de zones interlamellaires amorphes étendues séparant les lamelles cristallines telles que nous les avons observées pour les P3AT.

La possibilité de faire croître des films très orientés des polymères conjugués permet de contourner la difficulté de préparation de systèmes monocristallins ou de fibres orientées pour la détermination structurale de ces polymères. Dans le cas des polymères conjugués, la préparation de monocristaux reste marginale et aucune étude ne fait mention de la croissance de monocristaux lamellaires étendus de P3AT ou de polyfluorènes, bien que des domaines lamellaires de P3HT aient été observés en films minces [9]. Dans le cas du PFO, la combinaison de la microscopie électronique en mode diffraction électronique et l'utilisation de films orientés nous a permis de proposer un premier modèle structural pour ce polymère [15]. En tournant l'échantillon autour de certains axes cristallographiques, il est possible d'obtenir différents clichés de diffraction électronique correspondant à des axes de zone définis. L'étude de ces clichés de diffraction permet dans un premier temps de définir le groupe d'espace grâce à l'établissement des conditions d'extinction systématiques de certaines réflexions. Dans le cas du PFO, nous avons pu identifier un groupe d'espace $Pnb2_1$. Partant de là, nous avons construit un premier modèle structural impliquant des chaînes polymères dépourvues de substituants alkyles afin d'identifier la position des chaînes polymères dans la maille cristalline, grâce à l'analyse semi-quantitative des clichés de diffraction électronique et leur comparaison avec les clichés calculés (figure 3c). Une méthode itérative permet ainsi d'identifier la position des chaînes dans la maille cristalline (figure 3d). Nos résultats ont aussi montré que la conformation des chaînes alkyles linéaires (*n*-octyl) permet de conférer à la chaîne polymère un sens, permettant de distinguer des chaînes droites et gauches. Le modèle structural obtenu pour le PFO suggère l'existence d'un motif structural constitué de deux chaînes liées par une opération de symétrie (centre d'inversion). Par ailleurs, notre modèle ainsi que les résultats expérimentaux obtenus soulignent que la structure du PFO et la planarisation du squelette conjugué du polyfluorène sont déterminées par la cristallisation des chaînes latérales *n*-octyles. Dans le modèle structural obtenu, nous remarquons l'orientation des chaînes latérales *n*-octyles parallèlement aux axes **a** et **b** de la maille cristalline (figure 3d).

Polymères conjugués épitaxiés : une nouvelle voie à la nanostructuration de matériaux électro-actifs

L'épitaxie en solvant cristallisable a permis d'obtenir une organisation très originale des P3AT, à savoir une alternance régulière et périodique de lamelles cristallines de P3AT séparées entre elles par des zones interlamellaires amorphes. Des travaux non publiés de Lotz *et coll.* avaient montré que la surface d'un film orienté de polyéthylène (PE) pouvait être décorée par des nanoparticules d'or formées par démouillage sur la surface du film polymère [17]. Il a été observé que les nanoparticules d'or sont préférentiellement nucléées en surface des films de PE sur des lignes marquant la frontière entre les zones cristallines et amorphes, donnant lieu à un réseau périodique de lignes parallèles de nanoparticules. Ce résultat montrait qu'il est possible d'exploiter la structure semi-cristalline périodique des polymères pour induire une nanostructuration en surface des films orientés par épitaxie.

Récemment, nous nous sommes penchés sur la possibilité de créer des matériaux hybrides orientés et nanostructurés en films minces, en utilisant l'épitaxie en solvant cristallisable. Dans le cadre d'une collaboration avec le CEA à Grenoble (SPRAM), nous avons réalisé la cristallisation épitaxiale du P3HT dans le TCB (1,3,5-trichlorobenzène) en présence de nanoparticules inorganiques semi-conductrices de sélénure de cadmium (CdSe) fonctionnalisées en surface par des groupements du type oxyde de tri(octyl)phosphine. L'association du P3HT et des nanoparticules de CdSe permet ainsi de combiner deux matériaux : l'un donneur d'électrons et l'autre accepteur d'électrons. De manière très intéressante, nous avons observé que les nanoparticules de CdSe sont rejetées hors des zones cristallines du polymère et sont localisées principalement dans les zones interlamellaires amorphes du P3HT (figure 4a) [18]. Dans le cas particulier de nanoparticules sous forme de nanobâtonnets, on observe en outre une tendance des nanoparticules à s'aligner parallèlement à l'axe des chaînes de P3HT. Comme le montre le schéma de la figure 4b, on obtient de cette manière un matériau hybride orienté et nanostructuré avec une périodicité correspondant exactement à la périodicité de la structure semi-cristalline du P3HT, *i.e.* 20-30 nm. Ce type de morphologie est particulièrement intéressante pour des applications dans le domaine du photovoltaïque organique qui nécessitent d'obtenir des domaines percollants de matériaux donneurs et accepteurs à une échelle correspondant à la longueur de diffusion des excitons, soit quelques dizaines de nanomètres [19].

Conclusion

La cristallisation directionnelle épitaxiale des polymères conjugués semi-conducteurs ouvre de nouvelles perspectives tant dans le domaine fondamental de la détermination structurale des polymères conjugués que dans le domaine plus appliqué de la fabrication de nouveaux matériaux électro-actifs. Pour ce qui concerne l'étude structurale de polymères conjugués, la combinaison des méthodes d'orientation épitaxiales et de la microscopie électronique en transmission constitue une approche très fructueuse qui permettra certainement d'affiner les modèles structuraux existants des polymères conjugués. Dans le cas des matériaux hybrides nanostructurés, l'épitaxie en solvant cristallisable devrait permettre d'obtenir une nouvelle classe de matériaux hybrides alliant les propriétés semi-conductrices des polymères conjugués ainsi que leur facilité

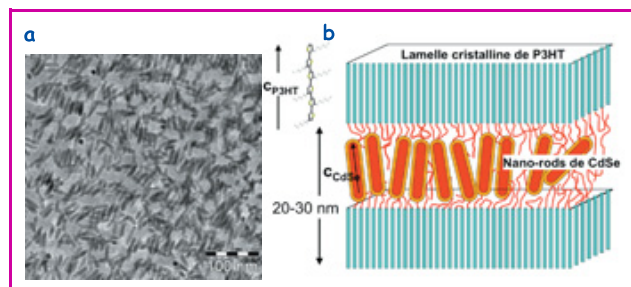


Figure 4 - a) Champ clair d'un film mince de P3HT épitaxié dans le TCB en présence de nanobâtonnets de CdSe fonctionnalisés en surface. b) Schéma de l'organisation des nanoparticules de CdSe au sein des zones interlamellaires amorphes du P3HT.

de mise en œuvre aux propriétés électroniques originales des nanoparticules qui peuvent être magnétiques, métalliques ou semi-conductrices.

Notes et références

- (1) **Nucléation** : phénomène suivant lequel apparaissent les premiers germes cristallins.
- (2) **Anisotropie** : un objet anisotrope présente des propriétés variables selon la direction dans l'espace.
- (3) **Interdigités** : relié à la façon des doigts de deux mains qui se croisent.
- [1] Hooks D.E., Fritz T., Ward M.D., Epitaxy and molecular organization on solid substrates, *Adv. Mat.*, **2001**, 13, p. 227.
- [2] Wittmann J.C., Lotz B., Epitaxial crystallization of polymers on organic and polymeric substrates, *Prog. Polym. Sci.*, **1990**, 15, p. 909.
- [3] Wittmann J.C., Lotz B., Epitaxial crystallization of polyethylene on organic substrates: a reappraisal of the mode of action of selected nucleation agents, *J. Poly. Sci. Polym. Phys.*, **1981**, 19, p. 1837.
- [4] Siringhaus H. *et al.*, Two-dimensional charge transport in self-organized, high mobility conjugated polymers, *Nature*, **1999**, 401, p. 685.
- [5] Kim Y. *et al.*, Device annealing effect in organic solar cells with blends of regioregular poly(3-hexylthiophene) and soluble fullerene, *Appl. Phys. Lett.*, **2005**, 86, p. 63502.
- [6] Redecker M., Bradley D.D.C., Inbasekaran M., Woo E.P., Mobility enhancement through homogeneous nematic alignment of a liquid-crystalline polyfluorene, *Appl. Phys. Lett.*, **1999**, 74, p. 1400.
- [7] Misaki M., Ueda Y., Nagamatsu S., Chikamatsu M., Yoshida Y., Tanigaki N., Yase K., Highly polarized polymer light-emitting diodes utilizing friction-transferred poly(9,9'-dioctylfluorene) thin films, *Appl. Phys. Lett.*, **2005**, 87, p. 243503.
- [8] Brinkmann M., Wittmann J.C., Orientation of regio-regular poly(3-hexylthiophene) by directional solidification: a simple method to reveal the semi-crystalline structure of a conjugated polymer, *Adv. Mat.*, **2006**, 18, p. 860.
- [9] Brinkmann M., Rannou P., Effect of molecular weight on the structure and morphology of oriented thin films of regioregular poly(3-hexylthiophene) grown by directional epitaxial solidification, *Adv. Funct. Mat.*, **2007**, 17, p. 101.
- [10] Lieser G., Oda M., Miteva T., Meisel A., Nothofer H.G., Scherf U., Ordering, graphepitaxial orientation and conformation of a polyfluorene derivative of the "Hairy-Rod" type on an oriented substrate of polyimide, *Macromolecules*, **2000**, 33, p. 4490.
- [11] Wang J., Kaito A., Ohnishi S., Tanigaki N., Yase K., Epitaxial crystal growth of poly(*p*-oxybenzoate) on highly oriented poly(tetrafluoroethylene) with various support substrates, *Macromolecules*, **1996**, 29, p. 8271.
- [12] Da Costa V., Le Moigne J., Oswald L., Pham T.A., Thierry A., Thin film orientation by epitaxy of carbazolyl polydiacetylenes: guest-host interaction on a crystal surface, *Macromolecules*, **1998**, 31, p. 1635.
- [13] Mena-Osteriz E. *et al.*, Two-dimensional crystals of poly(3-alkyl-thiophene)s: direct visualization of polymer folds in submolecular resolution, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, 39, p. 2679.
- [14] Zhang R. *et al.*, Nanostructure dependence of field-effect mobility in regioregular poly(3-hexylthiophene) thin film field effect transistors, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, p. 3480.
- [15] Brinkmann M., Directional epitaxial crystallization and tentative crystal structure of poly(9,9'-di-*n*-octyl-2,7-fluorene), *Macromolecules*, **2007**, 40, p. 7532.
- [16] Grell M., Bradley D.D.C., Long X., Chamberlain T., Woo E.P., Soliman M., Chain geometry, solution aggregation and enhanced dichroism in the liquid-crystalline conjugated polymer poly(9,9'-dioctylfluorene), *Acta. Polym.*, **1998**, 49, p. 439.
- [17] Loos L., Thèse, Université Louis Pasteur, Strasbourg, **1995**.
- [18] Brinkmann M., Aldakov D., Chandezon F., Fabrication of oriented and periodic hybrid nanostructures of regioregular poly(3-hexylthiophene) and CdSe nanocrystals by directional epitaxial crystallization, *Adv. Mat.*, **2007**, 19, p. 3812.
- [19] Günes S., Neugebauer H., Sariciftci N.S., *Chem. Rev.*, **2007**, 107, p. 1324.



Martin Brinkmann

est chargé de recherche CNRS à l'Institut Charles Sadron, Strasbourg*.

* Institut Charles Sadron, 23 rue du Loess, 67034 Strasbourg.
Courriel : brinkman@ics.u-strasbg.fr