

N° d'ordre : 860

École Doctorale Mathématiques, Sciences de
l'Information et de l'Ingénieur

THÈSE

présentée pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Strasbourg
Discipline : Chimie et physico-chimie des polymères
Spécialité Polymères semi-conducteurs

par

Laure Biniek

Polymères semi-conducteurs à faible largeur de bande interdite : de la synthèse au dispositif photovoltaïque organique.

Soutenue publiquement le 13 décembre 2010

Membres du jury

Directeur de thèse : Dr. T. Heiser, Professeur, UdS, Strasbourg
Co-Directeur de thèse : Dr. G. Hadziioannou, Professeur, LCPO, Bordeaux
Rapporteur externe : Dr. L. Lutsen, IMEC/imomec, Belgique
Rapporteur externe : Dr. J. Roncali, Directeur de Recherche, MOLTECH, Angers
Examineur : Dr. J-P. Lère-Porte, Professeur, ENSCM, Montpellier
Examineur : Dr. M. Brinkmann, Chargé de Recherche CNRS, Strasbourg
Membre invité : Dr. N. Leclerc, Chargé de Recherche CNRS, Strasbourg
Membre invité : Dr. P. Lévêque, Maître de Conférences, UdS, Strasbourg

N° d'ordre : 860

École Doctorale Mathématiques, Sciences de
l'Information et de l'Ingénieur

THÈSE

présentée pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Strasbourg
Discipline : Chimie et physico-chimie des polymères
Spécialité Polymères semi-conducteurs

par

Laure Biniek

Polymères semi-conducteurs à faible largeur de bande interdite : de la synthèse au dispositif photovoltaïque organique.

Soutenue publiquement le 13 décembre 2010

Membres du jury

Directeur de thèse : Dr. T. Heiser, Professeur, UdS, Strasbourg
Co-Directeur de thèse : Dr. G. Hadziioannou, Professeur, LCPO, Bordeaux
Rapporteur externe : Dr. L. Lutsen, IMEC/imomec, Belgique
Rapporteur externe : Dr. J. Roncali, Directeur de Recherche, MOLTECH, Angers
Examineur : Dr. J-P. Lère-Porte, Professeur, ENSCM, Montpellier
Examineur : Dr. M. Brinkmann, Chargé de Recherche CNRS, Strasbourg
Membre invité : Dr. N. Leclerc, Chargé de Recherche CNRS, Strasbourg
Membre invité : Dr. P. Lévêque, Maître de Conférences, UdS, Strasbourg

« Lorsqu'une chose évolue, tout ce qui est autour évolue de même. »

Paulo Coelho, l'Alchimiste

*A ma famille,
A Louis.*

Remerciements

Ce travail de thèse est le fruit d'une forte collaboration entre deux laboratoires, le LIPHT et l'InESS et de la participation de nombreuses personnes que je souhaite remercier chaleureusement. C'est aussi une grande aventure humaine et je me dois de remercier tous les participants, qui ont fait rayonner mon quotidien.

Tout d'abord, je tiens à remercier le Pr. Georges Hadziioannou puis le Pr. Luc Averous ainsi que le Pr. Daniel Mathiot pour m'avoir accueillie au sein de leur laboratoire et mis à ma disposition tous les outils nécessaires au bon déroulement de ce projet.

Je suis extrêmement reconnaissante de l'encadrement qui m'a été offert ainsi que de la grande disponibilité de mes directeurs de thèse et co-encadrants.

Je tiens en premier lieu à remercier le Pr. Georges Hadziioannou pour ses conseils avisés au début de ma thèse, pour sa grande expertise dans le domaine et pour m'avoir fait confiance.

Je tiens ensuite à remercier le Pr. Thomas Heiser qui avec beaucoup de patience (surtout en cours) m'a enseigné le fonctionnement d'une cellule photovoltaïque et d'un transistor, puis m'a aidé à comprendre les mécanismes physiques et m'a transmis la rigueur scientifique que doit posséder un bon chercheur tel que lui. Merci pour sa présence, pour tous les efforts de prononciation des noms de molécules et surtout pour m'avoir offert toutes ces opportunités de formation et de participation aux congrès.

Je pense qu'un bon nombre de problèmes techniques et de questions seraient encore en suspend sans l'intervention du Dr. Patrick Lévêque. Je tenais à le remercier pour son investissement et sa grande disponibilité, pour tous les précieux conseils concernant même la conception des molécules et pour les longues discussions sur l'analyse des résultats. Merci surtout pour son soutien qui m'a facilité l'accès au monde de la physique.

Finalement, j'adresse mes chaleureux remerciements au Dr. Nicolas Leclerc qui a fait de cette thèse un défi scientifique au quotidien et surtout une merveilleuse aventure humaine. Je suis fière d'avoir été son jeune padawan et d'avoir appris à ses côtés. Merci de m'avoir fait découvrir le monde de la recherche et de m'avoir surtout donné l'envie de continuer grâce à cette complicité qui s'est créée entre nous.

J'adresse mes sincères remerciements aux membres de mon jury et plus particulièrement au Pr. Jean Pierre Lère-Porte qui m'a fait l'honneur de le présider. Je remercie également le Pr. Jean Roncali et le Dr. Laurence Lutsen qui ont accepté d'évaluer ce travail ainsi que pour leurs conseils et commentaires avisés. Finalement je remercie le Dr. Martin Brinkmann pour avoir activement pris part à ce jury en plus de son vif intérêt vis-à-vis de la morphologie de nos matériaux.

Je souhaite également remercier le Pr. Dimitri Ivanov et le Dr. Denis Anokhin de l'Institut de Chimie des Surfaces et Interfaces de Mulhouse pour leur fructueuse collaboration.

Un grand merci à tous les permanents des laboratoires pour leur accueil et pour m'avoir aidé au quotidien : Eric (pour ses conseils, sa bibliothèque i-tunes et pour nous avoir toujours ramener à la voiture au Champ du feu), Stéphane Merry, Guy Schlatter et Michel Bouquey pour leurs intérêt et encouragements, Michel de la RMN, Sabine, Nico Z, Jérémy

Bartringer, Caroline Eckert, Marina et notre indispensable Catherine bien sur. Merci aux deux Christophe, à Seb et Thierry qui ont géré les problèmes plus techniques et qui avaient toujours au détour des couloirs une blague sympa ou des bons plans de bar et de concert à partager. Je souhaite bien sur remercier aussi tous ceux avec qui j'ai eu plaisir à partager ma paillasse et la leur ; merci à Sérigne, Pierre, Ibrahim et Christos (thanks for your advises and your friendship). Merci à toi ma Chhengounette pour avoir rattrapé certaines de mes maladresses mais surtout pour tout ce que tu fais au labo qui nous facilite grandement le quotidien toujours dans la bonne humeur et sans jamais mourir de faim..

Je remercie tous les étudiants, post-doc ou thésards avec qui j'ai partagé cette aventure, pour avoir manipulé à leur côté, essayé de comprendre le pourquoi du comment ou tenté de refaire le monde. Merci pour ces 3 années de pure amitié, de délires, de soutien, de missions secrètes et de pactes, de déguisements mémorables et de super soirées.

Je tiens d'abord à faire une Spéciale dédicace aux fouines de mon bureau : Cheval, Cheveux et Véro pour les matchs de foot et la collection des animaux, pour tous ces pauvres pingouins et ces « brutes » qu'on a tués en écoutant les meilleurs titres de Joe et Daniel.

Merci à toi Rony (mon frangin libanais), Fanny le Ragondin (pour ta présence depuis le 1^{er} jour et tous les fous rires et plans machiavéliques même tournés contre moi), DjuDjul (pour tes histoires chelous), Sadiara (pour ton rire Man et surtout pour avoir été là cet été pendant la rédaction), Solenn (pour ta sagesse et ta zen attitude pendant les démonstrations de Yoga), Youssef et Peter (pour votre adaptation à mon baratin chimique pendant les réunions résultats), les filles du 2^{ème} que j'avais hâte de retrouver le midi pour me changer les idées (Virginia, Perrine, Marie, Flo, Inès, Alice, Otilia, Paola, Carmen, Maria-Clara, Hale, Stéphanie, Marine) et les gars du 2^{ème} d'avoir non sans mal assumé d'être avec autant de nanas (Jérôme, et les stagiaires de l'été 2010 Ben, Jérémie, Adrien, Matthieu, ..), Veronica (for all the long discussion and the funny time), Élodie (pour avoir accepté de me suivre au fin fond d'un champs de maïs, fait danser 150 personnes dans un resto et pour toutes les choses top secrètes qu'on a partagées), Pierre Benoît (pour ton aide pour finir les mots fléchés), Alain (pour les soirées jeux) et Nicolas (pour ces longues discussions via MSN et ton soutien pendant la rédaction). Cette thèse n'aurait pas été la même sans vous tous !

Je n'oublierai pas non plus les gars du RU et de la sécu. Merci à toi Rabat pour toutes les tablettes de chocolat.

Pour être autant de bonne humeur le lundi matin, c'est que j'avais en général passé de super bon weekends et ça je vous le dois à vous Izou et Ben (et les verts aussi parfois). Merci pour tous les repas du dimanche, les parties de pétanques, les soirées concert ou en bar et pour votre amitié sans faille.

Je tiens aussi à remercier énormément ma petite famille et en particulier ma mère qui m'a toujours soutenue et épaulée et mon frère avec qui j'ai partagé cette merveilleuse aventure au Japon. Merci à vous d'avoir été présent jusqu'au bout et d'être prêt à affronter la prochaine aventure.

Et finalement je dédie ces dernières lignes à toi Louis, et te remercie de m'avoir toujours soutenue et poussée encore plus loin dans mon investissement quitte à sacrifier des soirées, des week-ends et même des vacances. Merci d'avoir même de loin partagé ce projet avec moi, vibré avec nous pour les bons résultats, géré mon stress et de m'avoir toujours encouragée pour continuer. Merci d'être à mes côtés tout simplement.

Abréviations

Liste des abréviations

A	Accepteur d'électrons
ATG	Analyse thermogravimétrique
Bp	Point d'ébullition (Boiling Point)
BC	Bande de Conduction
BV	Bande de Valence
C	Vitesse de propagation de la lumière dans le vide $c = 2,998 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$
C_T	Concentration totale massique (polymère et fullerène)
D	Donneur d'électrons
DMF	Diméthylformamide
DSC	Calorimétrie différentielle à balayage
e	Épaisseur
E	Potentiel
E_g	Énergie de bande interdite
E_{ox}	Potentiel d'oxydation
E_{red}	Potentiel de réduction
eV	Électron-volt
FF	Facteur de Forme
GPC	Chromatographie par perméation de gel (Gel permeation chromatography)
h	Constante de Planck $h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ J.s}$
HCl	Acide chlorhydrique
HH	Tête-à-Tête (Head-to-Head)
HT	Tête-à-Queue (Head-to-Tail)
HNO_3	Acide nitrique
HOMO	Orbitale moléculaire la plus haute occupée (Highest Occupied Molecular Orbital)
I	Courant
I_p	Indice de polymolécularité
ITO	Oxyde d'étain et d'indium $(\text{In}_2\text{O}_3)_{90}(\text{SnO}_2)_{10}$ (Indium Tin Oxide)
J	Densité de courant
J_{sc}	Densité de courant de court circuit
L	Largeur d'un canal de transistor
LDA	Lithium diisopropylamine
LUMO	Orbitale moléculaire la plus basse vacante (Lowest Unoccupied Molecular Orbital)
Mn	Masse molaire moyenne en nombre
Mw	Masse molaire moyenne en masse
MET	Microscopie Électronique à Transmission
MDMO-PPV	Poly[2-méthoxy-5-(3,7-diméthyl-octyloxy)-1,4-phénylènevinylène]
NBS	<i>N</i> -bromosuccinimide
NIS	<i>N</i> -iodosuccinimide
$\text{Ni}(\text{dppp})\text{Cl}_2$	Nickel diphénylphosphinopropane Chloride II
<i>o</i> -DCB	<i>Ortho</i> -dichlorobenzène
PCBM	1-[3-(méthoxycarbonyl)propyl]-1-phényl-[6,6] C_{60}
PCE	Rendement de conversion énergétique
$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$	Tetrakis(triphenylphospine)palladium
PEDOT:PSS	Poly(3,4-éthylène-dioxy-2,4-thiophène) : poly(styrène sulfonate)
P3HT	Poly(3-hexylthiophène)

ppm	Partie par million
PS	Polystyrène
RMN	Résonance magnétique nucléaire
RR	Régiorégulier
S	Surface d'une cellule photovoltaïque
TCB	Trichlorobenzène
Td	Température de dégradation thermique
Tf	Température de fusion
Tg	Température de transition vitreuse
THF	Tétrahydrofurane
TT	Queue-à-Queue (Tail-to-Tail)
u.a.	Unité arbitraire
UV	Ultra violet
V	Tension
V _{oc}	Tension en circuit ouvert
W	Longueur d'un canal de transistor
wt%	Pourcentage massique
δ	Déplacement chimique en ppm
ϵ_r	Constante diélectrique
λ	Longueur d'onde
μ	Mobilité
η	Rendement de conversion
τ	Durée de vie
L _{diff}	Longueur de diffusion des excitons

Sommaire

Sommaire

Introduction générale	1
Chapitre 1 : Contexte général	
1. Contexte scientifique.....	6
2. Propriétés des matériaux semi-conducteurs organiques.....	8
2.1 Introduction au caractère semi-conducteur et à la conjugaison π	8
2.2 Les différents types de matériaux semi-conducteurs organiques.....	9
2.3 Propriétés optiques, électroniques et de transport.....	10
2.3.1 Propriétés électroniques.....	10
2.3.2 Propriétés d'absorption.....	11
2.3.3 Transport de charges.....	11
3. Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque	12
3.1 Les différentes étapes de la conversion photovoltaïque.....	12
3.1.1 Absorption des photons et génération d'excitons.....	13
3.1.2 Diffusion et dissociation des excitons.....	13
3.1.3 Transport des porteurs de charges.....	14
3.1.4 Collecte des charges.....	14
3.2 Nature de l'interface donneur/accepteur d'électrons.....	14
3.3 Introduction aux caractéristiques électriques.....	16
3.4 Les principaux verrous.....	18
3.4.1 Un spectre d'absorption limité.....	18
3.4.2 Le contrôle de la morphologie de la couche active.....	19
3.4.3 La stabilité de la couche active	19
3.4.4 Le transport de charges.....	19
4. Voies explorées pour améliorer les performances photovoltaïques.....	20
4.1 Ingénierie macromoléculaire.....	20
4.1.1 Élargissement du spectre d'absorption.....	20
a. Diminution de la largeur de bande interdite du polymère.....	20
b. Composition de la couche active.....	21
4.1.2 Contrôle du transport de charge par le contrôle de la morphologie.....	22
a. Influence des groupements latéraux et de la masse moléculaire.....	22
b. Cristaux liquides et introduction de motif planaire.....	24
4.1.3 Contrôle de la séparation de phase.....	24
4.1.4 Stabilité de la morphologie.....	25
a. Par l'utilisation des copolymères à blocs et polymères doubles câbles...25	
b. Par réticulation de la couche active.....	26

4.2 Méthodes physico-chimiques.....	27
4.2.1 Recuit thermique et sous vapeur de solvant.....	27
4.2.2 Nanostructuration des matériaux avant dépôt de la couche active.....	28
4.2.3 Composition du mélange.....	28
4.2.4 Solvant, co-solvant et tensioactifs.....	29
4.3 Approche physique : optimisation du dispositif	30
4.3.1 Amélioration de l'absorption.....	30
4.3.2 Amélioration de la collecte des charges / interfaces métal/ SCO.....	31
4.3.3 Stabilité du dispositif.....	32
5. Conclusions.....	32
6. Références Bibliographiques.....	33

Chapitre 2 : Ingénierie macromoléculaire du polymère donneur d'électrons

Introduction.....	39
1. Bref rappel des objectifs.....	39
1.1 Amélioration de l'absorption et contrôle des niveaux énergétiques.....	39
1.2 Transport de charges.....	39
2. Ingénierie de la bande interdite : amélioration de l'absorption et optimisation des niveaux énergétiques frontières.....	40
2.1 Stratégie de conception moléculaire.....	40
2.2 Stabilisation de la forme quinoïdale.....	40
2.2.1 Principe.....	40
2.2.2 Quelques exemples.....	41
2.2.3 Optimisation de la structure du matériau.....	41
2.3 Concept de l'alternance de motifs donneur et accepteur d'électrons.....	43
2.3.1 Principe.....	43
2.3.2 Ingénierie des copolymères (d-a) à base de fluorène.....	44
2.3.3 Ingénierie des copolymères (d-a) à base de carbazole.....	46
3. Ingénierie moléculaire pour un meilleur transport de charges : planarisation de la molécule.....	48
3.1 Matériaux de type ladder.....	48
3.2 Exemple de motif planaire au sein de polymères à faible E_g	49
3.3 Le motif thiéno[3,2- <i>b</i>]thiophène.....	49
4. Conclusions : notre stratégie et les objectifs de cette thèse.....	50
5. Références Bibliographiques.....	52

Chapitre 3 : Synthèses des matériaux

Introduction.....	56
1. Objectifs et stratégie de synthèses	56
1.1 Conception des matériaux.....	56
1.1.1 Architecture de l'unité de répétition.....	56
1.1.2 Chaînes alkyles et solubilité.....	57
1.1.3 Longueur de conjugaison.....	58
1.1.4 Planarisation du motif thiophène-benzothiadiazole-thiophène TBT.....	59
1.1.5 Renforcement du caractère quinoïdale	60
1.1.6 Rôle du thiéno[3,2- <i>b</i>]thiophène.....	60
1.1.7 Polymères vs oligomères.....	61
1.2 Les outils chimiques à disposition.....	61
1.2.1 Les couplages organométalliques.....	61
<i>a. Couplage de Suzuki</i>	61
<i>b. Couplage de Stille</i>	63
1.2.2 La stratégie de synthèse.....	64
2. Synthèses des briques élémentaires.....	65
2.1 Synthèses des trimères TBT et pentamères TTBTT.....	65
2.1.1 Thiophène alkylé.....	65
2.1.2 Synthèses des trimères et pentamères avec les chaînes en position α	67
2.1.3 Synthèses des trimères et pentamères avec les chaînes en position β	68
2.1.4 Synthèse du trimère TBT non substitué.....	69
2.2 Synthèse du ladder thiophene.....	70
2.3 Synthèse des dérivés du thiénothiophène.....	71
2.3.1 Synthèse du thiéno[3,2- <i>b</i>]thiophène.....	71
2.3.2 Synthèse du 3,6-dialkylthiéno[3,2- <i>b</i>]thiophène.....	72
2.3.3 Synthèse du thiéno[3,4- <i>b</i>]thiophène.....	76
2.4 Bilan des synthèses des monomères.....	77
3. Synthèses des matériaux.....	79
3.1 Oligomères.....	79
3.2 Copolymères alternés donneur - accepteur (d-a)	80
3.2.1 Couplage de Suzuki vs Stille.....	80
3.2.2 Conditions de polymérisation et obtention des matériaux.....	82
<i>a. Protocole général de synthèse</i>	82
<i>b. Conditions des polymérisations</i>	82
3.3 Caractérisations chimiques	86
3.3.1 Les oligomères.....	86
3.3.2 Les polymères.....	86
4. Conclusions.....	88

5. Références bibliographiques.....	90
-------------------------------------	----

Chapitre 3 : Partie expérimentale.....	92
---	-----------

Chapitre 4 : Relations structures chimiques - propriétés optoélectroniques

Introduction.....	119
-------------------	-----

1. Introduction aux techniques de caractérisation.....	119
--	-----

1.1 Spectroscopie d'absorption.....	119
1.2 Voltampérométrie cyclique.....	120
1.3 Calculs théoriques.....	121
1.4 Analyse structurale.....	121
1.5 Transport de charges.....	122

2. Étude des oligomères.....	122
------------------------------	-----

2.1 Propriétés d'absorption des oligomères.....	123
2.2 Propriétés électrochimiques des oligomères.....	126
2.3 Calculs théoriques sur les oligomères.....	128
2.4 Morphologie des oligomères.....	129
2.5 Conclusions sur les oligomères.....	129

3. Étude des polymères.....	130
-----------------------------	-----

3.1 Variation de la nature et de la position des chaînes alkyles.....	130
3.1.1 Propriétés d'absorption.....	131
3.1.2 Niveaux énergétiques.....	134
3.1.3 Calculs théoriques.....	135
3.1.4 Analyses structurales.....	137
3.1.5 Mobilités de trous.....	139
3.1.6 Conclusions sur le rôle de la position et de la nature des chaînes latérales.....	139

3.2 Influence de la taille du bloc donneur d'électrons.....	140
3.2.1 Propriétés d'absorption.....	142
3.2.2 Niveaux énergétiques.....	145
3.2.3 Analyses structurales et mobilités de trous.....	146
3.2.4 Conclusions sur l'effet de l'augmentation du nombre de thiophène au sein du motif de répétition.....	146

3.3 Rôle du thiéno[3,2- <i>b</i>]thiophène.....	147
3.3.1 Propriétés d'absorption.....	147
3.3.2 Niveaux énergétiques.....	148
3.3.3 Mobilités de trous.....	149

3.3.4 Conclusions sur l'utilisation du motif thiéno[3,2- <i>b</i>]thiophène au sein d'un copolymère alterné (d-a).....	150
3.4 Planarisation par introduction d'un motif échelle (ou ladder).....	150
3.4.1 Propriétés d'absorption.....	150
3.4.2 Niveaux énergétiques.....	153
3.4.3 Calculs théoriques.....	154
3.4.4 Mobilités de trous.....	155
3.4.5 Conclusions sur l'effet de la planarisation par l'introduction d'un motif échelle.....	156
4. Conclusions.....	157
5. Références Bibliographiques.....	158
Chapitre 4 : Annexes.....	160
Chapitre 5 : Propriétés photovoltaïques	
Introduction.....	169
1. Élaboration des dispositifs photovoltaïques.....	169
1.1 Préparation des substrats.....	170
1.2 Dépôt du PEDOT:PSS.....	171
1.3 Dépôt de la couche active.....	171
1.4 Dépôt de la cathode.....	172
1.5 Caractérisations électriques.....	172
2. Variation de la nature et de la position des chaînes alkyles.....	173
2.1 Cas des PTBzT ² -R.....	173
2.1.1 Évolution de la tension de circuit ouvert en fonction de la position relative du niveau HOMO des polymères.....	175
2.1.2 Évolution de la densité de courant de court-circuit.....	176
2.1.3 Évolution des performances en fonction du ratio polymère : fullerène.....	176
2.1.4 Conclusions générales sur les performances photovoltaïques des PTBzT ² -R.....	178
2.2 Cas des PPBzT ² -R.....	178
3. Influence de la taille du bloc donneur.....	180
4. Rôle du thiéno[3,2- <i>b</i>]thiophène.....	182
5. Optimisation et perspectives.....	184

6. Conclusions.....	186
7. Références bibliographiques.....	187
Chapitre 5 : Annexes.....	188
Conclusion générale.....	191
Communications et Publications.....	195

Introduction Générale

Introduction générale

Pour subvenir aux besoins énergétiques mondiaux, tout en tenant compte de la diminution des ressources fossiles, il est nécessaire de diversifier les ressources d'énergie et de se tourner vers les énergies renouvelables, largement disponibles. Dans ce contexte, l'énergie photovoltaïque constitue une solution intéressante aux problèmes d'approvisionnement. 99 % des cellules photovoltaïques sont à ce jour à base de silicium mais une autre technologie basée sur des matériaux organiques tend à se développer pour résoudre le problème des coûts de production.

Le photovoltaïque organique est une discipline particulièrement récente et peu connue dans la société malgré son grand potentiel. Bien que ce domaine ait émergé dans les années 90, les quatre dernières années (2006-2010) ont été particulièrement fructueuses en matière d'avancées scientifiques et technologiques. Nous sommes d'ailleurs peut être arrivés aux portes d'une rupture technologique entre la filière silicium (bien qu'encore largement majoritaire) et la filière organique. En effet les acteurs les plus dynamiques dans le domaine tels que Heliatek, Konarka ou Solarmer ont pour objectifs d'atteindre le seuil des 10 % de rendement de conversion énergétique d'ici la fin 2011. En outre, une ligne de production de cellules solaires sur substrats flexibles a d'ores et déjà été mise en place.

Bien qu'encore en dessous des performances photovoltaïques des dispositifs à base de silicium, ce seuil des 10 % pourrait amener de nombreux industriels à investir dans le domaine du photovoltaïque organique. Les deux principaux avantages sont reliés aux faibles coûts de production envisagés et à l'extension du champ d'application de cette technologie due à une flexibilité et une légèreté accrue des panneaux.

A la différence de la filière à base de silicium, le photovoltaïque organique est un domaine fortement multidisciplinaire nécessitant des compétences pointues en ingénierie moléculaire et macromoléculaire mais aussi en physico-chimie des polymères, en physique et également en technologie des dispositifs. Le travail d'équipe est donc primordial et la multidisciplinarité de l'équipe qui a encadrée ce travail de thèse représente le point fort de cette étude.

Les rendements de conversion énergétique peuvent encore être améliorés en travaillant en amont sur la compréhension des mécanismes chimiques, physico-chimiques et aussi technologiques des cellules photovoltaïques. C'est dans le cadre particulier d'une collaboration pluridisciplinaire sur l'étude des mécanismes que s'inscrit cette thèse.

Nous avons eu pour objectif de mettre en évidence des relations entre la structure chimique des matériaux organiques et leurs propriétés optoélectroniques de façon à concevoir par la suite des matériaux et des cellules plus efficaces. Nous nous sommes focalisés sur le cas des cellules à hétérojonction volumique à base d'un mélange de deux matériaux, un polymère semi-conducteur donneur d'électrons et un dérivé du fullerène accepteur d'électrons.

La méthode utilisée pour mettre en évidence ces relations est la suivante :

- Conception et synthèses des matériaux à caractère donneur d'électrons.
- Caractérisations chimiques des matériaux (contrôle de la composition chimique et de la pureté, détermination des masses moléculaires des polymères et des températures caractéristiques).

- Caractérisations optoélectroniques (détermination des spectres d'absorption, des positions des niveaux énergétiques frontières et de la structure des matériaux à l'état solide).
- Calculs théoriques (accès à la rotation des motifs au sein du squelette conjugué et aux orbitales moléculaires).
- Élaboration de transistors à effet de champ (o-FET) et caractérisations électriques (détermination des mobilités des porteurs de charge).
- Élaboration de dispositifs photovoltaïques et caractérisations électriques.

Au vu du nombre d'étapes, il est évident que les résultats présentés dans ce manuscrit sont le fruit du travail intense d'un certain nombre de collaborateurs et d'une réflexion commune. De ce fait, les analyses morphologiques, les calculs théoriques et les propriétés de transport de charge ont été réalisées en collaboration avec respectivement D. Ivanov et M. Brinkmann (DRX et diffraction électronique), P. Lévêque (modélisation) et S. Fall (o-FET). Ma participation à l'élaboration et à la caractérisation d'une partie des dispositifs photovoltaïques m'a permise de mieux comprendre les mécanismes et les enjeux du photovoltaïque.

Ce manuscrit s'articule autour de ces différentes étapes et est organisé en cinq chapitres.

Une première partie introductive nous permettra de présenter le contexte scientifique dans lequel se situent nos recherches. Puis nous rappellerons les principales propriétés des polymères semi-conducteurs et le fonctionnement d'une cellule photovoltaïque organique. Une attention particulière sera portée aux différentes voies explorées pour améliorer les performances photovoltaïques.

Le chapitre 2 décrira plus précisément certaines voies liées à l'ingénierie macromoléculaire ayant inspiré nos travaux. Il s'agira en particulier d'optimiser les propriétés d'absorption du matériau donneur d'électrons tout en maintenant un transport de charge efficace.

Nous présenterons dans le chapitre 3 nos objectifs et stratégies de synthèse puis discuterons des voies de synthèses utilisées pour les briques élémentaires. La dernière partie sera consacrée à la synthèse des matériaux et à leurs caractérisations chimiques. Les modes opératoires et conditions de synthèses seront résumés en partie expérimentale.

Le quatrième chapitre sera consacré aux relations structure chimique – propriétés optoélectroniques mises en évidence. Nous nous appuyerons pour cela sur les résultats des analyses optiques, électrochimiques, morphologiques et sur les propriétés de transport de charges. Les calculs théoriques nous permettront de mieux interpréter nos résultats.

Enfin nous présenterons dans le dernier chapitre les caractéristiques électriques des dispositifs photovoltaïques réalisés. Bien que cette étude soit encore à un stade préliminaire, nous essayerons de corrélérer un certain nombre des propriétés optoélectroniques discutées au chapitre 4 avec les performances photovoltaïques obtenues.

Nous présenterons en annexe les articles à ce jour publiés dans le cadre de cette étude ainsi que la liste des différentes communications (orales ou posters) associées.

Chapitre 1

Chapitre 1 : Contexte général

1. Contexte scientifique.....	6
2. Propriétés des matériaux semi-conducteurs organiques.....	8
2.1 Introduction au caractère semi-conducteur et à la conjugaison π	8
2.2 Les différents types de matériaux semi-conducteurs organiques.....	9
2.3 Propriétés optiques, électroniques et de transport.....	10
2.3.1 Propriétés électroniques.....	10
2.3.2 Propriétés d'absorption.....	11
2.3.3 Transport de charges.....	11
3. Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque	12
3.1 Les différentes étapes de la conversion photovoltaïque.....	12
3.1.1 Absorption des photons et génération d'excitons.....	13
3.1.2 Diffusion et dissociation des excitons.....	13
3.1.3 Transport des porteurs de charges.....	14
3.1.4 Collecte des charges.....	14
3.2 Nature de l'interface donneur/accepteur d'électrons.....	14
3.3 Introduction aux caractéristiques électriques.....	16
3.4 Les principaux verrous.....	18
3.4.1 Un spectre d'absorption limité.....	18
3.4.2 Le contrôle de la morphologie de la couche active.....	19
3.4.3 La stabilité de la couche active	19
3.4.4 Le transport de charges.....	19
4. Voies explorées pour améliorer les performances photovoltaïques.....	20
4.1 Ingénierie macromoléculaire.....	20
4.1.1 Élargissement du spectre d'absorption.....	20
<i>a. Diminution de la largeur de bande interdite du polymère.....</i>	20
<i>b. Composition de la couche active.....</i>	21
4.1.2 Contrôle du transport de charge par le contrôle de la morphologie.....	22
<i>a. Influence des groupements latéraux et de la masse moléculaire.....</i>	22
<i>b. Cristaux liquides et introduction de motif planaire.....</i>	24
4.1.3 Contrôle de la séparation de phase.....	24
4.1.4 Stabilité de la morphologie.....	25
<i>a. Par l'utilisation des copolymères à blocs et polymères doubles câbles...25</i>	25
<i>b. Par réticulation de la couche active.....</i>	26

4.2 Méthodes physico-chimiques.....	27
4.2.1 Recuit thermique et sous vapeur de solvant.....	27
4.2.2 Nanostructuration des matériaux avant dépôt de la couche active.....	28
4.2.3 Composition du mélange.....	28
4.2.4 Solvant, co-solvant et tensioactifs.....	29
4.3 Approche physique : optimisation du dispositif	30
4.3.1 Amélioration de l'absorption.....	30
4.3.2 Amélioration de la collecte des charges / interfaces métal/SCO.....	31
4.3.3 Stabilité du dispositif.....	32
5. Conclusions.....	32
6. Références Bibliographiques.....	33

1. Contexte scientifique

Les besoins mondiaux en énergie ne cessent de s'accroître. Estimés à environ 150 000 térawatt-heures (TWh) en 2007 par l'EIA (Energy Information Administration), ils pourraient augmenter de 44 % d'ici à 2030 selon le rapport de l'International Energy Outlook 2009. Pour subvenir à ces besoins énergétiques astronomiques, tout en tenant compte de la diminution des ressources fossiles, il est nécessaire de diversifier les ressources d'énergie et de se tourner vers les énergies renouvelables, largement disponibles.

Le parc photovoltaïque mondial représente actuellement 23 GW, produisant une énergie de 25 TWh par an.¹ Bien que l'apport du photovoltaïque dans l'énergie mondiale reste encore relativement faible*, les mentalités sont en train d'évoluer, permettant l'augmentation de 15 % du marché du photovoltaïque entre 2008 et 2009. L'amélioration, entre autres, des rendements de conversion énergétique[†] et la diminution des coûts de production, seraient des atouts majeurs pour permettre une utilisation plus massive de l'énergie solaire. C'est pourquoi de nombreuses équipes de recherche travaillent dans ce domaine et que l'on a vu assez récemment émerger de nouvelles technologies photovoltaïques. Regardons brièvement quelles sont les technologies actuellement disponibles pour mieux appréhender l'importance des recherches sur les nouveaux matériaux semi-conducteurs.

La technologie à ce jour largement utilisée et commercialisée est celle développée autour du silicium. On distingue principalement deux technologies différentes, les panneaux à base de silicium cristallin et celle à base de silicium amorphe.

La première, la plus développée, correspond à 90 % du marché actuel. Suivant la manière dont est obtenu le silicium, on parle de silicium polycristallin, de silicium monocristallin, ainsi que dernièrement, de silicium en rubans. Le silicium monocristallin permet des rendements un peu plus élevés que le polycristallin mais est sensiblement plus cher du fait d'une fabrication plus coûteuse. Le silicium en rubans, récemment proposé, permet des coûts de production plus faibles et tend à se développer dans les années à venir. Les rendements des panneaux commerciaux sont globalement compris entre 12 et 17 % et la durée de vie est estimée à une trentaine d'années. En revanche, les coûts de production élevés liés à la forte consommation en énergie pour fabriquer le silicium mono ou polycristallin, les ressources limitées en silicium de qualité suffisante, ainsi que le poids et la rigidité des panneaux, limitent cette filière.

L'avancée des recherches sur les matériaux semi-conducteurs a permis le développement de nouvelles technologies en films minces, dans l'objectif d'augmenter les surfaces des panneaux solaires et de jouer sur le design des modules permettant une meilleure intégration architecturale grâce à une flexibilité accrue. On peut noter l'utilisation du silicium amorphe (a-Si), du tellure de cadmium (CdTe), des alliages de cuivre indium/gallium sélénium, noté CIS ou CIGS. Malgré tout, les rendements obtenus en laboratoire (6-10 %) sont généralement plus faibles que ceux du silicium cristallin (24 %) sauf dans le cas des CIGS (environ 20 %) et les matériaux utilisés sont soit toxiques soit relativement rares et donc très chers. Les cellules tandems (silicium amorphe/silicium multicristallin) et les cellules multijonctions à base d'arséniure de gallium (Ga-As) sont dites de troisième génération et

* A titre de comparaison, en 2008, selon le rapport annuel de l'Agence Internationale de l'Energie Atomique (AIEA), l'électricité nucléaire mondiale correspondait à 372 GW, fournissant ainsi une énergie estimée à 2598 TWh.

† Rendement de conversion énergétique (ou PCE) : puissance électrique délivrée par la cellule divisée par la puissance lumineuse reçue (en %).

permettent des rendements beaucoup plus élevés. Néanmoins le rapport coût/performance de toutes ces technologies, reste encore trop élevé pour permettre leur commercialisation.

Depuis les années 90, parallèlement au développement des technologies silicium et films minces, les scientifiques se sont intéressés au potentiel des matériaux organiques pour des applications photovoltaïques dans l'objectif de diminuer les coûts de production. En effet, du fait de la faible quantité de matière nécessaire et des techniques de mise en œuvre à faibles coûts envisageables, l'utilisation de ces matériaux organiques pourrait bien, d'ici quelques années, engendrer une rupture technologique conduisant à la chute du prix du kWh importante (~ 10 centimes d'euros/kWh).^{2,‡} Par ailleurs, les techniques de mise en œuvre par voie humide et à basse température sont compatibles avec les substrats flexibles (procédé roll-to-roll, impression jet d'encre, étirage..) et vont nettement agrandir le champ d'application de la technologie photovoltaïque. Ces caractéristiques vont permettre de mieux intégrer le photovoltaïque aux bâtiments et aux différentes architectures et d'étendre son champ d'applications aux vêtements, à l'emballage, et aux utilisations dites nomades, comme les téléphones ou ordinateurs portables. Il existe principalement deux types de technologies, la technologie des cellules à colorants, conçue par M. Grätzel qui a donné son nom aux cellules de type Grätzel et la filière toute organique. Cette thèse sera exclusivement consacrée à la technologie organique même si les cellules Grätzel possèdent des performances très intéressantes.³

Le potentiel de la technologie organique ne cesse d'augmenter depuis quelques années et selon le modèle théorique établi par Scharber et al.⁴, son rendement de conversion pourrait atteindre 15 % en technologie tandem.

Le nombre d'équipes de recherche impliquées dans le domaine connaît depuis une dizaine d'années une croissance exponentielle. Les nouveaux matériaux et approches associées ne cessent de faire progresser les performances des dispositifs organiques. A titre d'exemple, l'entreprise Konarka annonçait en avril 2009 détenir le record d'efficacité avec un rendement de conversion de 6,1 % (ancien record à 5 % fin 2008). En décembre de la même année, l'entreprise Solarmer annonçait avoir obtenu 7,9 %. A l'heure actuelle, le rendement record est de 8,1 % (Solarmer, juillet 2010) et le seuil des 10 % devrait être atteint d'ici la fin 2011. D'ici peu cette technologie aura sa place dans le milieu industriel. Konarka a d'ailleurs mis en place l'année dernière, une ligne de production de cellules solaires sur substrat flexible utilisant le procédé roll-to-roll. A noter qu'un sac bandoulière intégrant un panneau photovoltaïque organique flexible, permettant la recharge d'un téléphone portable, est déjà commercialisé par l'entreprise Neubers en collaboration avec Konarka.⁵

Pour atteindre des rendements de conversion plus élevés, il est essentiel de travailler en amont sur la compréhension des mécanismes chimiques, physico-chimiques et technologiques des cellules photovoltaïques. C'est dans cet objectif que s'inscrit cette thèse. Ainsi, nous nous sommes donné pour objectif de mettre en évidence des relations entre la structure chimique des matériaux organiques et leurs propriétés optoélectroniques de façon à concevoir par la suite des matériaux et des cellules efficaces. Avant de décrire plus en détails notre étude, nous allons développer les principales propriétés des matériaux semi-conducteurs organiques afin de mieux cerner les problématiques mises en jeu.

[‡] Actuellement, en France le prix d'achat de l'énergie photovoltaïque (en sachant que plus de 99 % des clients possèdent des panneaux polycristallin) varie entre 31 et 58 Centime€/KWh, ce qui reste cher par rapport au gaz naturel ~ 7 Centime€/KWh et l'énergie nucléaire ~12 Centime€/KWh. (<http://www.enerzine.com>)

2. Propriétés des matériaux semi-conducteurs organiques

2.1 Introduction au caractère semi-conducteur et à la conjugaison π

Le caractère semi-conducteur des matériaux organiques conjugués a été mis en évidence, en 1977, à partir de l'étude du polyacétylène par H. Shirakawa, A.J. Heeger et A.G. MacDiarmid⁶, ce qui leur a valu l'obtention du prix Nobel de Chimie en 2000. Ce caractère semi-conducteur est dû à l'alternance, dans le squelette carboné, de doubles liaisons carbone/carbone (C=C) correspondant à l'hybridation sp^2 (combinaison des orbitales $2s$ et $2p_x$ et $2p_y$) de l'atome de carbone, et de simples liaisons (C-C, hybridation Sp^3). Chacune des orbitales sp^2 des atomes de C voisins vont, par recouvrement, former une liaison covalente σ stabilisant la molécule. Les orbitales atomiques $2p_z$ des deux atomes voisins se recouvrent latéralement pour donner lieu à une orbitale moléculaire liante π et une orbitale moléculaire antiliante π^* , de plus haute énergie, créant ainsi une « liaison π » comme indiqué sur la Figure 1.

Lorsque la molécule présente une alternance de simples (liaison σ) et de doubles liaisons (liaison σ et π), les électrons π ne peuvent être attribués à un atome particulier, ils se délocalisent : c'est ce qu'on appelle le phénomène de conjugaison.

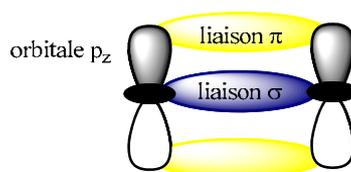


Figure 1 : Structure moléculaire de la molécule d'éthylène.

On associe aux orbitales moléculaires liantes, la bande HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital), l'orbitale moléculaire occupée la plus haute en énergie, et aux orbitales antiliantes, la bande LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital), l'orbitale moléculaire inoccupée la plus basse en énergie. Ces bandes correspondent respectivement, dans le cas des matériaux inorganiques, aux bandes de valence et de conduction. L'intervalle d'énergie entre ces deux niveaux est la bande interdite notée E_g . Elle est généralement comprise entre 1 et 3 eV pour les matériaux semi-conducteurs. La largeur de la bande interdite va dépendre, entre autres, de la délocalisation des électrons le long de la molécule et donc du degré de conjugaison, phénomène illustré sur la Figure 2. Toutefois, il faut noter que la diminution de la largeur de la bande interdite avec l'augmentation de la longueur de conjugaison n'est valable que sur une certaine distance (souvent attribuée à une dizaine d'unités conjuguées). Ceci est dû en partie au fait qu'une structure parfaitement périodique dans le cas des polymères n'existe pas. Des défauts structuraux, (torsion de chaînes, plis, défaut de conjugaison...) vont diminuer la conjugaison. Par ailleurs, ces défauts structuraux, associés à une différence de longueur entre les liaisons simples et les liaisons doubles (distorsion de Peierls) expliquent l'absence d'exemples de semi-conducteurs à bande interdite proche de zéro eV (cas des matériaux métalliques).

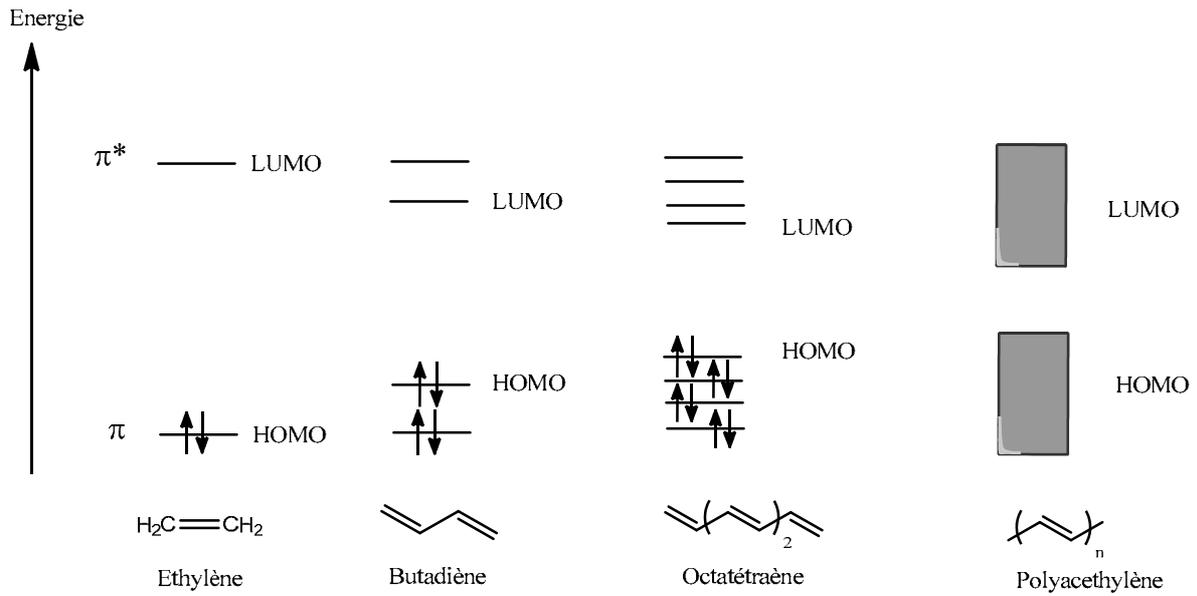
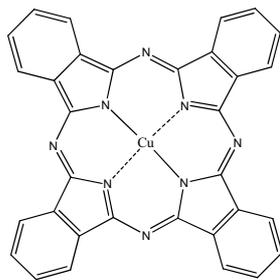


Figure 2 : Illustration du mécanisme de formation de bandes d'énergies avec l'augmentation de la longueur de conjugaison de l'éthylène au polyacétylène.

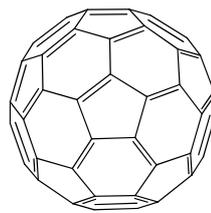
2.2 Les différents types de matériaux semi-conducteurs organiques

On distingue principalement deux familles de matériaux, selon la valeur de leur masse moléculaire : les polymères semi-conducteurs et les semi-conducteurs moléculaires, qui ont tous les deux en commun une chaîne carbonée π conjuguée. Plusieurs exemples sont donnés en Figure 3.

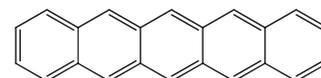
Les petites molécules



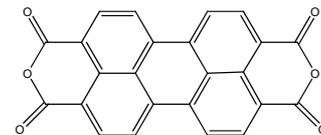
Phtalocyanine de Cuivre (CuPc)



Fullerène C60

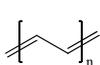


Pentacène

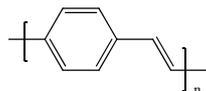


Pérylène-3,4,9,10-tétracarboxylique-3,4,9,10-dianhydride (PTCDA)

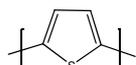
Les polymères



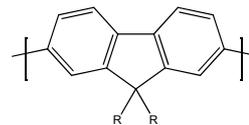
trans-polyacétylène



poly(phénylènevinylène) (PPV)



polythiophène



polyfluorène

Figure 3 : Exemples de semi-conducteurs organiques communément utilisés.

Un semi-conducteur moléculaire est caractérisé par une masse moléculaire généralement inférieure à 1000 g/mol et par l'enchaînement de quelques unités conjuguées. Ce type de matériau peut être déposé sur un substrat par évaporation sous vide. Ces molécules présentent l'avantage de pouvoir s'organiser plus facilement que les polymères, ce qui aura un impact favorable sur les propriétés de transport de charges. Le pentacène par exemple, est connu pour sa mobilité[§] de trou relativement élevée ($1,5 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$).⁷

Un polymère est caractérisé par une chaîne macromoléculaire de masse moléculaire supérieure à 5000 g/mol formée par l'enchaînement covalent d'un grand nombre d'unités de répétition ou monomères. Le matériau est constitué d'un grand nombre de chaînes macromoléculaire de masses variables. L'indice de polydispersité (I_p) caractérise cette dispersion en masse moléculaire des chaînes ($I_p = 1$ quand toutes les chaînes possèdent la même masse). La cohésion entre ces chaînes de polymère est relativement faible et se fait principalement par des interactions de type Van der Waals ou des liaisons hydrogènes. Cette faible densité du matériau va induire une constante diélectrique relativement faible ($\epsilon_r = 3-4$ pour les polymères contre $\epsilon_r = 11,8$ pour le silicium). Comme nous le verrons par la suite, cette propriété spécifique jouera un rôle essentiel lors de l'utilisation de ce type de matériaux comme composant de la couche active des cellules photovoltaïques organiques. Les polymères, de par leur grande masse moléculaire, sont principalement mis en œuvre par voie humide. C'est la présence de groupements alkyles sur la chaîne de polymère qui procure de la solubilité au matériau. En revanche, ces groupements latéraux peuvent modifier la conformation des molécules et donc perturber les propriétés optoélectroniques.

2.3 Propriétés optiques, électroniques et de transport

2.3.1 Propriétés électroniques

Bien qu'intrinsèquement ambipolaires, par analogie aux semi-conducteurs inorganiques, on distingue deux classes de matériaux SCO : les matériaux à caractère donneur d'électrons et les matériaux à caractère accepteur d'électrons. On définit le caractère donneur ou accepteur d'un matériau en comparaison des positionnements relatifs des niveaux HOMO et LUMO de chacun des matériaux. Comme indiqué sur la Figure 4, le matériau donneur d'électrons est celui qui possède le plus faible potentiel d'ionisation (différence entre le niveau HOMO et le niveau du vide, I_p). Le matériau accepteur d'électrons est celui qui présente la plus forte affinité électronique (différence entre le niveau LUMO et le niveau du vide, χ_a).

[§] cf paragraphe 2.3.2

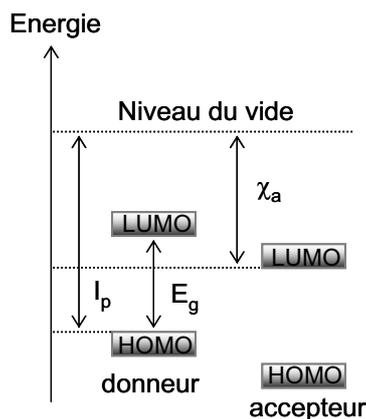


Figure 4 : Diagramme énergétique d'un matériau semi-conducteur donneur ou accepteur d'électrons.

2.3.2 Propriétés d'absorption

La largeur de la bande interdite influence directement les propriétés d'absorption des polymères semi-conducteurs. En effet, une énergie de bande interdite comprise entre 1 et 3 eV correspond environ à l'énergie des photons du visible. Ainsi, un semi-conducteur de $E_g = 2$ eV absorbe les photons dont les longueurs d'ondes sont inférieures à 620 nm et apparaît rouge orangé puisqu'il n'absorbe pas le rouge. C'est pourquoi les composés comportant des doubles liaisons conjuguées sont souvent colorés.

$$E_g (eV) = \frac{1240}{\lambda (nm)} \quad (1)$$

Les polymères conjugués présentent également l'avantage de posséder un coefficient d'extinction relativement important (de l'ordre de 10^5 cm^{-1}) dû à la probabilité de transition élevée permise par le chevauchement des orbitales moléculaires (HOMO et LUMO). Ceci permet de travailler, dans le contexte des cellules photovoltaïques, avec de plus faibles épaisseurs de couche active (de l'ordre de la centaine de nm) que dans le cas du silicium (coefficient d'extinction $< 10^4 \text{ cm}^{-1}$)*.

2.3.3 Transport de charges

Le transport de charges dans les matériaux semi-conducteurs organiques se fait principalement selon un mécanisme par sauts successifs ou « hopping » entre états localisés. Le modèle de transport cohérent observé dans les semiconducteurs inorganiques et les métaux n'est que très rarement observé dans les SCO (cas de certains monocristaux moléculaires à basse température) du fait des nombreux défauts de conjugaison présents et du fort couplage électron-phonon.

On peut définir deux types de transports de charges dans ces matériaux : le transport intramoléculaire et le transport intermoléculaire.

Le transport intramoléculaire (ou intrachaîne) se fait le long de la chaîne conjuguée. Du fait de l'existence de défauts structuraux (torsions, ruptures de doubles liaisons,

** La profondeur de pénétration du rayonnement incident est égale à l'inverse du coefficient d'absorption soit 100 nm pour un SCO et supérieur à 1 μm pour Si.

repliement de la chaîne..), ce transport intramoléculaire n'est pas suffisant pour permettre le déplacement des charges sur des distances macroscopiques.

Le transport intermoléculaire (ou interchaîne) permet aux charges de passer d'une molécule à l'autre. Ce mécanisme est lié au couplage entre orbitales π de deux chaînes voisines et est étroitement dépendant de l'organisation des chaînes macromoléculaires les unes par rapport aux autres. Les polymères étant généralement amorphes ou semi-cristallins, la mobilité des charges est généralement limitée par ce transport interchaîne.⁸

Le transport de charge est caractérisé par une grandeur macroscopique : la mobilité de charges. Cette mobilité de charges est une propriété particulière des porteurs, définie selon l'Equation 2 :

$$\mu = \frac{v}{E} \quad (2)$$

où v est la vitesse de dérive d'un porteur de charge sous un champ électrique appliqué E .

Les mobilités de charges dans les polymères semi-conducteurs sont très inférieures à celles observées dans le silicium ($1000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) et sont généralement plus faibles que celles mesurées dans les semiconducteurs moléculaires ($\sim 1\text{-}15 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$).⁹

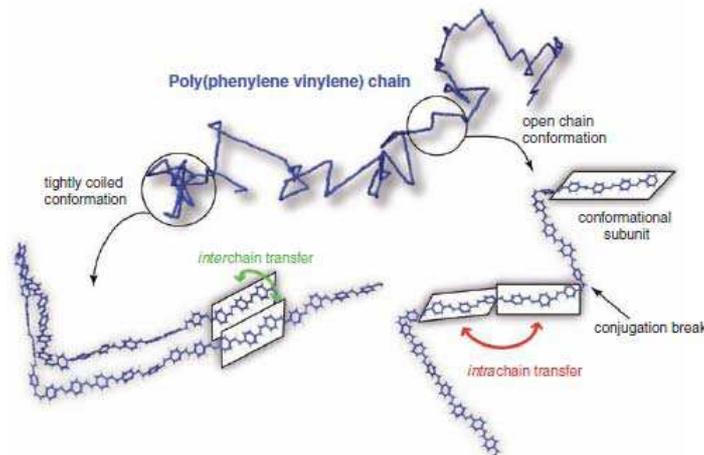


Figure 5 : Schéma des mécanismes de transfert intra- et interchaînes suivant la conformation que prend une macromolécule isolée. Exemple du poly(phénylènevinylène). [Schéma extrait de E. Collini et al.]¹⁰

Après avoir rappelé les principales propriétés des matériaux semi-conducteurs organiques, nous pouvons désormais nous intéresser à l'utilisation des polymères en cellule photovoltaïque.

3. Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque

3.1 Les différentes étapes de la conversion photovoltaïque

La cellule photovoltaïque convertit l'énergie lumineuse en énergie électrique. Ce processus peut être décrits en quatre étapes relativement indépendantes¹¹ :

1. Absorption des photons et génération des excitons
2. Diffusion et dissociation des excitons à l'interface D/A

3. Transport des porteurs de charges sous l'influence du champ électrique interne
4. Collecte des charges par les électrodes

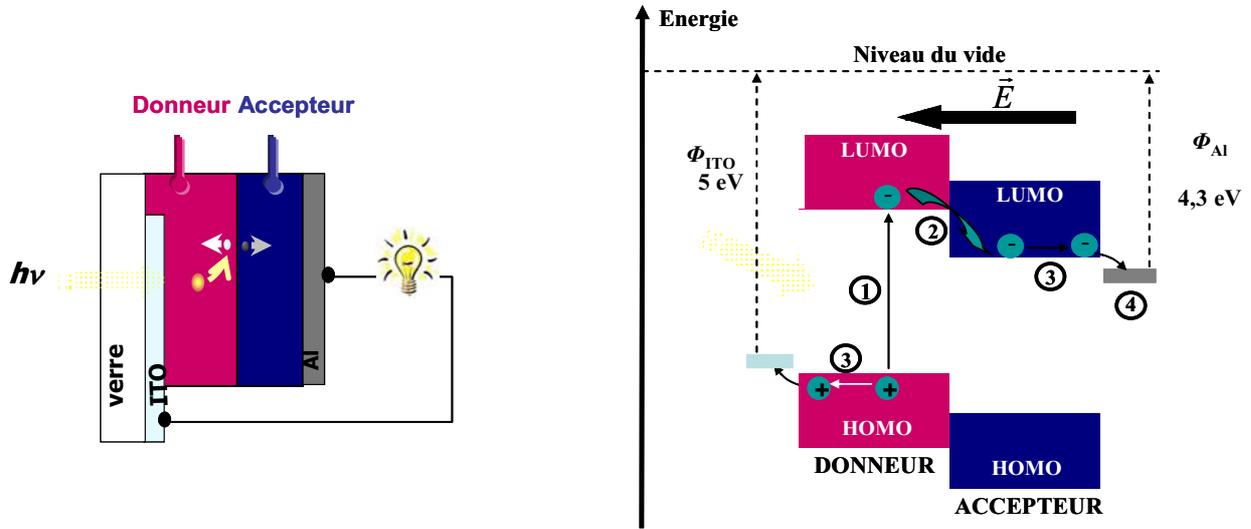


Figure 6 : Le processus photovoltaïque est ici schématisée à travers l'exemple d'une structure en bicouche.

3.1.1 Absorption des photons et génération d'excitons

L'absorption de photons se traduit par un apport d'énergie aux électrons se trouvant dans la bande HOMO du donneur d'électrons^{††}, leur permettant de passer dans la bande LUMO du donneur. Cette transition entraîne l'apparition d'un trou qui reste lié par interaction électrostatique mutuelle à l'électron. Cette espèce excitée appelée exciton est caractérisée par la forte énergie de liaison qui lie le trou à l'électron.

3.1.2 Diffusion et dissociation des excitons

Contrairement au cas des semi-conducteurs inorganiques, la dissociation de cet exciton en deux charges libres est rendue difficile du fait de la faible constante diélectrique du polymère. En effet, l'énergie de liaison de l'exciton (inversement proportionnelle au carré de la constante diélectrique) est dans ce cas largement supérieure à l'énergie thermique à température ambiante. La génération de charge par l'absorption de photons (étape cruciale pour la conversion photovoltaïque) est par conséquent négligeable dans un SCO homogène.

De ce fait, dans les SCO, l'exciton ne peut se dissocier qu'à l'interface entre deux matériaux respectivement à caractère donneur d'électrons D et accepteur d'électrons A. La génération de charge libre se fait alors par un mécanisme de transfert de charge de l'électron du niveau LUMO du donneur vers le niveau LUMO de l'accepteur. Il y a création d'un électron « libre » dans le domaine A et d'un trou « libre » dans le domaine D^{‡‡}. Certaines conditions, relatives au positionnement énergétique des orbitales frontières, doivent cependant

^{††} Dans la plupart des systèmes étudiés, les couches actives sont à base de polymère donneur d'électrons et de C₆₀-PCBM, accepteur d'électrons. Or cette petite molécule ne contribue que très peu à l'absorption dans le visible. En effet pour des raisons de symétrie structurale du fullerène C₆₀, la transition électronique HOMO-LUMO par absorption de photon est interdite. C'est pourquoi on considère ici, que la génération de l'exciton a principalement lieu au sein du matériau donneur.

^{‡‡} Il est probable qu'un état intermédiaire (état de transfert de charge) existe. En première approche, nous ne tiendrons pas compte de cet état.

être remplies pour autoriser ce transfert d'électron. Tout d'abord le transfert d'un électron du niveau LUMO du donneur vers le niveau LUMO de l'accepteur est d'autant plus probable que la différence énergétique est grande. Elle doit être au moins égale à l'énergie de liaison de l'exciton (de l'ordre de 0,3 eV). Par ailleurs le potentiel d'ionisation de l'accepteur doit être plus élevé que celui du donneur afin d'empêcher le transfert du trou du donneur vers l'accepteur.

Généré au sein du matériau donneur d'électron, l'exciton, mobile, se doit donc de diffuser vers une interface D/A afin d'y être dissocié. Du fait des nombreux pièges et défauts présents dans les matériaux organiques, l'exciton possède une petite longueur de diffusion, L_{diff} , d'environ 3 à 30 nm. Cette longueur de diffusion des excitons dépend fortement du degré d'ordre et de la nature du matériau.

Le mécanisme de transfert de charges à l'interface est en compétition directe avec la recombinaison des excitons et est de ce fait déterminant pour le rendement de conversion. L'équipe d'Heeger et de Sariciftci¹² ont montré en 1992, que le processus de transfert d'électrons photo-induits entre un polymère SCO (le poly(phénylènevinylène)) et une molécule de fullerène C_{60} était extrêmement rapide (de l'ordre d'une centaine de femto secondes), trois ordres de grandeurs plus faible que la durée de vie de l'exciton. Par conséquent, l'efficacité de photogénération de charges libres peut l'emporter sur la recombinaison avec un rendement pouvant approcher les 100 %.

3.1.3 Transport des porteurs de charges

Le transport de charge doit permettre l'évacuation efficace des charges photogénérées pour éviter leur accumulation et recombinaison. Le transport est contrôlé par la diffusion des porteurs et par le drainage (drift) sous l'effet du champ électrique interne. Ce dernier est créé par la différence de travail d'extraction des deux électrodes et est orienté de la cathode vers l'anode.

De plus, un bon équilibre entre les mobilités respectives des trous et des électrons dans la couche active est nécessaire pour éviter l'apparition de charges d'espace qui écranterait le champ électrique.¹³

Cependant, du fait du fort coefficient d'absorption des matériaux organiques, une mobilité de l'ordre de $10^{-3} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ semble suffisante pour extraire les charges au sein d'un film dont l'épaisseur ne dépasse pas quelques centaines de nanomètres.

3.1.4 Collecte des charges

La collecte des charges par le circuit extérieur dépend de la qualité des interfaces métal/SCO. Pour une collecte efficace, la barrière énergétique à franchir par les porteurs doit être la plus faible possible.

3.2 Nature de l'interface donneur/accepteur d'électrons

En 1986, Tang atteint pour la première fois un rendement de conversion de l'ordre de 1% en utilisant une structure en bicouche (schématisée Figure 7a) composée de phtalocyanine de cuivre et d'un dérivé du pérylène.¹⁴ Ces travaux introduisent le concept d'hétérojonction D/A entre un matériau donneur d'électrons (D) et un matériau accepteur d'électrons (A). Une

telle hétérojonction permet d'augmenter considérablement le taux de dissociation des excitons grâce notamment au mécanisme de transfert de charge à l'interface D/A décrit précédemment.

Cependant, les cellules en bicouches sont généralement limitées par la faible longueur de diffusion (L_{diff}) des excitons. Celle-ci peut varier entre 3 et 30 nm en fonction du désordre de la couche SCO (distance bien inférieure à l'épaisseur minimale des couches).¹⁵ Cela a pour conséquence que seuls les excitons créés à quelques nanomètres de l'interface D/A peuvent atteindre cette dernière pour y être dissociés, limitant ainsi considérablement le rendement de conversion. Toutefois dans le cas des semi-conducteurs moléculaires ($L_{diff} \sim 30$ nm), l'optimisation de l'épaisseur des couches actives et le recours à des structures tandem peuvent conduire à des rendements plus élevés. Ainsi Héliatek a présenté, début 2010, une cellule tandem constituée de bicouches de petites molécules parfaitement organisées atteignant les 7,7 % de rendement.^{16,§§}

Une autre approche consiste à utiliser une distribution en volume des deux matériaux respectivement D et A (Figure 7b). Une telle interface, également appelée hétérojonction à réseaux interpénétrés, est distribuée sur l'ensemble du volume de la couche active et présente par conséquent une surface nettement plus grande que l'hétérojonction plane. La zone de dissociation des excitons est ainsi nettement élargie, augmentant d'autant le rendement de conversion. En contrepartie, les molécules se retrouvent généralement moins bien organisées au sein d'un domaine (donneur ou accepteur) ce qui peut diminuer l'efficacité du transport et de la collecte des charges.

A l'heure actuelle, la majorité des cellules photovoltaïques organiques à base de polymère sont constituées de ce type d'hétérojonction. La suite de cette thèse sera donc particulièrement consacrée à ce type de structure.

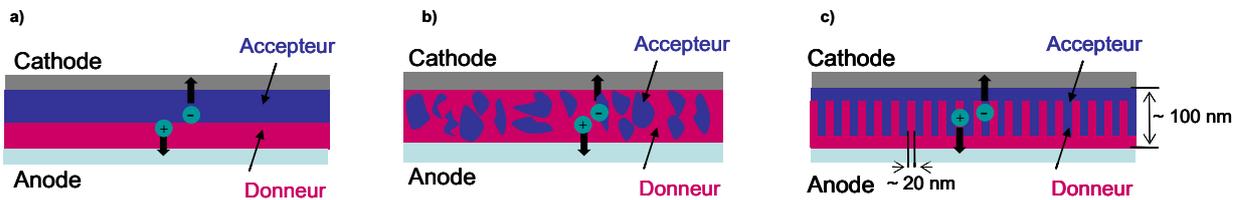


Figure 7 : Schéma général d'une cellule photovoltaïque, (a) structure bicouche, (b) structure en réseaux interpénétrés (c) structure idéale. La couche active constituée d'un matériau donneur et d'un matériau accepteur d'électrons est prise en « sandwich » entre deux électrodes. L'anode transparente est déposée sur un substrat de verre (ou plastique flexible transparent) et correspond généralement à un oxyde d'indium et d'étain (ITO). La cathode constituée d'un métal à plus faible travail d'extraction, généralement l'aluminium, est déposée par évaporation sur la couche active.

Il est à noter que de nombreux travaux de recherche s'attachent à optimiser la morphologie de cette couche active dans l'objectif de se rapprocher d'une structure dite idéale (Figure 7c). Cette structure se présente sous la forme d'un réseau interdigité des deux composés D et A, de longueur caractéristique équivalente à quelques L_{diff} . De ce fait, tout point de la couche active est situé à moins de L_{diff} de l'interface D/A. Les domaines sont orientés préférentiellement dans la direction perpendiculaire au substrat pour faciliter le transport de charges vers les électrodes. On devrait ainsi pouvoir atteindre une probabilité de dissociation des excitons proche de l'unité. Les monocouches, proches des électrodes, contribuent à éviter la collecte des charges par l'électrode opposée (trous à l'anode et électrons à la cathode).

^{§§} Les 8,3 % de rendement ont été obtenus en octobre 2010. (source : <http://www.heliatek.com/>)

Le rendement de conversion énergétique dépend essentiellement de l'efficacité de chacune des étapes présentées ci-dessus. Il en est de même pour les autres paramètres photovoltaïques que nous allons définir dans le paragraphe suivant.

3.3 Introduction aux caractéristiques électriques

Afin d'extraire les performances électriques d'une cellule photovoltaïque, on mesure l'évolution du courant en fonction de la tension appliquée aux bornes de la cellule (caractéristiques I-V) sous obscurité et sous illumination. Les caractéristiques I-V types d'une cellule photovoltaïque sont reportées sur la Figure 8.¹⁷

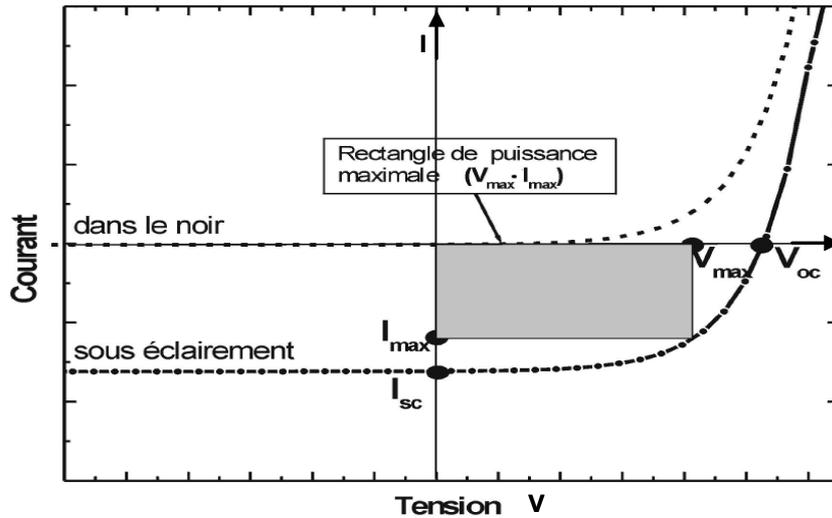


Figure 8 : Caractéristiques courant-tension I-V d'une cellule sous obscurité et sous illumination.

Sous obscurité la cellule se comporte comme une diode avec un courant très faible pour des tensions négatives et une intensité qui augmente rapidement pour des tensions positives au-delà d'une valeur seuil. Sous illumination, un courant opposé au courant d'obscurité est généré et décale la courbe vers les courants négatifs. La puissance électrique délivré par le dispositif est maximum au point de fonctionnement pour lequel le produit IV est le plus grand (surface grisée).

Plusieurs paramètres caractérisent la courbe I-V :

- *Le courant de court circuit (short circuit) ou I_{sc}* :

Il correspond au courant délivré par la cellule lorsque la tension appliquée à ses bornes est nulle. Il dépend à la fois de la capacité du dispositif à absorber des photons incidents et à créer des charges, de sa capacité à transporter les charges jusqu'aux électrodes et de l'efficacité de la collecte des charges. Par conséquent, la mobilité des porteurs et la morphologie de la couche active influencent fortement I_{sc} .

- *La tension de circuit ouvert (open circuit) ou V_{oc}* :

Elle correspond à la tension mesurée lorsque aucun courant ne circule dans la cellule. Dans le cas des mélanges polymère conjugué/fullerène, Scharber et al.¹⁸ ont mis en évidence, à partir de 26 mélanges différents, une dépendance linéaire entre le potentiel d'oxydation du donneur et V_{oc} selon l'équation suivante :

$$V_{oc} = \left(\frac{1}{e}\right) \times \left(\left| E^{HOMOd} \right| - \left| E^{LUMOa} \right| \right) - 0.3V \quad (3)$$

avec e , la charge élémentaire, E^{HOMOd} , le potentiel d'oxydation du polymère et E^{LUMOa} , le potentiel de réduction de l'accepteur, ici le PCBM. La valeur de 0,3 V a été déterminée empiriquement.

La tension de circuit ouvert dépend également de la qualité des interfaces métal/SCO, de la morphologie de la couche active (via la mobilité des porteurs) et de l'état de transfert de charge intermédiaire à l'interface D/A.¹⁹

- *Le facteur de forme ou FF :*

Il est égal au rapport de la puissance électrique maximale fournie sur la puissance maximale théorique. Il s'exprime selon l'équation suivante :

$$FF = \frac{P_{max}}{V_{oc} \times J_{sc}} = \frac{I_{max} \times V_{max}}{V_{oc} \times J_{sc}} \quad (4)$$

Ce paramètre est lié au nombre de porteurs de charge collectés aux électrodes au point de fonctionnement correspondant au maximum de la puissance. Il dépend donc fortement de la mobilité des porteurs et de la qualité des interfaces.

- *Le rendement de conversion énergétique de la cellule ou η (PCE : Power conversion Efficiency)*

Il est déterminé par le rapport de puissance électrique maximale obtenue aux bornes de la cellule photovoltaïque divisée par la puissance lumineuse incidente et s'exprime selon l'équation suivante :

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{V_{oc} \times J_{sc} \times FF}{P_{in}} \quad (5)$$

Il est donc étroitement corrélé aux paramètres définis précédemment. Ce rendement est généralement mesuré sous illumination AM1.5^{***}.

Il est aussi important de définir le rendement quantique externe ou EQE, correspondant au rapport entre le nombre d'électrons collectés et le nombre de photons monochromatiques. Il est fonction de la longueur d'onde de la lumière incidente.

Dans ce paragraphe, nous avons vu que les performances électriques dépendaient d'un certain nombre de paramètres liés aux propriétés des matériaux et du dispositif. Nous allons à présent nous intéresser plus en détail aux différents verrous scientifiques qui émanent de ces corrélations.

*** En laboratoire, on travaille avec un simulateur solaire ayant un spectre d'émission proche de celui du soleil et délivrant une puissance totale P_{in} de 100 mW/cm² (conditions standard AM 1.5). Cette puissance lumineuse incidente P_{in} correspond à la puissance solaire reçue à travers l'atmosphère terrestre sous un angle d'incidence de 45°.

3.4 Les principaux verrous

3.4.1 Un spectre d'absorption limité

La première limite liée à l'utilisation des polymères correspond à leur faible recouvrement spectral vis-à-vis du spectre solaire. À titre d'exemple, le poly(3-hexylthiophène) ou P3HT possède une énergie de bande interdite de 1,9 eV, limitant son maximum d'absorption à 650 nm. Comme le montre la Figure 9, à 650 nm seulement 22,4% des photons incidents peuvent être collectés alors qu'avec une énergie de bande interdite de 1,1 eV (correspondant à $\lambda = 1127$ nm), 77 % des photons peuvent être collectés.²⁰ Ceci a pour effet négatif de limiter considérablement le photocourant théorique maximum.

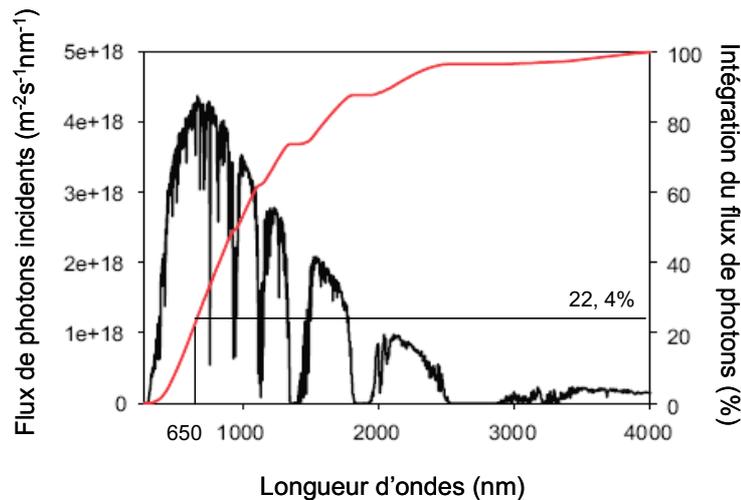


Figure 9 : Représentation spectrale normalisée du flux de photons incidents dans les conditions AM 1.5.

Ainsi, diminuer la largeur de bande interdite des matériaux devrait conduire à de meilleures performances photovoltaïques. Nous nous intéresserons particulièrement dans cette thèse aux différents outils disponibles pour élargir le spectre d'absorption des matériaux donneurs. Néanmoins, diminuer la largeur de bande interdite peut également engendrer une diminution de V_{oc} et/ou de l'efficacité du transfert de charges à l'interface. En effet, comme nous l'avons vu précédemment ces deux phénomènes physiques sont étroitement liés aux positions énergétiques respectives des niveaux HOMO et LUMO des deux matériaux donneur et accepteur d'électrons (Figure 10).

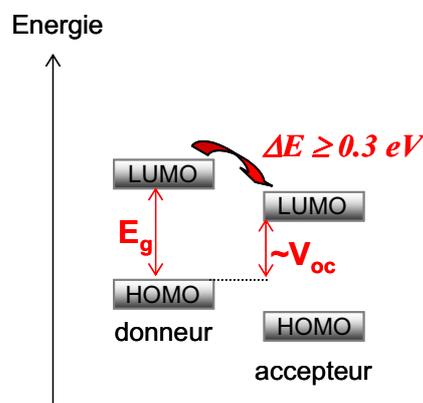


Figure 10 : Optimisation des positions des niveaux énergétiques des matériaux.

3.4.2 Le contrôle de la morphologie de la couche active

Nous avons vu que la taille et la percolation des domaines D et A jouaient un rôle crucial sur la génération et le transport de charges. En pratique, le dépôt à la tournette de la couche active, constituée du mélange immiscible du matériau donneur et du matériau accepteur, n'engendre pas nécessairement une séparation de phase nanométrique bien contrôlée. En outre, le temps de formation du film est souvent trop court pour permettre une bonne organisation intermoléculaire au sein des domaines. Le contrôle de la morphologie de la couche est donc indispensable pour assurer une bonne dissociation des excitons et un bon transport de charges.

3.4.3 La stabilité de la couche active

Dans la durée et sous l'illumination, la morphologie d'un mélange de composés immiscibles est thermodynamiquement instable et peut évoluer vers une séparation de phase plus prononcée, engendrant une diminution de la taille des interfaces et dégradant ainsi les performances du dispositif. A cette instabilité morphologique se rajoute le risque de dégradation chimique de la couche active ou des électrodes en présence d'oxygène et d'humidité.

3.4.4 Le transport de charges

Finalement, pour le bon fonctionnement de la cellule, la mobilité des porteurs de charges doit être suffisamment élevée et équilibrée dans chacun des domaines. Puisqu'une épaisseur d'une centaine de nanomètres de la couche active suffit pour absorber l'essentiel des photons, une mobilité de charge de l'ordre de $10^{-4} - 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ devrait suffire pour assurer un bon transport de charge. Mais comme la plupart des polymères sont amorphes et peu organisés, leur mobilité est souvent inférieure à $10^{-4} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$, ce qui limite les performances de la cellule. Par ailleurs, la qualité de l'interface métal/SCO jouera un rôle non négligeable sur la collecte des charges.

De nombreuses solutions à ces principaux verrous ont été envisagées, certaines plus satisfaisantes que d'autres. Les équipes de recherche travaillent en parallèle sur des méthodes chimiques (liés aux matériaux), physico chimiques (liés à la mise en œuvre de ces matériaux) ou physiques (liés à l'élaboration des dispositifs). Quelques exemples de la littérature vont être décrits dans le paragraphe suivant, la liste sera loin d'être exhaustive et nous ne rentrerons pas trop dans les détails. Il faut par ailleurs, noter que les systèmes étudiés seront dans la plupart des cas des mélanges du type polymère donneur d'électrons et dérivé du fullerène, accepteur d'électrons. Ce dernier motif, de par son affinité électronique élevée et sa bonne mobilité d'électrons, semble être en effet particulièrement adapté à la problématique du PV organique. C'est particulièrement le C₆₀-PCBM ([6,6]-phenyl C₆₁ butyric acid methyl ester), élaboré par l'équipe de Wudl²¹ afin d'améliorer la solubilité du fullerène, qui est principalement utilisé.

4. Voies explorées pour améliorer les performances photovoltaïques

4.1 Ingénierie macromoléculaire

Dans ce paragraphe, nous allons montrer à travers quelques exemples, qu'il est possible de développer toute une gamme de matériaux fonctionnels pouvant répondre à des problèmes bien particuliers du photovoltaïque organique. Nous illustrerons ainsi que les outils de l'ingénierie macromoléculaire, très nombreux et variés, laissent beaucoup de place à la créativité des chimistes (avantage certain du photovoltaïque organique sur les autres technologies).

4.1.1 Élargissement du spectre d'absorption

a. Diminution de la largeur de bande interdite du polymère

Il est possible d'optimiser la largeur de bande interdite (E_g) d'un matériau en modifiant ses paramètres structuraux. Il a été montré dans la littérature que cette valeur de E_g pouvait dépendre de plusieurs variables, représentées sur la Figure 11.^{22, 23}

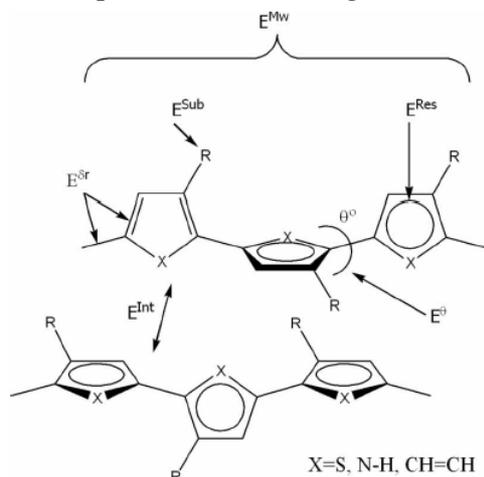


Figure 11 : Les paramètres pouvant influencer la largeur de la bande interdite: la masse moléculaire du polymère (M_w), l'alternance de longueur de liaison (δr), l'énergie de résonance (Res), la nature des substituants (R), l'angle de torsion (θ) et les effets inter chaînes (Int).²²

- M_w , la masse moléculaire, est reliée au nombre d'unités de répétition dont va dépendre la longueur de conjugaison ainsi que la délocalisation des électrons.

- $E^{\delta r}$ est corrélée à la différence de longueur de liaison entre les simples et les doubles liaisons. Ce phénomène lié à l'alternance de liaisons courtes et longues, porte le nom de distorsion de Peierls et est dû au fait que la délocalisation des électrons π n'est pas totale. Elle correspond à un état stable. Les polymères aromatiques à l'état excité peuvent prendre une forme quinoïdale. Cette forme mésomérique sera en général plus stable que la forme aromatique et conduira à un plus faible E_g . Une autre approche permettant de modifier $E^{\delta r}$ est relié au concept « push-pull », consistant à alterner dans la chaîne des unités riches en électrons et d'autres pauvres en électrons. Introduire ces différentes unités peut stabiliser la forme quinoïdale puisque l'alternance donneur-accepteur peut renforcer le caractère de la

double liaison entre deux unités successives.²⁴ Cette approche sera plus particulièrement développée dans le chapitre 2.

- E^0 est reliée à l'angle de torsion entre deux unités consécutives. En réduisant cet angle (par exemple en utilisant des groupements latéraux faiblement encombrés) on peut améliorer la planéité de la molécule et ainsi réduire E_g .

- E^{res} est reliée à l'énergie de résonance aromatique. L'aromaticité engendre une compétition entre le confinement des électrons π au sein du cycle et la délocalisation le long de la chaîne.

- E^{sub} est influencée par la nature des substituants qui peuvent être de type donneur comme les groupements alkoxy ou les amines, ou de type accepteur comme les groupements cyano. L'introduction de ces groupements peut respectivement augmenter la HOMO et diminuer la LUMO du matériau. Ces substituants ont aussi un rôle important quant à la solubilité du matériau.

- Finalement E^{int} est déterminée par les interactions inter-moléculaires. Deux chaînes de polymère peuvent interagir par π -stacking, ce qui va entraîner une plus grande délocalisation des électrons π et donc réduire E_g . A noter que dans certains cas les chaînes alkyles peuvent augmenter la densité de molécules à l'état solide.

Comme suggéré auparavant, ces différents paramètres ne sont pas totalement indépendants les uns des autres. Il sera, ainsi, particulièrement complexe de jouer sur l'un des paramètres sans faire varier les autres afin de concevoir un matériau à faible largeur de bande interdite. Cette approche particulièrement intéressante, sera étudiée plus en détails par la suite (chapitre 2) et fera l'objet principal de cette thèse.

b. Composition de la couche active

Une autre possibilité pour élargir le spectre d'absorption de la couche active est de combiner les propriétés d'absorption du matériau donneur à celle du matériau accepteur d'électrons. Il a fallu pour cela développer de nouveaux motifs accepteurs puisque le C_{60} -PCBM ne contribue que très peu à l'absorption dans le visible. C'est pourquoi, les chimistes ont synthétisé le C_{70} -PCBM ([6,6]-phenyl- C_{71} -butyric acid methyl ester) dérivé moins symétrique que le C_{60} , pour lequel les transitions de faible énergie sont permises. L'utilisation de ce dérivé, pour améliorer l'absorption de la lumière, a d'abord été démontrée dans le cas de mélange avec le MDMO:PPV.²⁵ Ce C_{70} -PCBM est de plus en plus souvent associé aux matériaux à faible largeur de bande interdite²⁶ et il apparaît aujourd'hui comme une nouvelle référence. Des polymères accepteurs d'électrons à base de pérylène diimide, utilisé pour son large spectre d'absorption dans le visible et sa grande affinité électronique²⁷, ont aussi été développés.²⁸

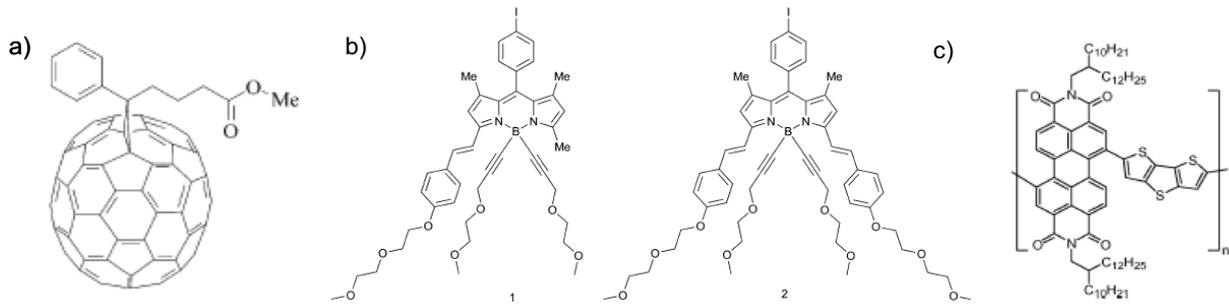


Figure 12: Exemple de matériaux à propriétés d'absorption élargies a) C₇₀-PCBM, b) combinaison de deux colorants de type BODIPY, c) polymère à base de pérylène.

Il est également possible d'associer plusieurs matériaux donneurs au sein de la couche active. Par exemple, Roncali et al.²⁹ ont montré l'amélioration de la photoréponse de leurs cellules photovoltaïques en combinant les propriétés d'absorption de deux colorants à base de BODIPY (illustré Figure 12b), absorbant dans différentes parties du spectre du visible.

L'élargissement du spectre d'absorption peut aussi être obtenu grâce à une meilleure organisation des molécules. En effet, l'amélioration des interactions intermoléculaires peut favoriser le π -stacking. La délocalisation du nuage électronique qui en résulte peut avoir pour effet de décaler le spectre d'absorption vers le rouge. Ainsi, les solutions visant à améliorer le transport de charges en favorisant l'organisation des matériaux auront souvent pour conséquence favorable d'élargir et de décaler vers le rouge, le spectre d'absorption.

Nous allons développer maintenant quelques stratégies « chimiques » visant à contrôler la morphologie des matériaux ou de la couche active.

4.1.2 Contrôle du transport de charge par le contrôle de la morphologie

De manière générale, le transport de charge est fortement corrélé à la structure chimique du matériau. Ainsi, par exemple, la planarisation des molécules engendre une meilleure délocalisation des électrons et favorise les interactions interchaînes. Il peut en résulter une augmentation de la mobilité des porteurs de charges.

Il existe au moins deux voies pour rendre la molécule plus plane: on peut soit diminuer les torsions entre deux unités conjuguées en jouant sur la nature ou la position des groupements latéraux, soit introduire dans le squelette des motifs plans. Nous traiterons plus particulièrement de ce sujet au sein de notre étude.

a. Influence des groupements latéraux et de la masse moléculaire

Dans le cas des poly(alkyl-thiophène), il a été démontré que la position des chaînes latérales solubilisantes ont un très fort impact sur les propriétés de transport de charges et photovoltaïques. On peut prendre pour exemple, le P3HT ou poly(3-hexylthiophène), l'un des matériaux les plus étudiés en tant que donneur d'électrons et pour lequel des rendements de plus de 5 %³⁰ ont été obtenus grâce notamment à une morphologie favorable et une mobilité de trous suffisamment élevée. Ces performances n'ont pu être atteintes qu'après optimisation de la masse moléculaire et de la régiorégularité de ce polymère. Cette dernière propriété est définie par le pourcentage de monomères adoptant une configuration tête à queue plutôt qu'une configuration tête à tête et queue à queue, limitant les effets d'encombrement stérique responsable d'une torsion de la chaîne.

Ainsi, un P3HT régiorégulier s'organise mieux qu'un polymère aléatoire et forme des lamelles facilitant le transport interchaîne. L'absorption et la mobilité des trous sont ainsi améliorées.³¹ La formation d'une structure vibronique, visible sur le spectre d'absorption sous la forme d'épaulements, (voir Figure 13a) est une signature du P3HT ordonné qui augmente avec le taux de régiorégularité.

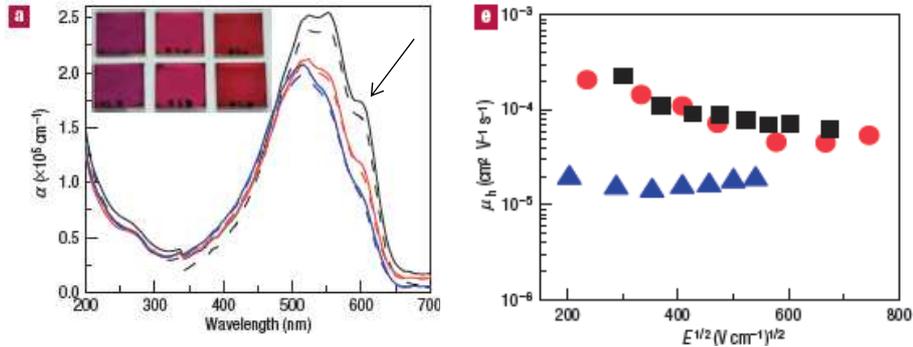


Figure 13 : Variation des spectres d'absorption (a) et des valeurs de mobilité de trous (e) de P3HT possédant différents taux de régiorégularité, en noir 95,2 %, en rouge 93 % et en bleu 90,7 %.³¹

L'amélioration de ce paramètre a pu se faire grâce à un meilleur contrôle de la pureté des monomères et de la régiorégularité lors de l'étape de polymérisation. Pour cela, on a vu se développer de nouvelles méthodes de synthèse comme la polymérisation par « Grignard metathèse » (ou GRIM) développée par McCullough et al.³² Cette méthode est une polycondensation de type Kumada activée au nickel faisant intervenir une étape d'échange métal-halogène régiosélectif. Par la formation de monomères activés dissymétriques, le couplage se fait préférentiellement dans la configuration tête à queue et conduit ainsi à une bonne régiorégularité. Par ailleurs, cette voie de polymérisation qualifiée de pseudo-vivante, permet un contrôle satisfaisant de la masse moléculaire, autre paramètre important pouvant jouer un rôle sur les propriétés optoélectroniques.

En effet, l'influence de la masse moléculaire sur les propriétés optiques et sur le transport de charges a été démontrée par plusieurs équipes de recherche. Kline et al.³³ ont notamment mis en évidence par diffraction des rayons X, une meilleure structuration du P3HT de plus haute masse moléculaire, entraînant une mobilité de trous plus élevée comme le montre la Figure 14.

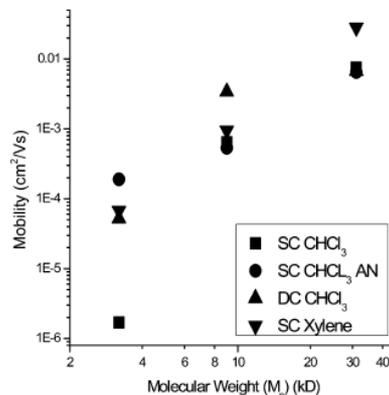


Figure 14 : Evolution de la mobilité des trous en fonction de la masse moléculaire moyenne en nombre du P3HT. Les mesures ont été effectuées pour différentes techniques de dépôt (à la tournette SC, par évaporation de gouttes (DC) et avec différents types de solvants.³³

D'autres exemples illustrant l'effet de la nature des groupements latéraux et de leur position sur la chaîne principale seront développés dans le chapitre 2 dans le cadre des matériaux à faible largeur de bande interdite.

b. Cristaux liquides et introduction de motif planaire

D'autres matériaux conjugués ont aussi été développés afin d'obtenir de bonnes propriétés de transport de charge. On peut citer notamment le cas des cristaux liquides qui peuvent s'organiser spontanément en structures très ordonnées. Ainsi un film très bien structuré peut être obtenu lorsque le matériau passe de la phase isotrope à la phase cristal liquide sous refroidissement très lent. C'est en particulier par l'auto-assemblage de longues chaînes alkyles que se crée cette mésophase.

Par exemple, le record de mobilité de trous ($0,6 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$), est détenu par un polymère à caractère cristal-liquide à base de thiéno[3,2-*b*]thiophène, développé par l'équipe de McCulloch.³⁴ Un paragraphe dans le chapitre 2 sera plus particulièrement consacré à ces résultats.

4.1.3 Contrôle de la séparation de phase

Nous avons vu dans le cas des hétérojonctions volumiques à réseaux interpénétrés, qu'une morphologie sous forme de nanodomains bicontinus et de tailles contrôlées était nécessaire pour assurer une bonne dissociation de l'exciton à l'interface D/A.

Une voie explorée par les chimistes pour atteindre cet objectif consiste à synthétiser des copolymères à blocs, dont chacun des blocs possède, respectivement, un caractère donneur ou accepteur d'électrons. L'immiscibilité des deux blocs (liés de façon covalente l'un à l'autre) conduit à une microséparation de phase. Les structures ainsi formées auront des tailles de l'ordre de grandeur des rayons de giration des deux blocs, soit quelques dizaines de nanomètres, distance proche de la longueur de diffusion de l'exciton. Différentes structures peuvent ainsi être obtenues dépendamment de la nature des blocs, de leur fraction volumique respectives et des interactions avec le substrat. Parmi ces structures, les phases lamellaires et gyroïdes semblent être les plus adéquates pour l'application photovoltaïque.

Par exemple, le groupe de Thelakkat travaille sur le développement de copolymères à blocs à base de poly(vinyltriphénylamine) (PvTPA) pour le caractère donneur et d'un dérivé du pérylène-3,4,9,10-tétracarboxylic bisimide (PPerAcr) accepteur d'électrons (représenté Figure 15).³⁵ Ils ont réussi à obtenir suivant la taille de chacun des blocs, des structures lamellaires, composées de nanofils de PPerAcr de 25 ou 10 nm de périodicité (Figure 15a et b), alors que dans le cas d'un mélange physique simple des deux matériaux, une séparation de phase caractérisées par des largeurs de domaines comprise entre 100 et 500 nm a été observée (Figure 15d).

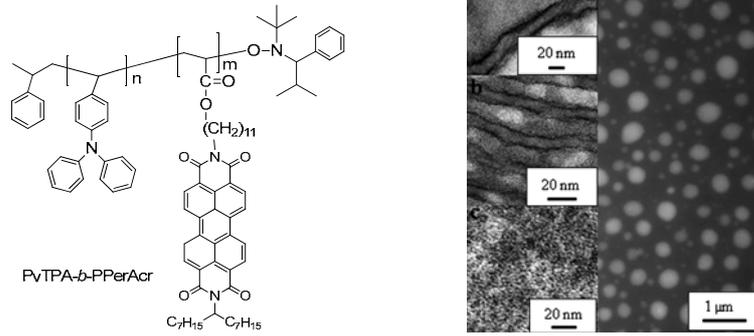


Figure 15 : Structure du copolymère à blocs et images TEM des films de copolymères (a, b, c) et du mélange des deux matériaux (d). Les échantillons sont préférentiellement marqués avec RuO_4 de façon à faire apparaître les domaines du PPerAcr plus foncés.³⁵

4.1.4 Stabilité de la morphologie

a Par l'utilisation des copolymères à blocs et polymères doubles câbles

Les copolymères à blocs permettent aussi a priori de garantir une morphologie thermiquement stable.

Sary et al.³⁶ ont par exemple montré que l'utilisation d'un copolymère à blocs à base de P3HT et de poly(4-vinylpyridine), nommé P3HT-*b*-P4VP, permettait de créer un réseau bicontinu et stable. L'interaction faible entre l'azote de la vinylpyridine et le C_{60} -PCBM permet de contrôler la localisation du C_{60} -PCBM dans la phase P4VP assurant ainsi une ségrégation contrôlée entre le bloc P3HT donneur d'électrons et les molécules de PCBM, accepteur d'électrons. Les images de microscopie électronique à transmission (TEM) démontrent la stabilité morphologique de la phase obtenue avec le copolymère à blocs en comparaison d'un mélange physique équivalent P3HT:PCBM (Figure 16). Après un long recuit alors que la nanostructure est conservée dans le cas du copolymère à blocs, le mélange physique présente une macro-séparation de phase.

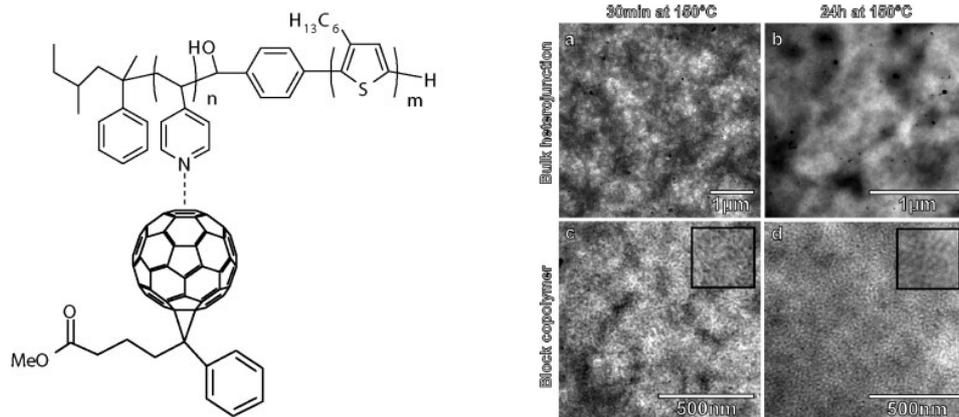


Figure 16 : Structure de la P3HT-P4VP et images TEM a) et c) respectivement du mélange de référence P3HT: C_{60} -PCBM (ratio 1:1)^{†††} et du mélange P3HT-P4VP: C_{60} -PCBM (36 % de C_{60} -PCBM) après un recuit de 30 min à 180°C b) et d) respectivement le mélange de référence et avec le copolymère après un recuit de 24 h à 180°C.³⁶

^{†††} ratio en concentration entre le polymère et le PCBM.

Une autre approche consiste à utiliser des polymères doubles câbles, caractérisés par l'accrochage d'unités accepteur de type fullerène, le long du squelette conjugué d'un polymère donneur d'électrons. Un exemple est donné en Figure 17. Cependant ce type de copolymères ne s'auto-organisent pas aussi bien que les copolymères à blocs présentés précédemment.³⁷ De plus la teneur en fullerène est limitée pour des raisons de solubilité.

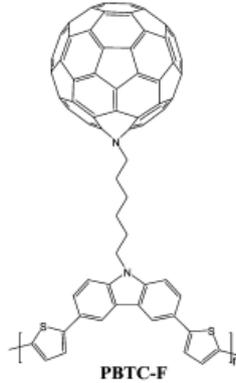


Figure 17 : Exemple d'un polymère double câble.³⁸

b Par réticulation de la couche active

Récemment, Png et al.³⁹ ont mis au point une technique de réticulation de la couche active permettant une structuration de type colonnaire ou « poriferos, sponge like » et une bonne stabilité sans perte de performances photovoltaïques. L'agent de réticulation utilisé est un dérivé d'un bis(fluorophenyl azide) qui, mélangé à des polymères semi-conducteurs comme le F8TBT ou le PFB puis exposé à de la lumière UV (254 nm), peut réticuler sans dégrader les propriétés optoélectroniques du polymère ni engendrer une photo-oxydation de la matrice hôte. L'efficacité de réticulation est relativement élevée : seulement 1 % d'agent réticulant suffit pour une épaisseur de polymère de 300 nm.

En utilisant un « phase directing agent » (PDA) sacrificiel, comme un polystyrène de faible masse moléculaire, ils ont réussi à obtenir une structure interpénétrée très proche de la structure idéale d'une cellule photovoltaïque organique (Figure 18).

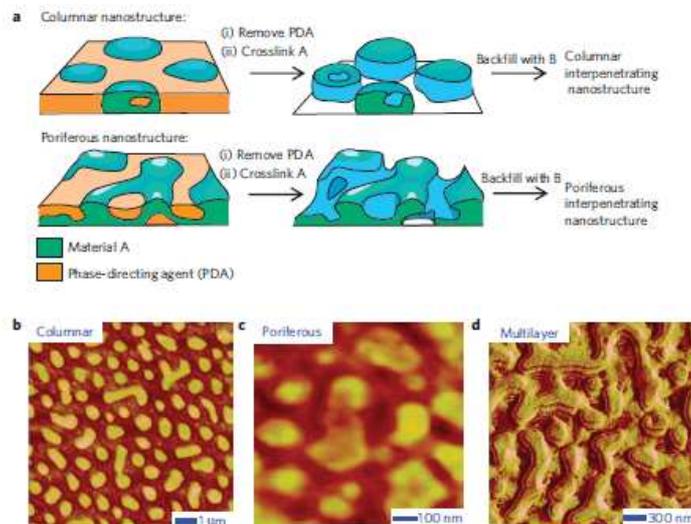


Figure 18: Hétérostructures obtenues par réticulation du matériau donneur A puis introduction du matériau accepteur B.³⁹

Cette technique peut à priori s'appliquer à tout type de matériaux polymères semi-conducteurs tant que leur bande d'absorption ne correspond pas à la transition électronique de l'agent de réticulation.

4.2 Méthodes physico-chimiques

Des méthodes physico-chimiques sont également explorées pour améliorer la morphologie de la couche active. Les solutions étudiées concernent la composition de la couche active, les conditions de dépôt, l'ajout d'additif, ou encore des traitements post-dépôt.

4.2.1 Recuit thermique et sous vapeur de solvant

Les traitements post dépôt sous forme de recuit à basse température ou d'exposition à des vapeurs de solvant modifient la morphologie et peuvent conduire à une amélioration des performances photovoltaïques. Plus particulièrement dans le cas des mélanges P3HT:C₆₀-PCBM, il a été montré que ces traitements amélioreraient à la fois les propriétés d'absorption du P3HT⁴⁰ (Figure 19) et la mobilité de porteurs de charge.

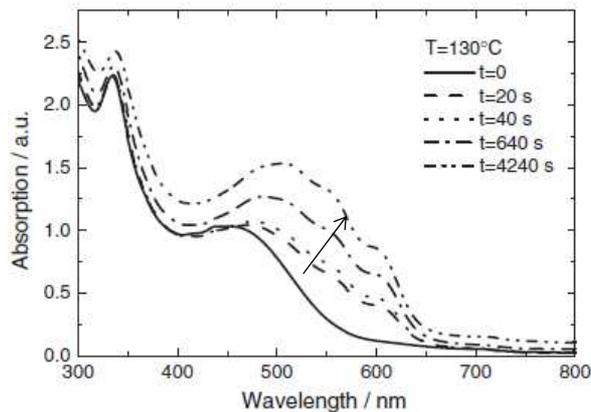


Figure 19 : Spectres d'absorption d'un mélange P3HT:C₆₀-PCBM brut (trait plein) et après des recuits thermiques successifs de différentes durées (traits en pointillés).⁴¹

Le dépôt à la tournette donne généralement lieu à des mélanges intimes et ne laisse pas le temps aux molécules de s'organiser. Le post traitement accentue la ségrégation de phases entre les deux matériaux et améliore de ce fait les propriétés mentionnées ci-dessus.^{42,43}

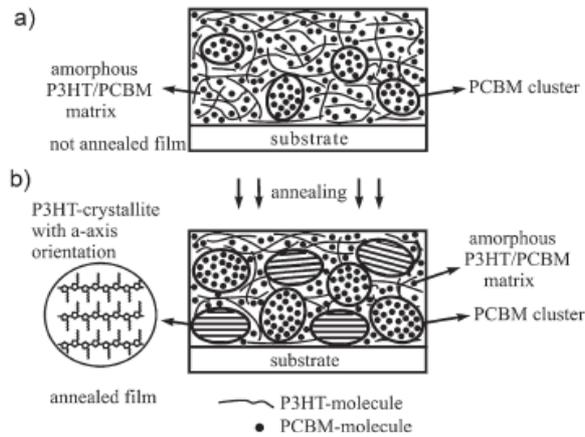


Figure 20 : Schéma illustrant le procédé de réorganisation de la couche active suite à un recuit thermique.⁴²

Cette méthode physico-chimique est relativement simple à mettre en œuvre mais néanmoins coûteuse en énergie pour une éventuelle industrialisation des cellules photovoltaïques. C'est pourquoi d'autres méthodes sont développées afin d'éviter cette étape de post-traitement. Quelques exemples sont décrits dans les paragraphes suivants.

4.2.2 Nanostructuration des matériaux avant dépôt de la couche active

Berson et al.⁴⁴ ont réussi à obtenir des nanofibres de P3HT en solutions concentrées (0,5 à 3 %) en utilisant le *p*-xylène qui possède la capacité de très bien solubiliser le polymère à température élevée et de former des nanofibres à température ambiante. Ils ont élaboré un protocole leur permettant d'isoler ces fibres sous forme de film mince, de les déposer et de les mélanger au C₆₀-PCBM. Cette structuration a permis d'obtenir des valeurs de PCE de 3,6 % sans recuit thermique alors que les cellules de références sans nanofibres ont donné des PCE de 0,65 % dans les mêmes conditions de mesures (sans post traitement).

4.2.3 Composition du mélange

De nombreuses études ont souligné l'influence de la composition de la solution polymère:fullerène sur la morphologie finale de la couche active.

Il est établi que le ratio polymère:fullerène optimal évolue en fonction du système étudié. Par exemple, les systèmes à base de MEH-PPV:C₆₀-PCBM fonctionnent mieux à un ratio 1:4.⁴⁵ Dans ce cas particulier il a été montré qu'une trop faible quantité de C₆₀-PCBM ne suffisait pas à créer une bonne percolation de phase avec le MEH-PPV et limitait le transport de charge. Pour un ratio 1:4, la taille des domaines ainsi que l'organisation des molécules au sein de ces domaines semblent optimales pour ce système. A l'opposé, si l'on prend l'exemple du système P3HT:C₆₀-PCBM, de plus faibles taux de C₆₀-PCBM (entre 1:0,6 et 1:0,8) sont requis pour atteindre une morphologie optimale, présentant à la fois une percolation de chacun des domaines et une interface entre ces domaines de taille suffisante.⁴⁶ Ceci semble résulter d'une différence de miscibilité entre les couples P3HT / C₆₀-PCBM et MEH-PPV / C₆₀-PCBM. Il est donc nécessaire d'étudier la variation de la composition pour chaque nouveau mélange.

4.2.4 Solvant, co-solvant et tensioactifs

Le solvant utilisé peut avoir un impact non négligeable sur les rendements de conversion. Shaheen et al.⁴⁷ ont observé l'augmentation de l'efficacité de leurs cellules à base de MDMO-PPV:C₆₀-PCBM (1:4) en solubilisant le mélange par du chlorobenzène au lieu du toluène. L'augmentation des performances (de 0,9 % à 2,5 %) a été attribuée à la formation de domaines plus petits au sein du film.

Dans le cas des co-solvants, les études reportées dans la littérature mettent en œuvre soit un mélange de bon solvant/mauvais solvant, soit un mélange de solvant plus ou moins sélectifs

Les travaux de Meerholz et al.⁴⁸, en reprenant le concept des nanofibres de P3HT décrits ci-dessus, appartiennent à la première catégorie. Les auteurs ont développé une méthode de mise en œuvre à partir de co-solvant, ne nécessitant plus l'étape de mise en forme préalable du polymère sous forme de nanofibres. Ils ont montré qu'en ajoutant, du nitrobenzène (mauvais solvant dipolaire) en petite quantité à la solution de chlorobenzène du mélange P3HT:C₆₀-PCBM, ils pouvaient contrôler l'aggrégation du P3HT. Ils ont par cette méthode obtenu des rendements proches de 4 % sans recours à une étape de post traitement.

Les travaux de Heeger et al.^{49,50} font appel au concept de solvant sélectif. Ainsi, les auteurs ont publié l'utilisation de dérivés de type 1,8-di(R)octane en tant qu'additif ou co-solvant du chlorobenzène pour améliorer le PCE et la morphologie des mélanges de PCPDTBT:C₆₀-PCBM et PCPDTBT:C₇₀-PCBM. Grâce à cette approche, le PCE est passé de 2,8 % à 5,5 %. Dans ce cas particulier, le co-solvant a amélioré la morphologie inter-domaines. Le mécanisme de séparation de phase est montré en Figure 21. Du fait de leur haut point d'ébullition et donc de leur cinétique d'évaporation lente, ces di-alkanes, qui solubilisent sélectivement le PCBM, autorisent celui-ci à se réarranger après l'évaporation du chlorobenzène. Le dérivé du fullerène tend à se ségréger un peu plus, formant des nanodomains de tailles adéquates

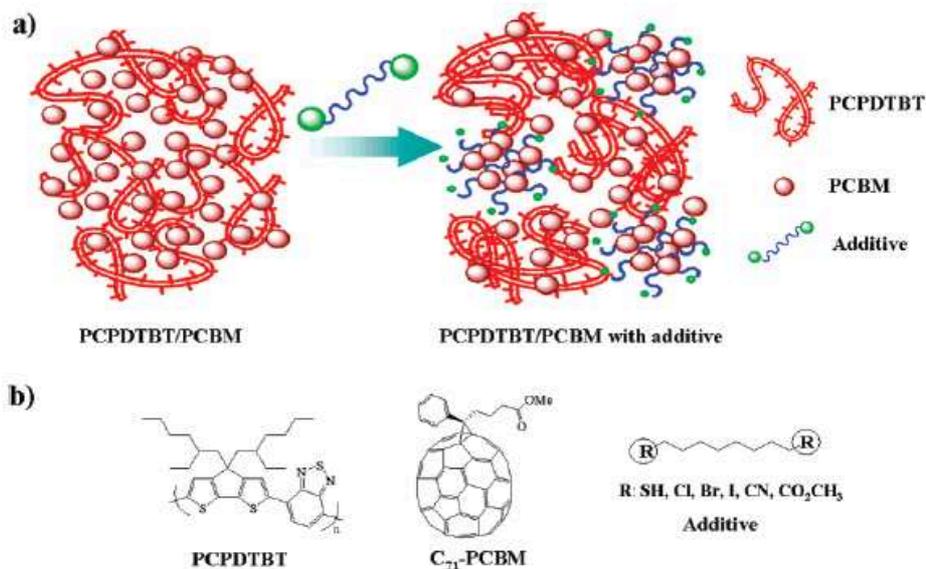


Figure 21 : a) Description schématique du rôle de l'additif dans le processus d'auto-assemblage du mélange polymère/fullerène b) Structures chimiques des matériaux.⁴⁹

Une dernière approche décrite dans la littérature, consiste à ajouter une troisième espèce dont le rôle est de compatibiliser le mélange D/A afin de stabiliser la morphologie.

Un exemple récent consiste en l'utilisation de copolymères diblocs amphiphiles permettant de réduire l'énergie interfaciale entre des composés immiscibles. L'équipe de Fréchet⁵¹ a ainsi développé un copolymère à base de fullerène et de P3HT qui, introduit à 17 % en masse dans le mélange P3HT:C₆₀-PCBM, évite une ségrégation de phase trop importante même après un recuit thermique prolongé.

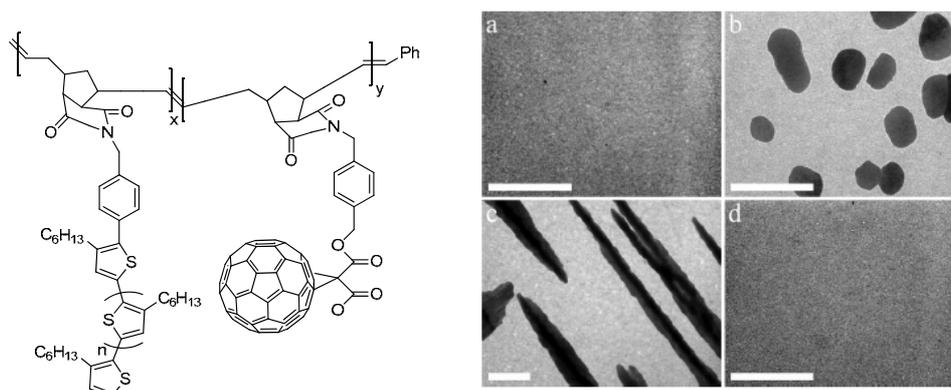


Figure 22 : Structure du copolymère diblocs utilisé comme tensioactif et images TEM des films minces de a) P3HT:C₆₀-PCBM (ratio 1 :1) avant recuit b) après un recuit d'1h à 140°C c) du mélange 1:1 P3HT:C₆₀-PCBM + 5% wt de copolymère après recuit d'1h à 140°C d) du mélange 1:1 P3HT:C₆₀-PCBM + 17% wt de copolymère après recuit d'1h à 140°C. Les domaines apparaissant en noir correspondent aux domaines riches en fullerène.⁵¹

Comme nous l'avons vu précédemment la morphologie de la couche active peut être modifiée en contrôlant des paramètres de mise en oeuvre pendant la formation du film ou par des traitements après dépôt. Néanmoins, comme le souligne Sariciftci et al.⁵², la morphologie optimale d'un film doit être explorée pour chaque nouveau type de mélange. En effet, chaque nouveau polymère est caractérisé par des propriétés physico-chimiques qui lui sont propres, conditionnant les propriétés optimales.

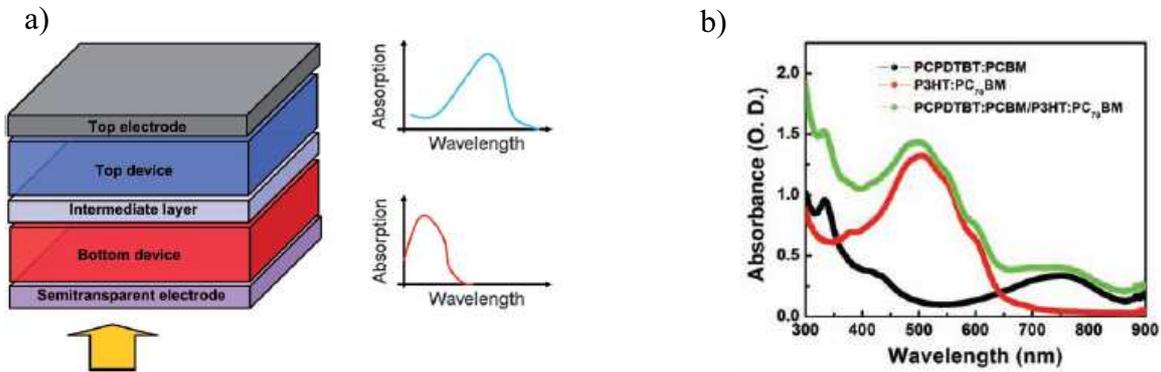
4.3 Approche physique : optimisation du dispositif

Finalement, des méthodes physiques, plutôt reliées à l'architecture du dispositif, ont également été développées afin d'améliorer les performances photovoltaïques. Ces techniques concernent principalement l'absorption de la lumière et la collecte des charges.

4.3.1 Amélioration de l'absorption

Concernant l'absorption des photons, des approches technologiques jouant sur la géométrie du dispositif ont été mises en oeuvre. On peut citer, par exemple, le cas des cellules tandems.⁵³ Ces cellules sont composées d'une structure multicouche, équivalente à deux cellules photovoltaïques connectées en série et offrent de nombreux avantages. Les spectres d'absorption des deux couches actives peuvent être combinées ainsi que la tension de circuit

ouvert. On peut citer les travaux de Kim et al.⁵⁴ comme exemple d'une cellule tandem très performante (6,5 % de rendement de conversion électrique). La combinaison du PCPDTBT et du P3HT a permis d'élargir le spectre d'absorption à pratiquement tout le spectre du visible, c'est-à-dire de 400 à 900 nm. Néanmoins, l'optimisation du dispositif est très importante pour pouvoir tirer tous les bénéfices de ce type de structure. De nombreuses équipes s'y attellent.



Il existe d'autres approches visant à maximiser l'intensité lumineuse au sein de la couche active. On peut citer pour exemple le cas des concentrateurs de lumière⁵⁵, et les travaux concernant la structuration des électrodes.⁵⁶ D'autres équipes utilisent un « espaceur optique », souvent constitué d'une couche de TiO_2 , dans le but d'optimiser la distribution de la puissance de radiation électromagnétique au sein de la couche active.⁵⁷

4.3.2 Amélioration de la collecte des charges / interfaces métal/SCO

Une autre approche physique pour améliorer les performances des cellules ainsi que leur durée de vie est d'améliorer les interfaces électrodes/SCO. Ceci peut se faire en introduisant une couche tampon qui peut être de nature organique ou inorganique.

A titre d'exemple, on peut citer le PEDOT:PSS (poly(3,4-éthylendioxythiophène) :poly(styrènesulfonate), qui est un polymère conducteur utilisé comme couche intermédiaire entre l'anode et la couche active pour augmenter le travail d'extraction électronique de l'électrode d'ITO. Il diminue également la rugosité de la couche d'ITO et facilite le dépôt de la couche organique (diminution de la tension superficielle)

Des couches tampons entre la couche active et la cathode ont aussi été développées. Elles sont souvent de nature inorganique puisque le travail d'extraction des couches polymériques est souvent inadéquat par rapport à celui du métal utilisé pour la cathode (aluminium en général). L'oxyde de titane (TiO_2) est par exemple utilisé pour améliorer la durée de vie des cellules en tant que couche barrière à l'oxygène et à l'humidité et pour empêcher la collecte des trous par la cathode.⁵⁸

De plus en plus d'équipes utilisent également des couches fluorées (à base de LiF, fluorure de lithium) au niveau de l'électrode négative. Le rôle de cette couche n'est pas parfaitement compris. Il semblerait que ce composé diminue les interactions négatives entre l'aluminium et le PCBM et limite la diffusion de la cathode au sein de la couche active.⁵⁹ L'épaisseur de la couche de LiF ne doit pas dépasser quelques dixièmes de nanomètres pour ne pas compromettre la collecte efficace des électrons.

4.3.3 Stabilité du dispositif

Finalement, un dernier point important pour l'optimisation des performances des cellules solaires organiques est relié à la stabilité du dispositif dans les conditions ambiantes. Pour protéger les cellules contre l'action de l'eau et de l'oxygène, il est nécessaire d'encapsuler le dispositif. La durée de vie des cellules à bases de P3HT:C₆₀-PCBM encapsulées est de l'ordre de 10 000 heures.⁶⁰ Ce travail étant totalement en aval de nos recherches, nous ne nous intéresserons pas plus aux techniques développées.

5. Conclusions

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés au contexte scientifique et nous avons décrit le principe de fonctionnement des dispositifs photovoltaïques organiques. Nous avons détaillé les facteurs influençant les performances photovoltaïques et les approches utilisées pour les contrôler. Différents exemples nous ont permis de mettre en valeur les nombreux paramètres pouvant être modulé au sein d'une cellule organique et les nombreuses possibilités de développement de la filière.

Dans ce contexte, cette thèse a pour objectif de réaliser des études systématiques de l'influence de certains paramètres structuraux du matériau sur les propriétés optoélectroniques et photovoltaïques. Nous nous sommes plus particulièrement intéressés à l'ingénierie macromoléculaire du polymère donneur d'électrons au vu d'une amélioration des ses propriétés optiques. Nous nous sommes donnés pour objectif d'élargir le spectre d'absorption tout en garantissant un transport de charges suffisant et une tension de circuit ouvert élevée. Dans le chapitre suivant, nous allons décrire en détail les différentes approches moléculaires ayant particulièrement inspiré nos travaux.

6. Références Bibliographiques

- ¹ European Photovoltaic Industry Association, *Global market outlook for photovoltaics until 2014*, may **2010**.
- ² R. Po, M. Maggini, and N. Camaioni, Polymer Solar Cells: Recent Approaches and Achievements, *J. Phys. Chem. C*, **2010**, 114, 695-706.
- ³ M. Wang, S.-J. Moon, D. Zhou, F. Le Formal, N. Cevey-Ha, R. Humphry-Baker, C. Grätzel, P. Wang, S.M. Zakeeruddin, and M. Grätzel, Enhanced-Light-Harvesting Amphiphilic Ruthenium Dye for Efficient Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells, *Adv. Funct. Mater.*, **2010**, 20, 1821-1826.
- ⁴ G. Dennler, M. C. Scharber, T. Ameri, P. Denk, K. Forberich, C. Waldauf, C. J. Brabec, Design Rules for Donors in Bulk-Heterojunction Tandem Solar Cells? Towards 15 % Energy-Conversion Efficiency, *Adv. Mater.*, **2008**, 20, 579-583.
- ⁵ <http://www.energy-sunbags.de/de.html>
- ⁶ Shirakawa H., Louis E.J., MacDiarmid A.G., Chiang C.K. and Heeger A.J., Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)_x, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1977**, 578-580.
- ⁷ Coropceanu V., Cornil J., da Silva Filho D., Olivier Y., Silbey R. and Jean-Luc Bredas J.L., Charge Transport in Organic Semiconductors, *Chem. Rev.*, **2007**, 107, 926-952.
- ⁸ V. Coropceanu, J. Cornil, D.A. da Silva Filho, Y. Olivier, R. Silbey, and J.-L. Bredas, Charge Transport in Organic Semiconductors, *Chem. Rev.*, **2007**, 107, 926-952.
- ⁹ Zaumseil J. and Sirringhaus H., Electron and Ambipolar Transport in Organic Field-Effect Transistors, *Chem. Rev.*, **2007**, 107, 1296-1323.
- ¹⁰ E. Collini and G. D. Scholes, Coherent Intrachain Energy Migration in a Conjugated Polymer at Room Temperature, *Science*, **2009**, 323, 369.
- ¹¹ Nunzi J.-M., Organic photovoltaic materials and devices, *C. R. Physique 3*, **2002**, 523-542.
- ¹² Sariciftci N. S., Smilowitz L., Heeger A. J., and Wudl F., Photoinduced Electron Transfer from a Conducting Polymer to Buckminsterfullerene, *Science*, **1992**, 258, 1474-1476.
- ¹³ P. W. M. Blom, V. D. Mihailetschi, L. J. A. Koster, and D. E. Markov, Device Physics of Polymer:Fullerene Bulk Heterojunction Solar Cells, *Adv. Mater.*, **2007**, 19, 1551-1566.
- ¹⁴ Tang, C. W., Two-layer organic photovoltaic cell, *Appl. Phys. Lett.*, **1986**, 48 (2), 183-185.
- ¹⁵ J.J.M. Halls, K. Pichler, R.H. Friend, S.C. Moratti and A.B. Holmes, Exciton diffusion and dissociation in a poly(p-phenylenevinylene)/C60 heterojunction photovoltaic cell, *Appl. Phys. Lett.*, **1996**, 68 (22), 3120-3122.
- ¹⁶ Urich C.L., Schwartz G., Maennig B., Gnehl, W.M., Sonntag S., Erfurth O., Wollrab E., Walzer K., Foerster J., Weiss A., Tsaryova O., Leo K., Riede M.K., Pfeiffer M., Efficient and long-term stable organic vacuum deposited tandem solar cells, *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering*, **2010**, 7722, Article number 77220G.
- ¹⁷ Günes S., Neugebauer H., and Sariciftci N. S., Conjugated Polymer-Based Organic Solar Cells, *Chem. Rev.*, **2007**, 107 (4), 1324-1338.
- ¹⁸ Scharber M.C., Mühlbacher D., Koppe M., Denk P., Waldauf C., Heeger A.J., and Brabec C.J., Design Rules for Donors in Bulk-Heterojunction Solar Cells-Towards 10% Energy-Conversion Efficiency, *Adv. Mater.*, **2006**, 18, 789-794.
- ¹⁹ C. Deibel, T. Strobel and V. Dyakonov, Role of the Charge Transfer State in Organic Donor-Acceptor Solar Cells, *Adv. Mater.*, **2010**, 22, 4097-4111.

-
- ²⁰ Kroon R., Lenes M., Hummelen J.C., W.M. Blom P., De Boer B., Small bandgap polymers for organic solar cells, *Polymer Reviews*, **2008**, 48, 531-582.
- ²¹ J. C. Hummelen, B. W. Knight, F. LePeq, and F. Wudl, Preparation and Characterization of Fulleroid and Methanofullerene Derivatives, *J. Org. Chem.*, **1995**, 60, 532-538.
- ²² J. Roncali, Synthetic Principles for Bandgap Control in Linear δ -Conjugated Systems, *Chem. Rev.*, **1997**, 97, 173-205.
- ²³ R. Kroon, M. Lenes, J. C. Hummelen, P. W. M. Blom, B. de Boer, Small Bandgap Polymers for Organic Solar Cells (Polymer Material Development in the Last 5 Years), *Polymer Reviews*, **2008**, 48, 531-582.
- ²⁴ H.A.M. van Mullekom, J.A.J.M. Vekemans, E.E. Havinga, E.W. Meijer, Developments in the chemistry and band gap engineering of donor-acceptor substituted conjugated polymers, *Materials Science and Engineering*, **2001**, 32, 1-40.
- ²⁵ Y. Yao, C. Shi, G. Li, V. Shrotriya, Q. Pei, and Y. Yang, Effects of C70 derivative in low band gap polymer photovoltaic devices: Spectral complementation and morphology optimization, *Appl. Phys. Lett.*, **2006**, 89, 153507.
- ²⁶ M. M. Wienk, J. M. Kroon, W. J. H. Verhees, J. Knol, J. C. Hummelen, P. A. van Hal, R. A. J. Janssen, Efficient Methano[70]fullerene/MDMO-PPV Bulk Heterojunction Photovoltaic Cells, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, 42, 3371-3375.
- ²⁷ Z. An, J. Yu, S. C. Jones, S. Barlow, S. Yoo, B. Domercq, P. Prins, L. D. A. Siebbeles, B. Kippelen, and S.R. Marder, High Electron Mobility in Room-Temperature Discotic Liquid-Crystalline Perylene Diimides, *Adv. Mater.*, **2005**, 17, 2580-2583.
- ²⁸ X. Zhan, Z. Tan, B. Domercq, Z. An, X. Zhang, S. Barlow, Y. Li, D. Zhu, B. Kippelen, and S. R. Marder, A High-Mobility Electron-Transport Polymer with Broad Absorption and Its Use in Field-Effect Transistors and All-Polymer Solar Cells, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129 (23), 7246-7247.
- ²⁹ T. Rousseau, A. Cravino, T. Bura, G. Ulrich, R. Ziessel and J. Roncali, Multi-donor molecular bulk heterojunction solar cells: improving conversion efficiency by synergistic dye combinations, *J. Mater. Chem.*, **2009**, 19, 2298-2300.
- ³⁰ W. Ma, C. Yang, X. Gong, K. Lee and A. J. Heeger, *Adv. Funct. Mater.*, **2005**, 15, 1617-1622.
- ³¹ Y. Kim, S. Cook, S. M. Tuladhar, S. A. Choulis, J. Nelson, J. R. Durrant, D. D. C. Bradley, M. Giles, I. McCulloch, C. S. Ha and M. Ree, A strong regioregularity effect in self-organizing conjugated polymer films and high-efficiency polythiophene:fullerene solar cells, *Nat. Mater.*, **2006**, 5, 197-203.
- ³² R.S. Loewe, P.C. Ewbank, J. Liu, L. Zhai, and R.D. McCullough, Regioregular, Head-to-Tail Coupled Poly(3-alkylthiophenes) Made Easy by the GRIM Method: Investigation of the Reaction and the Origin of Regioselectivity, *Macromolecules*, **2001**, 34, 4324-4333.
- ³³ R. Joseph Kline, M.D. McGehee, E.N. Kadnikova, J.Liu, J.M.J. Fréchet and M.F. Toney, Dependence of Regioregular Poly(3-hexylthiophene) Film Morphology and Field-Effect Mobility on Molecular Weight, *Macromolecules*, **2005**, 38, 3312-3319.
- ³⁴ I. McCulloch, M. Heeney, C. Bailey, K. Genevicius, I. MacDonald, M. Shkunov, D. Sparrowe, S. Tierney, R. Wagner, W. Zhang, M. L. Chabinyc, R.J. Kline, M.D. McGehee and M. F. Toney, Liquid-crystalline semiconducting polymers with high charge-carrier mobility, *Nat. Mater.*, **2006**, 5, 328-333.
- ³⁵ S. King, M. Sommer, S. Huettner, M. Thelakkat and S. A. Haque, Charge separation and recombination in self-organizing nanostructured donor-acceptor block copolymer films, *J. Mater. Chem.*, **2009**, 19, 5436-5441.

- ³⁶ N. Sary, F. Richard, C. Brochon, N. Leclerc, P. Lévêque, J.-N. Audinot, S. Berson, T. Heiser, G. Hadziioannou, and R. Mezzenga, A New Supramolecular Route for Using Rod-Coil Block Copolymers in Photovoltaic Applications, *Adv. Mater.*, **2010**, 22, 763-768.
- ³⁷ J. Roncali, Linear p-conjugated systems derivatized with C60-fullerene as molecular heterojunctions for organic photovoltaics, *Chem. Soc. Rev.*, **2005**, 34, 483-495.
- ³⁸ N. Berton, I. Fabre-Francke, D. Bourrat, F. Chandezon and S. Sadki, Poly(bisthiophene-carbazole-fullerene) Double-Cable Polymer As New Donor-acceptor Material: Preparation and Electrochemical and Spectroscopic Characterization, *J. Phys. Chem. B*, **2009**, 113, 14087-14093.
- ³⁹ R.-Q. Png, P.-J. Chia, J.-C. Tang, B. Liu, S. Sivaramakrishnan, M. Zhou, S.-H. Khong, H. S.O. Chan, J. H. Burroughes, L.-L. Chua, R. H. Friend and P.K.H. Ho, High-performance polymer semiconducting heterostructure devices by nitrene-mediated photocrosslinking of alkyl side chains, *Nat. Mat.*, **2010**, 9, 152-158.
- ⁴⁰ T. Erb, U. Zhokhavets, G. Gobsch, S. Raleva, B. Stühn, P. Schilinsky, C. Waldauf, C. J. Brabec, Correlation Between Structural and Optical Properties of Composite Polymer/Fullerene Films for Organic Solar Cells, *Adv. Funct. Mater.*, **2005**, 15, 1193-1196.
- ⁴¹ D Chirvase, J Parisi, J Chummelen and V Dyakonov, Influence of nanomorphology on the photovoltaic action of polymer–fullerene composites, *Nanotechnology*, **2004**, 15, 1317-1323.
- ⁴² G. Dennler, M. C. Scharber, and C. J. Brabec, Polymer-Fullerene Bulk-Heterojunction Solar Cells, *Adv. Mater.*, **2009**, 21, 1323-1338.
- ⁴³ Y. Zhao, Z. Xie, Y. Qu, Y. Geng, and L. Wang, Solvent-vapor treatment induced performance enhancement of poly(3-hexylthiophene):methanofullerene bulk-heterojunction photovoltaic cells, *Appl. Phys. Lett.*, **2007**, 90, 043504.
- ⁴⁴ S. Berson, R. De Bettignies, S. Bailly, and S. Guillerez, Poly(3-hexylthiophene) Fibers for Photovoltaic Applications, *Adv. Funct. Mater.*, **2007**, 17, 1377-1384.
- ⁴⁵ G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl and A. J. Heeger, Polymer Photovoltaic Cells: Enhanced Efficiencies via a Network of Internal Donor–Acceptor Heterojunctions, *Science*, **1995**, 270, 1789.
- ⁴⁶ M. Reyes-Reyes, K. Kim, J. Dewald, R. Lopez-Sandoval, A. Avadhanula, S. Curran, and D.L. Carrol, Meso-Structure Formation for Enhanced Organic Photovoltaic Cells, *Org. Lett.*, **2005**, 7, 5749-5752.
- ⁴⁷ Shaheen S.E., Brabec C. J., Sariciftci N. S., Padinger F., Fromherz T. and Hummelen J. C., 2.5% efficient organic plastic solar cells, *Appl. Phys. Lett.*, **2001**, 78, 6, 841-843.
- ⁴⁸ A.J. Moulé, K. Meerholz, Controlling Morphology in polymer-Fullerene mixtures, *Adv. Mater.*, **2008**, 20, 240-245.
- ⁴⁹ J. Peet, J.Y. Kim, N.E. Coates, W.L. Ma, D. Moses, A. J. Heeger and G. C. Bazan, Efficiency enhancement in low-bandgap polymer solar cells by processing with alkane dithiols, *Nat. Mater.*, **2007**, 6, 497-500.
- ⁵⁰ J. K. Lee, W. L. Ma, C.J. Brabec, J. Yuen, J. S. Moon, J. Y. Kim, K. Lee, G. C. Bazan, and A. J. Heeger Processing Additives for Improved Efficiency from Bulk Heterojunction Solar Cells, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 3619-3623.
- ⁵¹ K. Sivula, Z. T. Ball, N. Watanabe, and J. M. J. Fréchet, Amphiphilic Diblock Copolymer Compatibilizers and Their Effect on the Morphology and Performance of Polythiophene:Fullerene Solar Cells, *Adv. Mater.*, **2006**, 18, 206-210.
- ⁵² H. Hoppe and N. S. Sariciftci, Morphology of polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells, *J. Mater. Chem.*, **2006**, 16, 45-61.

-
- ⁵³ T. Ameri, G. Dennler, C. Lungenschmied and C. J. Brabec, Organic tandem solar cells: A review, *Energy Environ. Sci.*, **2009**, 2, 347-363.
- ⁵⁴ J.Y. Kim, K. Lee, N.E. Coates, D. Moses, T.-Q. Nguyen, M. Dante, A.J. Heeger, Efficient Tandem Polymer Solar Cells Fabricated by All-Solution Processing, *Science*, **2007**, 317, 222-225.
- ⁵⁵ T. Diemel, C. Bauer, I. Dolamic, D. Brühwiler, Spectral-based analysis of thin film luminescent solar concentrators, *Solar Energy*, **2010**, 84, 1366-1369.
- ⁵⁶ S-B. Rim, S. Zhao, S. R. Scully, M. D. McGehee, P. Peumansa, An effective light trapping configuration for thin-film solar cells, *Appl. Phys. Lett.*, **2007**, 91, 243501.
- ⁵⁷ B.V. Andersson, D.M. Huang, A. J. Moulé, and O. Inganäs, An optical spacer is no panacea for light collection in organic solar cells, *Appl. Phys. Lett.*, **2009**, 94, 043302.
- ⁵⁸ K. Lee, J. Y. Kim, S. H. Park, S. H. Kim, S. Cho, and A. J. Heeger, Air-Stable Polymer Electronic Devices, *Adv. Mater.*, **2007**, 19, 2445-2449.
- ⁵⁹ J. H. Park, T.-W. Lee, B.-D. Chin, D. H. Wang, O. O. Park, Roles of Interlayers in Efficient Organic Photovoltaic Devices, *Macromol. Rapid Commun.*, **2010**, 31, DOI: 10.1002/marc.201000310.
- ⁶⁰ J. A. Hauch, P. Schilinsky, S. A. Choulis, R. Childers, M. Biele, C. J. Brabec, Flexible organic P3HT:PCBM bulk-heterojunction modules with more than 1 year outdoor lifetime, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **2008**, 92, 727-731.

Chapitre 2

Chapitre 2 : Ingénierie macromoléculaire du polymère donneur d'électrons

Introduction.....	39
1. Bref rappel des objectifs.....	39
1.1 Amélioration de l'absorption et contrôle des niveaux énergétiques.....	39
1.2 Transport de charges.....	39
2. Ingénierie de la bande interdite : amélioration de l'absorption et optimisation des niveaux énergétiques frontières.....	40
2.1 Stratégie de conception moléculaire.....	40
2.2 Stabilisation de la forme quinoïdale.....	40
2.2.1 Principe.....	40
2.2.2 Quelques exemples.....	41
2.2.3 Optimisation de la structure du matériau.....	41
2.3 Concept de l'alternance de motifs donneur et accepteur d'électrons.....	43
2.3.1 Principe.....	43
2.3.2 Ingénierie des copolymères (d-a) à base de fluorène.....	44
2.3.3 Ingénierie des copolymères (d-a) à base de carbazole.....	46
3. Ingénierie moléculaire pour un meilleur transport de charges : planarisation de la molécule.....	48
3.1 Matériaux de type ladder.....	48
3.2 Exemple de motif planaire au sein de polymères à faible E_g	49
3.3 Le motif thiéno[3,2- <i>b</i>]thiophène.....	49
4. Conclusions : notre stratégie et les objectifs de cette thèse.....	50
5. Références Bibliographiques.....	52

Introduction

Nous nous intéressons à présent exclusivement au cas des cellules à hétérojonction volumique constituée de mélange polymère:PCBM. Comme annoncé précédemment, nous avons sélectionné des approches chimiques permettant de moduler l'absorption ainsi que les propriétés de transport de charges des polymères. Ce chapitre a pour objectif de présenter un état de l'art du domaine et de situer notre travail par rapport aux approches proposées par d'autres équipes. Nous allons décrire le principe des différentes approches et évaluer leurs efficacités à travers des exemples de la littérature.

1. Bref rappel des objectifs

1.1 Amélioration de l'absorption et contrôle des niveaux énergétiques

Parmi les verrous décrits dans le chapitre 1, nous avons souligné qu'un matériau à largeur de bande interdite de l'ordre de 2 eV ne pouvait interagir qu'avec une vingtaine de pourcent du flux de photons solaire incidents. Diminuer cette largeur de bande interdite, devrait permettre un meilleur recouvrement spectral et induire une augmentation du photocourant. Il faut noter néanmoins qu'une largeur de bande interdite trop faible conduirait à des positions de HOMO et LUMO défavorables pour le bon fonctionnement de la cellule. L'influence de ces niveaux énergétiques sur les performances photovoltaïques est relié à plusieurs phénomènes^{1,2}:

- Pour assurer la stabilité du polymère à l'air, l'énergie du niveau HOMO devrait être en dessous du potentiel d'oxydation de l'air (estimée à -5,27 eV). En outre, une HOMO plus basse pourrait conduire à une V_{oc} plus élevée.

- La LUMO du polymère devrait être positionnée à 0,2-0,3 eV au dessus de la LUMO de l'accepteur pour assurer un bon transfert d'électrons du donneur vers l'accepteur. Ainsi dans le cas d'un mélange avec le C₆₀-PCBM (LUMO = -4,2 eV) la position idéale de la LUMO du donneur devrait être comprise entre -3,7 et -4,0 eV.

Idéalement il faudrait donc pouvoir diminuer E_g en diminuant la LUMO du matériau, mais comme nous allons le voir par la suite, les choses ne sont pas si simples.

1.2 Transport de charges

Il est relativement bien établi que, pour atteindre de bonnes efficacités de conversion, le polymère devrait posséder une mobilité des trous de l'ordre de $10^{-3} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. Pour des valeurs plus faibles, la recombinaison des porteurs risque en effet de l'emporter sur la collecte des charges. Il est par ailleurs important que les mobilités des trous et des électrons soient du même ordre de grandeur pour éviter l'apparition de charges d'espace.³

2. Ingénierie de la bande interdite : amélioration de l'absorption et optimisation des niveaux énergétiques frontières

2.1 Stratégie de conception moléculaire

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, plusieurs paramètres peuvent à priori permettre d'agir sur la largeur de bande interdite (Figure 11, chapitre 1). Ces paramètres ne sont pas indépendants. La principale approche utilisée par les chimistes pour diminuer E_g consiste à diminuer l'alternance de la longueur de liaison ($E^{\delta r}$) en stabilisant la forme quinoïdale (plus conjuguée). Ceci se fait en renforçant le caractère « double liaison » de la liaison située entre les deux unités conjuguées, soit en rendant la forme quinoïdale énergétiquement plus favorable, soit en faisant interagir une unité donneur d'électrons et une unité accepteur d'électrons.

La première étape du travail de conception moléculaire consiste en la sélection des motifs conjugués à la base des futurs matériaux, en tenant compte de l'approche théorique utilisée. Les chimistes vont ensuite devoir faire appel à leur intuition et aux outils chimiques à disposition pour déterminer l'ordre d'accrochage des motifs conjugués ainsi que la nature et la position des groupements latéraux.

Puisque les relations structure–propriétés restent complexes et ne permettent pas de prévoir avec certitude les propriétés optoélectroniques d'un matériau, les chimistes devront moduler un certain nombre de ces paramètres de façon à optimiser le polymère initialement imaginé.

Nous allons décrire dans ce paragraphe de récents travaux de conception moléculaire et macromoléculaire utilisant soit la stabilisation de la forme quinoïdale, soit le concept de l'alternance des unités riches et pauvres en électrons.

2.2 Stabilisation de la forme quinoïdale

2.2.1 Principe

Nous allons prendre comme exemple le cas des polythiophènes. La cause principale de la valeur relativement élevée de l'énergie de bande interdite (2 eV) de ces polymères est due à la faible contribution de la forme quinoïdale énergétiquement défavorable (moins stable). Ceci a pour effet de diminuer le caractère « double liaison » de la liaison simple située entre deux unités thiophène et d'augmenter l'alternance de longueur de liaison. En revanche, dans le cas du poly(isothianaphthène) représenté Figure 1, la forme quinoïdale de l'unité thiophène est énergétiquement plus stabilisée grâce à un gain d'aromaticité dans le cycle benzénique. Ceci va induire une réduction de $E^{\delta r}$ et de la largeur de la bande interdite de près de 1 eV.⁴

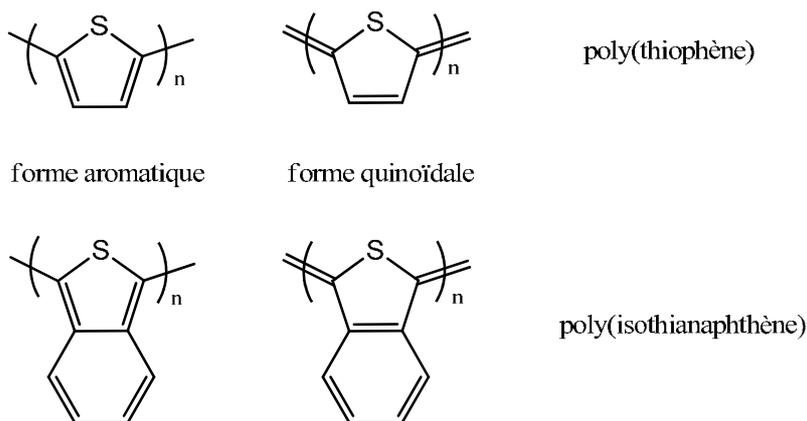


Figure 1 : Formes aromatiques et quinoïdales du poly(thiophène) et du PITN.

D'autres molécules ont été conçues et homopolymérisées en suivant l'exemple du poly(isothianaphthène) dans l'objectif d'obtenir des matériaux à faible largeur de bande interdite.

2.2.2 Quelques exemples

Pomerantz et al.^{5,6} ont beaucoup travaillé sur la synthèse de monomères et d'homopolymères à base de thiéno[3,4-*b*]thiophène et de thiéno[3,4-*b*]pyrazine et ont réussi à obtenir des matériaux solubles à faible E_g (de l'ordre de 1 eV). Deux exemples de polymères sont représentés Figure 2. Ces matériaux n'ont cependant jamais été testés en cellules solaires et ont pour principal inconvénient de posséder une HOMO trop élevée.⁷

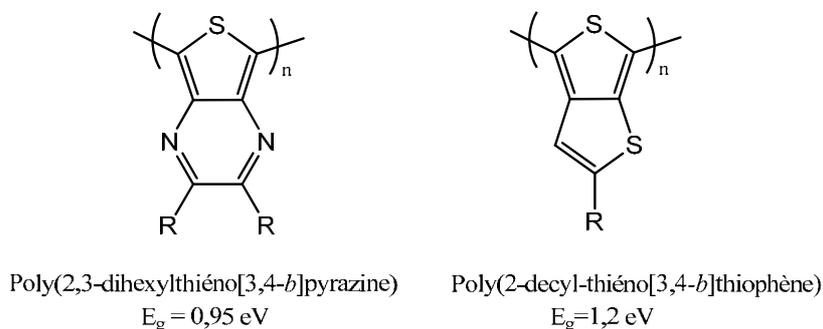


Figure 2 : Exemples de matériaux à très faible largeur de bande interdite.

D'autres chercheurs ont utilisé ces mêmes unités conjuguées au sein de polymères donneurs. Ainsi Yu et al. ont donné ses lettres de noblesse au thiéno[3,4-*b*]thiophène en établissant une série de records d'efficacité photovoltaïque à l'aide de copolymères basés sur ce motif. Néanmoins, comme nous allons le voir dans le paragraphe suivant il leur a fallu beaucoup de temps et de travail avant d'optimiser leurs matériaux.

2.2.3 Optimisation de la structure du matériau

L'équipe de Luping Yu a tout d'abord cherché à diminuer la HOMO d'un poly(thiophène) à base de thiéno[3,4-*b*]thiophène (Figure 3). L'introduction d'un groupement ester, attracteur d'électrons, au sein de la chaîne alkyle a permis de renforcer le caractère donneur du thiéno[3,4-*b*]thiophène et ainsi abaisser la HOMO. Ils ont de plus apporté une bonne solubilité au matériau, facilitant sa mise en oeuvre. Néanmoins ce matériau, nommé

PTT, d'énergie de bande interdite de 1,3 eV possède une HOMO relativement élevée (-4,76 eV) et une très faible mobilité de trou ($10^{-6} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) conduisant à de faibles performances photovoltaïques (PCE = 1 %).⁸

Pour remédier à ce problème, les auteurs ont remplacé le thiophène, présent dans le PTT, par un benzodithiophène, beaucoup plus planaire, pour apporter de la rigidité au matériau et faciliter les interactions interchaînes (Figure 3). Ce motif avait en effet fait ses preuves, pour les raisons citées précédemment, au sein de copolymères développés pour des transistors à effet de champ.⁹ Ce nouveau copolymère, nommé PTB1, possède toujours un gap relativement faible (1,6 eV), mais cette fois-ci le niveau HOMO est plus adéquat (-4,9 eV). La planarisation a permis par ailleurs d'augmenter la mobilité de trous de plus de deux ordres de grandeurs ($4,5 \times 10^{-4} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$), grâce à une meilleure délocalisation des électrons. Ces améliorations ont engendré de bonnes performances photovoltaïques avec un rendement de 4,76 % dans le cas d'un mélange PTB1:C₆₀-PCBM (ratio 1:1).¹⁰

Suite à ces résultats très encourageants, les auteurs ont étudié le rôle de la nature des chaînes latérales sur les niveaux énergétiques et la morphologie en conservant le squelette du PTB1. Les auteurs ont motivé leurs choix en estimant que les chaînes dodécyles du thiéno[3,4-*b*]thiophène pouvaient diminuer la miscibilité du polymère avec le C₆₀-PCBM et affecter négativement la morphologie du mélange. Par ailleurs, l'introduction d'un groupement fluor (électronégatif) sur l'unité conjuguée devrait leur permettre d'abaisser le niveau HOMO du polymère.

Ils ont ainsi conçu et synthétisé cinq nouveaux matériaux en modifiant les chaînes latérales R1 et R2, comme indiqué sur la Figure 3. Les résultats photovoltaïques ont mis en évidence que les mécanismes n'étaient pas si simples à contrôler et que les relations structure–propriétés étaient relativement complexes. En remplaçant les chaînes dodécyles du PTB1 par des chaînes éthylhexyles (PTB2) plus courtes mais plus encombrées, la miscibilité du polymère donneur et du C₆₀-PCBM a effectivement été améliorée et a permis de former des domaines plus petits. Ceci a eu pour effet favorable d'améliorer l'efficacité de la cellule (PCE = 5,10 %). En branchant des chaînes encore plus encombrées (cas de PTB5 ou PTB6), l'organisation du polymère ainsi que la miscibilité entre les polymères et le C₆₀-PCBM ont diminué, réduisant respectivement la mobilité ($2,6 - 4,0 \times 10^{-4} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) et l'efficacité des cellules (PCE = 2,26 - 3,02 %). L'effet de l'atome de fluor sur la diminution de la HOMO, quant à lui, a été confirmé et a permis aux auteurs d'atteindre une V_{oc} de 0,76 V pour le PTB4, contre 0,68 V pour le copolymère homologue sans fluor (PTB5). Les fortes interactions entre les atomes de fluor de molécules voisines de PTB4 ont aussi favorisé les interactions de π -stacking et donc le transport interchaînes, améliorant ainsi la valeur de mobilité ($7,7 \times 10^{-4} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$). Malgré ces deux paramètres favorables (bonnes V_{oc} et mobilité), la morphologie du mélange obtenu avec le C₆₀-PCBM (larges domaines) a limité le PCE (3,10 %). Dans l'objectif d'améliorer la morphologie du mélange, les auteurs ont introduit un co-solvant (diiodoctane), leur permettant d'atteindre 6 % de rendement avec le mélange PTB4:C₆₀-PCBM.¹¹

L'optimisation du matériau ne s'est pas arrêtée là et a conduit les auteurs à synthétiser le PBDTTT-CF, en conservant le concept de l'atome de fluor. Ils ont cette fois-ci remplacé le groupement ester par un groupement cétone de façon à baisser encore la HOMO. Avec une HOMO à -5,22 eV, une bonne mobilité à $7,0 \times 10^{-4} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, ils ont atteint les 7,7 % de rendement en mélange avec le C₇₀-PCBM.¹² Dans la continuité de ces travaux, les 8 % de PCE ont été dépassés en août dernier, mais nous ne connaissons pas encore la nature des matériaux utilisés.

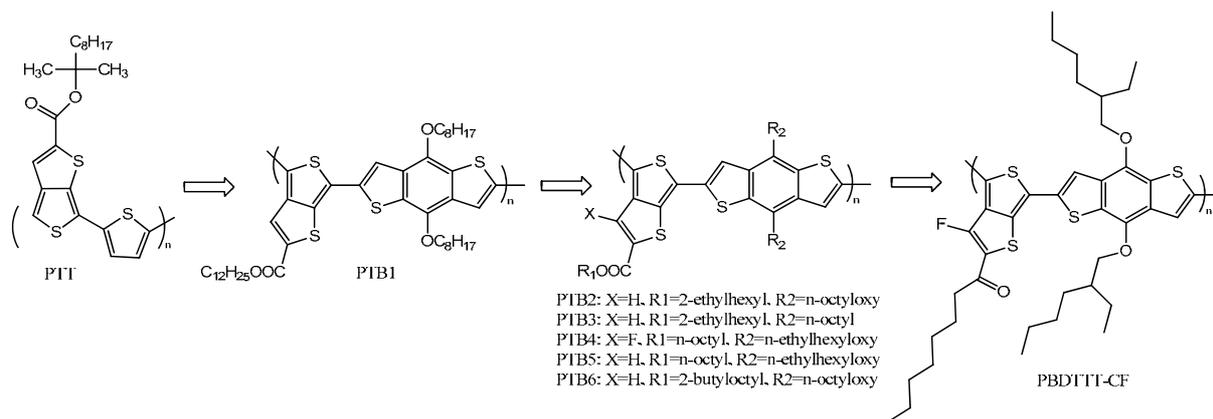


Figure 3 : Evolution de la structure du polymère à base de thiéno[3,4-*b*]thiophène pour atteindre de bonnes performances photovoltaïques.

Ces travaux ont été réalisés en étroite collaboration avec Solarmer Energy et se sont écoulés sur plus de 3 années avec l'aide d'un grand nombre de collaborateurs, sans compter qu'une série de matériaux intermédiaires à la série des PTB et des PBDTTT a aussi été synthétisée et étudiée au sein de cellules solaires. Ces travaux sont un très bon exemple de l'effort à fournir pour obtenir des polymères efficaces et mettent en valeur l'importance de l'ingénierie macromoléculaire.

La seule valeur d'énergie de bande interdite ne suffit pas à justifier l'intérêt d'un matériau pour le photovoltaïque organique. A travers cet exemple, nous avons vu que les auteurs cherchaient particulièrement à diminuer la HOMO du matériau et à obtenir des mobilités de trous suffisamment élevées, les matériaux à plus faible E_g étant les moins prometteurs.

Parallèlement à cette approche, la voie « push pull » s'est fortement développée et a permis à une autre équipe de se distinguer. Nous allons maintenant décrire son principe et étudier quelques exemples.

2.3 Concept de l'alternance de motifs donneur et accepteur d'électrons

2.3.1 Principe

Dans cette approche, pour diminuer l'alternance des longueurs de liaison, des unités riches en électrons (ou donneur *d*) sont alternées avec des unités pauvres en électrons (ou accepteur *a*) donnant lieu à des copolymères de type donneur-accepteur. Pour ces polymères, deux structures de résonance peuvent co-exister sous la forme (*d-a*) ou ($d^+=a^-$) et renforcent ainsi la forme quinoïdale, engendrant une diminution de E_g .¹³ Pour renforcer encore cette diminution, on peut augmenter le caractère donneur ou accepteur des différentes unités.

Cette stratégie a été introduite en premier lieu au sein de polysquaraine.¹⁴ En condensant cette unité avec des molécules à caractère donneur, Brocks et al. ont démontré par des modèles théoriques, l'hybridation des niveaux énergétiques du donneur et de l'accepteur. Plus particulièrement, le niveau HOMO du donneur, et le niveau LUMO de l'accepteur, s'ils sont assez proches l'un de l'autre peuvent conduire à un monomère (*d-a*) dont les HOMO et LUMO sont particulièrement rapprochés (Figure 4). Avec l'extension de la chaîne du monomère au polymère, d'autres hybridations ont lieu et conduisent à un polymère à faible largeur de bande interdite.

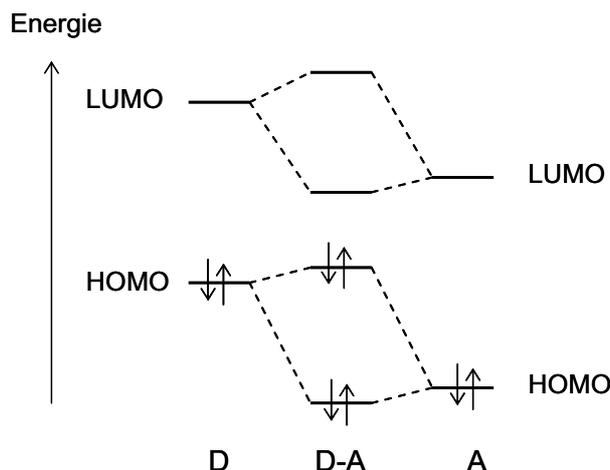


Figure 4: Hybridation des niveaux énergétiques du motif donneur et du motif accepteur conduisant à un monomère (d-a) de faible largeur de bande interdite.

De nombreuses équipes travaillent sur les copolymères alternés (d-a), mais peu d'entre elles ont réalisé une étude complète de l'influence des paramètres structuraux sur les propriétés opto-électroniques. Nous allons décrire les travaux récents des équipes d'Olle Inganäs et de Mario Leclerc qui sont les plus complets dans le domaine. Les matériaux développés ont pour point commun de contenir systématiquement la même unité donneur d'électrons, le fluorène (Inganäs) ou le carbazole (Leclerc).

2.3.2 Ingénierie des copolymères (d-a) à base de fluorène

Le motif fluorène a d'abord été utilisé pour élaborer des diodes électroluminescentes organiques. Il a en effet l'avantage de posséder une bonne mobilité de porteurs de charge. La fonctionnalisation de l'unité centrale par des chaînes alkyles le rend plus facile à mettre en oeuvre. En revanche, son absorption est limitée. Les chimistes ont donc eu l'idée de l'utiliser au sein de copolymère alternés (d-a) pour obtenir des matériaux à plus faible largeur de bande interdite mais possédant les bonnes propriétés du fluorène. Inganäs et Andersson ont beaucoup travaillé sur l'étude de ces copolymères (d-a) en développant toute une famille nommée APFO. Plus d'une quinzaine de matériaux ont à ce jour été synthétisés et étudiés. Certains d'entre eux sont représentés Figure 5.

Les auteurs ont d'abord associé le fluorène à un comonomère (d-a) de 2,1,3-benzothiadiazole (pauvre en électrons et donc à caractère accepteur) entouré par deux unités thiophènes (riches en électrons). L'utilisation de motifs (d-a) au sein du polymère à base de fluorène, a permis d'élargir l'absorption (jusqu'à 650 nm) sans trop déstabiliser la HOMO ($V_{oc} \approx 1$ V). Ils ont ensuite étudié l'impact des chaînes alkyles greffées sur le fluorène sur les propriétés optoélectroniques.^{15,16} Ils s'attendaient en particulier à observer un changement dans l'arrangement des macromolécules, pouvant ainsi modifier les propriétés de transport de charges. Aucune modification des propriétés optiques des matériaux n'a été observée. En revanche, le copolymère APFO3 (Figure 5) a donné les meilleures performances photovoltaïques grâce notamment à un facteur de forme élevé, engendré par une morphologie plus favorable. L'équipe a ensuite renforcé le caractère accepteur du comonomère, tout en maintenant la planarité, en remplaçant le 2,1,3-benzothiadiazole par le thiazoloquinoxaline. Le polymère APFO-green1 ainsi obtenu possède une largeur de bande interdite très faible (E_g

$=1,3$ eV) et une mobilité bien améliorée ($3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$).¹⁷ En revanche, cette diminution de E_g est due principalement à la diminution de la LUMO (-4,0 eV) rendant improbable le transfert d'électrons du polymère donneur vers le C_{60} -PCBM accepteur. L'équipe a dû utiliser un dérivé du fullerène à plus forte affinité électronique, le BTPF60, pour tester le copolymère donneur au sein de couches actives.¹⁸ Mais il s'est avéré que ce mélange n'était pas très performant notamment à cause d'un rendement quantique externe (EQE) très limité entre 500 et 600 nm.

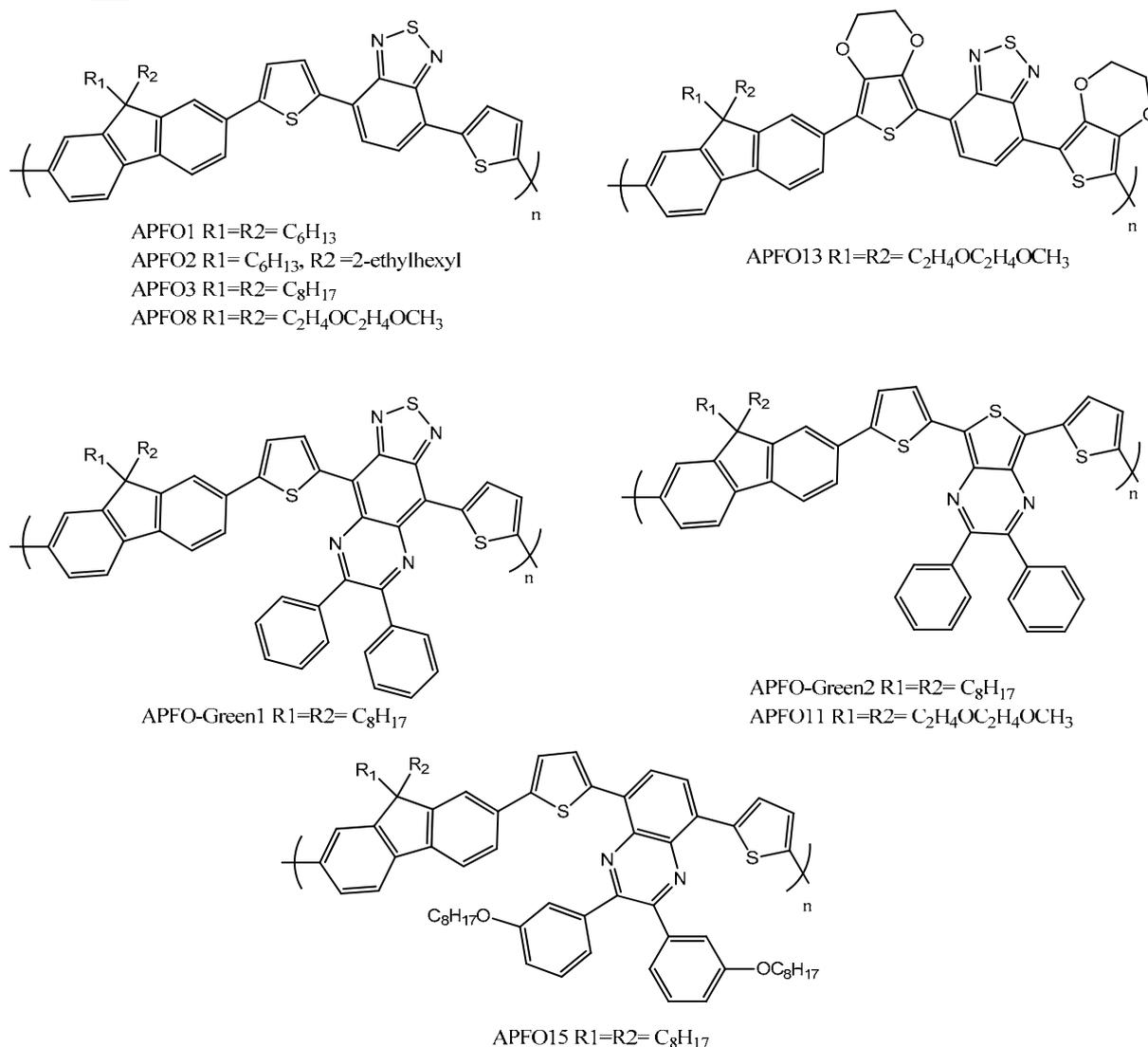


Figure 5 : Structures chimiques des copolymères (d-a) à base de fluorène.

D'autres exemples de structures sont montrés en Figure 5. L'APFO-Green 2, présente l'avantage d'avoir une LUMO mieux positionnée que l'APFO-Green1, grâce au caractère accepteur intermédiaire de la thiéno[3,4-*b*]pyrazine. Mais il présente une plus faible mobilité de trous. Une autre voie pour diminuer E_g est de renforcer le caractère riche en électron des motifs donneurs. Ceci a pu être obtenu en remplaçant les thiophènes autour du 2,1,3-benzothiadiazole par les (3,4-éthylènedioxythiophène) donnant ainsi l'APFO13. Mais la diminution de E_g se fait par la montée du niveau HOMO, ce qui risque d'être défavorable au niveau des performances des cellules (5,0 eV pour APFO13 contre 5,4 eV pour APFO8).

A force de persévérance, l'équipe d'Inganäs est arrivée à atteindre près de 4 % de rendements avec l'APFO15.¹⁹ L'ingénierie moléculaire a été utilisée cette fois-ci pour réduire la force de l'accepteur (utilisation de l'unité quinoxaline au lieu du 2,1,3-benzothiadiazole)

conduisant à une légère augmentation de E_g et un abaissement significatif de la HOMO (-6,3 eV).

Ces travaux illustrent que l'ingénierie moléculaire est capable d'optimiser les performances photovoltaïques mais n'est pas nécessairement simple à mettre en œuvre.

2.3.3 Ingénierie des copolymères (d-a) à base de carbazole

Le carbazole, un analogue du fluorène portant un atome d'azote en position 9, a été développé initialement pour résoudre le problème de stabilité du fluorène sensible à l'oxydation de son carbone en position 9. La principale limite chimique liée à ce monomère réside dans l'atome d'azote qui rend plus favorable les attaques nucléophiles en position 3 et 6 ne représentant pas les positions les plus conjuguées. Le dérivé 2,7-carbazole, plus conjugué que son homologue 3,6-, nécessite de revoir intégralement la synthèse du monomère. En contrepartie, ce dérivé présente des propriétés de transports améliorées en comparaison du polyfluorène.

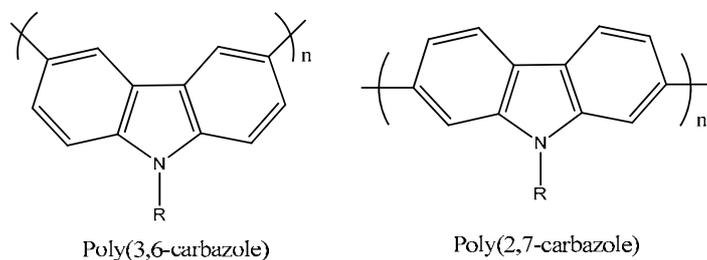


Figure 6 : Structure chimique des polycarbazoles.

Müllen et al.²⁰ ont utilisé un poly(*N*-alkyl-2,7-carbazole) au sein de cellules solaires. Il s'est avéré que les premiers rendements étaient relativement faibles (0,6 %). Leclerc et al.²¹ ont utilisé des polymères à base 2,7-carbazolenevinylène dans le but de moduler le maximum d'absorption des copolymères et d'améliorer le transport de charges par la coplanarisation des motifs. Malgré des positions des niveaux énergétiques adéquats, l'élaboration de cellules solaires n'a pas permis de dépasser les 0,8 % de rendement.

Par son caractère fortement donneur d'électron, le poly(2,7-carbazole) présentait un fort potentiel pour être utilisé au sein de copolymères alternés (d-a). C'est pourquoi M. Leclerc et al.²² ont mis au point toute une série de nouveaux copolymères basés sur l'alternance d'unités 2,7-carbazole et de trimère de type thiophène-accepteur-thiophène. En faisant varier la nature du motif accepteur, ils espéraient optimiser les propriétés d'absorption et la position des niveaux énergétiques. Ils ont pu montrer que l'augmentation du caractère accepteur du comonomère induisait une diminution de la LUMO du matériau, le cycle pyridine affectant encore plus la LUMO que le cycle benzénique (cas de PCDTPP, PCDTPT et de PCDTPX, Figure 7). À partir de la position des niveaux énergétiques et en appliquant le modèle de Scharber, ils ont estimé le potentiel de ces matériaux au sein de cellules solaires. Théoriquement le PCDTPT et le PCDTPX possèdent des niveaux énergétiques proche du matériau idéal et pourraient atteindre entre 8 et 10 % de rendements de conversion.

Il s'est cependant avéré expérimentalement que ces matériaux donnent les moins bons résultats. En effet, la nature du motif accepteur ne modifie pas seulement les niveaux énergétiques mais aussi l'organisation des molécules à l'état solide et par conséquent les

propriétés de transport de charges. La dissymétrie des motifs à base de pyridine peut en effet être à l'origine d'un assemblage moins favorable des molécules à l'état solide pouvant limiter la mobilité de trous. Les auteurs ont aussi attribué ces mauvaises performances à des problèmes de solubilité qui ont limité la masse moléculaire des polymères par précipitation lors de la polymérisation et induit une morphologie défavorable. La non-adéquation entre résultats expérimentaux et calculs théoriques peut aussi s'expliquer par le fait que le « modèle » de Scharber ne prend pas en compte certains paramètres essentiels, tels que la qualité des films, la morphologie...

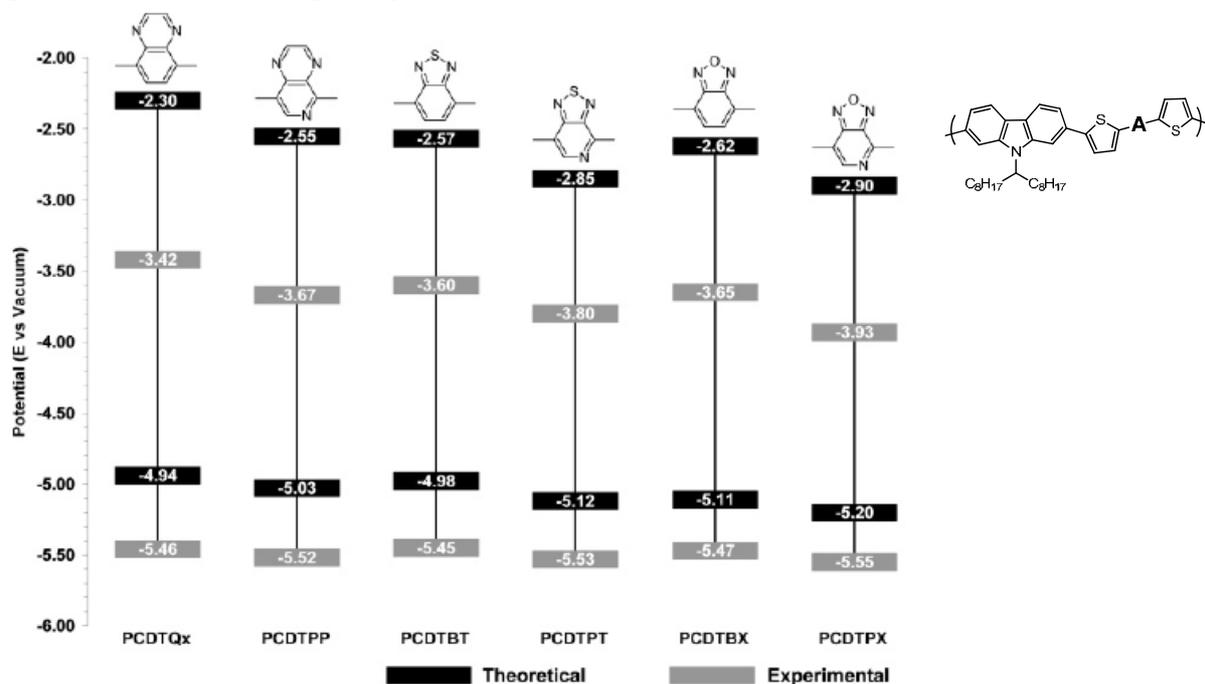


Figure 7 : Structures chimiques des 6 copolymères à base de carbazole et positions de leurs niveaux énergétiques déterminés expérimentalement ou par les calculs théoriques.²²

De cette étude, un seul matériau, le PCDTBT, ne possédant pas forcément des niveaux énergétiques les plus adéquats, mais présentant une meilleure morphologie et une meilleure mobilité, est sorti du lot. Un rendement électrique de 3,6 % a pu être atteint en mélange avec le C₆₀-PCBM (ratio 1:4).

Ce matériau est encore largement utilisé à ce jour et a permis, après optimisation de l'épaisseur de la couche active, du ratio, de la morphologie, de l'absorption (C₇₀-PCBM) et du dispositif (introduction de couches intermédiaires : espaceur optique et bloqueur de trous) d'atteindre successivement 4,6 %²³ et 6,1 %²⁴ de rendement photovoltaïque.

Comme nous l'avons vu à travers ces exemples, l'approche « push-pull » est relativement efficace et de plus en plus utilisée pour contrôler E_g, mais les mécanismes qui la régissent ne sont pas encore parfaitement établis. Elle nous intéresse plus particulièrement en raison des nombreuses voies de développement qu'elle offre. Le 2,1,3-benzothiadiazole, unité pauvre en électrons, semble être un motif suffisamment accepteur pour renforcer le caractère de la double liaison entre deux unités. Dans les études citées précédemment, ce motif est souvent associé à des unités thiophènes adjacentes, riche en électrons. Ces unités sont a priori facilement modifiables chimiquement et semblent posséder des propriétés d'absorption et de niveaux énergétiques intéressants. C'est pourquoi nous avons sélectionné ce motif dithienyl-2,1,3-benzothiadiazole pour être à la base de nos matériaux.

Néanmoins, à travers ces exemples d'ingénierie moléculaire, nous avons vu qu'une faible largeur de bande interdite ne suffisait pas pour engendrer de bonnes performances photovoltaïques. Dans chacun de ces exemples, les auteurs ont utilisé un second motif conjugué, planaire (benzodithiophène, carbazole, fluorène) pour induire un bon empilage des molécules et une meilleure mobilité de charges. Il nous faut donc associer à « notre » unité (d-a) alternée, le thiophène-benzothiadiazole-thiophène un deuxième comonomère. Nous allons pour cela décrire des exemples de la littérature qui nous ont guidé dans le choix de l'unité pouvant conduire à un bon transport de charges.

3. Ingénierie moléculaire pour un meilleur transport de charges : planarisation de la molécule

Comme nous l'avons décrit dans le chapitre précédent, un transport de charges efficace nécessite une forte délocalisation des électrons au sein de la chaîne et des interactions intermoléculaires de type π -stacking fortes. L'organisation des molécules à l'état solide est liée au mécanisme d'auto-assemblage des chaînes latérales est à la présence de motifs rigides et plans au sein du squelette. Ceci peut parfois conduire à la formation d'une phase cristalline. Notons que la nature et la position des chaînes latérales peuvent aussi modifier l'angle de torsion entre deux unités conjuguées successives. Nous allons présenter dans ce paragraphe, quelques exemples de motifs plans qui nous ont guidés dans notre choix tels que les structures de type « ladder » (ou échelle) ou les motifs fusionnés développés pour les transistors à effet de champ organiques.

3.1 Matériaux de type ladder

Parmi les premiers matériaux utilisés pour la filière électronique plastique figurent les dérivés de phénylène, cycle aromatique très conjugué facilement fonctionnalisable. Les travaux sur le poly(*p*-phénylène) PPP ont montré que le greffage des chaînes alkyles (nécessaire pour la mise en œuvre du matériau) sur le groupement phényle pouvait engendrer une torsion de la chaîne diminuant la conjugaison. L'introduction d'un pont carboné entre les deux phényles a permis de planariser la structure.²⁵

C'est ainsi que les matériaux de type « échelle » ont été développés. Du fait de leur géométrie bidimensionnelle plane et sans déformation structurale, ces matériaux ont l'avantage de bien s'organiser et de posséder un fort degré de conjugaison qui se traduit par des mobilités de porteurs de charges élevée. De plus, les propriétés optoélectroniques de ce type de matériaux peuvent être modulées en jouant sur la nature des groupements latéraux ou en introduisant des hétéroatomes comme le soufre, le silicium, ou l'azote à la place de l'atome de carbone faisant le pont.

La Figure 8 présente deux structures de matériaux de type « échelle » : le poly(indenofluorene)²⁶ et le poly(indolocarbazole)²⁷ qui présentent tous les deux une bonne mobilité de trous mais une absorption limitée.

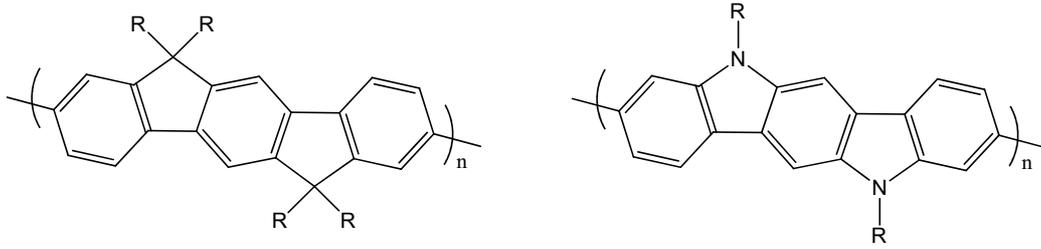


Figure 8 : Structure chimique de matériaux de type ladder.

3.2 Exemple de motif planaire au sein de polymères à faible E_g

Ce paragraphe est dédié aux matériaux dont l'objectif consiste à concilier faible largeur de bande interdite et bonnes propriétés de transport de charges par combinaison des deux approches : alternance (d-a) et utilisation de motifs ladder.

Wong et al.²⁸ ont ainsi conçu différents chromophores coplanaires à base d'unités phényles fusionnées avec des unités thiophènes (Figure 9). La conformation planaire des molécules a été confirmée par diffraction par rayons X. Au sein d'un polymère donneur ce motif échelle thiophène-phénylène-thiophène a induit de bonnes propriétés de mobilité de trous, de l'ordre de $10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ainsi qu'une morphologie favorable au sein de la couche active donnant lieu à 3,3 % de rendement.²⁹ Afin d'augmenter le photocourant, ce même motif a été utilisé au sein de copolymère alternés (d-a). Là encore, la mobilité des porteurs de charges était suffisamment élevée pour conduire à une amélioration des performances (PCE = 4,4 %).³⁰

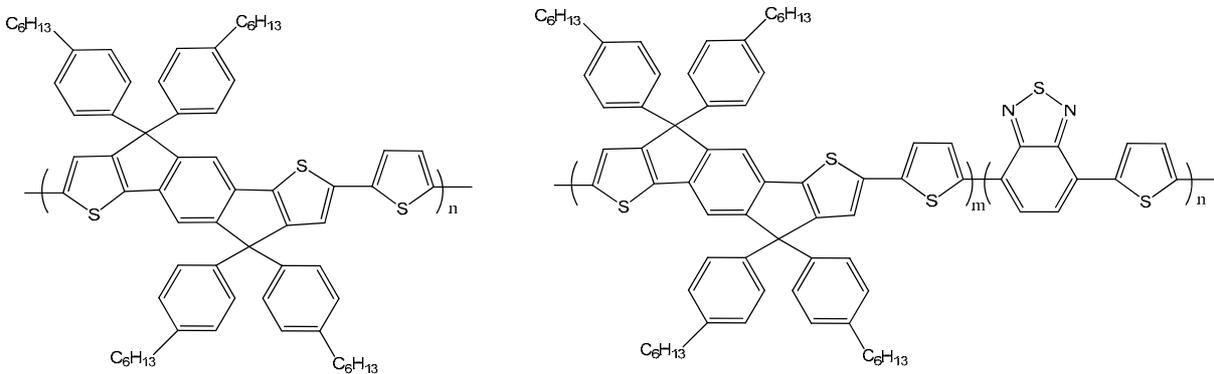


Figure 9: Structure chimique des polymères coplanaires dérivés de l'unité thiophène-phénylène-thiophène.

3.3 Le motif thiéno[3,2-*b*]thiophène

En parallèle au développement de ces molécules planaires, des matériaux à caractère de cristal liquide ont été développés dans l'objectif d'améliorer la mobilité des porteurs de charges dans les transistors à effet de champ organiques.

Les études réalisées à partir du P3HT régiorégulier ont montré la capacité du matériau à s'organiser selon une structure 2D lamellaire, avec la chaîne conjuguée orientée perpendiculairement au substrat, grâce à des traitements de surface particuliers. De très bonnes mobilités de trous ont pu être atteintes. Néanmoins, ce polymère présentait le désavantage de ne pas être suffisamment stable à l'air.

L'équipe de McCulloch³¹ a ainsi cherché à augmenter le potentiel d'ionisation (I_p) de ce type de matériaux tout en améliorant encore les propriétés de transport de charge. Ils ont

mis en évidence que l'introduction au sein de la chaîne d'alkylthiophène d'unités non substituées apportait une certaine liberté de rotation à la chaîne et conduisait à une augmentation de I_p (diminution de la conjugaison).

Dans l'objectif d'augmenter la mobilité des porteurs de charges, ils ont essayé d'augmenter la taille des cristaux et de favoriser les interactions intermoléculaires en utilisant un motif plan, et entièrement π conjugué. C'est pour ces raisons qu'ils ont utilisé le thiéno[3,2-*b*]thiophène et qu'ils ont synthétisé la famille des PBTTT (poly(2,5-bis(3-alkylthiophène-2-yl)thiéno[3,2-*b*]thiophènes).

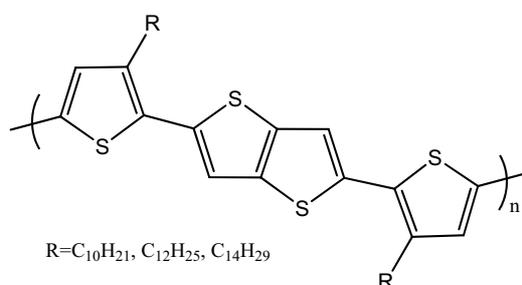


Figure 10 : Structure chimique du PBTTT.

La fusion des cycles aromatiques dans le cas du thiéno[3,2-*b*]thiophène entraîne une délocalisation des électrons moins favorable que dans le cas d'un seul cycle thiophène à cause d'une énergie de résonance plus grande. La diminution de la délocalisation électronique le long de la macromolécule engendre ainsi un abaissement du niveau HOMO.

Les auteurs ont montré que grâce à leurs propriétés de cristal liquide ces matériaux pouvaient être très bien organisés dans leur mésophase conduisant à des largeurs de domaines cristallins de près de 200 nm. Dépendamment de la longueur des chaînes alkyles et donc de l'arrangement des molécules entre elles, des mobilités entre 0,2 et 0,6 cm² V⁻¹ s⁻¹ ont pu être atteintes.

4. Conclusions : notre stratégie et les objectifs de cette thèse

Nous avons vu dans ce chapitre quelques exemples de conception et d'optimisation de matériaux afin d'obtenir de bonnes propriétés d'absorption et de transport de charge. Le concept de copolymère alterné (d-a) a largement été validé pour diminuer la largeur de bande interdite. Les copolymères à base de thiophène et 2,1,3-benzothiadiazole semblent être de bons candidats pour permettre une étude plus complète des paramètres structuraux car facilement modifiable chimiquement. Ces études illustrent aussi que les mécanismes régissant les performances de la cellule solaire ne sont pas triviaux. Ainsi les performances photovoltaïques dépendent aussi bien du positionnement des niveaux énergétiques que du transport de charge, les deux propriétés étant sensibles à la présence de motif planaire dans la structure moléculaire. Il existe de nombreux exemples de polymères incluant des motifs plans qui ont donné des mobilités de charges très élevées. Cependant, rares sont les matériaux qui combinent à la fois un bon transport de charges avec de bonnes propriétés d'absorption.

Cette conclusion nous amène finalement vers l'objectif principal de cette thèse. Il s'agit de concevoir et d'étudier une famille de nouveaux matériaux donneurs d'électrons à

faible bande interdite pouvant posséder à la fois une HOMO basse (pour une V_{oc} élevée et une bonne stabilité chimique) et une mobilité de trous suffisamment élevée. Pour étudier les relations structure–propriétés optoélectroniques de façon méthodique, nous avons choisi de conserver les mêmes motifs conjugués et de faire varier un paramètre structural à la fois. Les exemples décrits dans ce chapitre nous ont amené à sélectionner des motifs conjugués. Ainsi les comonomères à base de thiophène et de 2,1,3-benzothiadiazole semblent présenter de bonnes propriétés électroniques (donneur-accepteur), être facilement modifiables chimiquement et sont relativement bien documenté dans la littérature. A noter que plusieurs études sur des copolymères à base de thiophène et de 2,1,3-benzothiadiazole ont été publiées très récemment entre autres par Liang et al.³² et Wang et al.³³ Nous ferons plus particulièrement référence à ces travaux dans le chapitre 4, lors de la discussion de nos résultats.

Sur la base du matériau record de l'équipe de McCulloch, nous avons choisi comme deuxième monomère, l'unité thiéno[3,2-*b*]thiophène pour ses bonnes propriétés de transport de charges et sa capacité à stabiliser la HOMO.

Pour que le polymère soit mis en oeuvre par voie humide, il doit posséder une solubilité suffisante dans les solvants usuels. Pour cela nous avons introduit des chaînes alkyles sur les unités conjuguées, principalement sur le thiophène et le thiénothiophène. Nous proposons dans cette étude de faire varier la longueur, la nature et la position des chaînes alkyles sur la chaîne principale afin de faire varier la solubilité, la conformation des molécules et leur assemblage. La longueur de conjugaison de l'unité de répétition sera aussi modulée. Nous nous intéresserons aussi à la possibilité de diminuer la largeur de bande interdite en stabilisant la forme quinoïdale du thiénothiophène, et à l'amélioration du transport de charge en rendant la molécule complètement plane sur la base des matériaux de type échelle.

Ces paramètres auront bien entendu des influences directes sur l'évolution du spectre d'absorption, des niveaux énergétiques, de la morphologie et donc sur le transport de charges et les propriétés photovoltaïques. Nous essayerons de caractériser tous ces matériaux le plus méthodiquement possible afin d'en tirer des relations structure- propriétés exploitables

Le prochain chapitre sera dédié à la conception et à la synthèse de ces matériaux.

5. Références Bibliographiques

- ¹ L. J. A. Koster, V. D. Mihailetschi, and P. W. M. Blom, Ultimate efficiency of polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells, *Appl. Phys. Lett.*, **2006**, 88, 093511.
- ² M. C. Scharber, D. Mühlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A. J. Heeger, and C. J. Brabec, Design Rules for Donors in Bulk-Heterojunction Solar Cells—Towards 10% Energy-Conversion Efficiency, *Adv. Mater.*, **2006**, 18, 789-794.
- ³ G. Li, V. Shrotriya, J. Huang, Y. Yao, T. Moriarty, K. Emery and Y. Yang, High-efficiency solution processable polymer photovoltaic cells by self-organization of polymer blends, *Nat. Mater.*, **2005**, 4, 864-868.
- ⁴ J. L. Bredas, A. J. Heeger and F. Wudl, Towards organic polymers with very small intrinsic band gaps. I. Electronic structure of polyisothianaphthene and derivatives, *J. Chem. Phys.*, **1986**, 85, 4673-4678.
- ⁵ M. Pomerantz, B. Chaloner-Gilla, L. O. Harding, J.J. Tseng and W. J. Pomerantz, New processable low band-gap, conjugated polyheterocycles, *Synthetic Metals*, **1993**, 55, 960-965.
- ⁶ M. Pomerantz, X. Gu, Poly(2-decylthieno[3,4-*b*]thiophene). A New Soluble Low-Bandgap Conducting Polymer, *Synthetic Metals*, **1997**, 84, 243-244.
- ⁷ K. Lee and G. A. Sotzing, Poly(thieno[3,4-*b*]thiophene). A New Stable Low Band Gap Conducting Polymer, *Macromolecules*, **2001**, 34, 5746-5747.
- ⁸ Y. Yao, Y. Liang, V. Shrotriya, S. Xiao, L. Yu and Y. Yang, Plastic Near-Infrared Photodetectors Utilizing Low Band Gap Polymer, *Adv. Mater.*, **2007**, 19, 3979-3983.
- ⁹ H. Pan, Y. Wu, Y. Li, P. Liu, B. S. Ong, S. Zhu, and G. Xu, Benzodithiophene Copolymer—A Low-Temperature, Solution-Processed High-Performance Semiconductor for Thin-Film Transistors, *Adv. Funct. Mater.*, **2007**, 17, 3574-579.
- ¹⁰ Y. Liang, Y. Wu, D. Feng, S.-T. Tsai, H.-J. Son, G. Li and L. Yu, Development of New Semiconducting Polymers for High Performance Solar Cells, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 56-57.
- ¹¹ Y. Liang, D. Feng, Y. Wu, S.-T. Tsai, G. Li, C. Ray and L. Yu, Highly Efficient Solar Cell Polymers developed via Fine-Tuning of Structural and Electronic Properties, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 7792-7799.
- ¹² H.-Y. Chen, J. Hou, S. Zhang, Y. Liang, G. Yang, Y. Yang, L. Yu, Y. Wu and Gang Li, Polymer solar cells with enhanced open-circuit voltage and efficiency, *Nature photonics*, **2009**, 3, 649-653.
- ¹³ H.A.M. van Mullekom, J.A.J.M. Vekemans, E.E. Havinga, E.W. Meijer, Developments in the chemistry and band gap engineering of donor/acceptor substituted conjugated polymers, *Materials Science and Engineering*, **2001**, 32, 1-40.
- ¹⁴ G. Brocks and A. Tol, A theoretical study of polysquaraines, *Synthetic Metals*, **1996**, 76, 213-216
- ¹⁵ O. Inganäs, M. Svensson, F. Zhang, A. Gadis, N.K. Persson, X. Wang and M.R. Andersson, Low bandgap alternating polyfluorene copolymers in plastic photodiodes and solar cells, *Appl. Phys. A*, **2004**, 79, 31-35.
- ¹⁶ S. Admassie, O. Inganäs, W. Mammo, E. Perzon, M. R. Andersson, Electrochemical and optical studies of the band gaps of alternating polyfluorene copolymers, *Synthetic Metals*, **2006**, 156, 614-623.
- ¹⁷ E. Perzon, X. Wang, S. Admassie, O. Inganäs, M. R. Andersson, An alternating low band-gap polyfluorene for optoelectronic devices, *Polymer*, **2006**, 47, 4261-4268.
- ¹⁸ X. Wang, E. Perzon, J. L. Delgado, P. de la Cruz, F. Zhang, F. Langa, M. Andersson, and O. Inganäs, Infrared photocurrent spectral response from plastic solar cell with low-band-gap polyfluorene and fullerene derivative, *Appl. Phys. Lett.*, **2004**, 85, 5081-5083.

- ¹⁹ A. Gadisa, W. Mammo, L. M. Andersson, S. Admassie, F. Zhang, M. R. Andersson, and O. Inganäs, A New Donor–Acceptor–Donor Polyfluorene Copolymer with Balanced Electron and Hole Mobility, *Adv. Funct. Mater.*, **2007**, 17, 3836-3842.
- ²⁰ J. Li, F. Dierschke, J. Wu, A. C. Grimsdale and K. Müllen, Poly(2,7-carbazole) and perylene tetracarboxydiimide: a promising donor/acceptor pair for polymer solar cells, *J. Mater. Chem.*, **2006**, 16, 96-100.
- ²¹ N. Leclerc, A. Michaud, K. Sirois, J.-F. Morin, and M. Leclerc, Synthesis of 2,7-Carbazolenevinylene-Based Copolymers and Characterization of Their Photovoltaic Properties, *Adv. Funct. Mater.*, **2006**, 16, 1694-1704.
- ²² N. Blouin, A. Michaud, D. Gendron, S. Wakim, E. Blair, R. Neagu-Plesu, M. Belletête, G. Durocher, Y. Tao, and M. Leclerc, Toward a Rational Design of Poly(2,7-Carbazole) Derivatives for Solar Cells, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 732-742.
- ²³ S. Wakim, S. Beaupré, N. Blouin, B.-R. Aich, S. Rodman, R. Gaudiana, Y. Tao and M. Leclerc, Highly efficient organic solar cells based on a poly(2,7-carbazole) derivative, *J. Mater. Chem.*, **2009**, 19, 5351-5358.
- ²⁴ S. H. Park, A. Roy, S. Beaupré, S. Cho, N. Coates, J. S. Moon, D. Moses, M. Leclerc, K. Lee and A. J. Heeger, Bulk heterojunction solar cells with internal quantum efficiency approaching 100 %, *Nature Photonics*, **2009**, 3, 297-302.
- ²⁵ U. Scherf, Ladder-type materials, *J. Mater. Chem.*, **1999**, 9, 1853-1864.
- ²⁶ S. Setayesh, D. Marsitzky, and K. Müllen, Bridging the Gap between Polyfluorene and Ladder-Poly-p-phenylene: Synthesis and Characterization of Poly-2,8-indenofluorene, *Macromolecules*, **2000**, 33, 2016-2020.
- ²⁷ Y. Wu, Y. Li, S. Gardner, and B. S. Ong, Indolo[3,2-b]carbazole-Based Thin-Film Transistors with High Mobility and Stability, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 614-618.
- ²⁸ K.-T. Wong, T.-C. Chao, L.-C. Chi, Y.-Y. Chu, A. Balaiah, S.F. Chiu, Y.-H. Liu, and Y. Wang, Syntheses and Structures of Novel Heteroarene-Fused Coplanar π -Conjugated Chromophores, *Org. Lett.*, **2006**, 8, 5033-5036.
- ²⁹ S.-H. Chan, C.-P. Chen, T.-C. Chao, C. Ting, C.-S. Lin and B.-T. Ko, Synthesis, Characterization, and Photovoltaic Properties of Novel Semiconducting Polymers with Thiophene–Phenylene–Thiophene (TPT) as Coplanar Units, *Macromolecules*, **2008**, 41, 5519-5526.
- ³⁰ C.-P. Chen, S.-H. Chan, T.-C. Chao, C. Ting, and B.-T. Ko, Low-Bandgap Poly(Thiophene-Phenylene-Thiophene) Derivatives with Broadened Absorption Spectra for Use in High-Performance Bulk-Heterojunction Polymer Solar Cells, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 12828-12833.
- ³¹ I. McCulloch, M. Heeney, C. Bailey, K. Genevicius, I. MacDonald, M. Shkunov, D. Sparrowe, S. Tierney, R. Wagner, W. Zhang, M. L. Chabynyc, R. J. Kline, M. D. McGehee and M. F. Toney, Liquid-crystalline semiconducting polymers with high charge-carrier mobility, *Nat. Mater.*, **2006**, 5, 328-333.
- ³² F. Liang, J. Lu, J. Ding, R. Movileanu and Y. Tao, Design and Synthesis of Alternating Regioregular Oligothiophenes/Benzothiadiazole Copolymers for Organic Solar Cells, *Macromolecules*, **2009**, 42, 6107-6114.
- ³³ W. Yue, Y. Zhao, H. Tian, D. Song, Z. Xie, D. Yan, Y. Geng and F. Wang, Poly(oligothiophene-alt-benzothiadiazole)s: Tuning the Structures of Oligothiophene Units toward High-Mobility “Black” Conjugated Polymers, *Macromolecules*, **2009**, 42, 6510-6518.

Chapitre 3

Chapitre 3 : Synthèses des matériaux

Introduction.....	56
1. Objectifs et stratégie de synthèses	56
1.1 Conception des matériaux.....	56
1.1.1 Architecture de l'unité de répétition.....	56
1.1.2 Chaînes alkyles et solubilité.....	57
1.1.3 Longueur de conjugaison.....	58
1.1.4 Planarisation du motif thiophène-benzothiadiazole-thiophène TBT.....	59
1.1.5 Renforcement du caractère quinoïdale	60
1.1.6 Rôle du thiéno[3,2- <i>b</i>]thiophène.....	60
1.1.7 Polymères vs oligomères.....	61
1.2 Les outils chimiques à disposition.....	61
1.2.1 Les couplages organométalliques.....	61
<i>a. Couplage de Suzuki</i>	61
<i>b. Couplage de Stille</i>	63
1.2.2 La stratégie de synthèse.....	64
2. Synthèses des briques élémentaires.....	65
2.1 Synthèses des trimères TBT et pentamères TTBTT.....	65
2.1.1 Thiophène alkylé.....	65
2.1.2 Synthèses des trimères et pentamères avec les chaînes en position α	67
2.1.3 Synthèses des trimères et pentamères avec les chaînes en position β	68
2.1.4 Synthèse du trimère TBT non substitué.....	69
2.2 Synthèse du ladder thiophene.....	70
2.3 Synthèse des dérivés du thiénothiophène.....	71
2.3.1 Synthèse du thiéno[3,2- <i>b</i>]thiophène.....	71
2.3.2 Synthèse du 3,6-dialkylthiéno[3,2- <i>b</i>]thiophène.....	72
2.3.3 Synthèse du thiéno[3,4- <i>b</i>]thiophène.....	76
2.4 Bilan des synthèses des monomères.....	77
3. Synthèses des matériaux.....	79
3.1 Oligomères.....	79
3.2 Copolymères alternés donneur - accepteur (d-a)	80
3.2.1 Couplage de Suzuki vs Stille.....	80
3.2.2 Conditions de polymérisation et obtention des matériaux.....	82
<i>a. Protocole général de synthèse</i>	82
<i>b. Conditions des polymérisations</i>	82
3.3 Caractérisations chimiques	86
3.3.1 Les oligomères.....	86
3.3.2 Les polymères.....	86
4. Conclusions.....	88
5. Références bibliographiques.....	90

Introduction

Ce chapitre sera consacré à la conception, à la synthèse et à la caractérisation chimique des différents matériaux. Dans une première partie, nous allons décrire la stratégie de synthèse mise en place pour atteindre les objectifs définis précédemment. Les différentes variables structurales et leurs effets attendus vont être brièvement présentés. Par la suite, nous allons décrire succinctement les outils chimiques à notre disposition et discuter de leurs utilisations dans la synthèse des différentes briques élémentaires et des matériaux finaux. Finalement nous décrirons la synthèse des matériaux, polymères et oligomères ainsi que leurs caractérisations chimiques comme la détermination des masses moléculaires, des températures de dégradation ou de transitions de phases.

1. Objectifs et stratégie de synthèses

1.1 Conception des matériaux

Nous avons identifié dans le chapitre précédant les trois unités conjuguées qui seront à la base de tous nos matériaux, à savoir le thiophène, le thiéno[3,2-*b*]thiophène et le 2,1,3-benzothiadiazole. Il est question ici de réfléchir à leur association au sein des unités monomères et des polymères, ainsi qu'aux paramètres structuraux que l'on souhaite faire varier afin de définir une stratégie de synthèse. L'approche choisie lors de cette étude consiste à ne modifier qu'un seul paramètre structural à la fois dans l'objectif de pouvoir facilement comparer les matériaux les uns aux autres et de tirer un maximum d'information des effets observés.

1.1.1 Architecture de l'unité de répétition

En s'appuyant sur les travaux décrits dans la littérature, nous avons sélectionné deux motifs de répétition. Le premier consiste en l'unité thiophène-benzothiadiazole-thiophène, à la base de matériaux très performants étudiés ces dernières années.¹ Nous l'appellerons de façon générique, trimère TBT :

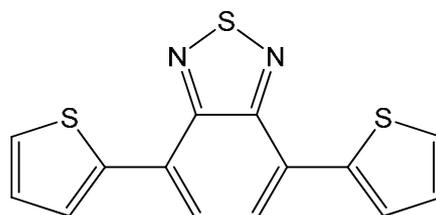


Figure 1 : Structure du trimère TBT.

Le second repose sur le travail de l'équipe de McCulloch² visant à intégrer une unité thiéno[3,2-*b*]thiophène au sein d'un polythiophène afin de tirer parti de la planarité de cette unité pour améliorer les propriétés de transport de charges. Le motif de répétition général (sans chaînes latérales) est le suivant :

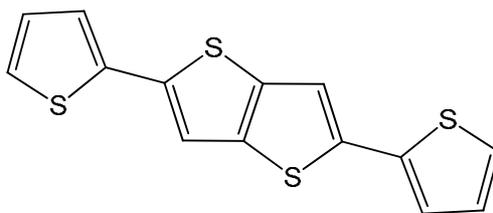


Figure 2 : Trimère de thiéno[3,2-*b*]thiophène.

En se basant sur ces différents travaux, nous avons décidé d'étudier l'unité de répétition suivante, présentée ici sans chaînes alkyles :

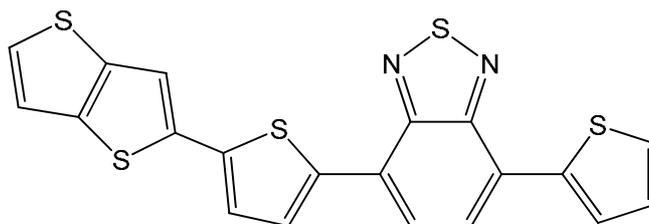


Figure 3 : Structure de l'unité de répétition à la base de notre étude.

Sauf exceptions, discutées plus en détail dans la suite de ce manuscrit, la synthèse de ce motif fera appel aux synthons suivants, présentés ici sans chaînes alkyles :

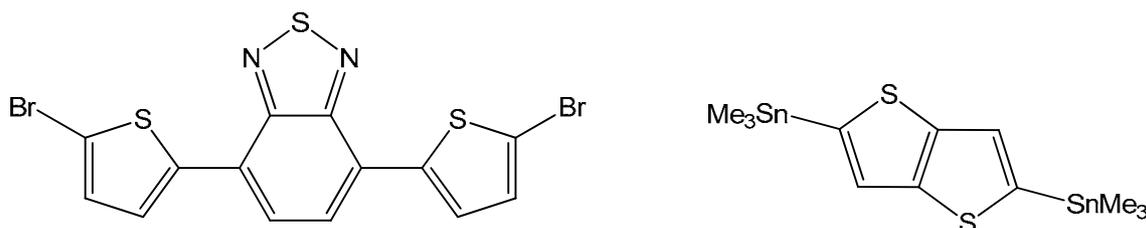


Figure 4 : Trimère TBT dibromé et thiéno[3,2-*b*]thiophène distannylé.

Ces synthons sont relativement aisément accessibles et le thiéno[3,2-*b*]thiophène, sous cette forme distannylée est facilement purifiable par recristallisation, paramètre important dans l'objectif de respecter la stoechiométrie nécessaire à une copolycondensation efficace.

1.1.2 Chaînes alkyles et solubilité

Les polymères conçus doivent posséder une solubilité suffisante dans les solvants organiques pour être facilement mis en œuvre par voie humide. Ainsi introduire des chaînes alkyles de façon covalente le long de la chaîne principale est inévitable dans le cas de polymères conjugués.

Plus les chaînes seront longues et nombreuses, plus le polymère aura des chances d'être soluble. Mais l'on sait également que ces chaînes latérales vont avoir un impact important sur l'organisation des chaînes polymères à l'état solide. Elles peuvent, en effet imposer des contraintes stériques entre unités aromatiques, menant à une certaine torsion de la chaîne macromoléculaire, mais aussi entre chaînes polymères, diminuant du même coup l'efficacité du π -stacking. Ainsi, il est reconnu que si des chaînes ramifiées améliorent la solubilité des polymères du fait de leur encombrement stérique, elles risquent dans le même

temps de diminuer la capacité d'assemblage des chaînes à l'état solide. Il est donc nécessaire de trouver le bon compromis entre solubilité et organisation à l'état solide.

Ainsi, afin d'évaluer la longueur des chaînes sur la conformation des molécules et leurs propriétés, nous allons greffer des chaînes linéaires de longueur variables, respectivement dodécyle (C12) et octyle (C8), en espérant que ces dernières apportent suffisamment de solubilité. Nous introduirons également des chaînes ramifiées en C8 (2-éthylhexyle), plus courtes, mais plus solubilisantes.

Les chaînes alkyles peuvent être facilement greffées sur les unités thiophènes entourant le motif 2,1,3-benzothiadiazole central. Les unités TBT correspondantes seront donc couplées au thiéno[3,2-*b*]thiophène pour donner la nouvelle famille de polymère nommée PTBzT²-R pour poly (P) trimère de benzothiadiazole (TBz)-*alt*-thiéno[3,2-*b*]thiophène (T²). R dépendra de la nature et de la position de la chaîne alkyle greffée sur le trimère, à savoir C12 et C8 respectivement pour des chaînes linéaires dodécyle ou octyle. EH et OEH seront utilisés pour les chaînes ramifiées 2-éthylhexyle et 2-éthylhexyloxy (Figure 5).

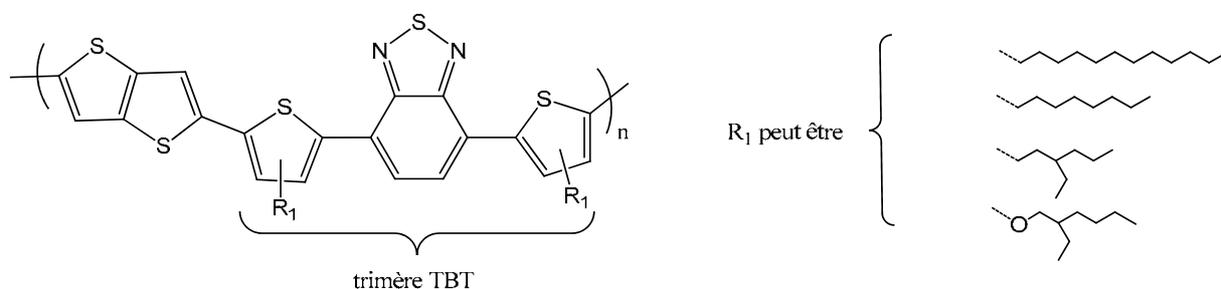


Figure 5 : Structure générale des PTBzT²-R.

1.1.3 Longueur de conjugaison

Nous évaluerons aussi, au sein de cette thèse, l'influence de la longueur du motif conjugué à caractère donneur d'électron (augmentation du nombre de doubles liaisons successives), sur les propriétés de conjugaison et de délocalisation. Pour cela, chaque trimère sera agrandi de part et d'autre d'une unité thiophène alkylé supplémentaire, conduisant au pentamère de 2,1,3-benzothiadiazole, nommé TTBT. Bien entendu, les deux chaînes alkyles supplémentaires devraient avoir pour effet d'augmenter la solubilité du matériau. Ces pentamères seront à la base des polymères nommés PPBzT²-R pour Poly (P) Pentamère de 2,1,3-Benzothiadiazole (PBz)-*alt*-Thiéno[3,2-*b*]Thiophène (T²).

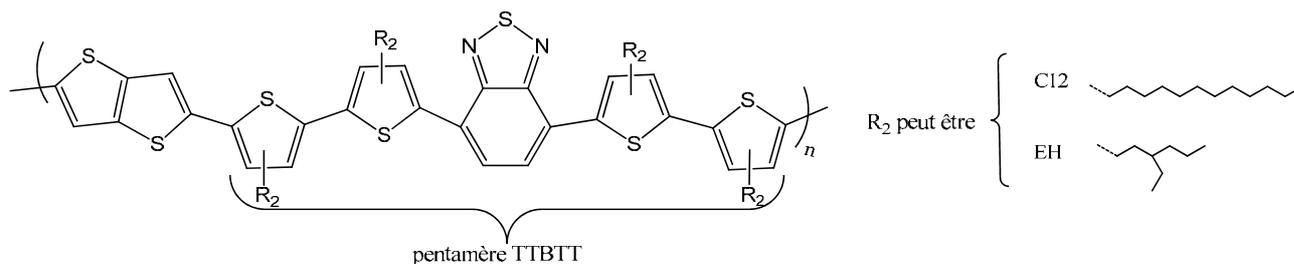


Figure 6 : Structure générale des PPBzT²-R.

1.1.4 Planarisation du motif thiophène-benzothiadiazole-thiophène TBT

Nous allons jouer sur trois paramètres pour induire de la planéité au sein de nos molécules.

Dans un premier temps, nous allons déplacer les groupements latéraux, de la position alpha (α) à la position beta (β) sur les thiophènes, de façon à diminuer la gêne stérique autour du benzothiadiazole (Figure 7). De la même manière, nous essayerons de transférer ces chaînes sur le thiéno[3,2-*b*]thiophène, pour éliminer totalement cette gêne stérique. Ceci devrait avoir pour conséquence de diminuer l'angle de torsion entre les unités thiophènes et benzothiadiazole et donc rendre plus ou moins plan ce motif. Les indices α ou β seront rajoutés aux noms des polymères selon la nomenclature précédemment décrite pour indiquer la position des chaînes alkyles sur le trimère thiophène-benzothiadiazole-thiophène (TBT).

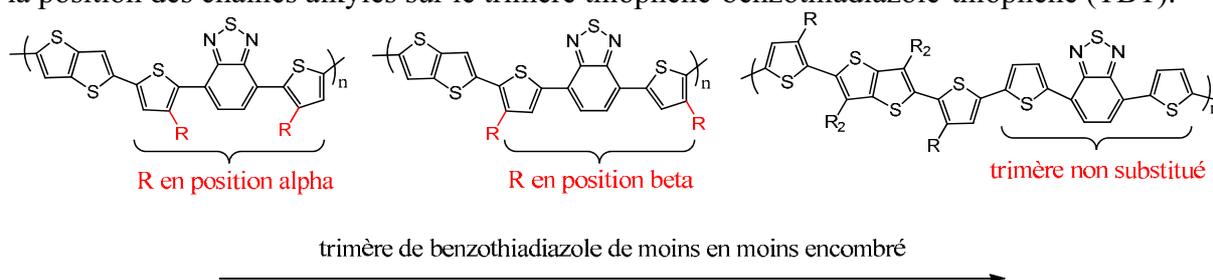


Figure 7 : Diminution de l'encombrement stérique autour du 2,1,3-benzothiadiazole.

Dans un deuxième temps, nous évaluerons l'effet de la nature de la chaîne latérale sur la planarisation. En particulier, l'introduction d'une fonction alkoxy au sein des chaînes latérales en position β de l'unité TBT, possédant un fort caractère donneur mésomère, devrait modifier l'interaction entre les unités riches en électrons et les unités pauvres en électrons au sein de la chaîne polymère. Par ailleurs, ces chaînes alkoxy devraient rendre plan les molécules. Différentes hypothèses sont discutées dans la bibliographie concernant cet effet stérique :

- certains parlent simplement de diminution de l'encombrement stérique due au plus faible rayon de Van der Waals de l'oxygène en comparaison du groupement méthylène,³
- d'autres auteurs mentionnent la présence d'interactions non liantes soufre-oxygène (S-O) comme montrées sur la Figure 8.⁴

Nous développerons ces différents effets dans le chapitre 4.

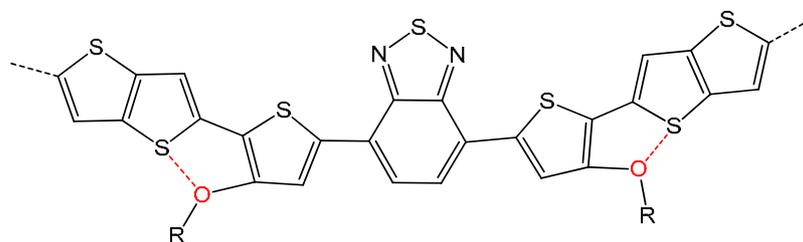


Figure 8 : Structuration du polymère par des interactions S-O.

La dernière voie mise en œuvre pour induire de la planéité sera liée à l'introduction de ponts covalents azotés (indolocarbazole) entre l'unité thiophène et l'unité benzothiadiazole de façon à obtenir un matériau de type échelle ou ladder (Figure 9).

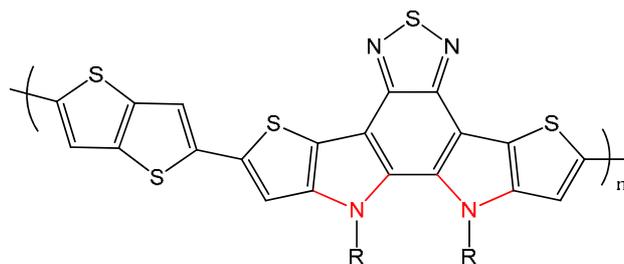


Figure 9 : Structure du matériau de type échelle.

1.1.5 Renforcement du caractère quinoïdale

Sur la base des travaux de Yu et de Yang⁵ (cf chapitre 2), nous nous sommes penchés sur l'idée de favoriser la forme quinoïdale de nos matériaux, en remplaçant le thiéno[3,2-*b*]thiophène par un thiéno[3,4-*b*]thiophène. Leurs travaux montrent qu'il est également possible de moduler les niveaux énergétiques en utilisant des fonctions éther ou ester sur la chaîne R2, ou éventuellement, en ajoutant un atome de fluor sur le cycle aromatique.

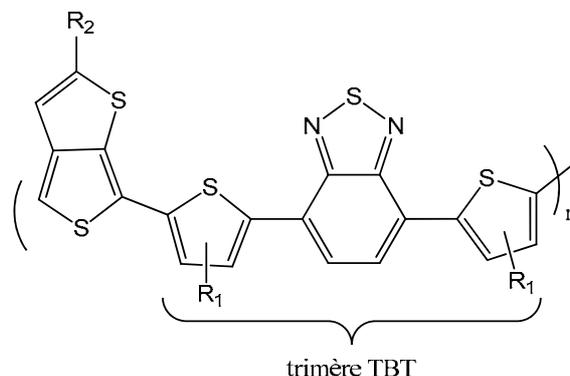


Figure 10: Matériaux à base de thiéno[3,4-*b*]thiophène.

1.1.6 Rôle du thiéno[3,2-*b*]thiophène

Afin que notre étude soit la plus complète possible, nous souhaitons connaître le rôle de chacun des paramètres structuraux y compris celui du thiéno[3,2-*b*]thiophène. C'est pourquoi nous avons conçu à partir d'un même trimère TBT, deux autres matériaux. Nous pourrions ainsi comparer l'influence du thiéno[3,2-*b*]thiophène par rapport à un simple thiophène ou à un 2,2'-bithiophène sur les propriétés optoélectroniques du matériau.

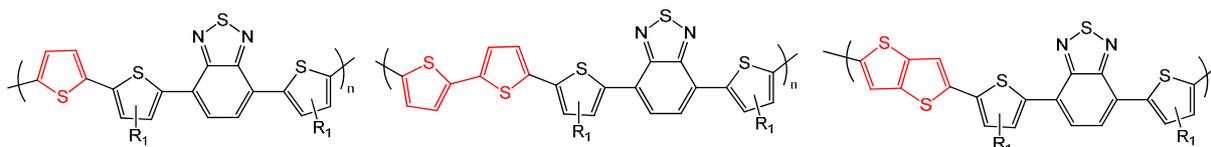


Figure 11: Effet de la longueur de conjugaison et de la délocalisation au sein d'une unité thiophène fusionnée.

1.1.7 Polymères vs oligomères

Enfin, nous présenterons également la synthèse de trois oligomères dérivés des polymères. Ces oligomères seront conçus comme des modèles permettant d'étudier plus facilement l'impact des paramètres structuraux sur les propriétés des matériaux.

1.2 Les outils chimiques à disposition

1.2.1 Les couplages organométalliques

La construction des briques élémentaires, puis par la suite des polymères, se fait essentiellement par la formation de simples liaisons carbone-carbone entre les cycles aromatiques. Bien qu'il existe des méthodes électrochimiques ou des réactions de type oxydante, l'approche principale repose sur des réactions de couplages croisés organométalliques catalysés par des métaux de transition. Les métaux de transition les plus souvent utilisés sont des complexes de nickel ou de palladium. Les composés organométalliques nucléophiles peuvent être des dérivés de Grignard (couplage de Kumada)⁶, des stannanes (couplage de Stille)⁷, des esters ou acides boroniques (couplage de Suzuki)⁸. Ils sont les plus couramment utilisés pour polymériser des unités aromatiques entre elles. En effet ces couplages sont très flexibles, compatibles avec un grand nombre de fonctions organiques, très doux et plutôt performants. Ces réactions ont, par ailleurs, été largement étudiées et utilisées pour les matériaux conjugués. Ainsi, il est facile de trouver dans la littérature, les conditions optimisées des réactions par rapport à la nature du catalyseur, du ligand ou encore du solvant pour un type de monomère donné.

En ce qui concerne la polymérisation, nous utiliserons principalement des polycondensations de type AA/BB basées sur les couplages décrits précédemment. Il faudra donc que l'un des deux comonomères soit dihalogénés et que l'autre porte deux fonctions organométalliques pour qu'ils puissent réagir ensemble.

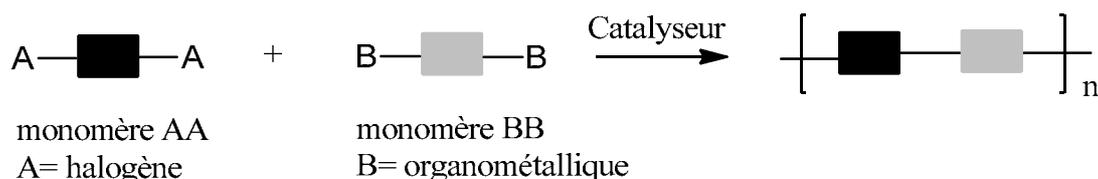


Figure 12 : Schéma des polycondensations entre 2 monomères difonctionnels.

Les réactions de Stille et de Suzuki correspondent parfaitement à ce type de polymérisation. Nous allons rappeler les mécanismes de ces couplages afin de choisir les meilleures conditions de réactions correspondant à nos molécules.

a. Couplage de Suzuki

Le couplage de Suzuki fait réagir un organoborane avec un dérivé de type R-X, X étant un très bon groupe partant (halogène ou triflate), selon la réaction suivante :

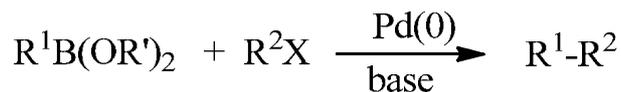


Figure 13 : Schéma réactionnel général du couplage de Suzuki.

Dans le cas particulier du couplage de Suzuki, une base est nécessaire au bon fonctionnement du cycle catalytique, puisque les organoboranes ne sont pas assez nucléophiles pour être transféré par transmétallation. L'addition de cette base va générer une charge δ^- par formation d'un At complexe de bore, rendant ce composé suffisamment nucléophile. Le cycle catalytique standard le plus souvent décrit dans la littérature est le suivant⁹, même s'il existe quelques controverses à ce sujet.

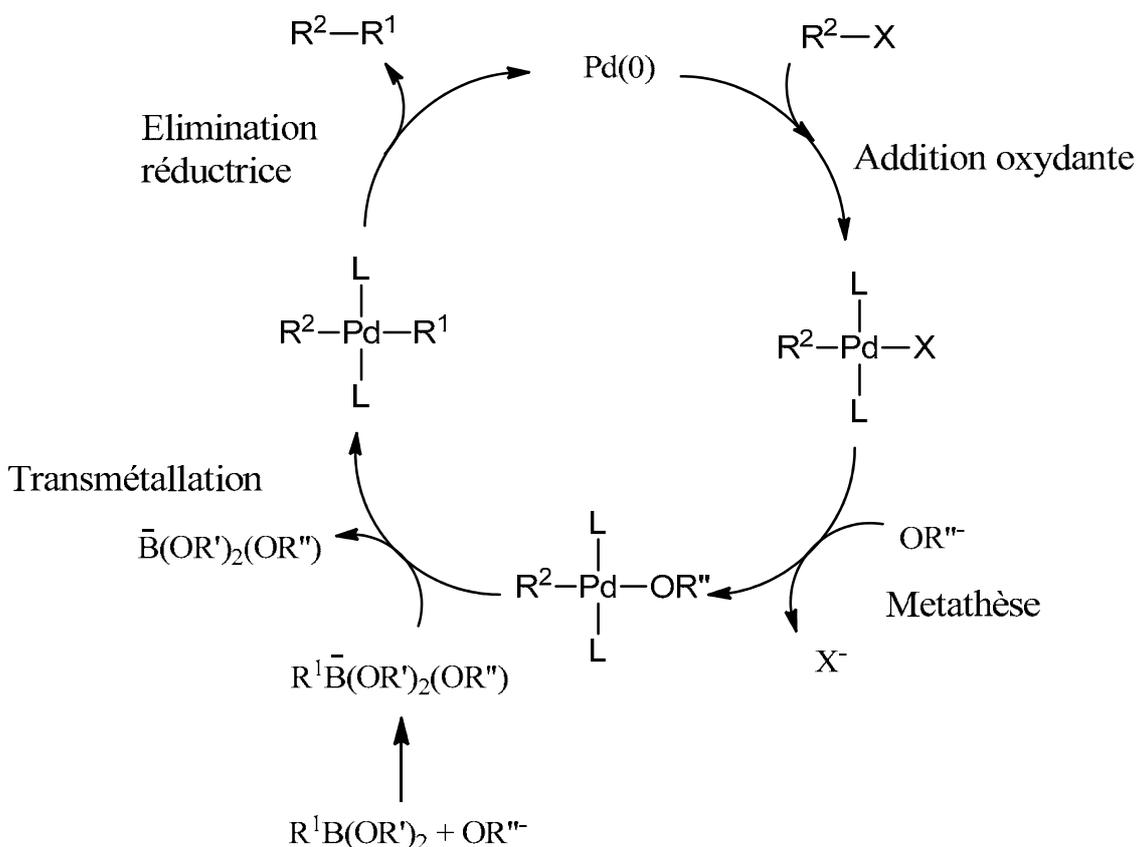


Figure 14 : Cycle catalytique général de la réaction de couplage de Suzuki.

La première étape du cycle correspond à l'addition oxydante du Pd à l'état 0, au sein de la liaison $\text{R}^2\text{-X}$ formant ainsi un complexe halogénopalladé. L'halogène est ensuite substitué par la base lors de l'étape de métathèse formant un complexe alcoxopalladé. Par transmétallation de ce complexe avec l'At complexe de Bore obtenu préalablement par réaction avec la base, on obtient le dérivé $\text{R}^2\text{-Pd-R}^1$. L'élimination réductrice régénère le catalyseur et libère le produit de couplage $\text{R}^2\text{-R}^1$.

Différents types de catalyseurs peuvent être utilisés, on peut citer le $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, le $\text{Pd}(\text{OAc})_2 + \text{Phosphine}$, $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 + \text{P}(\text{o-tolyl})_3$. Dans ces deux derniers cas, les ligands à base de phosphine réagissent dans un premier temps avec le dérivé de Pd(II) pour générer in-situ le dérivé de Pd(0). Les bases sont généralement des carbonates de potassium ou de sodium. La plupart des couplages de Suzuki sont réalisés dans des milieux hétérogènes (solvant organique

+ phase aqueuse) bien que certaines conditions (catalyseur, base) ont été explorées afin de réaliser ces réactions dans l'eau uniquement.

Ces réactions fonctionnent relativement bien à partir de dérivés benzéniques en revanche dans le cas des polymérisations de dérivés du thiophène, les rendements de conversion ainsi que les masses moléculaires sont en général limités. Ce point particulier sera discuté au paragraphe 3.2.1.

b. Couplage de Stille

La réaction mise en jeu dans la réaction de Stille est la suivante, elle fait réagir un dérivé halogéné avec un dérivé organostannane :



Figure 15 : Schéma réactionnel général de la réaction de Stille.

Dans le cas de cette réaction, l'étape de transmétallation avec un stannane est suffisamment nucléophile et ne nécessite pas l'ajout d'une base. La première étape du cycle catalytique consiste en l'addition oxydante du Pd au sein de la liaison R²-X, il s'en suit l'étape de transmétallation puis l'élimination réductrice du palladium formant le produit de couplage R¹-R².

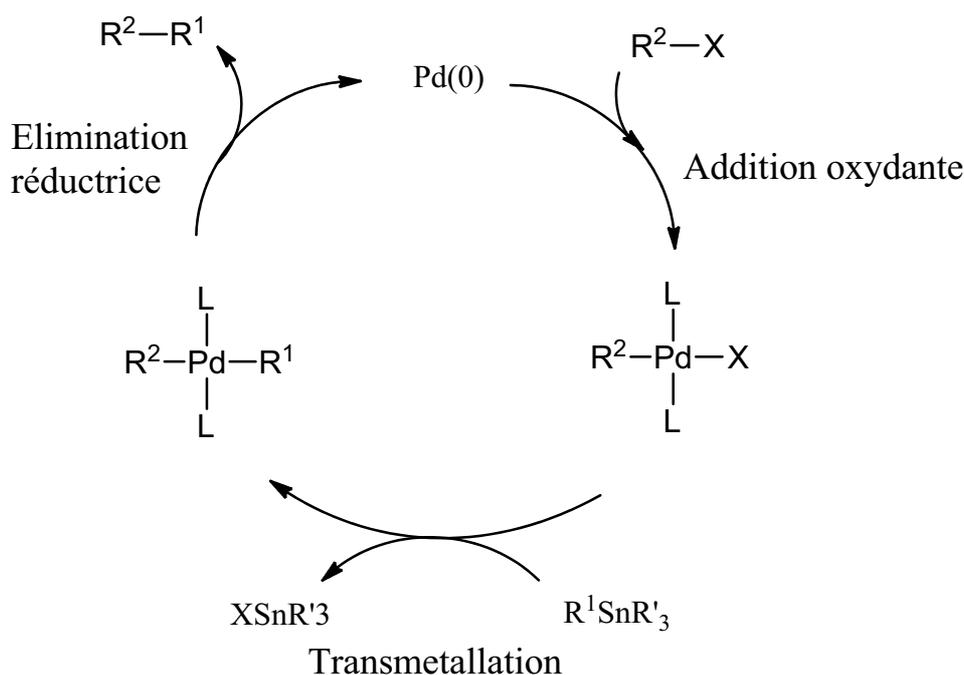


Figure 16: Cycle catalytique général des réactions de couplage de Stille.

Les catalyseurs les plus utilisés sont, comme dans le cas du couplage de Suzuki soit des dérivés de Pd(II) (Pd(OAc)₂, par exemple) soit de Pd(0) tels que Pd₂(dba)₃ ou Pd(PPh₃)₄.

Pour des problèmes de réactivités avec les thiophènes, discutés et illustrés au paragraphe 3.2.1, nous avons fait le choix d'utiliser principalement la copolycondensation par voie Stille. En contrepartie, les dérivés stannanes sont instables sur colonne chromatographique, contrairement aux dérivés boroniques plus aisés à purifier. Il nous faut

donc concevoir des comonomères portant ces fonctions organométalliques de façon à ce qu'ils soient recristallisables.

1.2.2 La stratégie de synthèse

Le choix des voies de synthèses a été guidé par différents objectifs : elles doivent être les plus faciles possibles à réaliser, en un nombre limité d'étapes avec des rendements suffisamment élevés pour avoir assez de quantité de monomères avant l'étape de polymérisation. Il est également important qu'un synthon puisse être à l'origine de plusieurs briques élémentaires. Finalement, la pureté des monomères étant absolument cruciale pour le bon fonctionnement de l'étape de polycondensation (respect de la stœchiométrie), il faut s'assurer qu'à cette étape les monomères soient aisément purifiables.

Le thiophène et nombres de ses dérivés ainsi que le 2,1,3-benzothiadiazole sont des produits commerciaux. Le thiophène peut être facilement alkylé et fonctionnalisé comme nous allons le voir au paragraphe suivant. En ce qui concerne le 2,1,3-benzothiadiazole, sa fonctionnalisation peut être limitée en raison d'un risque de rupture du cycle aromatique en cas d'attaque nucléophile par un lithien. Il est donc préférable de le dibromer. D'autant plus que ce dérivé est parfaitement cristallin et donc parfaitement purifiable.

En ce qui concerne le thiéno[3,2-*b*]thiophène, il peut être obtenu grâce à une synthèse multi étapes à partir d'un 3-bromothiophène. Nous comparerons dans cette thèse, cette voie à une voie plus moderne demandant seulement deux étapes de réaction. Le dérivé distannylé est facile à obtenir et parfaitement cristallin, donc purifiable.

Il faudra envisager une autre méthodologie de synthèse dans le cas du thiéno[3,2-*b*]thiophène alkylé, dont l'introduction de chaîne alkyle rend ce dérivé liquide, empêchant ainsi une fonctionnalisation par un stannane.

Concernant les fonctions stannanes, nous avons préféré faire réagir le chlorure de triméthylétain (ClMe_3Sn) à la place du chlorure de tributylétain, malgré sa toxicité plus importante. Les dérivés triméthylétain sont d'une part beaucoup plus réactifs mais aussi plus cristallins que les dérivés tributyle. En outre, les sous-produits de réaction, souvent solubles dans l'eau, sont plus facilement éliminés par simple extraction liquide.

Ce sont ces différentes idées qui nous ont poussées à définir la stratégie de synthèse mise en place dans la suite de ce chapitre.

Nous avons donc dans ce premier paragraphe déterminé les différents matériaux que nous voulions obtenir. Nous avons vu aussi qu'il serait préférable de synthétiser les trimères TBT et pentamères TTBTT d'une part et le dérivé du thiénothiophène d'autre part.

Dans la suite de chapitre, nous allons décrire et discuter des conditions générales de synthèse. Les conditions précises des réactions et modes opératoires seront décrits dans la partie expérimentale disponible à la fin de ce chapitre.

2. Synthèses des briques élémentaires

2.1 Synthèses des trimères TBT et pentamères TTBT

Le thiophène alkylé est un élément de base de nos différents trimères et pentamères de benzothiadiazole.

2.1.1 Thiophène alkylé

Pour apporter de la solubilité aux monomères, il faut dans un premier temps préparer le 3-alkylthiophène. Cette étape consiste à greffer une chaîne alkyle sur un 3-bromothiophène par un couplage de Kumada. On synthétise en premier lieu le dérivé grignard du bromoalcane puis le transférons par canule dans la solution de 3-bromothiophène en présence de catalyseur au nickel. Cette réaction a été réalisée avec différentes chaînes alkyles, comme présentée sur la Figure 17, et fonctionne particulièrement bien (environ 90 % de rendement). Les produits finaux sont obtenus après distillation sous vide.

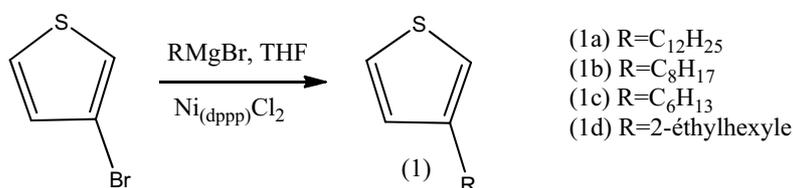


Figure 17 : Synthèse du 3-alkylthiophène.

Dans le cas particulier du 3-éthylhexyloxythiophène¹⁰, nous avons utilisé une réaction de condensation de l'alcanol catalysée au cuivre sur le 3-bromothiophène.

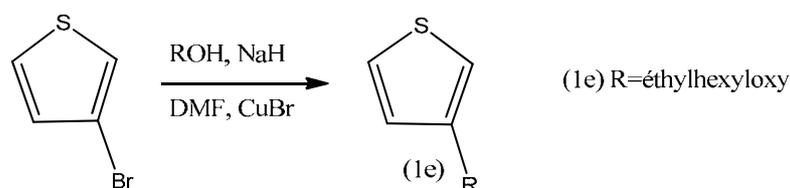


Figure 18 : Synthèse du 3-éthylhexyloxythiophène.

Les différents trimères TBT vont être synthétisés par couplage de Stille. Il nous faut donc synthétiser les dérivés 2-(triméthylstannyl)-3-alkylthiophène et 2-(triméthylstannyl)-4-alkylthiophène, afin d'obtenir respectivement les dérivés α et β (suivant la position des chaînes latérales) des unités TBT. C'est par une fonctionnalisation préférentielle de l'alkylthiophène en position 2 ou 5 que nous allons pouvoir introduire respectivement les chaînes alkyles soit en position α , soit en position β .

Prenons tout d'abord le cas des 2-(triméthylstannyl)-3-alkylthiophène (**3**, Figure 19). L'effet inductif de la chaîne alkyle, va induire une plus forte sélectivité de la position 2.¹¹ Par ailleurs, nous avons observé que l'attaque nucléophile au *n*-BuLi était plus efficace dans le cas d'un thiophène bromé (échange halogène-métal) que dans le cas d'un thiophène nu. Pour cette raison, nous avons systématiquement procédé à une étape intermédiaire de bromation du

composé **1** (3-alkylthiophène). Elle consiste à faire réagir un équivalent de N-bromosuccinimide (NBS) sur le 3-alkylthiophène, donnant accès aux composés 2-bromo-3-alkylthiophène (**2**) avec de très bons rendements (86 %). Le dérivé de stannane est obtenu après lithiation du composé **2** par échange halogène-lithium puis par substitution du lithium par le chlorure de triméthylétain. La réaction est totalement sélective et fonctionne avec de très bons rendements (90 %). Les produits obtenus étant liquides, il nous est impossible de le purifier par colonne chromatographique. Ils seront donc utilisés tels quels pour l'étape de couplage, sachant que les 3-alkylthiophène non fonctionnalisés ne pourront pas réagir à cette étape.

Le 2-(triméthylstannyl)thiophène **3c** est obtenu dans les mêmes conditions à partir du 2-bromothiophène commercial.

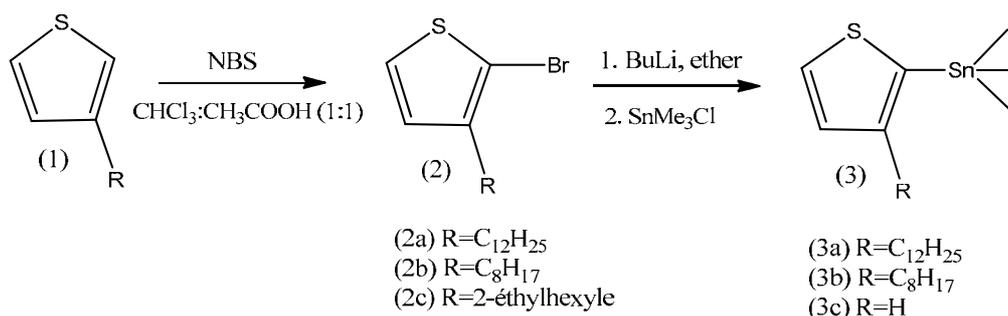


Figure 19 : Bromation puis stannylation du 3-alkylthiophène en position 2.

Afin d'obtenir les dérivés de 2-(triméthylstannyl)-4-alkylthiophène (**4**), il faut mettre en jeu des réactions régiosélectives permettant d'attaquer uniquement la position 5 du thiophène. En effet, les dérivés stannanes finaux ne pouvant pas être purifiés aisément, nous ne pouvons pas nous permettre d'utiliser un mélange de thiophène fonctionnalisé en position 2 et 5 lors de la réaction de couplage avec le benzothiadiazole sous peine de perdre la régiorégularité et d'obtenir un mélange d'unités TBT alkylés indifféremment en position α et β . Afin d'attaquer sélectivement en position 5 nous devons utiliser un dérivé lithié plus encombré que le butyllithium (*n*-BuLi). La gêne stérique entre la chaîne alkyle et le dérivé lithié limitera ainsi l'attaque en position 2. Nous avons ainsi comparé la réactivité du complexe nucléophile *n*-BuLi-tétraméthyléthylènediamine (TMEDA), du diisopropylamide de lithium (LDA) ou du *tert*-butyllithium (*t*-BuLi).

La TMEDA est capable de se coordonner au lithium ce qui a pour effet d'augmenter la taille du complexe nucléophile, mais elle a pour effet négatif de le rendre encore plus nucléophile. Il va donc y avoir une compétition entre le caractère fortement nucléophile qui va fortement favoriser l'attaque en position 2 et l'encombrement stérique qui peut lui permettre d'attaquer en position 5 du 3-alkylthiophène. Ainsi en utilisant cette voie, nous obtenons un mélange des deux produits stannylés, aisément identifiables par RMN ¹H. Pour remédier à ce problème nous pouvons former préalablement le complexe LDA qui est une base encombrée non nucléophile et va sélectivement pouvoir déprotoner la position 5 du 3-alkylthiophène. Le rendement obtenu est de l'ordre de 80 % avec 100 % de régiosélectivité. De la même manière le *t*-BuLi est suffisamment encombré pour être totalement régiosélectif.

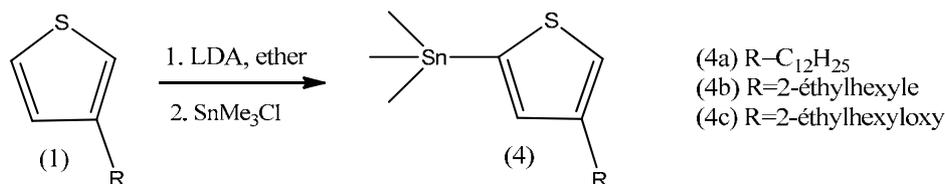


Figure 20 : Synthèse du 2-(triméthylstannyl)-4-alkylthiophène.

Suivant la position du stannane sur le cycle aromatique, nous allons pouvoir synthétiser les trimères TBT et les pentamères TTBT en position α ou β . Le 4,7-dibromo-2,1,3-benzothiadiazole¹² est obtenu selon la voie décrite dans la littérature à partir d'un mélange d'acide hydrobromique et de brome.

Par rapport aux conditions de couplage, nous avons choisi d'utiliser un complexe de Pd(0), le tetrakis(triphénylphosphine) Pd(PPh₃)₄, relativement efficace et largement utilisé pour ce type de réaction. En revanche il peut s'oxyder rapidement au contact de l'air. Ainsi afin d'être sûr de sa pureté et de son degré d'oxydation, nous allons le synthétiser pour chaque couplage réalisé selon la voie décrite par Coulson¹³ et le conserver sous argon à l'abri de la lumière.

2.1.2 Synthèses des trimères et pentamères avec les chaînes en position α

La synthèse du trimère TBT dibromé s'effectue en deux étapes. La première correspond à l'étape de couplage dans les conditions de Stille, deux équivalents de 2-(triméthylstannyl)-3-alkylthiophène vont réagir avec le 4,7-dibromo-2,1,3-benzothiadiazole en présence de Pd(0) pendant 48h. Nous obtenons un mélange de monoadduit et de diadduit qui est ensuite séparé sur colonne chromatographique pour obtenir finalement 35 % de trimère noté **5**. Ce faible rendement peut être dû à la gêne stérique induite par la chaîne alkyle. L'introduction de deux équivalents de NBS permet d'obtenir le composé **6** avec un rendement de 85 %. Pour la synthèse du pentamère, nous avons dans un premier temps choisi un couplage de Kumada afin de comparer avec la réaction de Stille précédemment mise en jeu. Le trimère **6a** a donc été mis en réaction avec deux équivalents de 2-bromomagnésien-3-dodécylthiophène conduisant ainsi au pentamère **7** qui peut être dibromé afin de donner le composé **8**. Nous avons pour cela mis en œuvre des conditions de réaction particulières, permettant de former le magnésien sous ultrasons pour une meilleure réactivité.

Ce deuxième couplage, d'un thiophène sur un autre est plus efficace (70 %) que le couplage du thiophène sur le 4,7-dibromo-2,1,3-benzothiadiazole. En passant du trimère au pentamère, le produit est passé de l'orange au rouge vif, signe de l'augmentation de la longueur de conjugaison.

Le trimère α a été réalisé à partir de chaînes linéaires en C8 (**6b**) et en C12 (**6a**) alors que le pentamère α n'a été synthétisé uniquement que dans la version présentant des chaînes en C12 (**8a**).

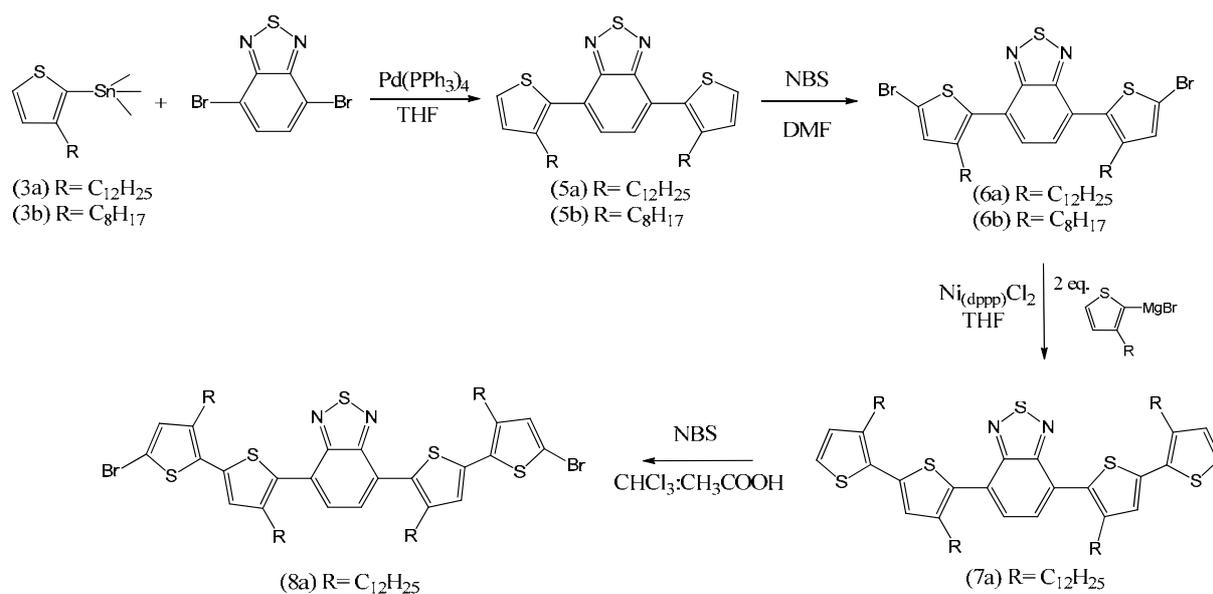


Figure 21: Synthèses des trimères et pentamères avec les chaînes alkyles en position α .

2.1.3 Synthèses des trimères et pentamères avec les chaînes en position β

De la même manière que précédemment, nous avons synthétisé des trimères TBT et des pentamères TTBTT avec les chaînes orientées en position β , soit à l'opposé du motif benzothiadiazole. Il s'est avéré que la première étape de couplage de Stille, donnant accès aux composés **9a** et **9b**, a été réalisée cette fois-ci avec de très bons rendements (près de 90 %) puisque la gêne stérique est largement moindre dans ce cas. La dibromation s'est ensuite faite par addition de deux équivalents de NBS dans le diméthylformamide (DMF). Le pentamère a été obtenu cette fois-ci par couplage de Stille, plus facile à mettre en œuvre que la Kumada dans ce cas. En effet, il est plus difficile d'obtenir le réactif de Grignard du 2-bromo-4-alkylthiophène que du 2-bromo-3-alkylthiophène.

La dibromation des dérivés **11** ont donné accès à deux nouveaux pentamères TTBTT **12a** et **12b** avec de bons rendements (~ 80 %), portant respectivement des chaînes dodécyles et 2-éthylhexyles.

Nous pouvons noter que l'introduction de chaînes ramifiées change complètement le comportement du matériau car tous les monomères synthétisés sont huileux alors que ceux contenant des chaînes linéaires sont solides. Les trimères et pentamères en β sont aussi un peu plus rouges que ceux obtenus précédemment (dérivés α) ce qui est certainement révélateur de l'augmentation de conjugaison due à une meilleure planarité de ces motifs.

En revanche, il est un peu plus difficile de travailler avec les chaînes éthylhexyloxy, à cause de la fragilité de la fonction éther notamment en milieu acide. Le couplage de Stille, menant au composé **9c**, a fonctionné à seulement 30 % de rendement et l'étape de dihalogénéation a dû être réalisée dans le chloroforme pur en faisant réagir le N-iodosuccinimide (NIS). Le produit ainsi formé **10c** a été mis sur colonne chromatographique traitée à la triéthylamine sans étape de lavage intermédiaire afin d'éviter la formation d'acide iodique pouvant réagir avec la fonction éther.

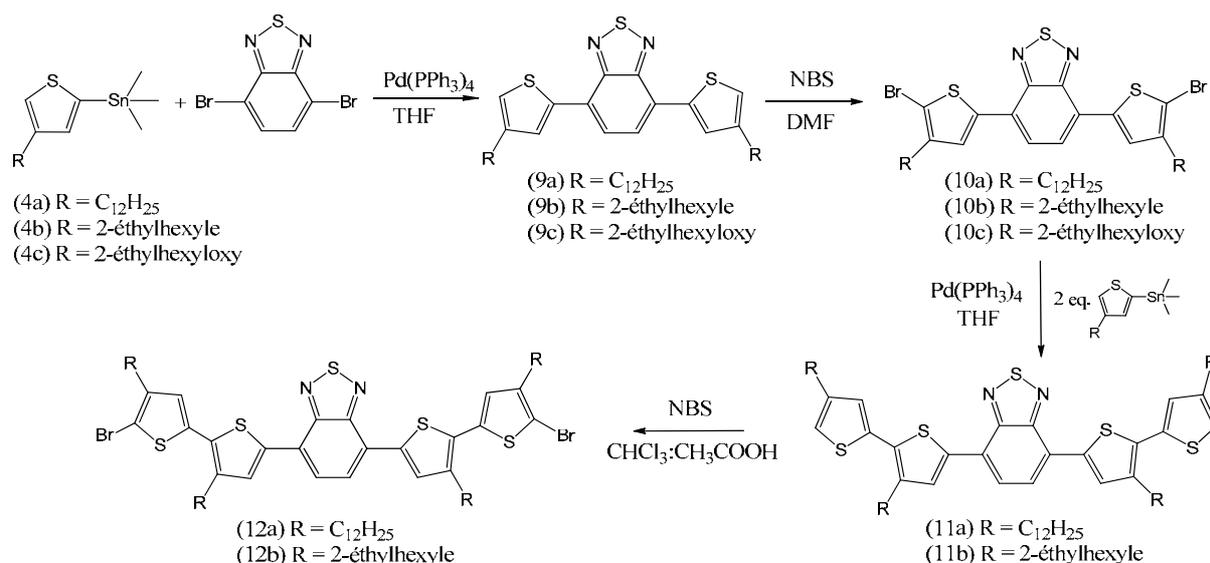


Figure 22 : Synthèses des trimères et pentamères de benzothiadiazole avec les chaînes alkyles en position β .

2.1.4 Synthèse du trimère TBT non substitué

Dans l'objectif de diminuer totalement l'angle de torsion entre les thiophènes et le benzothiadiazole, nous avons aussi synthétisé le trimère TBT non substitué **13** par un couplage de Stille entre le 2-(triméthylstannyl)thiophène **3c** et le 4,7-dibromo-2,1,3-benzothiadiazole, catalysé au Pd(PPh₃)₄. Ce trimère est un solide rouge facilement recristallisable. Afin de le rendre fonctionnel en vue d'une copolymérisation, nous avons décidé de le distannyle en espérant que le composé final soit également recristallisable. En effet, ce comonomère est destiné à être couplé avec le dérivé de thiéno[3,2-*b*]thiophène alkylé qui, comme nous allons le voir n'a pas pu être distannylé*. Nous avons pour cela choisi les groupements triméthylétains, à priori plus cristallins et nous permettant de polycondenser ce monomère dans les mêmes conditions que les autres polymères.

Le benzothiadiazole ne supportant pas les attaques nucléophiles au *n*-BuLi, nous avons eu recours au LDA pour déprotonner le trimère. Le dicarbanion ainsi synthétisé est fonctionnalisé par réaction avec le chlorure de triméthylétain. Le produit **14** a été obtenu avec un bon rendement de 84 % sous la forme de belles aiguilles rouges.

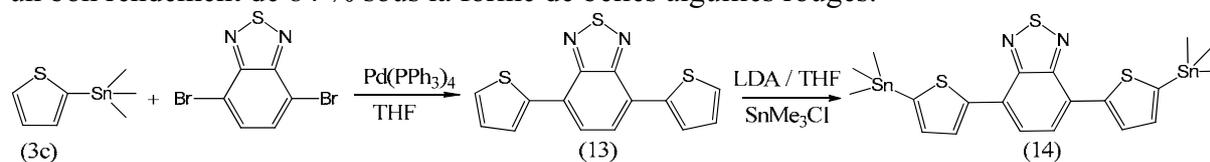


Figure 23 : Synthèse du trimère TBT non substitué.

Nous avons présenté dans ce paragraphe les différents trimères et pentamères que nous allons utiliser par la suite. Ils nous permettront de comparer l'effet de la position et de la nature des chaînes sur les propriétés des matériaux.

Afin de supprimer définitivement toute torsion entre les unités thiophènes et le motif benzothiadiazole central, nous avons eu l'idée de concevoir un motif de type échelle ou ladder, complètement plan. Ce dernier, afin d'être comparable aux trimères décrits

* Cf paragraphe 2.3.2

précédemment, doit posséder un nombre comparable de simples et doubles liaisons. En outre, nous nous sommes inspirés du motif indolocarbazole (synthétisé par Balaji et al.¹⁴), dans l'objectif de pouvoir introduire aisément des chaînes latérales, nécessaires à la solubilité du matériau.

2.2 Synthèse du ladder thiophene

La réaction clé des dérivés indolocarbazoles réside souvent dans la fermeture de cycle. Celle-ci peu se faire soit par réaction d'Ullmann, soit par réaction de Cadogan. C'est cette dernière plus simple à mettre en œuvre que nous avons retenu. Elle met en jeu une étape de cyclisation réductive de groupements nitro par l'intermédiaire de la triéthylphosphite (POEt)₃.¹⁵

Nous avons donc besoin de deux fonctions nitro soit portées par les cycles aromatiques extérieurs (thiophènes dans notre cas et phényles dans le cas de Balaji et al.), soit portés par le seul motif benzothiadiazole central. Notre choix s'est porté sur cette dernière stratégie qui nécessite la fonctionnalisation du 4,7-dibromo-2,1,3-benzothiadiazole par deux groupements nitro sur les deux dernières positions réactives, 3 et 4, du cycle benzénique. Le traitement du 4,7-dibromo-2,1,3-benzothiadiazole par un mélange d'acide nitrique fumant et d'acide sulfurique, nous donne accès au dérivé nitré **15** avec 30 % de rendement. Le trimère **16** est ensuite obtenu comme précédemment par couplage de Stille entre le 2-(triméthylstannyl)thiophène **3c** et le composé **15** avec 55 % de rendement. La réaction de Cadogan permet de réduire les groupements NO₂ par la triéthylphosphite à reflux. Le composé **17** est obtenu après colonne chromatographique et recristallisation dans l'acétone sous formes d'aiguilles jaune orangées avec un rendement de 40 %. Afin d'apporter de la solubilité à ce monomère, nous greffons des chaînes 2-éthylhexyles sur l'azote par réaction de Vilsmeier-Haak, en présence d'une base forte, le *t*-butoxyde de potassium.

Afin de pouvoir homopolymériser ou copolymériser ce motif échelle **18**, deux équivalents de NIS sont introduits dans un mélange équimolaire de chloroforme et d'acide acétique donnant accès au motif ladder thiophène **19** avec un rendement de 80 %.

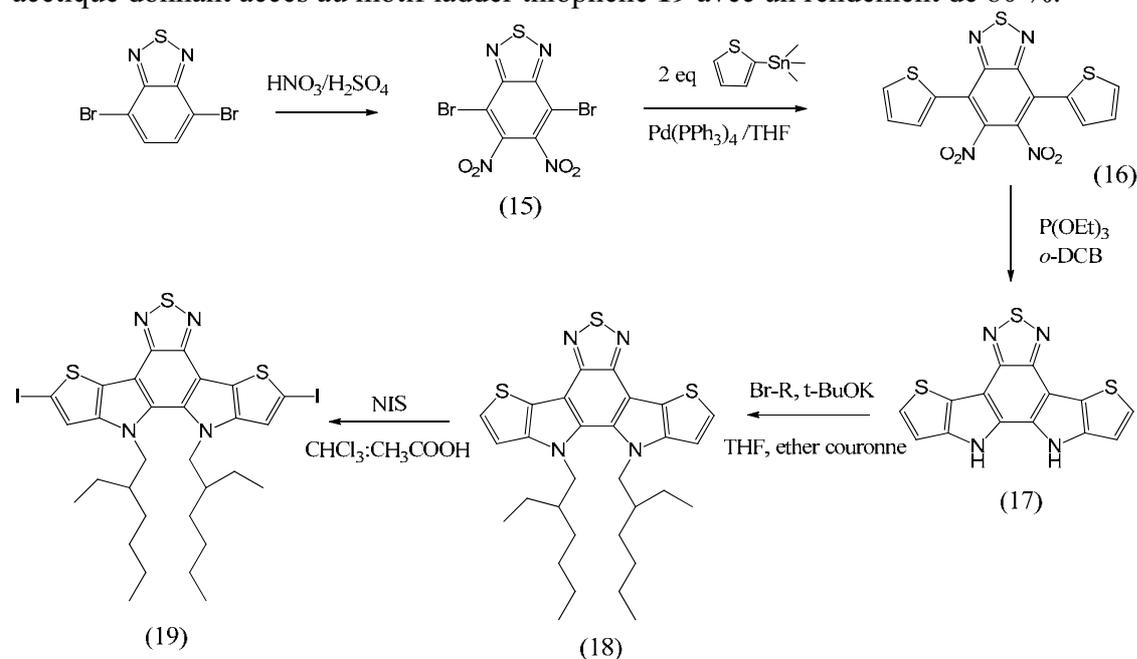


Figure 24 : Synthèse du motif ladder thiophène.

Nous allons maintenant, nous intéresser aux comonomères basés sur le motif thiénothiophène.

2.3 Synthèse des dérivés du thiénothiophène

2.3.1 Synthèse du thiéno[3,2-*b*]thiophène

Différentes routes ont été reportées dans la littérature en ce qui concerne la synthèse du thiéno[3,2-*b*]thiophène. Nous allons décrire ici deux voies que nous avons mis en œuvre, la **voie A**¹⁶, largement utilisée, par exemple par l'équipe de McCulloch, offrant des rendements de 60 % sur les quatre étapes de synthèse et pouvant être appliquée à de larges quantités. La **voie B**, quant à elle, a été élaborée très récemment par Matzger¹⁷ et a pour avantage de se faire seulement en deux étapes. Le motif thiéno[3,2-*b*]thiophène étant constitué de deux thiophènes fusionnés, sa synthèse démarre donc logiquement par la fonctionnalisation d'un thiophène de façon à pouvoir réaliser une fermeture de cycle. Regardons d'un peu plus près les étapes mises en jeu.

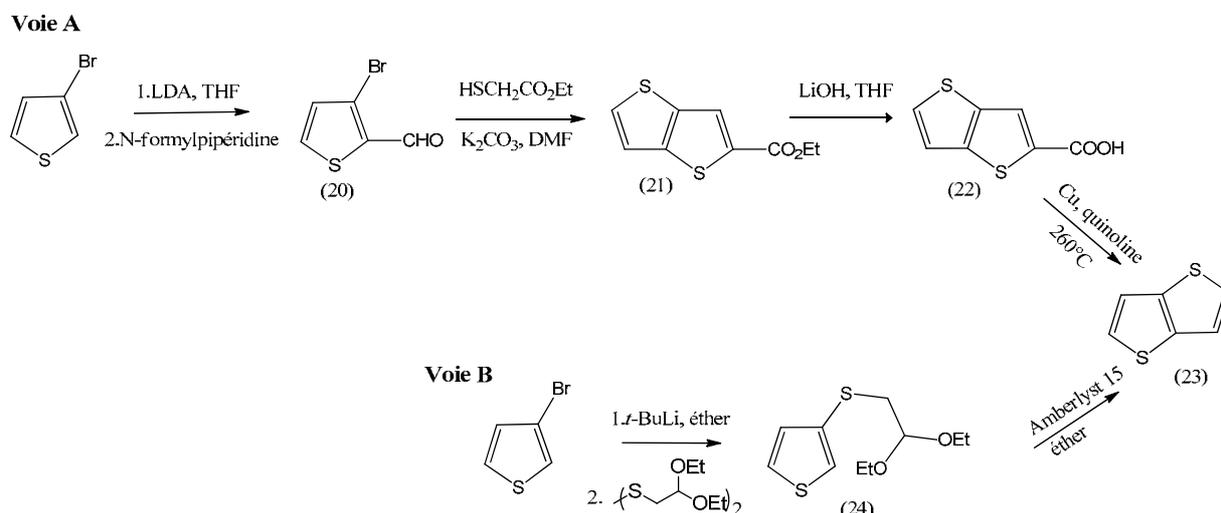


Figure 25 : 2 voies de synthèses du thiéno[3,2-*b*]thiophène.

Dans la **Voie A**, le 3-bromothiophène est lithié en position 2 par le LDA. L'anion est ensuite quenché avec du diméthylformamide ou de la N-formylpiperidine afin de former l'aldéhyde correspondant **20**. Le traitement de ce composé par l'éthyl-2-sulfanylacétate en milieu basique conduit, par fermeture de cycle, au thiéno[3,2-*b*]thiophène **21** portant une fonction ester en position 2, avec un bon rendement de 92 %. La saponification de cet ester puis la décarboxylation thermique par le cuivre en solution dans la quinoline conduisent au produit désiré **23**. Il faut tout de même noter que cette dernière étape peut être difficile à contrôler, et qu'il faut faire attention au point d'ébullition du thiéno[3,2-*b*]thiophène très bas lors des étapes d'évaporation des solvants et de séchage.

Dans l'objectif d'augmenter le rendement total de la réaction, Matzger et al. ont proposé une réadaptation de l'approche mise au point par Ghaisas et Tilak.¹⁸ Cette méthode commence par un échange Br-Li du 3-bromothiophène par l'addition de *t*-BuLi. L'anion est ensuite quenché avec du 1,2-bis(2,2-diéthoxyéthyle)disulfide conduisant au produit intermédiaire **24** avec un rendement de 94 %. La fermeture de cycle se fait par la suite à 71 %

de rendement en exposant ce composé à une résine acide sulfonée aux reflux de l'éther. Cette voie est très intéressante et permet de travailler à partir de très grosses quantités de matières. La résine, l'Amberlyst 15, est par ailleurs réutilisable. Nous préférons donc cette méthode à la **Voie A**.

Dans l'objectif de pouvoir coupler ce motif aux monomères de benzothiadiazole, précédemment synthétisés nous pouvons soit le difonctionnaliser par une fonction organométallique pour aller au polymère, soit le monofonctionnaliser dans le cas des oligomères. Ceci se fait très bien par lithiation, puis addition du chlorure de triméthylétain à basse température. Le dérivé distannylé **25** est solide et est purifié par recristallisation dans l'acétonitrile. Le composé monostannylé **26** sera utilisé tel quel.

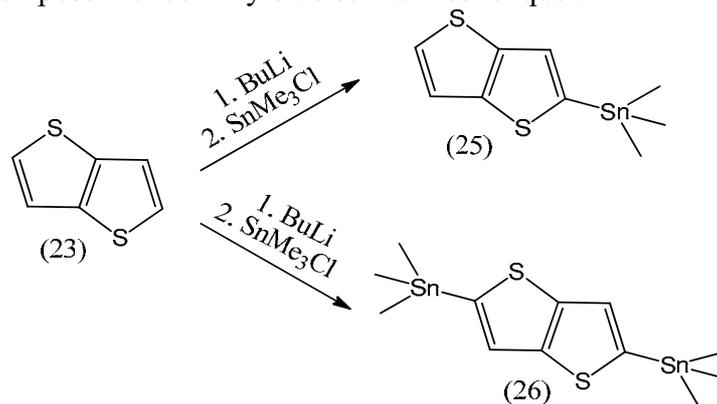


Figure 26 : Fonctionnalisation du thiéno[3,2-*b*]thiophène.

2.3.2 Synthèse du 3,6-dialkylthiéno[3,2-*b*]thiophène

Il existe différentes voies dans la littérature pour synthétiser le dérivé dialkylé du thiéno[3,2-*b*]thiophène. McCulloch et al.¹⁹ ont mis au point une synthèse à partir de l'acide carboxylique du thiéno[3,2-*b*]thiophène obtenu comme montré sur la Figure 25. Ils proposent de traiter cet acide par un excès de brome menant au dérivé tetrabromé **27**. La réduction sélective par le zinc en milieu acide de celui-ci permet d'obtenir le 3,6-dibromothiéno[3,2-*b*]thiophène **28** avec un rendement de 76 %. Des études ont été menées afin de brancher les chaînes alkyles classiquement par réaction de Kumada. Il semblerait que cette réaction soit difficile à mettre en œuvre et qu'elle conduise systématiquement à un dérivé thiéno[3,2-*b*]thiophène en grande partie débromé et monoalkylé.²⁰ Les chaînes alkyles vont donc être introduites par une réaction de couplage de Sonogashira. L'hydrogénation des triples liaisons conduit au 3,6-dialkylthiéno[3,2-*b*]thiophène. Une autre voie passe par une acylation, en présence de chlorure d'aluminium du 3,4-dibromothiophène.²⁰ Après fermeture du cycle, la deuxième chaîne est introduite par réaction de couplage de Sonogashira. Comme précédemment, on obtient le produit désiré par hydrogénation. Ces voies sont largement développées, mais nous ne disposons pas au laboratoire du matériel nécessaire à l'étape d'hydrogénation sur charbon actif catalysé par le palladium. Nous avons tout de même obtenu le dérivé dihexyne-thiéno[3,2-*b*]thiophène **29** en passant par la voie de l'acide carboxylique. La dernière étape est en cours de réalisation dans un autre laboratoire.

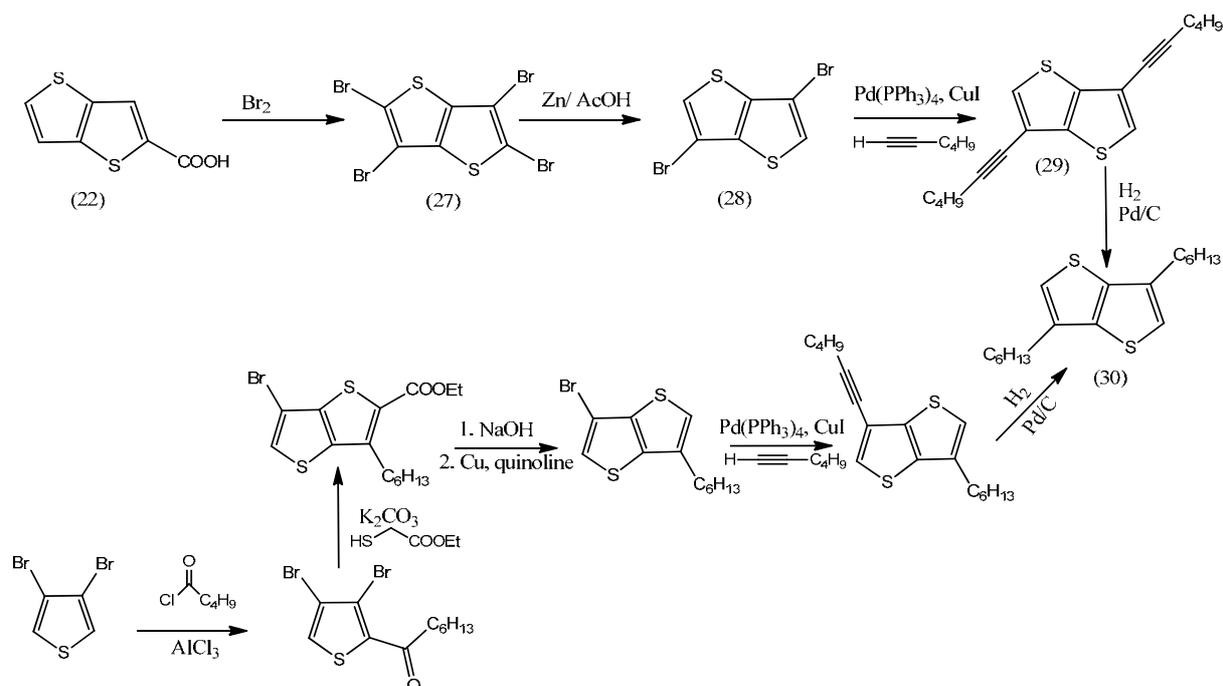


Figure 27 : Synthèses du 3,6-dihexylthiéno[3,2-*b*]thiophène en passant par une étape de couplage de Sonogashira.

Face à la difficulté rencontrée pour réaliser l'hydrogénation catalytique nous avons utilisé l'approche développée par Zhang et al.²¹ autour du 3-hexylthiophène. Celle-ci permet d'introduire les chaînes alkyles pendant l'étape de fermeture de cycle à partir d'une cétone. Cette approche est dérivée de la **Voie A** précédemment décrite (Figure 25) pour la synthèse du thiéno[3,2-*b*]thiophène. Elle fait appel aux mêmes étapes à l'exception que la fonction aldéhyde est remplacée par une cétone portant la chaîne alkyle souhaitée. Bien que l'étape de fermeture soit relativement critique, le produit final peut être obtenu très rapidement sans trop de purification. Nous avons ainsi obtenu le 3-bromo-4-hexylthiophène **32** après bromation et débromation sélective avec l'introduction de *n*-BuLi. Une réaction de Friedel-Crafts est ensuite mise en jeu conduisant à un mélange d'isomères **33** ne gênant pas l'étape de cyclisation **34** en milieu basique par l'ajout de l'éthyl-2-sulfanylacétate. L'étape de saponification de l'ester donnant le composé portant la fonction acide carboxylique **35**, nous permet enfin de mettre en place une séparation sur colonne chromatographique. Puis comme dans le cas de la **Voie A**, la décarboxylation (par le cuivre en solution dans la quinoline) donne le produit désiré **36**.

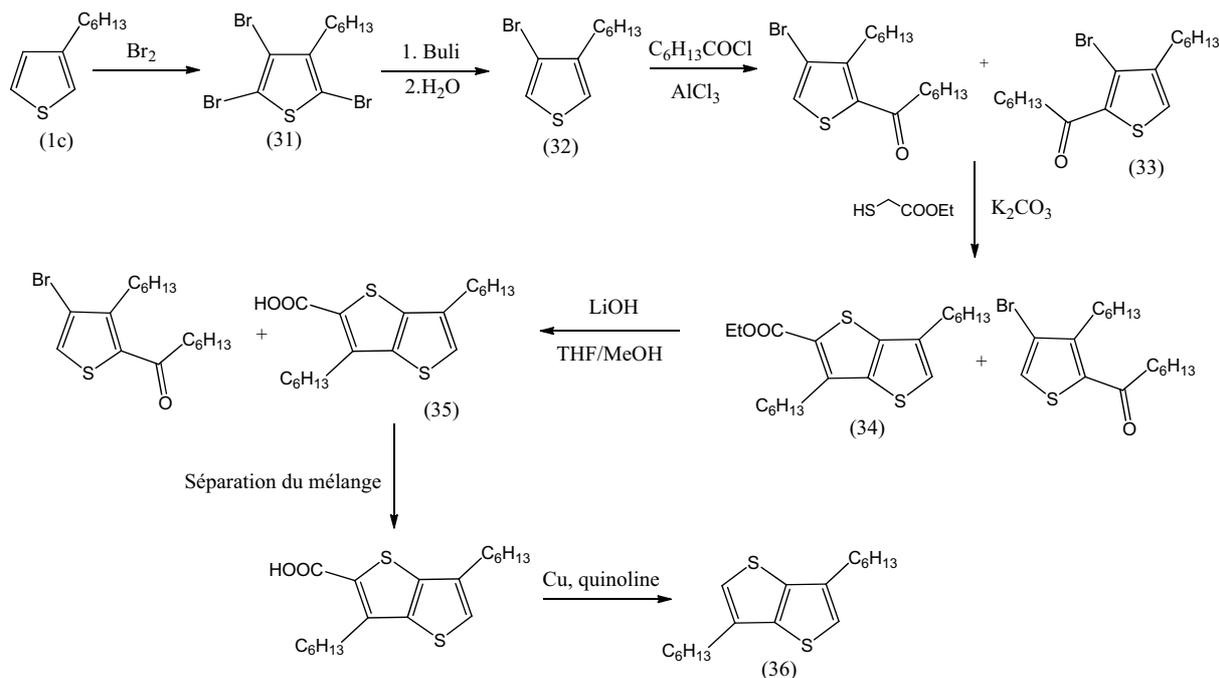


Figure 28 : Synthèse du 3,6-dihexylthiéno[3,2-*b*]thiophène selon la voie de Zhang.

Cette synthèse a aussi été réalisée à partir de plus longues chaînes alkyles (dodécyle) mais le très faible rendement de l'étape de cyclisation, probablement dû à la gêne stérique ne nous a pas permis d'obtenir une quantité suffisante de produit.

Nous avons ensuite réfléchi aux différentes voies de couplage possible entre ce thiéno[3,2-*b*]thiophène et les trimères TBT et pentamères TTBT précédemment synthétisés. Il nous a semblé évident, étant donné le comportement de nos matériaux, que greffer ce comonomère au trimère TBT non substitué ne procurerait pas assez de solubilité (deux chaînes alkyles en C6 ne suffisant pas). Nous avons donc choisi de greffer de part et d'autre de ce thiéno[3,2-*b*]thiophène dialkylé, deux autres thiophènes également alkylés. Nous avons choisi d'utiliser des chaînes 2-éthylhexyles, courtes mais apportant suffisamment de solubilité au système. Pour réaliser le couplage entre le thiéno[3,2-*b*]thiophène dialkylé et les thiophènes, nous avons d'abord essayé d'obtenir le dérivé organométallique du 3,6-dihexylthiéno[3,2-*b*]thiophène, di-ester boronique **37** ou di-stannane **38** (Figure 29). Dans les deux cas, la réaction consistant en une attaque au *n*-BuLi puis à la substitution nucléophile par le réactif organométallique n'a pas été concluante. La raison de cette faible réactivité n'est pas claire et la littérature ne présente pas de travaux similaires nous permettant d'avancer dans cette voie. Nous avons pourtant testé différentes conditions de solvant, température et ligand (TMEDA), pour stabiliser au mieux le dilithien, sans grand succès. Dans la majorité des cas, nous avons obtenu des mélanges de dérivés non fonctionnalisés et des mono-adduits, avec quelques pourcent de produit di-adduit désiré. Malgré cela, il nous a été impossible de séparer le composé distannane des autres sous-produits par recristallisation. De plus, les colonnes chromatographiques à base de silice traitée à la triéthylamine, se sont avérées très longues et trop acides pour ne pas désactiver les dérivés boroniques (rupture de la liaison carbone-bore).

Nous avons donc préféré dihalogéner le 3,6-dihexylthiéno[3,2-*b*]thiophène par addition de deux équivalents de NBS en milieu chloroforme : acide acétique. Cette réaction a relativement bien fonctionné (90 %) (composé **39**).

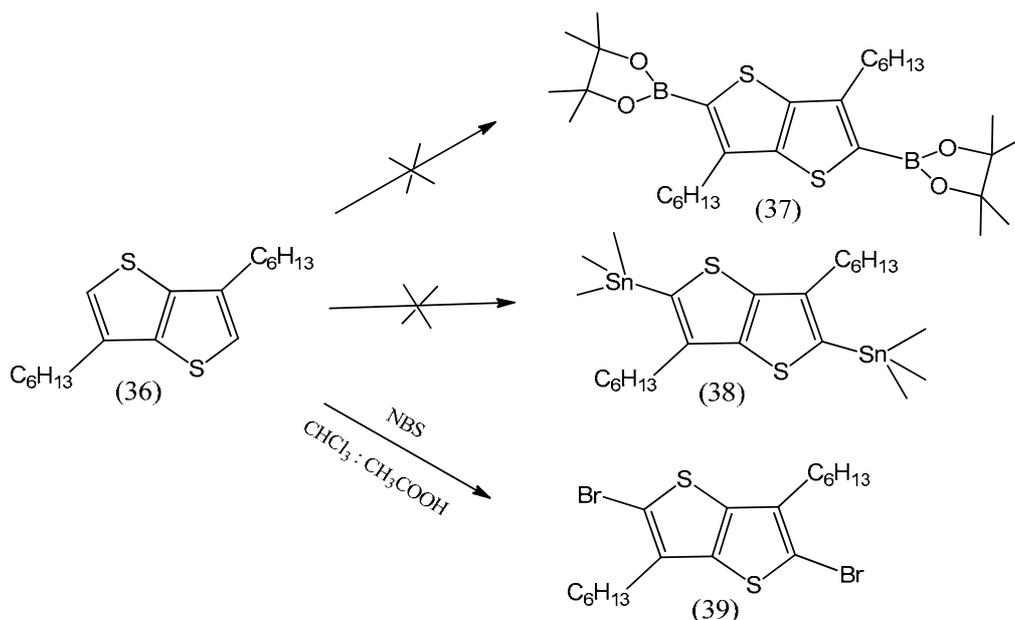


Figure 29 : Différents essais de fonctionnalisation du 3,6-dihexylthiéno[3,2-*b*]thiophène.

Comme nous avons à notre disposition du 2-bromo-3-(2-éthylhexyl)thiophène et du 2-(triméthylstannyl)-4-(2-éthylhexyl)thiophène, nous avons prévu de tenter respectivement un couplage de Kumada et un couplage de Stille comme indiqué sur la Figure 30. Ceci nous permettant de tester deux nouvelles positions de chaînes alkyles.

Le couplage de Stille a fonctionné à 31 % de rendement donnant accès au composé **40**. Le produit a été particulièrement difficile à séparer par colonne chromatographique, du sous-produit 3-(2-éthylhexyl)thiophène généré lors de la réaction. Nous avons dû réaliser au préalable une distillation puis une recristallisation dans le méthanol. Vu les difficultés rencontrées tout au long de la synthèse, nous avons préféré difonctionnaliser ce composé avec deux groupes halogènes plutôt qu'avec des fonctions organométalliques. D'une part, parce que l'attaque par le NBS est en général beaucoup plus efficace que la formation d'un dilithien ce qui nous permet d'assurer un rendement de réaction plus élevé. D'autre part, parce que des fonctions stannanes auraient pu rendre ce produit plus huileux limitant donc l'étape de purification. Le trimère de thiéno[3,2-*b*]thiophène a ainsi été dibromé dans le DMF par addition de deux équivalents de NBS. Le trimère **41** a ainsi été obtenu à 56 % (rendement de dibromation) après recristallisation dans l'acétonitrile. Mais vu les nombreuses étapes de synthèse préalablement réalisées seulement 300 mg de ce produit ont pu être obtenus ce qui nous laisse qu'une seule chance de le coupler à un autre monomère par polycondensation.

Le couplage de Kumada, quant à lui, n'a pas fonctionné. Nous avons pourtant pris soin de ne pas former le dérivé grignard du thiéno[3,2-*b*]thiophène dialkylé puisque certaines équipes avaient rencontré des problèmes de réactivité lors de réaction de couplage de Kumada. Ils ont d'ailleurs émis l'hypothèse d'une trop forte délocalisation des électrons pour expliquer cette faible réactivité. Il est possible, dans notre cas que les bromes soient trop encombrés pour permettre un couplage dans cette configuration.

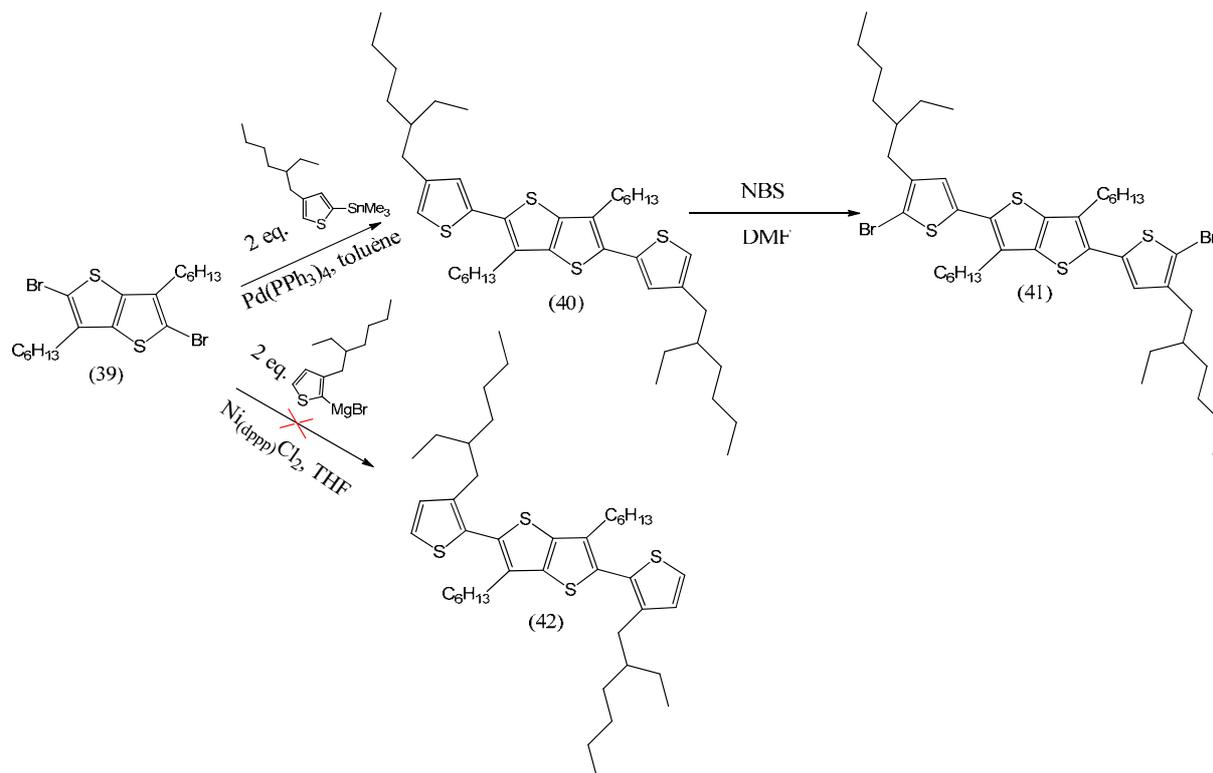


Figure 30: Synthèse des trimères de thiéno[3,2-*b*]thiophène.

2.3.3 Synthèse du thiéno[3,4-*b*]thiophène

La synthèse de ce motif est calqué sur les travaux de Yu et al., présentés dans le chapitre 2. Nous avons choisi de garder la fonction ester sur la chaîne latérale comme sur le motif utilisé au sein du PTB2²² afin de valider la voie de synthèse. La fonction carboxylate étant présente dès la première étape, il faudrait envisager une autre méthode de synthèse du thiéno[3,4-*b*]thiophène alkylé pour y introduire une fonction éther par exemple, afin de moduler les niveaux énergétiques.

Il faut, dans un premier temps, préparer le dérivé sulfoxyde **45** selon la méthode de Zwanenburg et al.²³ Pour cela, le méthyl-2-thiophénecarboxylate (Figure 31) est tout d'abord chlorométhylé donnant accès au composé **43** avec un bon rendement (93 %). Cette étape est la plus limitante pour nous du fait du coût élevé du chlorodiméthyléther. Nous n'avons pu lancer la réaction que sur 2,7 g de méthyl-2-thiophénecarboxylate. La fermeture de cycle se fait ensuite par réaction du sulfate de sodium dans le méthanol anhydre avec un rendement moyen de 44 %. L'ester du thiéno[3,4-*b*]thiophène **44** ainsi obtenu, est ensuite saponifié dans une solution d'hydroxyde de potassium à reflux puis oxydé par une solution de métapériodate donnant accès au dérivé sulfoxyde **45** avec un rendement de 74 %. L'acide carboxylique du thiéno[3,4-*b*]thiophène est obtenu par réaction de déshydrogénation dans l'acide acétique anhydre à reflux. De manière à pouvoir le coupler par la suite à d'autres unités conjuguées, le composé est dibromé par réaction avec deux équivalents de NBS en solution dans le DMF. La dernière étape consiste en l'estérification du composé **47** par réaction de l'éthylhexanol en présence de *N,N*-di-cyclohexylcarbodiimide (DCC) et de 4-(*N,N*-diméthylamino)pyridine (DMAP). Il a été montré que l'estérification d'un composé contenant un cycle aromatique était plus favorable en présence de DCC utilisé comme agent « activateur » et d'un catalyseur, le DMAP.²⁴ Malheureusement, seulement 170 mg du composé **48** ont pu être finalement obtenus, insuffisant pour être remis en réaction par la suite. Le composé **47** et ses dérivés

ioniques étant particulièrement insolubles, il est fort probable que l'on ait perdu une quantité importante de ce produit lors des étapes d'extraction et de purification de la réaction de dibromation. L'estérification a de plus été limitée par la faible solubilité du composé **47** dans le dichlorométhane, utilisé comme solvant

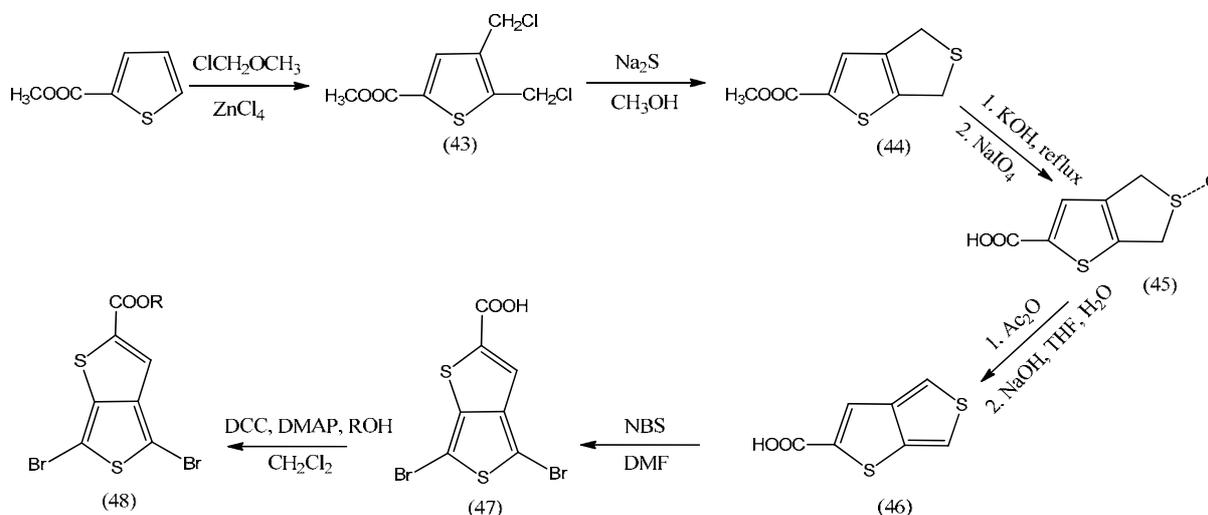


Figure 31 : Synthèse de l'éthylhexyl-4,6-dibromo-thiéno[3,4-*b*]thiophène-2-carboxylate.

Pour des raisons de temps et de moyens, nous n'avons pas pu recommencer la synthèse de ce matériau depuis le départ. Mais au vu des très bonnes performances photovoltaïques obtenues avec les matériaux à base thiéno[3,4-*b*]thiophène de Yu et al.²⁵, il semble intéressant de garder cette idée en tant que perspective.

2.4 Bilan des synthèses des monomères

Malgré ce dernier échec nous avons obtenu un certain nombre de comonomères différents qu'il nous faut désormais assembler de manière à obtenir soit les polymères soit les oligomères. La Figure 32 résume les différentes briques synthétisées ou à disposition au laboratoire qu'il nous est possible d'assembler les unes avec les autres.

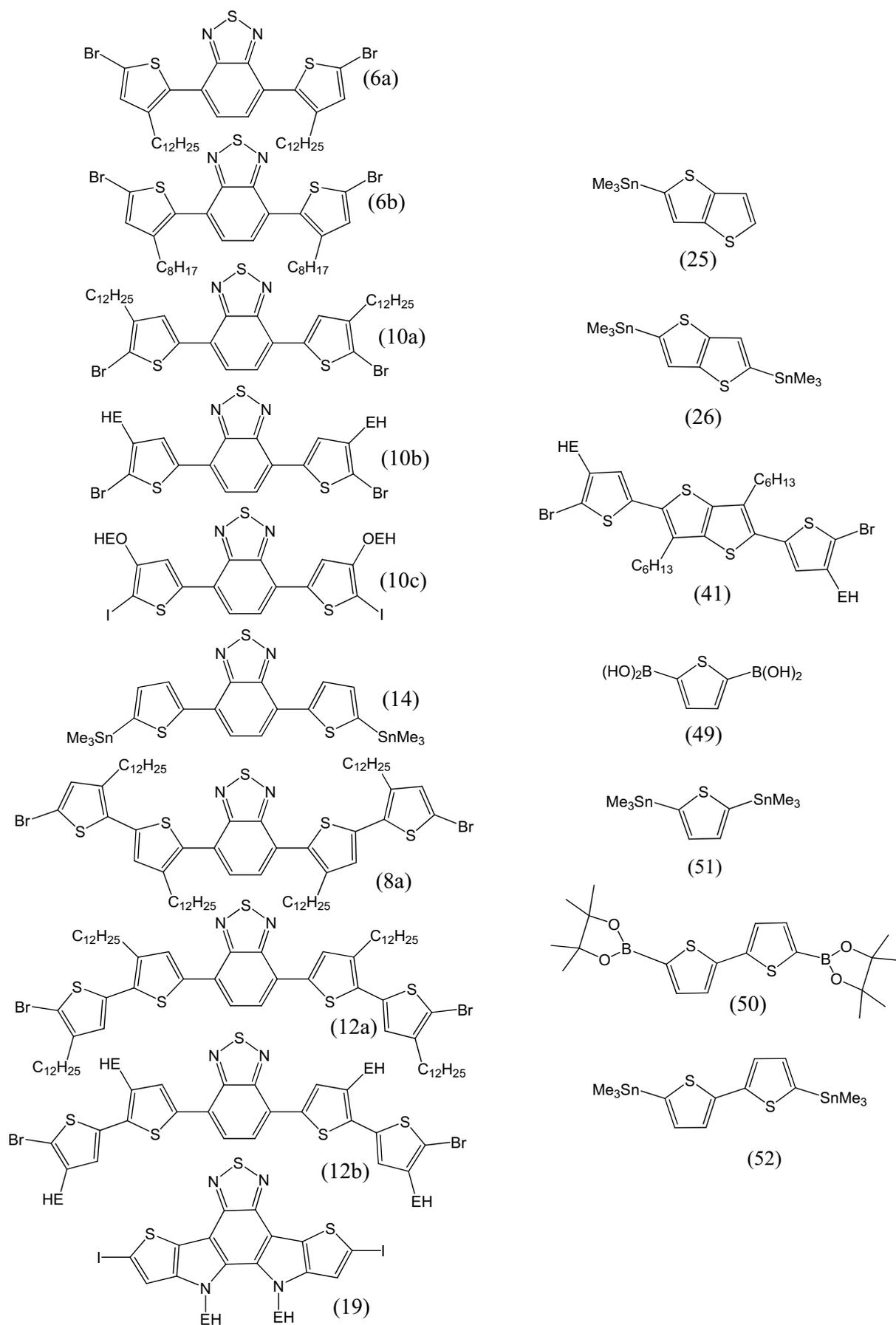


Figure 32 : Monomères à disposition à base de 2,1,3-benzothiadiazole ou de thieno[3,2-b]thiophène.

3. Synthèses des matériaux

Dans ce paragraphe, nous allons présenter les synthèses des différents matériaux, oligomères et polymères.

3.1 Oligomères

Nous avons choisis de synthétiser de petits oligomères présentant le même squelette que nos polymères. Ces oligomères, solubles, facilement manipulables et parfaitement définis devraient nous servir de modèle et ainsi faciliter l'étude des relations structure-propriétés optoélectroniques. En particulier, on aimerait pouvoir étudier leurs propriétés structurales par diffraction des rayons X en espérant qu'ils soient suffisamment cristallins.

De façon à ce que la longueur de conjugaison et l'enchaînement des unités aromatiques soient le plus représentatif des polymères, nous avons travaillé à partir des motifs pentamères à notre disposition.

Sur la base d'un couplage de Stille, nous avons fait réagir deux équivalents de thiéno[3,2-*b*]thiophène monostannylé avec les pentamères TTBT dibromés en présence de Pd(PPh₃)₄.

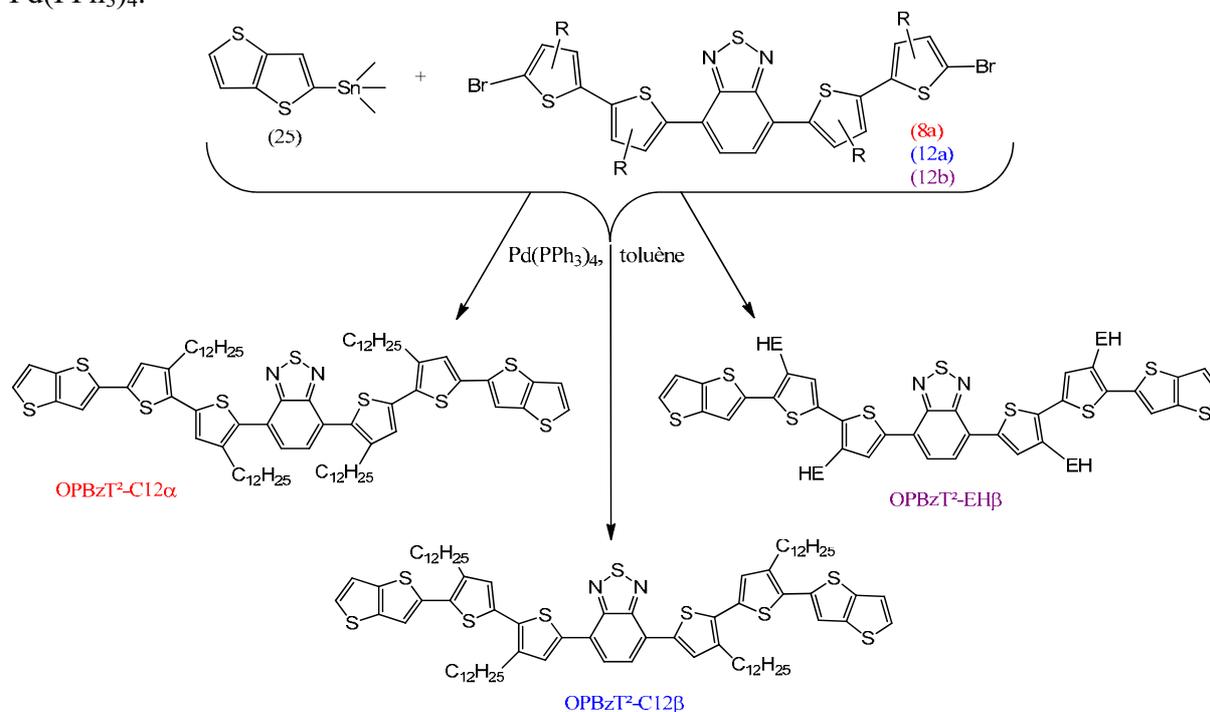


Figure 33: Synthèses des oligomères.

Trois oligomères ont ainsi été obtenus avec des rendements raisonnables entre 30 et 45 % suivant les pentamères de départ. Ils sont nommés OPBzT²-C12 α , OPBzT²-C12 β et OPBzT²-EH β pour Oligomère à base de Pentamère de Benzothiadiazole (PBz) –co- Thiéno[3,2-*b*]Thiophène (T²) portant respectivement les chaînes alkyles dodécyles (C12) ou 2-éthylhexyles (EH) en position α ou β .

A l'issue de ces synthèses, on a pu d'ores et déjà entrevoir l'impact de la nature de chaînes alkyles sur le comportement des matériaux. Les oligomères portant des chaînes en C12 sont solides alors que les chaînes EH rendent l'oligomère plus huileux. Par ailleurs, il est intéressant de noter que les oligomères avec les chaînes en position β , sont plutôt de couleur

noir violacé alors que OPBzT²-C12 α est rouge pâle, significatif d'une moindre délocalisation des électrons dans ce dernier cas.

La pureté des matériaux est contrôlée en RMN ¹H et ¹³C, ainsi que par des analyses élémentaires. Nous allons maintenant nous intéresser à la synthèse des polymères.

3.2 Copolymères alternés donneur - accepteur (d-a)

Nous avons préparé les différents comonomères de façon à les faire réagir entre eux par polycondensation dans les conditions de Stille.

Les polymères synthétisés doivent être solubles, de masses moléculaires relativement élevées et le plus pur possible. Il existe quelques paramètres clés qu'il faut absolument maîtriser pour atteindre ces objectifs :

- la solubilité des monomères et du polymère dans le solvant de réaction,
- la pureté des monomères,
- la stoechiométrie ,
- les conditions de couplage (type de catalyseur, quantité, concentration...),
- les conditions de réaction (absence d'oxygène, bonne agitation...).

Le bon respect de ces conditions va nous permettre d'atteindre de hautes masses moléculaires. Plus précisément d'après l'équation de Carothers, plus le rendement de conversion sera élevé, plus les masses seront hautes. Une trop faible solubilité pourrait conduire à la précipitation du matériau et limiter le rendement de conversion. Ensuite, la pureté des monomères doit être proche de 100 % puisqu'elle peut dramatiquement affecter la stoechiométrie. Seule une stoechiométrie de 1:1 peut conduire à la conversion optimale. Bo et Schülter²⁶ ont illustré cette problématique et montré que le degré de polymérisation en masse peut varier de plus d'un facteur 10 en changeant le ratio des co-monomères de 1.000:1.000 à 1.000:1.005.

La présence d'oxygène pourrait être aussi très critique, puisque le Pd(0) est très sensible à la présence d'oxygène ce qui peut affecter le rendement de conversion. C'est pourquoi il faut s'assurer que la polymérisation s'effectue bien sous argon.

Finalement, les polymères conjugués doivent contenir le moins possible de traces métalliques qui pourraient affecter les propriétés électroniques du polymère. Il est donc nécessaire de prendre beaucoup de précautions lors des étapes de purification par soxhlet.

Malgré notre parti pris initial vis-à-vis des couplages de Stille, nous nous sommes posé la question de la réactivité du couplage de Suzuki. Pour cela, nous avons mis en concurrence ces deux types de réaction afin d'obtenir des polymères (d-a) dans lesquels l'unité thiéno[3,2-*b*]thiophène est remplacée par un motif thiophène ou un 2,2'-bithiophène (Figure 34).

3.2.1 Couplage de Suzuki vs Stille

Une des procédures typiques de polycondensation par Suzuki est de faire réagir un équivalent de composé dibromé avec un équivalent de composé bis ester boronique dans une solution de THF et de K₂CO₃ aqueux en présence de Pd(PPh₃)₄.²⁷

Nous avons testé ces conditions sur les polymères à base de trimère TBT et de thiophène ou de 2,2'-bithiophène, matériaux conçus pour évaluer le rôle du thiéno[3,2-*b*]thiophène sur les propriétés. Nous avons en effet à disposition au laboratoire le thiophène

diboronic acide **49** et le 2,2'-bithiophène-5-5'-diboronic acid bis (pinacol) ester **50**. Afin d'apporter suffisamment de solubilité et d'être dans des conditions de gêne stérique minimum nous avons choisis d'utiliser le monomère **10b** pour réaliser cette étude.

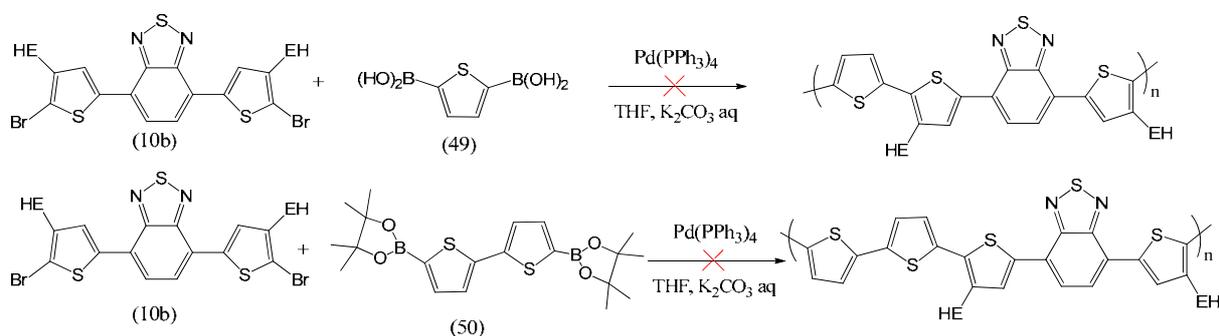


Figure 34 : Procédures de polycondensation par réaction de Suzuki.

Il s'est pour les deux cas avéré, après 72h de réaction sous argon puis précipitation dans le méthanol, que la polymérisation n'avait pas fonctionné. Nous avons pu mettre en évidence après séparation par colonne chromatographique que le composé obtenu était un mélange de trimère de départ encore dibromé, de mono et de di-adduit. Ces sous-produits peuvent être issus d'un phénomène de déboronation hydrolytique pouvant être expliqué par plusieurs hypothèses.

Il se peut tout d'abord que le diacide boronique thiophène contienne des traces infimes d'acide chlorhydrique, provenant de la synthèse, fortement liées au composé par des liaisons hydrogènes et donc difficile à enlever. Espinet et al.²⁸ ont d'ailleurs mis en valeur l'amélioration du rendement de couplage après purification d'un dérivé de diacide boronique. Nous avons essayé de purifier notre thiophène selon leur méthode, par chromatographie flash après neutralisation de la silice, sans grand succès puisque l'acide boronique est resté sur la colonne du fait de l'adsorption des fonctions acides boroniques sur le gel de silice.

Néanmoins, ces traces d'acide ne peuvent être présentes dans le cas du pinacol ester, et ne peuvent donc pas justifier cette déboronation. Guillerez et al.²⁹ ont aussi mis en évidence ce phénomène défavorable, et plus particulièrement, lorsque le groupe boronique était porté par le carbone adjacent au soufre dans le cas des thiophènes. Ils ont émis l'hypothèse que la phosphine pouvait inhiber les réactions de couplage en se basant sur les travaux de Wallow.³⁰ L'une des voies proposées dans la littérature pour remédier à ce problème joue sur la nature du catalyseur. Il a été montré qu'utiliser l'acétate de palladium $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ comme catalyseur sans phosphine à la place de $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ accélérerait la vitesse de couplage. Nous avons plus particulièrement utilisé les conditions de Janssen³¹ pour tester cette hypothèse. Et effectivement cette fois ci, le couplage a mieux fonctionné mais le rendement de conversion est resté très faible, nous avons obtenu des oligomères de très faibles masses moléculaires contenant quelques unités de répétition.

Face à ces échecs et à la difficulté de trouver de bonnes conditions de réaction, nous avons préféré travailler avec le couplage de Stille, beaucoup plus performant sur les dérivés de thiophène.

Le paragraphe suivant sera dédié aux conditions d'obtention de nos matériaux et à leurs caractérisations chimiques.

3.2.2 Conditions de polymérisation et obtention des matériaux

a. Protocole général de synthèse

Dans un ballon monocol préalablement brûlé, on introduit avec précaution les monomères afin de conserver une parfaite stoechiométrie. Après solubilisation dans le solvant anhydre, on fait buller le milieu sous argon avant d'introduire le catalyseur. La polycondensation s'effectue à reflux sous argon pendant plusieurs heures. Après arrêt du chauffage, le polymère est purifié par précipitation dans le méthanol. La solution obtenue est filtrée dans une chaussette à soxhlet. Le matériau est purifié par de nombreux cycles de lavage d'abord dans le méthanol puis dans le cyclohexane qui nous permettent de solubiliser les petits oligomères formés. On lave ensuite le polymère résiduel contenu dans la chaussette avec du chloroforme afin de récupérer une fraction de polymère dont les masses moléculaires, généralement de petites tailles, le rendent soluble dans ce solvant. La matière polymère est récupérée par évaporation du solvant et « décollage » du film qui se forme sur le ballon à l'aide de méthanol. Cette fraction sera notée f_{CHCl_3} . Le reste du matériau resté dans la chaussette sera solubilisé dans l'*ortho*-dichlorobenzène (*o*-DCB) à 150 °C et récupéré de la même façon que f_{CHCl_3} .

b. Conditions des polymérisations

Étant donné que la masse moléculaire et l'indice de polydispersité peuvent avoir un impact important sur les propriétés optoélectroniques (cf Chapitre 1), nous avons cherché à contrôler ces paramètres. Pour cela, en copolymérisant les monomères **10b** et **26**, dans diverses conditions, nous avons essayé d'évaluer l'influence de la concentration et du temps de polymérisation sur la masse moléculaire finale du polymère. Nous avons fait le choix d'utiliser comme catalyseur le $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, que l'on sait aisément synthétiser au laboratoire.

De manière qualitative, nous avons observé des différences par rapport à la viscosité de la solution en fin de réaction, au comportement du polymère lors de sa précipitation dans le méthanol et aux quantités de matières obtenues pour chaque fraction ($f_{\text{cyclohexane}}$, f_{CHCl_3} , $f_{\text{o-DCB}}$). En revanche, il nous a été plus difficile de réaliser un bilan quantitatif sur ces essais. En effet, la chromatographie d'exclusion stérique (GPC) permettant une séparation selon les volumes hydrodynamiques n'est pas très bien adaptée aux matériaux conjugués. Tout d'abord les polyarylènes sont souvent beaucoup plus rigides que les polymères standards (polystyrène ou PMMA) utilisés pour la calibration. Pour une même masse moléculaire, ils auront des volumes hydrodynamiques beaucoup plus élevés, ce qui aura pour effet de surestimer leurs valeurs de masses moléculaires.³² Par ailleurs, la limite des polymères conjugués est liée à leur solubilité moyenne dans les solvants utilisés en GPC, à savoir le tétrahydrofurane ou le chloroforme.

C'est pourquoi, nous avons modifié les conditions de mesure sur notre appareillage, et mis en place une analyse dans l'*o*-DCB. Malgré la dilution des solutions, leur filtration (filtre nylon, 0,45 μm) et leur homogénéisation par chauffage, nous avons été limités par la température de la colonne (40°C), ne suffisant pas à éviter les agrégats de polymères. Il nous a donc été difficile de déterminer les masses et la polydispersité de nos matériaux. Le bilan de l'étude sur les conditions de polymérisation discuté précédemment n'a pas pu être fait. La plupart des polymères ont depuis, été analysés dans le laboratoire à Lyon (LCPP), sur un appareil GPC permettant de faire les analyses dans le trichlorobenzène (TCB) à chaud (150°C).

Comme nous n'avons pas de conclusions très claires vis-à-vis des masses moléculaires obtenues, nous avons fixé, selon les résultats des analyses qualitatives, le temps

de polymérisation à 17h et la concentration à 0,2 M (vis-à-vis d'un seul monomère) pour la grande majorité des polymères.

Ces paramètres n'ont néanmoins pas été utilisés pour les premiers matériaux (Figure 35), puisque synthétisés préalablement à cette étude. Nous ne sommes pas revenus sur les conditions de polymérisation de ces matériaux par manque de temps. Pour ces matériaux nous avons formé le Pd(0) in-situ en faisant réagir le tris(dibenzylidène acétone)dipalladium (Pd_2dba_3) et de tri-*o*-tolylphosphine $\text{P}(\text{o-tolyl})_3$. Ces réactions ont donné de bons résultats mais possédant des masses moléculaires relativement élevées et différentes d'un matériau à l'autre.

Les différentes polycondensations réalisées

Les polymérisations réalisées ont été regroupées, soit par conditions de réaction, soit par type de monomère.

Nous avons fait réagir les monomères **6a**, **6b**, **8a** et **10a** sur le dérivé de thiéno[3,2-*b*]thiophène **26** en présence de Pd_2dba_3 et de $\text{P}(\text{o-tolyl})_3$ dans le toluène à 110°C pendant 72 h donnant respectivement les polymères PTBzT²-C8 α , du PTBzT²-C12 α , du PTBzT²-C12 β et du PPBzT²-C12 α .

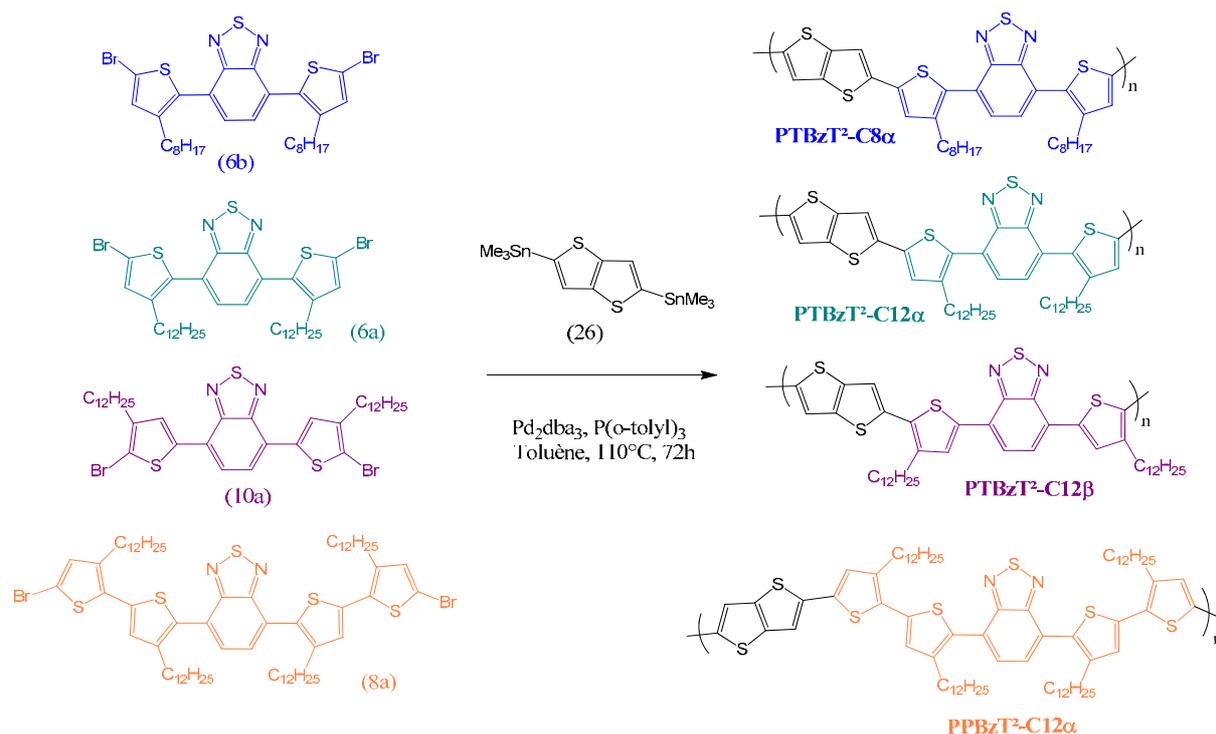


Figure 35 : Obtention du PTBzT²-C8 α , du PTBzT²-C12 α , du PTBzT²-C12 β et du PPBzT²-C12 α par réaction de Stille en présence de Pd_2dba_3 et $\text{P}(\text{o-tolyl})_3$.

Nous avons ensuite changer les conditions opératoires et avons fait réagir les monomères **10b**, **10c**, **12a**, **12b** et **19** sur le dérivé de thiéno[3,2-*b*]thiophène **26** en présence de $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ dans le toluène à 110°C pendant 17 h donnant respectivement les polymères PTBzT²-EH β , PTBzT²-OEH β , PLT-T²-EH, PPBzT²-C12 β et PPBzT²-EH β .

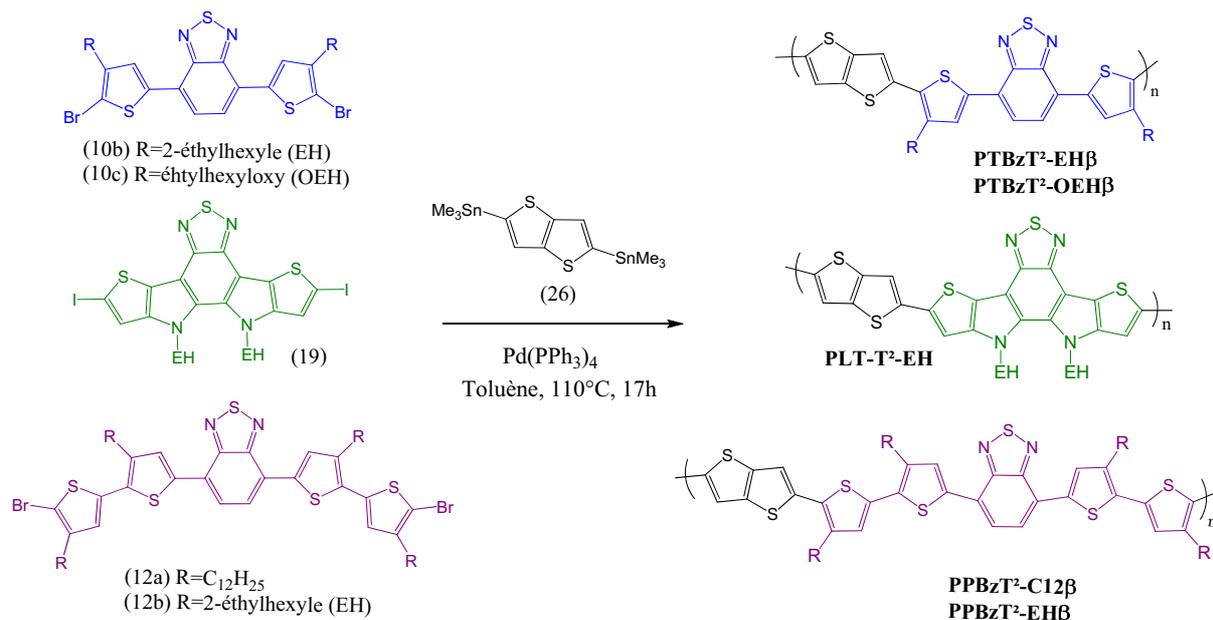


Figure 36 : Obtention des polymères PTBzT²-EHβ, PTBzT²-OEHβ, PLT-T²-EH, PPBzT²-C12β et PPBzT²-EHβ par réaction de Stille en présence de Pd(PPh₃)₄.

Les mêmes conditions de réaction ont été appliquées à la synthèse du PT_nBzT_a² (Polymère à base de TBT nu T_nBz-co-thiéno[3,2-*b*]thiophène dialkylé T_a²). Nous sommes parti, cette fois-ci du trimère de benzothiadiazole distannylé **14** et du trimère de thiéno[3,2-*b*]thiophène dialkylé **42**.

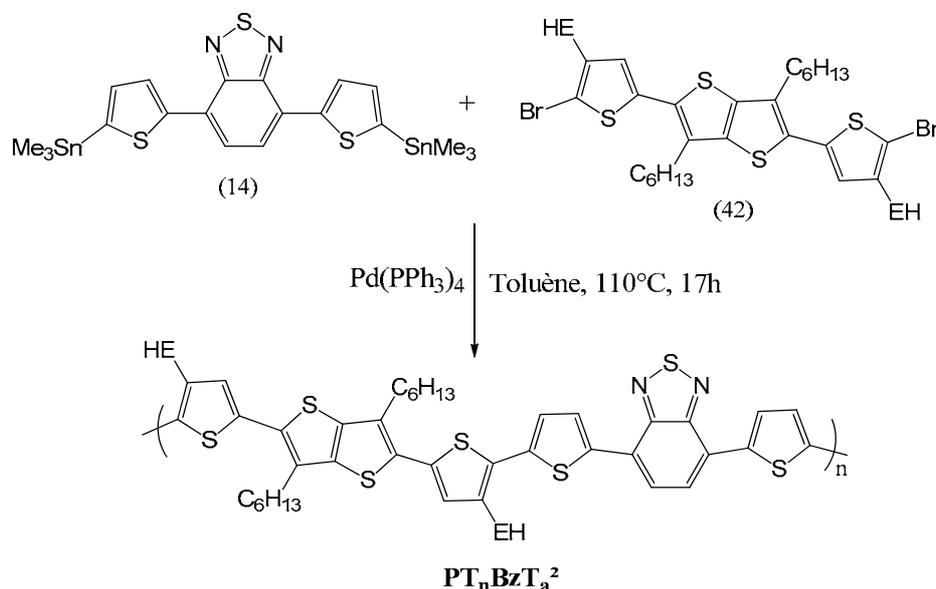


Figure 37 : Synthèse du PT_nBzT_a².

Nous avons vu lors de la discussion sur le couplage de Suzuki, que nous n'avions pas réussi à coupler le thiophène et le 2,2'-bithiophène avec le monomère **10b** dans ces conditions. Nous avons donc synthétisé les dérivés stannylés de ces composés **51** et **52** pour qu'ils puissent être mis en réaction de Stille. Pour cela nous avons préparé les dérivés lithiés par substitution des bromes puis quenché les réactions avec le chlorure de triméthylétain. Chacun de ces composés a pu être purifié par recristallisation. Ils ont été ensuite

copolymérisés au monomère **10b** dans les conditions définies précédemment donnant accès aux polymères nommés PTBzT-EH β et PTBzTT-EH β .

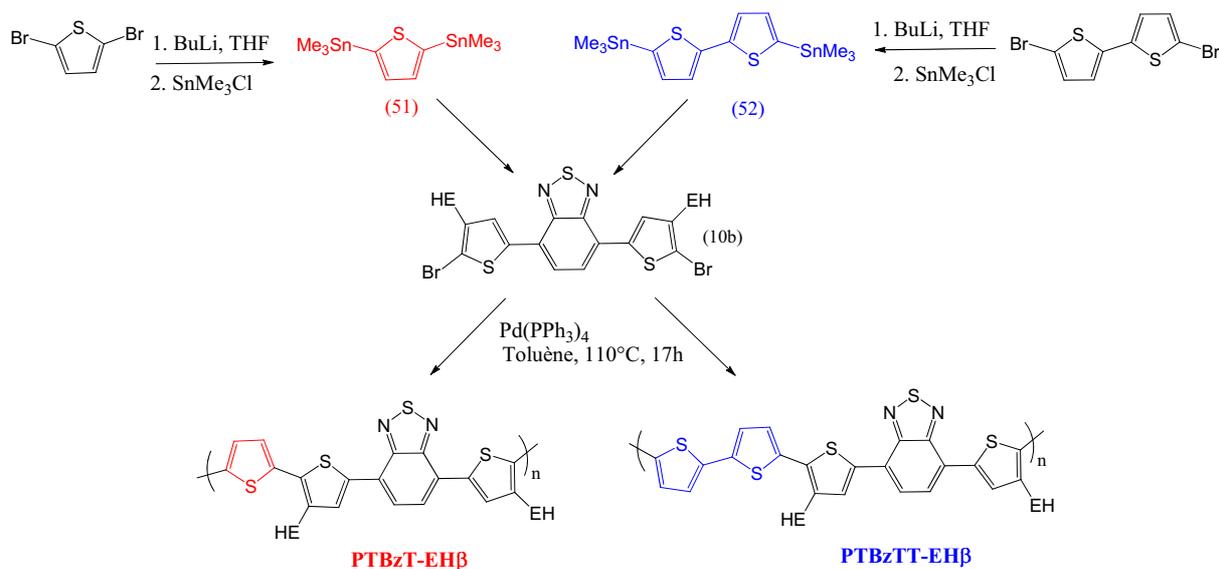


Figure 38 : Synthèses des dérivés stannylés de thiophène et 2,2'-bithiophène puis obtention du PTBzT-EH β et du PTBzTT-EH β par couplage de Stille en présence de Pd(PPh₃)₄.

L'homopolymère du motif échelle, nommé PLT-EH (Polymère de Ladder Thiophène) a été synthétisé dans l'objectif de pouvoir le comparer au copolymère PLT-T²-EH. Dans ce cas particulier, nous avons utilisé un couplage de Yamamoto catalysé au nickel.³³ Cette méthode de polycondensation par déshalogénéation est très sensible à la présence d'oxygène et donne souvent accès à de faibles masses moléculaires.

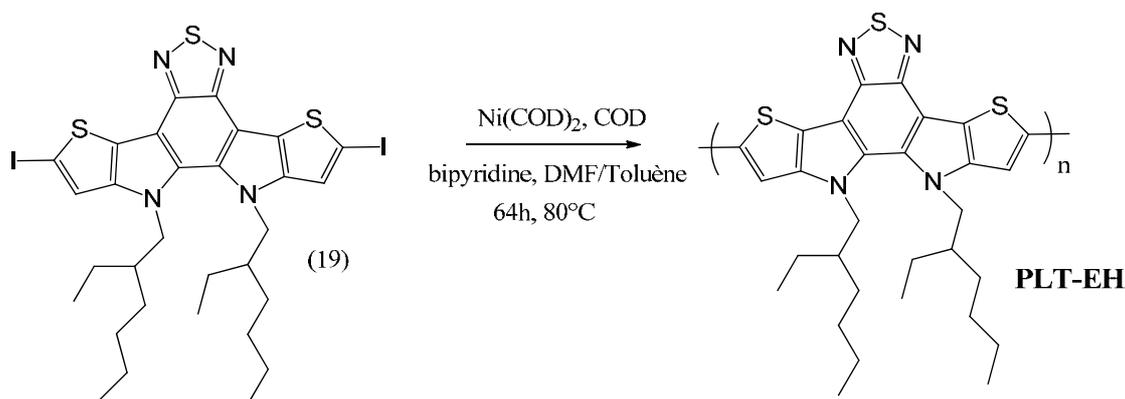


Figure 39: Homopolymérisation du ladder thiophène.

Le polymère obtenu après précipitation et lavage par soxhlet est particulièrement bien soluble dans le cyclohexane.

Nous avons ainsi, à notre disposition trois oligomères et douze polymères pour réaliser notre étude. Tous les matériaux ont été obtenus en quantité suffisante pour pouvoir être

caractérisé. Le paragraphe suivant sera consacré à « la fiche d'identité des matériaux », masses moléculaires et températures caractéristiques, ...

3.3 Caractérisations chimiques

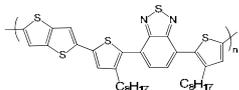
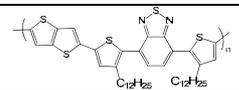
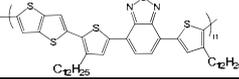
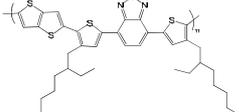
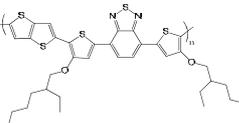
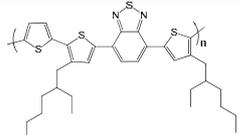
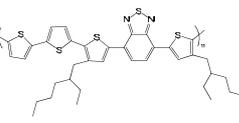
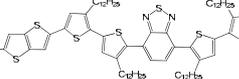
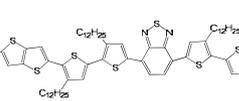
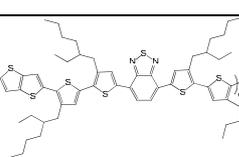
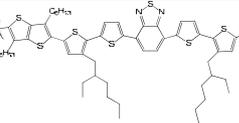
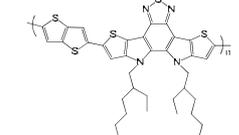
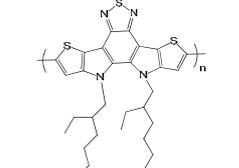
3.3.1 Les oligomères

La pureté de ces petites molécules a été vérifiée par spectroscopie de RMN ^1H et ^{13}C et par analyses élémentaires (cf partie expérimentale). Nous avons également étudié leurs comportements thermiques en DSC qui sera discuté dans le chapitre suivant.

3.3.2 Les polymères

Les polymères quant à eux ont été étudiés en GPC, en ATG et aussi en DSC, le tableau suivant récapitule les résultats. Nous avons également fait apparaître le rendement de polymérisation. Celui-ci a été estimé à partir des masses des fractions f_{CHCl_3} et $f_{o\text{-DCB}}$ réunies. Nous avons en effet considéré, à l'exception du PLT-EH majoritairement solubilisé dans la fraction cyclohexane, que les fractions méthanol et cyclohexane ne contenaient que les sous-produits de réactions ou de très petits oligomères.

Nous avons précédemment discuté des limites liées à la détermination des masses moléculaires, c'est pourquoi certaines valeurs manquent. La température de dégradation thermique (T_d) des polymères a été déterminée pour 5% de perte massique sous air par analyses thermogravimétriques. Elle n'a été mesurée que pour les fractions f_{CHCl_3} des différents polymères. Contrairement au cas des oligomères, aucun signal n'a été observé en DSC.

Matériaux	Structure Chimique	ρ (%)	Solvant de fractionnalisation	Mn (g/mol)	Ip	T _d (°C)
PTBzT ² -C8 α		79	CHCl ₃	30 000	1,53	304
			<i>o</i> -DCB	insoluble		
PTBzT ² -C12 α		57	CHCl ₃	16 000	1,43	352
PTBzT ² -C12 β		80	CHCl ₃	14 000	3,9	277
PTBzT ² -EH β		74	CHCl ₃	3 000	1,3	307
			<i>o</i> -DCB	12 000	2,6	
PTBzT ² -OEH β		76	CHCl ₃	4 400	1,5	238
			<i>o</i> -DCB	5 600	1,8	
PTBzT-EH β		80	CHCl ₃	11 000	1,8	384
			<i>o</i> -DCB	34 500	1,6	
PTBzTT-EH β		76	CHCl ₃	8 000	1,5	317
			<i>o</i> -DCB	40 500	2,5	
PPBzT ² -C12 α		46	CHCl ₃	126 000	3,2	317
PPBzT ² -C12 β		79	CHCl ₃	33 500	1,7	358
			<i>o</i> -DCB	59 000	1,5	
PPBzT ² -EH β		88	CHCl ₃	12 000	1,5	211
			<i>o</i> -DCB			
PT _n BzT _a ²		80	CHCl ₃			310
			<i>o</i> -DCB	32 000	2,0	
PLT-T ² -EH		70	CHCl ₃			316
			<i>o</i> -DCB	5 800	3,3	
PLT-EH		50	cyclohexane	800-4000	3	*
			CHCl ₃	4400	1.6	

* L'analyse ATG du PLT-EH n'a pas pu être réalisée par manque de matière.

Les bons rendements de polymérisation calculés à partir des seules fractions CHCl_3 et *o*-DCB mettent en évidence l'efficacité des couplages de Stille. En contre partie, les conditions de réaction de Yamamoto retenues pour l'homopolymérisation du PLT-EH ne semblent pas être les bonnes.

L'analyse des masses molaires moyennes en nombre (donnés en équivalent polystyrène) présentées dans ce tableau démontre une certaine disparité dans les résultats en particulier entre les polymères à base de motifs TBT et ceux à base de motifs TTBT. En première analyse cette différence peut aisément être expliquée par une différence de solubilité entre ces deux familles de polymères due à la présence de deux unités alkylethiophènes supplémentaires dans le cas des polymères à base de TTBT. Une plus faible solubilité des polymères à base de TBT peut être responsable d'une précipitation précoce des polymères durant la réaction de polycondensation stoppant de ce fait la polymérisation plus tôt. Cette hypothèse est globalement vérifiée par la valeur des masses moléculaires obtenues pour les différentes fractions chloroformes, caractérisées en GPC à l'issue du lavage au soxhlet. En effet, les masses moléculaires des fractions CHCl_3 des polymères à base de motifs TBT sont systématiquement plus faibles que celles mesurées pour les mêmes fractions sur les polymères à base de motifs TTBT. Ce résultat met assez bien en évidence la différence de solubilité entre ces deux familles de polymères.

Assez étrangement, il peut apparaître à la lecture de ce tableau que les chaînes ramifiées 2-éthylhexyles n'apporteraient pas plus de solubilité que leurs homologues linéaires (chaînes octyles). Cette conclusion est certainement à relativiser dans la mesure où les PTBzT²-C8 α , PTBzT²-EH β et PTBzT²-OEH β n'ont pas été obtenus dans les mêmes conditions et où la position des chaînes alkyles est différente.

Les polymères à base du motif échelle semblent présenter des masses moléculaires vraiment faibles. Est-ce du à un manque de réactivité (en particulier dans le cas de l'homopolymérisation par Yamamoto) de ce motif ou plus vraisemblablement à un manque de solubilité des polymères correspondant dans les conditions testées ? Notre manque de recul sur ces matériaux synthétisés très récemment ne nous permet pas de conclure à l'heure actuelle.

Enfin les polymères à base de TBT (excepté pour PTBzT²-OEH β) possèdent des masses moléculaires similaires ce qui va nous permettre par la suite de les comparer directement les uns aux autres. Cependant, dans l'avenir, il serait nécessaire de reproduire l'étude sur les conditions de polycondensation effectuée dans le cadre de ce travail (cf § 3.2.2-b) avec la nouvelle opportunité d'analyses par GPC dans le TCB 150°C.

Les analyses ATG montrent que l'ensemble de ces polymères présentent une très bonne stabilité thermique avec des valeurs de températures de décomposition globalement supérieures à 300°C. La T_d de 238°C obtenue pour le PTBzT²-OEH β met en évidence la relative fragilité de la liaison éther présente entre l'unité thiophène et la chaîne alkyle.

4. Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons présenté notre stratégie de synthèse et les différents paramètres structuraux que nous souhaitons faire varier. Nous avons ensuite discuté des voies de synthèse utilisées pour les diverses briques élémentaires. C'est plus particulièrement au sein de ces synthons que nous avons fait varier la nature et la position des chaînes alkyles

ainsi que la longueur du bloc thiophène. Nous les avons ensuite associées deux à deux par couplage de Stille afin d'obtenir soit des oligomères soit des polymères.

Nous avons désormais à disposition quinze matériaux différents dont nous allons étudier les propriétés optoélectroniques et photovoltaïques. La comparaison des résultats devrait nous permettre d'établir des relations structure-propriétés. Le chapitre 4 est plus particulièrement dédié aux propriétés optoélectroniques des matériaux alors que le chapitre 5 est consacré aux propriétés photovoltaïques. Pour des raisons de facilité de mise en œuvre, nous avons étudié dans un premier temps la fraction f_{CHCl_3} (à l'exception du PLT-EH) beaucoup plus soluble.

5. Références Bibliographiques

- ¹ S. H. Park, A. Roy, S. Beaupré, S. Cho, N. Coates, J. S. Moon, D. Moses, M. Leclerc, K. Lee and A. J. Heeger, Bulk heterojunction solar cells with internal quantum efficiency approaching 100 %, *Nature Photonics*, **2009**, 3, 297-302.
- ² I. McCulloch, M. Heeney, C. Bailey, K. Genevicius, I. MacDonald, M. Shkunov, D. Sparrowe, S. Tierney, R. Wagner, W. Zhang, M. L. Chabinyc, R. J. Kline, M. D. McGehee and M. F. Toney, Liquid-crystalline semiconducting polymers with high charge-carrier mobility, *Nat. Mater.*, **2006**, 5, 328-333.
- ³ R. Kiebooms, R. Menon and K. Lee, Synthesis, electrical, and optical properties of conjugated polymers, *Handbok of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices*, Edited by H. S. Nalwa, **2001**, 1-102.
- ⁴ J.-M. Raimundo, P. Blanchard, P. Frère, N. Mercier, I. Ledoux-Rak, R. Hierle, J. Roncali, Push-pull chromophores based on 2,2'-bi(3,4-ethylenedioxythiophene) (BEDOT) π -conjugating spacer, *Tetrahedron Letters*, **2001**, 42, 1507-1510.
- ⁵ Y. Liang, Y. Wu, D. Feng, S.-T. Tsai, H.-J. Son, G. Li and L. Yu, Development of New Semiconducting Polymers for High Performance Solar Cells, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 56-57.
- ⁶ K. Tamao, K. Sumitani, M. Kumada, Selective Carbon-Carbon Bond Formation by Cross-Coupling of Grignard Reagents with Organic Halides. Catalysis by Nickel-Phosphine Complexes, *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, 94 (12), 4374-4376.
- ⁷ J. K. Stille, The Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Organotin Reagents with Organic Electrophiles, *Angew.Chem. Int. Ed.*, **1986**, 25, 508-524.
- ⁸ N. Miyaura and A. Suzuki, Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Organoboron Compounds, *Chem. Rev.*, **1995**, 95, 2457-2483.
- ⁹ A. Suzuki, *J. Organomet. Chem.*, **1999**, 576, 147.
- ¹⁰ E.E. Sheina, S.M. Khersonsky, E.G. Jones, and R.D. McCullough, Highly Conductive, Regioregular Alkoxy-Functionalized Polythiophenes: New Class of Stable, Low Band Gap Materials, *Chem. Mater.*, **2005**, 17 (13), 3317-3319.
- ¹¹ R.M. Kellogg, A.P. Schaap, E.T. Harper, H. Wynbert, Acid-catalyzed brominations, deuterations, rearrangements, and debrominations of thiophenes under mild conditions, *J. Org. Chem.*, **1968**, 33 (7), 2902-2909.
- ¹² K. Pilgram, M. Zupan and R. Skile, *J. Heterocycl. Chem.*, **1970**, 7, 629-633.
- ¹³ D.R. Coulson, *Inorg. Synth.*, **1972**, 13, 121.
- ¹⁴ G. Balaji, W.L. Shim, M. Parameswaran, and S. Valiyaveetil, Thiadiazole Fused Indolo[2,3-a]carbazole Based Oligomers and Polymer, *Org. Lett.*, 2009, 11, 4450-4453.
- ¹⁵ A.W. Freeman, M. Urvoy, and M. E. Criswell, Triphenylphosphine-Mediated Reductive Cyclization of 2-Nitrobiphenyls: A Practical and Convenient Synthesis of Carbazoles, *J. Org. Chem.*, **2005**, 70, 5014-5019.
- ¹⁶ L.S. Fuller, B. Iddon, and K.A. Smith, Thienothiophenes. Part 2.1 Synthesis, metallation and bromine - lithium exchange reactions of thieno[3,2-*b*]thiophene and its polybromo derivatives, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1997**, 3465-3470.
- ¹⁷ J. T. Henssler and A. J. Matzger, Facile and Scalable Synthesis of the Fused-Ring Heterocycles Thieno[3,2-*b*]thiophene and Thieno[3,2-*b*]furan, *Org. Lett.*, **2009**, 11 (14), 3144-3147.
- ¹⁸ V.V. Ghaisas, B.D. Tilak, *Proc. Ind. Acad. Sci.*, **1954**, 39A, 14-19.

- ¹⁹ I. McCulloch, M. Heeney, M. L. Chabinyc, D. DeLongchamp, R. J. Kline, M. Cölle, W. Duffy, D. Fischer, D. Gundlach, B. Hamadani, R. Hamilton, L. Richter, A. Salleo, M. Shkunov, D. Sparrowe, S. Tierney, and W. Zhang, Semiconducting Thienothiophene Copolymers: Design, Synthesis, Morphology, and Performance in Thin-Film Organic Transistors, *Adv. Mater.*, **2009**, 21, 1091-1109
- ²⁰ X. Zhang, M. Köhler, and A.J. Matzger, Alkyl-Substituted Thieno[3,2-b]thiophene Polymers and Their Dimeric Subunits, *Macromolecules*, **2004**, 37, 6306-6315.
- ²¹ M. He and F. Zhang, Synthesis and Structure of Alkyl-Substituted Fused Thiophenes Containing up to Seven Rings, *J. Org. Chem.*, **2007**, 72 (2), 442-451.
- ²² Y. Yao, Y. Liang, V. Shrotriya, S. Xiao, L. Yu and Y. Yang, Plastic Near-Infrared Photodetectors Utilizing Low Band Gap Polymer, *Adv. Mater.*, **2007**, 19, 3979-3983.
- ²³ D. J. Zwanenburg, H. de Haan and H. Wynberg, The Synthesis of 4,6-Dihydrothieno[3,4-*b*]thiophene, *J. Org. Chem.*, **1966**, 31 (10), 3363-3365.
- ²⁴ A. Rauf, H. Parveen, Direct esterification of fatty acids with phenylalkanols by using dicyclohexylcarbodiimide, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, **2004**, 106, 97-100.
- ²⁵ H.-Y.Chen, J. Hou, S. Zhang, Y. Liang, G. Yang, Y. Yang, L. Yu, Y. Wu and Gang Li, Polymer solar cells with enhanced open-circuit voltage and efficiency, *Nature photonics*, **2009**, 3, 649-65.
- ²⁶ Z. Bo, A.D. Schlüter, Entering a New Level of Use for Suzuki Cross-Coupling: Poly(para-phenylene)s with Fourth-Generation Dendrons, *Chem. Eur. J.*, **2000**, 6, 3235-3241.
- ²⁷ J.-F. Morin and M. Leclerc, 2,7-Carbazole-Based Conjugated Polymers for Blue, Green, and Red Light Emission, *Macromolecules*, **2002**, 35, 8413-8417.
- ²⁸ M. Genov, A. Almorin, and P. Espinet, Efficient Synthesis of Chiral 1,1'-Binaphthalenes by the Asymmetric Suzuki–Miyaura Reaction: Dramatic Synthetic Improvement by Simple Purification of Naphthylboronic Acids, *Chem. Eur. J.*, **2006**, 12, 9346-9352.
- ²⁹ S. Guillerez, G. Bidan, New convenient synthesis of highly regioregular poly(3-octylthiophene) based on the Suzuki coupling reaction, *Synthetic Metals*, **1998**, 93, 123-126.
- ³⁰ T.I. Wallow and B.M. Novak, Highly Efficient and Accelerated Suzuki Aryl Couplings Mediated by Phosphine-Free Palladium Sources, *J. Org. Chem.*, **1994**, 59, 5034-5037.
- ³¹ M. Jayakannan, J. L. J. van Dongen, and R. A. J., Mechanistic Aspects of the Suzuki Polycondensation of Thiophenebisboronic Derivatives and Diiodobenzenes Analyzed by MALDI-TOF Mass Spectrometry, *Macromol.*, **2001**, 34, 5386-5393.
- ³² J. Sakamoto, M. Rehahn, G. Wegner, A. Dieter Schlüter, Suzuki Polycondensation: polyarylenes à la Carte, *Macromol. Rapid Commun.*, **2009**, 30, 653-687.
- ³³ T. Yamamoto, A. Morita, Y. Miyazaki, T. Maruyama, H. Wakayama, Z.-H. Zhou, Y. Nakamura, and T. Kanbara, S. Sasaki, K. Kubota, Preparation of π -Conjugated Poly(thiophene-2,5-diyl), Poly(*p*-phenylene), and Related Polymers Using Zerovalent Nickel Complexes. Linear Structure and Properties of the π -Conjugated Polymers, *Macromolecules*, **1992**, 25, 1214-1223.

Dans cette partie expérimentale sont décrits précisément les modes opératoires et les caractérisations chimiques (RMN du proton et du carbone et analyse élémentaire) des différents produits synthétisés. Nous avons pris le parti de présenter cette partie expérimentale en anglais puisque la plupart des modes opératoires ont été rédigés dans le cadre de publications déjà parues ou à paraître.

1. Material synthesis

Tetrahydrofuran (ACS grade), diethyl ether (ACS grade), toluene (ACS grade), triethylphosphite (ACS grade) were distilled over sodium, while *N,N*-dimethylformamide (DMF) (ACS grade), dichloromethane and acetonitrile were distilled over CaH_2 , prior to use. All other chemicals were purchased from Aldrich and used without further purification.

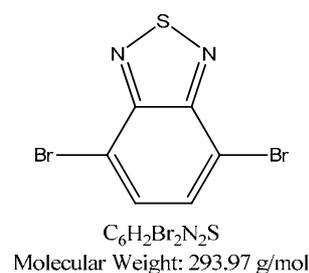
1.1 Catalyst synthesis

Tetrakis(triphenylphosphine)palladium. $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$.

A dry 25 mL three neck round bottom flask, equipped with a condenser and a thermometer was charged with PdCl_2 (0.153 g) and triphenylphosphine (1.136 g). Degassed dimethylsulfoxide DMSO (20 ml) was added and the yellow suspension was allowed to reach 130°C under argon. At this temperature, the orange solution was allowed to cool down by removing the oil bath. When the temperature reached 110°C , hydrazine ($0.5 \text{ mL} \times 2$) was added in 2 portions. After cooling of the solution, the yellow precipitate was filtered off under argon and washed with ethanol (20 mL, degassed under argon) and then diethyl ether (20 mL, degassed under argon). The yellow solid was dried under vacuum in the dark and then maintain under argon prior to use.

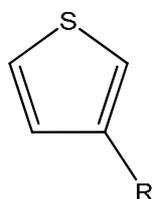
1.2 Monomers synthesis

4,7-dibromo-2,1,3-benzothiadiazole.



A dry 250 mL three neck round bottom flask, equipped with a condenser and an addition funnel was charged with benzothiadiazole (10.0 g, 0.07 mol) and hydrobromic acid (55 mL). The reaction was heated to 110°C , and bromine (11.3 mL, 0.22 mol) was added dropwise from the addition funnel over 30 min. The solution was allowed to reflux for additional 2 hours. The red precipitate was collected through filtration, washed with water and dried under vacuum at 40°C . The crude product was purified by recrystallization from ethanol to provide a yellow-white needles (14.5 g, 67 %) ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , ppm): $\delta = 7.75$ (s, 1H). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , ppm): $\delta = 152.94, 132.33, 113.90$.

3-alkylthiophene (1).



General procedure. To magnesium turnings (1.3 eq), immersed in a few amount of THF, was added from the addition funnel, 1-bromoalkane (1.2 eq) in THF (4 M) at a rate sufficient to maintain reflux. The reflux was maintained for

1 h after the end of addition. The Grignard reagent was then added dropwise to a solution of 3-bromothiophene (1 eq) and NiCl₂(dppp) (0.01 eq) in THF (1.7 M). Finally, the mixture was refluxed under argon and stirred overnight. Then, the mixture was hydrolyzed by careful addition of water followed by 38 % aqueous HCl and extracted with methylene chloride. The brown organic phase was washed with saturated sodium chloride and then with water and dried over sodium sulfate. After removing the solvent under reduced pressure, the crude product was distilled to provide a colorless oil.

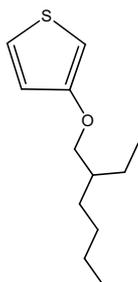
3-dodecylthiophene (1a): M = 252.46 g/mol, yield 70 %, bp 111-117 °C at 1.3 mbar. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, ppm): δ = 7.26 (dd, 1H, ³J = 4.9 Hz, ⁴J = 2.1 Hz), 6.95 (m, 2H), 2.65 (t, 2H, ³J = 7.5 Hz), 1.65 (q, 2H, ³J = 7.4 Hz, ³J = 7.3 Hz), 1.30 (m, 18H), 0.90 (t, 3H, ³J = 7.0 Hz). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, ppm): δ = 143.25, 128.29, 125.03, 119.79, 32.03, 30.67, 30.38, 29.79, 29.78, 29.76, 29.72, 29.59, 29.47, 22.79, 14.19.

3-octylthiophene (1b): M = 196.3 g/mol, yield 70 %, bp 80 °C at 1.3 mbar. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, ppm): δ = 7.26 (dd, 1H, ⁴J = 4.9 Hz, J = 2.9 Hz), 6.95 (m, 2H, ⁴J = 4.9 Hz), 2.66 (t, 2H, ³J = 7.9 Hz), 1.66 (m, 2H, ³J = 7.5 Hz), 1.30 (m, 10H), 0.90 (t, 3H, ³J = 6.9 Hz). ¹³C (75 MHz, CDCl₃, ppm): δ = 143.40, 128.42, 125.15, 119.88, 32.04, 30.72, 30.44, 29.59, 29.51, 29.42, 22.82, 14.25.

3-hexylthiophene (1c): M = 168.3 g/mol, yield 70 %, bp 30 °C at 1.3 mbar. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, ppm): δ = 7.26 (dd, 1H, ⁴J = 4.9 Hz, J = 2.9 Hz), 6.95 (m, 2H, ⁴J = 4.9 Hz), 2.66 (t, 2H, ³J = 7.9 Hz), 1.66 (m, 2H, ³J = 7.5 Hz), 1.35(m, 6H), 0.92 (t, 3H, ³J = 6.9 Hz). ¹³C (75 MHz, CDCl₃, ppm): δ = 143.3, 128.3, 125.0, 119.7, 31.7, 30.5, 30.3, 29.6, 29.42, 14.1.

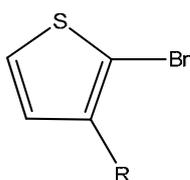
3-(2-ethylhexyl)thiophene (1d): M = 196.3 g/mol, yield 73 %, bp 30 °C at 1.3 mbar. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, ppm): δ = 7.26 (dd, 1H, ⁴J = 4.9 Hz, ³J = 3.0 Hz), 6.93 (m, 2H, ⁴J = 4.9 Hz), 2.59 (d, 2H, ³J = 6.8 Hz), 1.58 (m, 1H), 1.29 (m, 10H), 0.90 (t, 6H). ¹³C (75 MHz, CDCl₃, ppm): δ = 143.40, 128.42, 125.15, 119.88, 32.04, 30.72, 30.44, 29.59, 29.51, 29.42, 22.82, 14.25.

3-(2-ethylhexyloxy)thiophene (1e).



C₁₂H₂₀OS
Molecular Weight: 212.35 g/mol

A dry 250 mL three neck round bottom flask, equipped with a condenser and an addition funnel was charged with NaH (4.41 g, 0.18 mol, (60% in mineral oil)) and anhydrous DMF (35 mL) under argon. The reaction was cooled to 0°C, and 1-henanol-2-ethyl (76.7 g, 0.59 mol) was added dropwise from the addition funnel over 30 min. The solution was allowed to stir at 0°C for additional 1 hour to assure complete consumption of NaH. Then 3-bromothiophene (20.0 g, 0.12 mol) and CuBr (1.76 g, 0.012 mol) were added. The solution was heated up to 110°C for 30 min. Another equimolar amount of CuBr was added and the reaction was allowed to proceed for 30min at 100°C. The material was then poured into a 1 M aqueous solution of NH₄Cl (100 mL) and stirred for 10 min. The organic phase was extracted with ether, dried over anhydrous sodium sulfate. After removing the solvent under reduced pressure, the crude product was distilled to provide a colorless oil. (bp 74° C at 1.3 mbar). (15 g, yield: 57 %). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, ppm) : δ = 7.19 (dd, 1H, ³J = 5.25 Hz, ⁵J = 1.47 Hz), 6.78 (dd, 1H, ³J = 5.22 Hz, ⁴J = 3.15 Hz), 6.25 (dd, 1H, ⁴J = 3.06 Hz, ⁵J = 1.47 Hz), 3.85 (d, 2H, ³J = 5.7 Hz), 1.73 (m, 2H), 1.36 (m, 6H), 0.94 (t, 6H). ¹³C (75 MHz, CDCl₃, ppm): δ = 158.34, 124.41, 119.65, 96.79, 72.78, 39.43, 30.53, 29.10, 23.86, 23.06, 14.08, 11.11.

2-bromo-3-alkylthiophene (2).

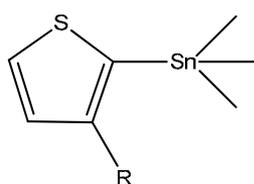
General procedure. To a solution of 3-alkylthiophene **1** (1 eq) in chloroform (0.90 M) and acetic acid (0.90 M) was added N-bromosuccinimide (NBS) (1 eq) dropwise, in the dark and the mixture was stirred for 1 h. Then, it was extracted with chloroform and the organic phase washed with potassium hydroxide (10 %wt) and water and dried over sodium sulfate. The crude product was distilled to provide a colorless

oil.

2-bromo-3-dodecylthiophene (2a). M = 196.3 g/mol, yield 86 %, bp 156 °C at 1.3 mbar. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, ppm): δ = 7.20 (d, 1H, ³J = 5.6 Hz), 6.81 (d, 2H, ³J = 5.6 Hz), 2.58 (t, 2H, ³J = 7.4 Hz), 1.59 (q, 2H, ³J = 7.3 Hz), 1.28 (m, 18H), 0.90 (t, 3H, ³J = 6.9 Hz). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, ppm): δ = 141.99, 128.23, 125.10, 31.92, 29.71, 29.63, 29.56, 29.40, 29.34, 29.21, 22.68, 14.10.

2-bromo-3-octylthiophene (2b). M = 275.25 g/mol, yield 95 %, bp 92 °C at 1.3 mbar. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, ppm): δ = 7.20 (d, 1H, ³J = 5.6 Hz), 6.81 (d, 1H, ³J = 5.6 Hz), 2.58 (t, 2H, ³J = 7.8 Hz), 1.57 (m, 2H), 1.30 (m, 10H), 0.90 (t, 3H, ³J = 6.9 Hz). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, ppm): δ = 142.14, 128.39, 125.26, 108.94, 32.02, 29.89, 29.54, 29.53, 29.38, 22.82, 14.26.

2-bromo-3-(2-ethylhexyl)thiophene (2c). The crude product was purified by column chromatography on silica gel with cyclohexane as eluent. M = 275.25 g/mol, yield 86 %. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, ppm): δ = 7.20 (d, 1H, ³J = 5.6 Hz), 6.78 (d, 1H, ³J = 5.6 Hz), 2.52 (d, 2H, ³J = 7.14 Hz), 1.64 (m, 1H), 1.30 (m, 10H), 0.90 (t, 3H). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, ppm): δ = 141.16, 131.42, 128.79, 124.93, 109.42, 39.74, 33.62, 32.49, 28.79, 25.94, 23.17, 14.10, 10.83.

2-(trimethylstannyl)-3-alkylthiophene (3).

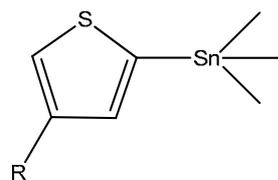
General procedure. Under an argon atmosphere, a solution of 2-bromo-3-alkylthiophene **2** (1 eq) in THF (0.30 M) was cooled to -78°C. Then, *n*-BuLi 2.5 M in hexane (1.1 eq) was added dropwise and the reaction was stirred at -78°C for 2h. Then, trimethyltin chloride 1 M in THF (1.5 eq) was added dropwise. The cooling bath was removed and the mixture was stirred under argon overnight at room temperature.

Water was then added under vigorous stirring. The mixture was extracted with diethyl ether and the organic phase washed with water and dried over sodium sulfate. The solvent was removed under reduced pressure and was further dried under high vacuum providing the desired compound. It should be noted that, although slightly contaminated with 3-alkylthiophene, this monostannylated compound was used without further purification.

2-(trimethylstannyl)-3-dodecylthiophene (3a). M = 415.26 g/mol, yield 90 %. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, ppm): δ = 7.54 (d, 1H, ³J = 4.7 Hz), 7.10 (d, 1H, ³J = 4.7 Hz), 2.64 (t, 2H, ³J = 7.7 Hz), 1.58 (m, 2H), 1.28 (m, 18H), 0.91 (t, 3H, ³J = 6.9 Hz), 0.39 (s, 9H).

2-(trimethylstannyl)-3-octylthiophene (3b). M = 359.16 g/mol, yield 80 %, ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, ppm): δ = 7.54 (d, 1H, ³J = 4.7 Hz), 7.12 (d, 1H, ³J = 4.7 Hz), 2.64 (t, 2H, ³J = 7.9 Hz), 1.60 (m, 2H), 1.28 (m, 10H), 0.91 (t, 3H, ³J = 6.5 Hz), 0.39 (s, 9H).

2-(trimethylstannyl)thiophene (3c). M = 246.95 g/mol, yield 88 %. ¹H NMR (200 MHz, CDCl₃, ppm): δ = 7.66 (d, 1H, ³J = 4.56 Hz), 7.23 (m, 2H), 0.38 (s, 9H).

2-(trimethylstannyl)-4-alkylthiophene (4).

LDA general procedure. Under an argon atmosphere, 3-alkylthiophene (1 eq) was dissolved in dry THF (0.15 M) and cooled to -78°C . In another flask, under argon, diisopropylamine (1.1 eq) was solubilized in dry THF (1.95 M) cooled to -78°C . Then *n*-BuLi (1.05 eq, 2.5 M in hexane) was added dropwise and the solution was kept at -78°C for 10 min, warm up 10 min at -20°C and then cooled down again at -78°C . The lithiumdiisopropylamide so synthesized, was added slowly to the alkylthiophene solution keeping the temperature below -60°C . The cooling bath was removed, allowing the temperature to reach 0°C (ice bath). The solution was then cooled back to -78°C before the addition of trimethyltin chloride (1.15 eq, 1 M in THF). The mixture was stirred over night and allowed to reach room temperature. The mixture was quenched with water, extracted with diethyl ether and the organic phase washed with water and dried over sodium sulfate. The solvent was removed under reduced pressure and was further dried under high vacuum providing an oil containing a non negligible amount of non reacted 3-alkylthiophene. This monostannylated compound was used without further purification.

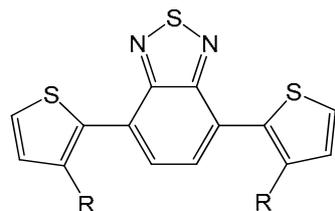
2-(trimethylstannyl)-4-dodecylthiophene (4a). $M = 415.26$ g/mol, yield 80 %. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , ppm): $\delta = 7.22$ (s, 1H), 7.04 (s, 1H), 2.67 (t, 2H, $^3J = 7.4$ Hz), 1.66 (m, 2H), 1.30 (m, 18H), 0.91 (t, 3H, $^3J = 6.3$ Hz), 0.39 (s, 9H).

2-(trimethylstannyl)-4-(2-ethylhexyl)thiophene (4b). $M = 359.16$ g/mol, yield 80 %. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , ppm): $\delta = 7.19$ (s, 1H), 6.99 (s, 1H), 2.61 (d, 2H, $^3J = 6.8$ Hz), 1.59 (m, 1H), 1.30 (m, 8H), 0.90 (t, 6H, $^3J = 7.4$ Hz), 0.38 (s, 9H).

2-(trimethylstannyl)-4-(2-ethylhexyloxy)thiophene (4c). $M = 359.16$ g/mol, yield 88 %. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , ppm): $\delta = 6.85$ (s, 1H), 6.51 (s, 1H), 3.84 (d, 2H, $^3J = 5.6$ Hz), 1.71 (m, 1H), 1.36 (m, 8H), 0.92 (t, 6H), 0.36 (s, 9H).

2-(trimethylstannyl)-4-alkylthiophene (4).

TMEDA general procedure. Under an argon atmosphere, to a solution of 3-alkylthiophene **1** (1 eq) in ethyl ether (0.15 M) containing *N,N,N',N'*-tetramethylethylenediamine (1.1 eq) was added *n*-BuLi (1.3 eq, 2.5 M in hexane). The mixture was allowed to reflux for 1h and then cooled to 0°C (ice bath). Then, trimethyltin chloride (1.1 eq, 1 M in THF) was added. The cooling bath was removed and the mixture was stirred under argon 3 h at room temperature. The mixture was quenched with ammonium chloride solution, extracted with diethyl ether and the organic phase washed with water and dried over sodium sulfate. The solvent was removed under reduced pressure and was further dried under high vacuum providing a yellow oil containing a non negligible amount of non reacted 3-alkylthiophene and 2-(trimethylstannyl)-3-alkylthiophene. (yield: 50 %)

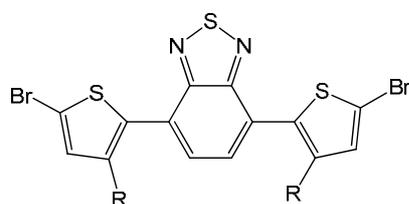
4,7-bis(3-alkylthiophen-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazole (5).

4,7-dibromo-2,1,3-benzothiadiazole (1 eq) and 2-(trimethylstannyl)-3-alkylthiophene **3** (3 eq) were dissolved in dry toluene (0.1 M). Then, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ in catalytic amount was added and the reaction mixture was stirred at 110°C for 48 h under argon atmosphere. Then, the reaction mixture was filtered through a pad of celite and the toluene solution was evaporated and dried under high vacuum. The crude product was purified by column chromatography on silica gel with cyclohexane/toluene 9:1 as eluent, to give compound **5**.

4,7-bis(3-dodecylthiophen-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazole (5a). orange solid. $M = 636$ g/mol, yield 32.5 %. $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , ppm): $\delta = 7.67$ (s, 1H), 7.47 (d, 2H, $^3J = 5.2$ Hz), 7.14 (d, 2H, $^3J = 5.2$ Hz), 2.68 (t, 2H, $^3J = 7.6$ Hz), 1.62 (q, 2H, $^3J = 7.5$ Hz, $^3J = 7.3$ Hz), 1.26 (m, 18H), 0.89 (t, 3H, $^3J = 7.0$ Hz). $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , ppm): $\delta = 154.44$, 141.85, 132.33, 130.03, 129.37, 127.62, 125.99, 32.06, 30.86, 29.81, 29.77, 29.68, 29.59, 29.53, 29.49, 22.82, 14.26.

4,7-bis(3-octylthiophen-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazole (5b). orange solid. $M = 524$ g/mol, yield: 35 %. $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , ppm): $\delta = 7.67$ (s, 1H), 7.45 (d, 2H, $^3J = 5.2$ Hz), 7.12 (d, 2H, $^3J = 5.2$ Hz), 2.68 (t, 2H, $^3J = 7.9$ Hz), 1.62 (m, 2H), 1.26 (m, 10H), 0.85 (t, 3H, $^3J = 7.1$ Hz). $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , ppm): $\delta = 154.45$, 141.86, 132.33, 130.05, 129.37, 127.63, 126.01, 31.96, 30.86, 29.59, 29.49, 29.47, 29.32, 22.78, 14.28.

4,7-bis(5-bromo-3-alkylthiophen-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazole TBT (6).



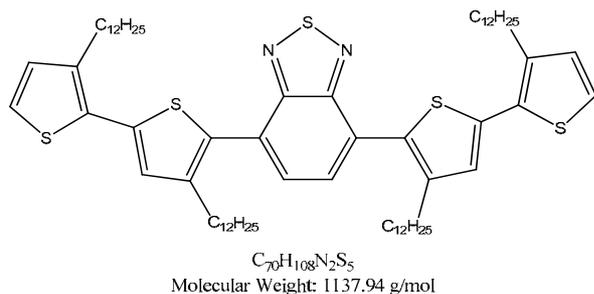
General procedure. Compound **5** (1 eq) was solubilized in DMF (0.05 M) under argon in the dark. NBS (2 eq) was added portionwise. The resulting solution was stirred at room temperature under argon overnight. Water and diethylether were added and the resulting solution was

stirred for 2h. The organic phase was separated from the water phase and extracted with brine (3 x 100 mL). The organic phase was dried with sodium sulfate, filtered and the solvent evaporated under reduced pressure and further dried under high vacuum. The crude product was purified by column chromatography on silica gel with cyclohexane as eluent.

4,7-bis(5-bromo-3-dodecylthiophen-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazole (6a). orange solid. $M = 794$ g/mol, yield: 87 %. $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , ppm): $\delta = 7.62$ (s, 1H), 7.08 (s, 1H), 2.63 (t, 2H, $^3J = 7.7$ Hz), 1.62 (q, 2H, $^3J = 6.9$ Hz, $^3J = 8.2$ Hz), 1.28 (m, 18H), 0.90 (t, 3H, $^3J = 6.9$ Hz). $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , ppm): $\delta = 154.08$, 142.60, 133.71, 132.14, 129.83, 126.78, 113.34, 32.07, 30.66, 29.81, 29.78, 29.65, 29.56, 29.49, 22.83, 14.26. Elemental analysis found: C, 56.9; H, 6.75; S, 13.75; Br, 18.62; N, 3.61. Calc. for $\text{C}_{38}\text{H}_{54}\text{Br}_2\text{N}_2\text{S}_3$: C 57.4; H, 6.85; S, 12.1; Br, 20.1; N, 3.5.

4,7-bis(5-bromo-3-octylthiophen-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazole (6b). orange solid. $M = 683$ g/mol, yield: 82 %. $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , ppm): $\delta = 7.62$ (s, 1H), 7.08 (s, 1H), 2.63 (t, 2H, $^3J = 7.9$ Hz), 1.62 (m, 2H, $^3J = 7.2$ Hz), 1.22 (m, 10H), 0.85 (t, 3H, $^3J = 7.1$ Hz). $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , ppm): $\delta = 154.08$, 142.60, 133.71, 132.14, 129.83, 126.78, 113.34, 32.07, 30.66, 29.81, 29.78, 29.65, 29.56, 29.49, 22.83, 14.26. Elemental analysis found: C, 53.64; H, 5.78; S, 13.25; Br, 21.8; N, 3.89. Calc. for $\text{C}_{30}\text{H}_{38}\text{S}_3\text{Br}_2\text{N}_2$: C, 52.81; H, 5.57; S, 14.1; Br, 23.42; N, 4.10.

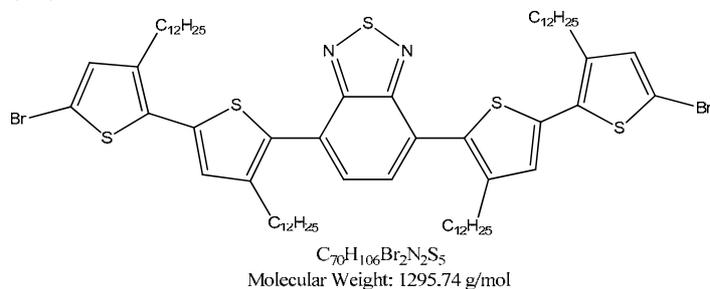
4,7-bis(3',4'-didodecyl-2,2'-bithiophen-5-yl)-2,1,3-benzothiadiazole (7a).



A solution of 2-bromo-3-dodecylthiophene **2a** (2.07 g, 6.24 mmol) and 1,2-dibromoethane (0.54 mL, 6.24 mmol) in dry diethyl ether (35 mL) was added dropwise to a suspension of magnesium turnings (0.30 g, 12.48 mmol) in diethyl ether (5 mL) under N_2 and sonicated until the total disappearance of the Mg. After that, heat was applied to the reaction mixture

and the solution was refluxed for 1 h. A solution of **6a** (1.64 g, 2.06 mmol) and NiCl₂(dppp) (0.12 mmol) in THF (10 mL) was then added dropwise to the grignard reagent. Finally, the mixture was refluxed under argon and stirred over night. The following day, the mixture was stirred with ether, filtered through a pad of celite and then was extracted with ether and the organic phase was washed with brine and then with water and dried over sodium sulfate. After removing of solvent under reduced pressure, the crude product was purified by column chromatography on silica gel with cyclohexane/ethyl acetate 98:2 as eluent to provide a red solid. (1.63 g, yield: 70%). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, ppm): δ = 7.70 (s, 1H), 7.21 (d, 1H, ³J = 5.2 Hz), 7.14 (s, 1H), 6.97 (d, 1H, ³J = 5.2 Hz) 2.85 (t, 2H, ³J = 7.9 Hz), 2.70 (t, 2H, ³J = 7.9 Hz), 1.69 (m, 4H), 1.27 (m, 36H), 0.89 (t, 6H, ³J = 6.9 Hz). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, ppm): δ = 154.25, 142.20, 139.86, 136.92, 132.22, 130.79, 130.19, 128.20, 127.22, 123.86, 32.07, 30.91, 30.79, 29.83, 29.80, 29.75, 29.73, 29.67, 29.58, 29.50, 22.83, 14.25.

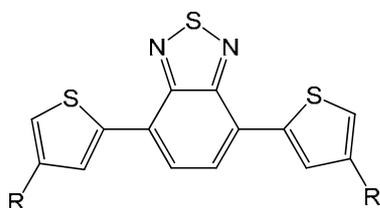
4,7-bis(5'-bromo-3',4-didodecyl-2,2'-bithiophen-5-yl)-2,1,3-benzothiadiazole TTBT (8a).



Compound **7a** (1.62 g, 1.43 mmol) was solubilized in CHCl₃ (30 mL) and acetic acid (15 mL) under argon in the dark. NBS (0.51 g, 2.85 mmol) was added portionwise. The resulting solution was stirred at room temperature under argon overnight. Then, it was extracted with

chloroform and the organic phase washed with KOH (10% wt) and water and dried over sodium sulfate. The crude product was purified with column chromatography with cyclohexane to provide a red solid. (1.75 g, yield : 95 %). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, ppm): δ = 7.69 (s, 1H), 7.07 (s, 1H), 6.93 (s, 1H), 2.78 (t, 2H, ³J = 7.9 Hz), 2.68 (t, 2H, ³J = 7.9 Hz), 1.66 (m, 4H), 1.23 (m, 36H), 0.89 (t, 6H, ³J = 6.9 Hz). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, ppm): δ = 154.18, 142.33, 140.46, 135.58, 132.86, 132.30, 129.9, 128.56, 127.14, 110.64, 32.07, 30.77, 30.35, 29.83, 29.80, 29.75, 29.71, 29.63, 29.56, 29.51, 22.84, 14.26. Elemental analysis found: C, 64.87; H, 8.19; S, 12.37; Br, 12.32; N, 2.12. Calc. for C₇₀H₁₀₆S₅Br₂N₂: C, 64.93; H, 8.19; S, 12.38; Br, 12.34; N, 2.16.

4,7-bis(4-alkylthiophen-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazole (9).



General procedure. 2-(trimethylstannyl)-4-alkylthiophene **4** (3 eq) and 4,7-dibromo-2,1,3-benzothiadiazole (1 eq) were dissolved in dry toluene (0.1 M). Then, Pd(PPh₃)₄ in catalytic amount was added and the reaction mixture was stirred at 110°C for 24 h under argon atmosphere. Then, the reaction mixture was filtered through a pad of celite and the toluene solution was evaporated and dried under high

vacuum. The crude product was purified by column chromatography on silica gel with cyclohexane/toluene 9:1 as eluent, providing the desired compound.

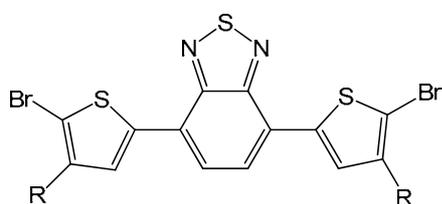
4,7-bis(4-dodecylthiophen-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazole (9a) M = 636 g/mol, yield 93 %. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, ppm): δ = 7.99 (s, 1H), 7.85 (s, 1H), 7.06 (s, 1H), 2.71 (t, 2H, ³J =

7.8 Hz), 1.72 (m, 2H, $^3J = 7.6$ Hz), 1.28 (m, 18H), 0.9 (t, 3H, $^3J = 6.8$ Hz). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , ppm): $\delta = 152.65, 144.38, 139.00, 129.01, 126.04, 125.54, 121.53, 33.13, 31.92, 30.66, 30.51, 29.65, 29.62, 29.49, 29.36, 22.69, 14.12$.

4,7-bis(4-(2-ethylhexyl)thiophen-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazole (9b) M = 636 g/mol, yield 93 %. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , ppm): $\delta = 7.97$ (s, 1H), 7.86 (s, 1H), 7.04 (s, 1H), 2.66 (d, 2H, $^3J = 6.9$ Hz), 1.68 (m, 1H), 1.35 (m, 6H), 0.92 (t, 6H, $^3J = 7.4$ Hz). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , ppm): $\delta = 152.67, 143.06, 138.82, 129.48, 126.05, 125.49, 122.43, 40.33, 34.70, 32.53, 28.91, 25.68, 23.07, 14.14, 10.86$.

4,7-bis(4-(2-ethylhexyloxy)thiophen-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazole (9c) M = 556.2 g/mol, yield 30 %. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , ppm): $\delta = 7.80$ (s, 1H), 7.68 (s, 1H), 6.34 (s, 1H), 3.91 (d, 2H, $^3J = 5.6$ Hz), 1.78 (m, 1H), 1.50 (m, 6H), 1.00 (t, 6H). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , ppm): $\delta = 158.35, 152.31, 137.39, 125.76, 124.86, 119.92, 98.67, 72.58, 39.49, 30.58, 29.18, 23.91, 22.91, 14.19, 11.21$.

4,7-bis(5-bromo-4-alkylthiophen-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazole TBT (10).



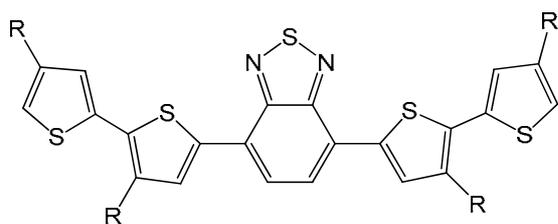
General procedure. Compound **9** (1 eq) was solubilized in DMF (0.05 M) under argon in the dark. NBS (or *N*-iodosuccinimide (NIS) in the case of **9c**) (2 eq) was added portionwise. The resulting solution was stirred at room temperature under argon overnight. Water and diethylether were added and the resulting solution was

stirred for 2h. The organic phase was separated from the water phase and extracted with brine (3 x 100 mL). The organic phase was dried with sodium sulfate, filtered and the solvent evaporated under reduced pressure and further dried under high vacuum. The crude product was purified by column chromatography on silica gel with cyclohexane as eluent, providing the compound **10**.

4,7-bis(5-bromo-4-dodecylthiophen-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazole (10a) Orange solid crystallized from . M= 794.8 g/mol, yield 82 %. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , ppm): $\delta = 7.78$ (d, 2H, $^5J = 5.5\text{Hz}$), 2.65 (t, 2H, $^3J = 7.4$ Hz), 1.69 (m, 2H), 1.28 (m, 18H), 0.89 (t, 3H, $^3J = 6.9$ Hz). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , ppm): $\delta = 152.27, 143.09, 138.51, 128.11, 125.36, 124.89, 111.61, 31.92, 29.76, 29.68, 29.59, 29.43, 29.35, 29.27, 22.68, 14.11$. Elemental analysis found: C, 57.07; H, 6.87; S, 11.83; Br, 20.11; N, 3.52. Calc. for $\text{C}_{38}\text{H}_{54}\text{S}_3\text{Br}_2\text{N}_2$: C, 57.42; H, 6.85; S, 12.10; Br, 20.11; N, 3.52.

4,7-bis(5-bromo-4-(2-ethylhexyl)thiophen-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazole (10b) Orange solid crystallized from ethanol: CH_2Cl_2 (90:10). M= 682.6 g/mol. Yield: 80%. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , ppm): $\delta = 7.77$ (d, 2H, $^5J = 4.6$ Hz), 2.60 (t, 2H, $^3J = 7.2$ Hz), 1.72 (m, 1H), 1.35 (m, 8H), 0.93 (t, 6H). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , ppm): $\delta = 152.18, 142.22, 138.21, 128.58, 125.24, 124.75, 112.27, 40.01, 33.91, 32.52, 28.80, 25.74, 23.09, 14.14, 10.87$. Elemental analysis found: C, 52.85; H, 5.73; S, 13.43; Br, 22.95; N, 4.06. Calc. for $\text{C}_{30}\text{H}_{38}\text{S}_3\text{Br}_2\text{N}_2$: C, 52.78; H, 5.61; S, 14.1; Br, 23.41; N, 4.10.

4,7-bis(5-iodo-4-(2-ethylhexyloxy)thiophen-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazole (10c) M= 808.64 g/mol, yield 45%. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , ppm): $\delta = 7.77$ (s, 1H), 7.72 (s, 1H), 4.07 (d, 2H, $^3J = 5.7$ Hz), 1.78 (m, 1H), 1.42 (m, 8H), 1.00 (m, 6H). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , ppm): $\delta = 160.19, 152.50, 142.77, 125.98, 124.92, 116.84, 75.10, 40.04, 30.79, 29.48, 24.21, 23.42, 14.47, 11.59$.

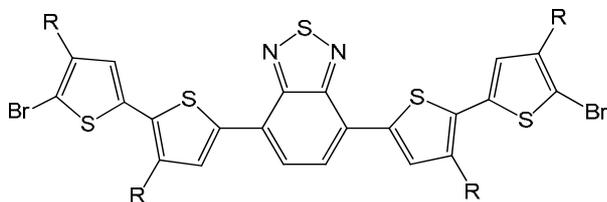
4,7-bis(3',4-dialkyl-2,2'-bithiophen-5-yl)-2,1,3-benzothiadiazole (11).

General procedure. 2-(trimethylstannyl)-4-alkylthiophene **4** (3 eq) and compound **10** (1 eq) were dissolved in dry toluene (0.1 M). Then, Pd(PPh₃)₄ in catalytic amount was added and the reaction mixture was stirred at 110°C for 24 h under argon atmosphere. Then, the reaction mixture was filtered through a pad of celite and

the toluene solution was evaporated and dried under high vacuum. The crude product was purified by column chromatography on silica gel with cyclohexane as eluent.

Compound 11a (R=C₁₂H₂₅). Purple solid. M= 1137.9 g/mol, yield: 59 %. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, ppm): δ = 7.99 (s, 1H), 7.84 (s, 1H), 7.09 (s, 1H), 6.95 (s, 1H), 2.86 (t, 2H, ³J = 7.5 Hz), 2.65 (t, 2H, ³J = 7.5 Hz), 1.73 (m, 4H), 1.29 (m, 36H), 0.89 (t, 6H). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, ppm): δ = 152.64, 143.80, 140.29, 136.65, 135.71, 132.95, 130.65, 127.46, 125.53, 125.23, 120.32, 31.98, 30.68, 30.57, 30.51, 29.74, 29.54, 29.41, 22.74, 14.16.

Compound 11b (R=2-ethylhexyl). Red oil. M= 913.5 g/mol, yield: 56 %. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, ppm): δ = 7.96 (s, 1H), 7.84 (s, 1H), 7.06 (s, 1H), 6.92 (s, 1H), 2.80 (d, 2H, ³J = 7.2 Hz), 2.58 (d, 2H, ³J = 6.8 Hz), 1.76 (m, 1H), 1.62 (m, 1H), 1.31 (m, 16H), 0.90 (m, 12 H). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, ppm): δ = 152.63, 142.39, 139.46, 136.52, 135.45, 133.45, 131.11, 128.25, 125.53, 125.19, 121.27, 40.39, 40.18, 34.59, 33.60, 32.56, 28.95, 25.75, 25.65, 23.11, 23.05, 14.13, 10.88, 10.74.

Compound (12): TTBTT in beta position.

General procedure. Compound **11** (1 eq) was solubilized in CHCl₃ (0.15 M) and acetic acid (0.15 M) under argon in the dark. NBS (2 eq) was added portionwise. The resulting solution was stirred at room temperature under argon overnight. Water and diethylether were added and the resulting solution was stirred for 2h.

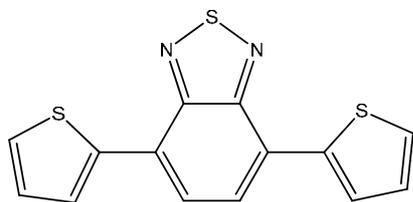
The organic phase was separated from the water phase and extracted with brine (3 x 100 mL). The organic phase was dried with sodium sulfate, filtered and the solvent evaporated under reduced pressure and further dried under high vacuum. The crude product was purified by column chromatography on silica gel with cyclohexane as eluent.

Compound 12a (R=C₁₂H₂₅). Dark purple solid, crystallized from methanol:CHCl₃ (98:2). M= 1295.7 g/mol. Yield: 82%. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, ppm): δ = 7.97 (s, 1H), 7.84 (s, 1H), 6.94 (s, 1H), 2.82 (t, 2H, ³J = 7.89 Hz), 2.60 (t, 2H, ³J = 7.89 Hz), 1.71 (m, 4H), 1.29 (m, 36H), 0.90 (t, 6H). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, ppm): δ = 152.51, 142.56, 140.70, 137.00, 135.49, 131.95, 130.51, 126.85, 125.43, 125.20, 108.98, 31.93, 30.61, 29.69, 29.63, 29.60, 29.57, 29.47, 29.44, 26.92, 22.69, 14.10. Elemental analysis found: C, 64.35; H, 8.27; Br, 12.57; N, 2.18; S, 11.98. Calc. for C₇₀H₁₀₆Br₂N₂S₅: C, 64.89; H, 8.25; Br, 12.33; N, 2.16; S, 12.37.

Compound 12b (R=2-ethylhexyl). Dark red oil. M= 1071.3 g/mol. Yield: 79 %. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, ppm): δ = 7.94 (s, 1H), 7.83 (s, 1H), 6.92 (s, 1H), 2.86 (d, 2H, ³J = 7.2 Hz), 2.54 (d, 2H, ³J = 7.2 Hz), 1.73 (m, 2H), 1.32 (m, 16H), 0.91 (m, 12H). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, ppm): δ = 152.56, 141.72, 140.01, 137.00, 135.31, 132.42, 131.00, 127.79, 125.49, 125.25, 109.69, 40.25, 40.01, 33.83, 33.62, 32.55, 28.84, 28.69, 26.90, 25.78, 25.75, 23.09,

23.06, 14.12, 10.85, 10.77. Elemental analysis found: C, 61.40; H, 7.24; Br, 14.05; N, 2.48; S, 13.54. Calc. for $C_{54}H_{74}Br_2N_2S_5$: C, 60.54; H, 6.96; Br, 14.92; N, 2.61; S, 14.97.

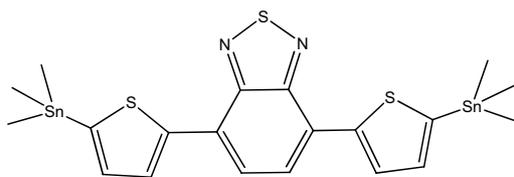
4,7-bis(thiophen-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazole (13).



$C_{14}H_8N_2S_3$
Molecular Weight: 300.42 g/mol

2-(trimethylstannyl)-thiophene **3c** (5.3 g, 21.4 mmol) and 4,7-dibromo-2,1,3-benzothiadiazole (2.1 g, 7.1 mmol) were dissolved in dry toluene (70 mL). Then, $Pd(PPh_3)_4$ in catalytic amount was added and the reaction mixture was stirred at $110^\circ C$ for 24 h under argon atmosphere. Then, the reaction mixture was filtered through a pad of celite and the toluene solution was evaporated and dried under high vacuum. The crude product was washed with ethanol, filtered and then recrystallized from cyclohexane to give an red solid (1.75 g, yield: 81 %). 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ppm): δ = 8.12 (dd, 1H, 3J = 3.72 Hz, 4J = 1.16 Hz), 7.88 (s, 1H), 7.46 (dd, 1H, 3J = 5.04 Hz, 4J = 1.08 Hz), 7.22 (q, 1H, 3J = 5.08 Hz, 3J = 3.68 Hz). ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$, ppm): δ = 152.67, 139.39, 128.06, 127.55, 126.86, 126.05, 125.84.

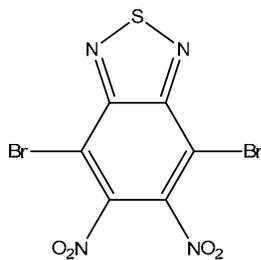
4,7-bis(5-(trimethylstannyl)thiophene-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazole (14).



$C_{20}H_{24}N_2S_3Sn_2$
Molecular Weight: 626.03 g/mol

Under an argon atmosphere, (13) (1.0 g, 3.33 mmol) was dissolved in dry THF (10 mL) and cooled to $-78^\circ C$. In another flask, under argon, diisopropylamine (1.17 mL, 8.33 mmol) was solubilized in dry THF (20 mL) cooled to $-78^\circ C$. Then *n*-BuLi (8.33 mmol, 1.6 M in hexane) was added dropwise and the solution was kept at $-78^\circ C$ for 10 min, warm up 10 min at $-20^\circ C$ and then cooled down again at $-78^\circ C$. The lithiumdiisopropylamide so synthesized, was added slowly to the red trimer solution, keeping the temperature below $-60^\circ C$. The solution which became blue was stirred 2 additional hours at $-78^\circ C$. Then trimethyltin chloride (8.66 mmol, 1 M in THF) was added slowly allowing again a change of colour from blue to red fluorescent. The mixture was stirred 4h at this temperature and then overnight at room temperature. The mixture was quenched with water, extracted with diethyl ether and the organic phase washed with water and dried over sodium sulfate. The product was recrystallized from acetonitrile providing a red solid (1.73g, yield 84 %). 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ppm): δ = 8.20 (d, 1H, 3J = 3.48 Hz), 7.90 (s, 1H), 7.31 (d, 1H, 3J = 3.48 Hz), 0.49 (s, 9H). ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$, ppm): δ = 152.67, 145.06, 140.25, 136.11, 128.39, 125.82, -8.13.

1,4-dibromo-5,6-dinitro-2,1,3-benzothiadiazole (15).

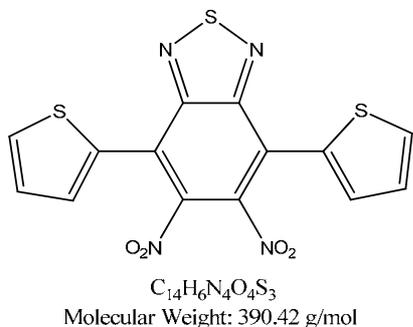


$C_6Br_2N_4O_4S$
Molecular Weight: 383.96
g/mol

A mixture of concentrated H_2SO_4 (400 mL) and fuming HNO_3 (400 mL) was cooled to $0^\circ C$. To keep the temperature below $5^\circ C$, 4,7-dibromo-2,1,3-benzothiadiazole (20.0 g, 0.07 mol) was added in small portions. After stirring for 6h at $0^\circ C$, the reaction mixture was poured out into ice/water (1200 mL). The yellow precipitate was filtered and washed with water. Then the product was purified on column chromatographic with a mixture of cyclohexane:ethyl acetate (80:20) as

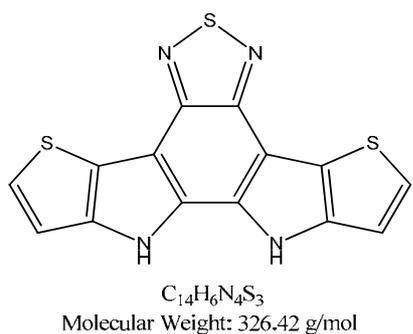
eluent providing a beige solid (7.9 g, yield: 30 %). ^{13}C NMR (300 MHz, CDCl_3 , ppm): $\delta = 151.37, 144.90, 110.25$.

1,4-di(2-thienyl)-5,6-dinitro-2,1,3-benzothiadiazole (16).



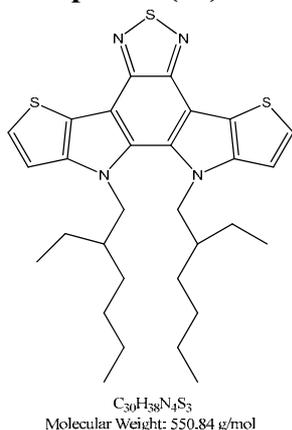
2-(trimethylstannyl)-thiophene **3c** (9.3g, 37.5 mmol) and compound **15** (5.77 g, 15 mmol) were dissolved in dry THF (230 mL). Then, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ in catalytic amount was added and the reaction mixture was stirred at 110°C for 24 h under argon atmosphere. Then, the reaction mixture was filtered through a pad of celite and the THF solution was evaporated. The crude product was precipitated in hexane, filtered and then recrystallized in toluene providing an orange solid (3.2 g, yield: 54.6 %). ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , ppm): $\delta = 7.79$ (dd, 1H, $^3\text{J} = 4.2$ Hz, $^4\text{J} = 0.90$ Hz), 7.57 (dd, 1H, $^3\text{J} = 2.67$ Hz, $^4\text{J} = 0.96$ Hz), 7.29 (m, 1H). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , ppm): $\delta = 152.23, 141.96, 131.40, 131.00, 129.56, 127.98, 121.49$.

Compound (17).



Under an argon atmosphere, a solution of **16** (1.5 g, 3.84 mmol) in previously distilled triethylphosphite (21 mL) and anhydrous *o*-dichlorobenzene (7 mL) was allowed to reflux for 24 h. The mixture of solvents was evaporated and the crude product was washed with water and extracted in ethyl acetate. The organic phase was dried with anhydrous sodium sulfate, filtered and the solvent evaporated under reduced pressure and further dried under high vacuum. The crude product was purified by column chromatography on silica gel with cyclohexane:ethyl acetate (60:40) as eluent. The product was then recrystallized from acetone providing needles. (0.5 g, yield: 40.0 %). ^1H NMR (300 MHz, acetone d_6 , ppm): $\delta = 11.20$ (s, 1H), 7.54 (d, 1H, $^3\text{J} = 5.19$ Hz), 7.32 (d, 1H, $^3\text{J} = 5.19$ Hz). ^{13}C NMR (75 MHz, acetone d_6 , ppm): $\delta = 148.13, 141.94, 130.29, 127.01, 120.56, 112.74, 108.31$.

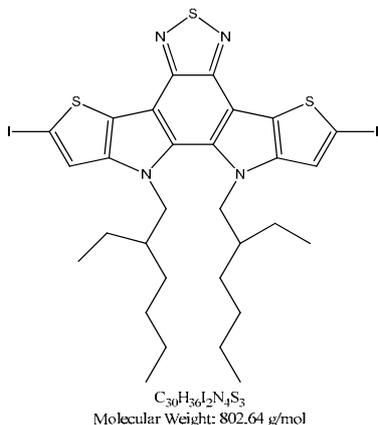
Compound (18).



To a 250 ml round bottom flask, compound **17** (0.40 g, 1.23 mmol), dry THF (40 ml) and 2-ethylhexylbromide (0.71g, 3.69 mmol) were added. To this reaction mixture, potassium-*t*-butoxide (0.41 g, 3.69 mmol) and crown ether (33 mg, 0.12 mmol) were added. The solution was allowed to reflux for 36 hours. After 24 hours, reaction mixture was quenched carefully by addition of water and extracted with chloroform (3×20 ml). The collected organic layer was dried over anhydrous sodium sulfate and evaporated under reduced pressure. Crude product was purified by column chromatography with cyclohexane:ethyl acetate (90:10) as eluent. to provide

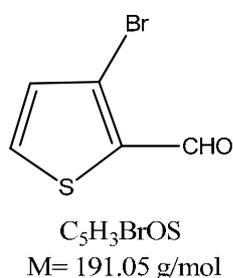
corresponding alkyl derivative. (0.48 g, yield: 71 %). ^1H NMR (300 MHz, acetone d_6 , ppm): δ = 7.62 (d, 1H, 3J = 5.25 Hz), 7.46 (d, 1H, 3J = 4.95 Hz), 4.77 (d, 2H, 3J = 7.74 Hz), 1.31 (m, 1H), 0.90 (m, 8H), 0.68 (m, 3H), 0.56 (m, 3H). ^{13}C NMR (75 MHz, acetone d_6 , ppm): δ = 149.29, 147.44, 134.43, 128.41, 122.13, 114.52, 111.86, 55.65, 41.08, 28.96, 28.29, 24.58, 24.11, 14.64, 11.27.

Compound (19).



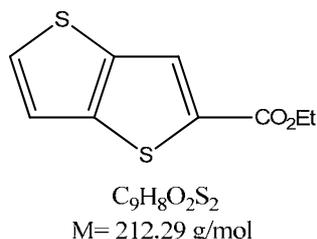
Compound **18** (0.48 g, 0.87 mmol) was solubilized in CHCl_3 (50 mL) and acetic acid (50 mL) under argon in the dark. NIS (0.40 g, 1.78 mmol) was added portionwise. The resulting solution was stirred at room temperature under argon overnight. Then, it was extracted with chloroform and the organic phase washed with KOH (10% wt) and water and dried over sodium sulfate. The crude product was purified with column chromatography with cyclohexane:ethyl acetate (95:5) as eluent to provide an yellow solid. (0.56 g, yield: 80 %). ^1H NMR (300 MHz, acetone d_6 , ppm): δ = 7.80 (s, 1H), 4.75 (d, 2H, 3J = 7.8 Hz), 1.31 (m, 1H), 1.02 (m, 8H), 0.73 (m, 3H), 0.61 (m, 3H). ^{13}C NMR (75 MHz, acetone d_6 , ppm): δ = 148.90, 147.15, 133.65, 126.49, 124.17, 111.77, 75.96, 55.81, 41.10, 28.84, 28.28, 24.62, 24.55, 14.69, 11.27.

3-bromothiophene-2-carbaldehyde (20).



To a round bottom flask, under argon, diisopropylamine (24 mL, 0.237 mol) was solubilized in dry THF (120 mL) cooled to -78°C . After 10 min of stirring, *n*-BuLi (0.237 mol, 2.5 M in hexane) was added dropwise and the solution was kept at -78°C for 10 min and then allowed to reach 0°C . Then 3-bromothiophene (38.7 g, 0.237 mol) was added and the resulting mixture was stirred for a further 30 min at this temperature prior to addition of *N*-formylpiperidine (26.32 mL, 0.237 mol). The mixture was stirred overnight and allowed to reach room temperature. An excess of 20% aqueous ammonium chloride was added to it and the solution was extracted with diethyl ether, the organic phase was washed with water, dried over sodium sulfate. After removing the solvent under reduced pressure, the crude product was distilled to provide a colorless oil. (bp 55°C at 1.3 mbar) (35.9 g, yield: 79 %) ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , ppm): δ = 9.97 (s, 1H), 7.71 (d, 1H, 3J = 5.15 Hz), 7.14 (d, 1H, 3J = 5.10 Hz). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , ppm): δ = 128.94, 136.93, 134.82, 132.03, 120.28.

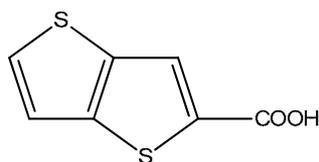
Ethyl-thieno[3,2-*b*]thiophene-2-carboxylate (21).



To a round bottom flask, under argon, 3-bromothiophene-2-carbaldehyde **20** (35.4 g, 0.186 mmol) was added to a stirred mixture of ethyl-2-sulfanylacetate (20.7 mL, 0.188 mol), potassium carbonate (34.5 g) and *N,N*-dimethylformamide (345 mL) at ambient temperature and the resulting mixture was stirred for a further 72 h. Then it was poured into water (1 L) and extracted with

dichloromethane. The organic phase was dried over sodium sulfate, filtered and distillation of the solvents under reduced pressure gave the ester (36.5 g, 92 %), ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , ppm): $\delta = 7.97$ (s, 1H), 7.55 (d, 1H, $^3J = 5.28$ Hz), 7.25 (d, 1H, $^3J = 5.28$ Hz), 4.37 (q, 2H), 1.38 (t, 3H, $^3J = 7.11$ Hz). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , ppm): $\delta = 162.60$, 143.88, 138.73, 135.22, 131.61, 125.52, 119.71, 61.33, 14.34.

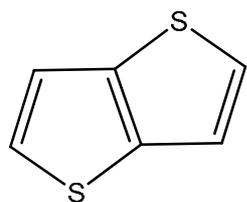
Thieno[3,2-*b*]thiophene-2-carboxylic acid (**22**).



$\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_2\text{S}_2$
M = 184.24 g/mol

A stirred mixture of the ester **21** (36.5 g, 0.172 mol), aqueous lithium hydroxide (1.2 mol/L, 360 mL) and THF (360 mL) was heated under reflux overnight. THF was removed under reduced pressure. Then hydrochloric acid (600 mL) was added to the residue. The precipitate was filtered off, washed with water and dried under high vacuum to give the acid derivative as a pale yellow solid (27.45 g, yield: 86 %). ^1H NMR (300 MHz, DMSO-d_6 , ppm): $\delta = 8.22$ (s, 1H), 8.03 (d, 1H, $^3J = 5.31$ Hz), 7.62 (d, 1H, $^3J = 5.28$ Hz), 3.6 (SOH , 1H). ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO-d_6 , ppm): $\delta = 163.87$, 143.70, 139.04, 136.11, 133.42, 126.57, 120.76.

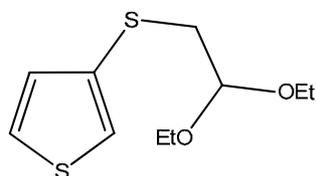
Thieno[3,2-*b*]thiophene (**23**). Route A



$\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2$
M = 140.23 g/mol

A stirred solution of the acid **22** (10.0 g, 54.3 mmol), copper powder (2.0 g) and quinoline (80 mL) was heated at 260 °C. When no further bubbles of carbon dioxide gas could be seen escaping from the mixture (~ 30 min) the reaction mixture was cooled to ambient temperature. Ether (100 mL) was added to the mixture and most of the quinoline was removed by repeated washing of the resulting solution with hydrochloric acid (1.0 mol/L). The organic phase was washed with water and dried over sodium sulfate. The crude product was purified with column chromatography with petroleum ether as eluent to provide a white solid. (0.56 g, yield: 80 %). ^1H NMR (300 MHz, DMSO-d_6 , ppm): $\delta = 7.69$ (d, 1H, $^3J = 4.98$ Hz), 7.47 (d, 1H, $^3J = 4.95$ Hz). ^{13}C (75 MHz, DMSO-d_6 , ppm): $\delta = 139.25$, 128.46, 119.97.

3-(2,2-diethoxy-ethylsulfanyl)thiophene (**24**).

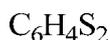
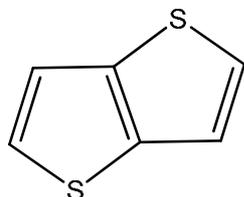


$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{S}_2$
M = 232.36 g/mol

In a dry flask, tert-butyllithium *t*-BuLi (0.60 mol, 1.5 M in pentane) was added dropwise to a solution of 3-bromothiophene (48.6 g, 0.30 mol) in ether (2 L) at -78 °C under a N_2 atmosphere. After stirring for 30 min at this temperature, 1,2-bis(2,2-diethoxyethyl)disulfide (89.4 g, 0.300 mol) was added dropwise and the reaction mixture was allowed to warm to room temperature followed by stirring for 10 h. The reaction mixture was quenched with water and the organic layer was washed three times with 1 M aqueous NaOH and then with brine. After drying the organic layer over anhydrous Na_2SO_4 the solvent was removed in vacuum to yield the desired compound (65.4 g, yield: 94 %). The resulting oil can be vacuum distilled (bp 100 °C at 1.3 mbar). ^1H NMR (300 MHz, acetone d_6 , ppm): $\delta = 7.50$ (dd, 1H, $^3J = 4.98$ Hz, $^4J = 2.97$ Hz), 7.34 (dd, 1H, $^4J = 2.97$ Hz, $^5J = 1.29$ Hz), 7.09 (dd, 1H, $^3J = 4.98$

Hz, $^4J = 2.97$ Hz 4.63 (t, 1H, $^3J = 5.55$ Hz), 3.64 (m, 2H), 3.51 (m, 2H), 3.05 (d, 2H, $^3J = 5.55$ Hz), 1.13 (m, 6H). ^{13}C NMR (75 MHz, acetone d_6 , ppm): $\delta = 133.12, 130.38, 127.28, 123.70, 102.61, 62.4, 39.2, 15.6$.

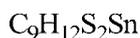
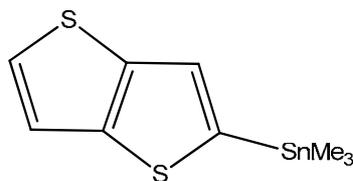
Thieno[3,2-*b*]thiophene (23) Route B.



M = 140.23 g/mol

Anhydrous Amberlyst 15 ion exchange resin (32.8 g, 0.154 mol acid sites) was added to a stirring solution of **24** (32.4 g, 0.14 mol) in ether (700 mL) and the reaction mixture was heated to reflux for 10 h. The solution was then decanted and poured through a Buchner funnel fitted with filter paper. Fresh ether was added to the amberlyst beads and brought to reflux in order to extract the residual product. This solution was combined with the reaction mixture upon decanting through the Buchner funnel. After removing the solvent in vacuum the residue was purified by column chromatography on silica gel, eluting with petroleum ether to yield thieno[3,2-*b*]thiophene (13.9 g, yield: 71 %). ^1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6 , ppm): $\delta = 7.69$ (d, 1H, $^3J = 4.98$ Hz), 7.47 (d, 1H, $^3J = 4.95$ Hz). ^{13}C (75 MHz, DMSO- d_6 , ppm): $\delta = 139.25, 128.46, 119.97$.

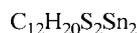
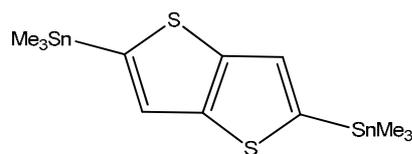
2-(trimethylstannyl)-thieno[3,2-*b*]thiophene (25).



M = 303.03 g/mol

Under an argon atmosphere, a solution of thieno[3,2-*b*]thiophene **23** (0.8 g, 5.71 mmol) in THF (30 mL) was cooled to -78°C . Then, *n*-BuLi (6 mmol, 2.5 M in hexane) was added dropwise and the reaction was stirred at -78°C for 2h. Then, trimethyltin chloride (6.29 mmol, 1 M in THF) was added dropwise. The cooling bath was removed and the mixture was stirred under argon overnight at room temperature. Water was then added under vigorous stirring. The mixture was extracted with diethyl ether and the organic phase washed with water and dried over sodium sulfate. The solvent was removed under reduced pressure and was further dried under high vacuum providing the desired compound. It should be noted that, although slightly contaminated with thieno[3,2-*b*]thiophene, this monostannylated compound was used without further purification. (1.62 g, yield: 93%). ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , ppm): $\delta = 7.41$ (d, 1H, $^3J = 5.2$ Hz), 7.36 (s, 1H), 7.31 (d, 1H, $^3J = 5.2$ Hz), 0.46 (s, 9H). ^{13}C (75 MHz, CDCl_3 , ppm): $\delta = 145.32, 141.67, 141.42, 127.39, 126.54, 119.14$.

Bis-2,7-(trimethylstannyl)-thieno[3,2-*b*]thiophene (26).

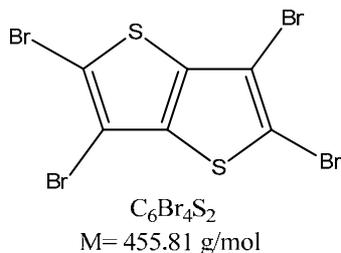


M = 465.84 g/mol

Under an argon atmosphere, a solution of thieno[3,2-*b*]thiophene **23** (2.0g, 14.29 mmol) in THF was cooled to -78°C . Then, *n*-BuLi (30.01 mmol, 2.5 M in hexane) was added dropwise and the reaction was stirred at -78°C for 2h. Then, trimethyltin chloride (31.4 mmol, 1 M in THF) was added dropwise. The cooling bath was removed and the mixture was stirred under argon overnight at room temperature. Water was then added under vigorous stirring. The mixture was extracted with

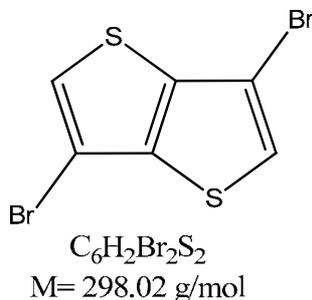
diethyl ether and the organic phase washed with water and dried over sodium sulfate. The solvent was removed under reduced pressure and the crude product was recrystallized from acetonitrile providing a white solid. (2.3 g, yield: 35 %). ^1H NMR (300 MHz, acetone- d_6 , ppm): $\delta = 7.37$ (s, 1H), 0.39 (s, 9H). ^{13}C NMR (75 MHz, acetone- d_6 , ppm): $\delta = 148.43$, 142.28, 127.08, 8.33.

2,3,5,6-tetrabromothieno[3,2-*b*]thiophene (27).



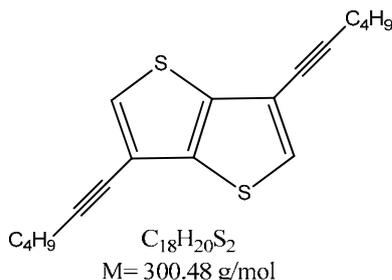
Bromine (2.06 mL, 40.1 mmol) was added dropwise to a stirred solution of the thieno[3,2-*b*]thiophene-2-carboxylic acid **22** (7.41 g, 40.1 mmol) in acetic acid (1 L) at ambient temperature and the resulting mixture was stirred for a further 1 h before it was diluted with water (100 mL) to give a precipitate. The mixture was then heated under reflux when more bromine (2.06 mL) was added to it. When TLC analysis showed that the intermediate monobrominated acid had all reacted (~ 3 h) more bromine (8.20 mL) was added dropwise to the mixture during 15 min. The resulting solution was then heated at 60–70°C and stirred for a further 12 h. Then the solution was allowed to reach room temperature and the white precipitate was filtered off, washed with water and recrystallised from THF. (15 g, yield: 82 %). The product could not be analyzed by ^{13}C NMR because of his low solubility in usual solvent.

3,6-dibromothieno[3,2-*b*]thiophene (28).



Compound **27** (2.3 g, 5.05 mmol) was dissolved in acetic acid (230 mL) heated under reflux, after which zinc dust (0.35 g, 5.30 mmol) was added to the solution; the resulting mixture was heated under reflux for 30 min. A further quantity of zinc dust (0.35 g, 5.30 mmol) was added to the mixture after cooling after which refluxing was continued for a further 30 min. The mixture was then cooled to ambient temperature and diluted with water. The precipitate was filtered off, washed with water and dried over sodium sulfate. The crude product was purified on column chromatography with petroleum ether as eluent to provide compound **28**. The product decomposed slowly with release of bromine. (1.1 g, yield: 73 %) ^1H NMR (300 MHz, acetone- d_6 , ppm): $\delta = 7.80$ (s, 1H).

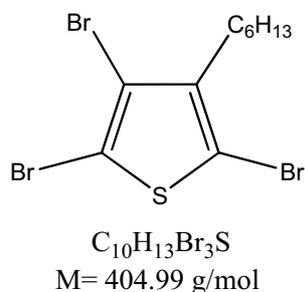
3,6-dihexyne-thieno[3,2-*b*]thiophene (29).



Compound **28** (384 mg, 1.17 mmol) was added to a mixture of 1-nonyne (378 mg, 3.05 mmol), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (27.0 mg, 23.4 mmol), and CuI (8.9 mg, 47 mmol) in Et_3N (4 mL) under a nitrogen atmosphere. The solution was stirred for 12 h at 130 °C in a 15 mL pressure vessel. After addition of hexane (20 mL), the solution was filtered to remove precipitated salts. The organic layer was washed with 1 M hydrochloric acid (20 mL) and brine (20 mL) and dried over anhydrous Na_2SO_4 .

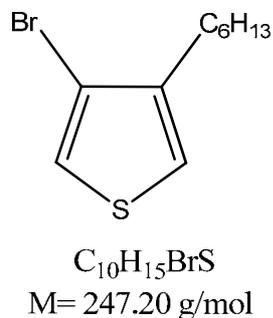
Then the solvent was removed in vacuum, and the residue was purified by chromatography on silica gel eluting with petroleum ether to give (112 mg, yield: 32%). ^1H NMR (300 MHz, acetone- d_6 , ppm): δ = 7.63 (s, 1H), 2.47 (t, 2H, 3J = 6.73 Hz), 1.52 (m, 4H), 0.95 (m, 3H).

2,4,5-tribromo-3-hexylthiophene (31).



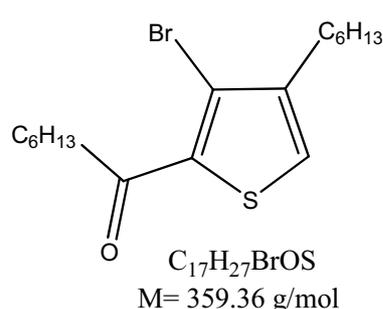
A dry 250 mL three neck round bottom flask, equipped with a condenser and an addition funnel was charged with 3-hexylthiophene **1c** (15.46 g, 0.091 mol) in a mixture of acetic acid (74 mL) and chloroform (13 mL). To this mixture, bromine (17 mL, 0.33 mol) was added dropwise from the addition funnel. After finishing the addition of bromine, the mixture was then stirred at room temperature for 4 hours and heated to 60-70 °C overnight. The final mixture was poured into 300 mL ice water and neutralized with NaOH solution (6M). The organic phase was extracted with chloroform (3 x 100 mL), washed with brine (2 x 100 mL), water (100 mL) and dried over anhydrous Na_2SO_4 . The solvent was removed under reduced pressure and the crude product was purified with column chromatography with cyclohexane as eluent. (28.10 g, yield: 75.8 %). ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , ppm): δ = 2.66 (t, 2H, 3J = 7.53 Hz), 1.55 (m, 2H), 1.38 (m, 6H), 0.90 (t, 3H, 3J = 6.63 Hz). ^{13}C NMR (75MHz, CDCl_3 , ppm): δ = 141.58, 115.77, 109.44, 108.04, 31.51, 30.83, 28.89, 28.44, 22.56, 14.04.

3-bromo-4-hexylthiophene (32).



Under an argon atmosphere, a solution of compound **31** (28.05 g, 69.33 mmol) in THF (160mL) was cooled to -78°C. Then, *n*-BuLi (56.8 mL, 2.5 M in hexane) was added dropwise and the reaction was stirred at -78°C another 20 min. Water was added to quench the reaction. The THF was evaporated and organic phase was extracted with ethyl acetate (2 x 100 mL), washed by brine (2 x 100 mL), water (70 mL) and dried over anhydrous Na_2SO_4 . After evaporating solvent, the crude product was purified by vacuum distillation. bp 55 °C at 1.3 mbar. (8.7 g, yield: 51 %). ^1H NMR (300MHz, CDCl_3 , ppm): δ = 7.24 (d, 1H, 5J = 3.39 Hz), 6.97 (d, 1H, 5J = 3.42 Hz), 2.57 (t, 2H, 3J = 7.92 Hz), 1.63 (m, 2H), 1.39 (m, 6H), 0.92 (t, 3H, 3J = 6.93 Hz). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , ppm): δ = 141.71, 122.59, 120.21, 112.82, 31.9, 30.1, 29.5, 29.2, 22.69, 14.06.

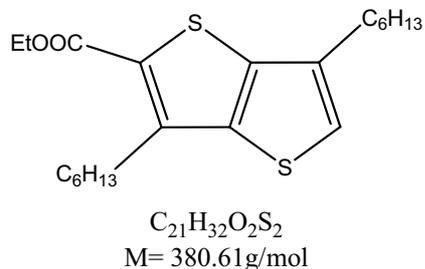
1-(3-bromo-4-hexyl-2-thienyl)-heptanone (33).



Under argon, compound **32** (1.0 g, 4.05 mmol) and AlCl_3 (1.08 g, 8.10 mmol) were solubilized in dry CH_2Cl_2 (10 mL). Then heptanoyl chloride (0.6 g, 4.05 mmol) was added dropwise at room temperature. This mixture was stirred for two hours and then poured into HCl (6M) and washed with water (3 x 50 mL). The organic phase was extracted with CH_2Cl_2 , washed and dried over anhydrous Na_2SO_4 . After evaporating solvent, a mixture of isomers 1-(3-bromo-4-hexyl-

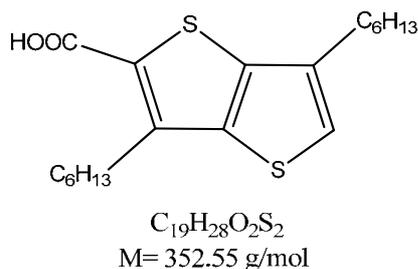
2-thienyl)heptanone and 1-(4-bromo-3-hexyl-2-thienyl)heptanone (1.35g) was obtained as confirmed by ^1H NMR. This crude product was used for the next reaction without separation.

3, 6-dihexyl-thieno[3,2-*b*]thiophene-2-acetate (34).



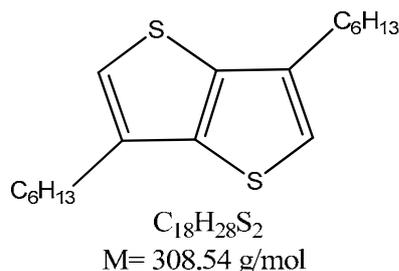
The mixture of isomers (1.21 g, 3.62 mmol) was mixed with K_2CO_3 (0.96 g, 7.42 mmol) and a catalytic amount of 18-Crown-6 in 10 mL DMF. The solution was heated at 60-70 °C, and ethyl mercaptoacetate (0.36 mL, 3.62 mmol) was added dropwise at the mixture. The solution was stirred at this temperature overnight under argon and poured into water (50 mL). The organic phase was extracted with ethyl acetate (3 x 100mL), washed with brine (2 x 100 mL) and water (100 mL) and dried over anhydrous Na_2SO_4 . The solvent was evaporated. The residue (1.25g) included 3,6-dihexyl-thieno[3,2-*b*]thiophene-2-carboxylic acetate **34** and non reacted 1-(4-bromo-3-hexyl-2-thienyl)heptanone as confirmed by TLC. This crude product was used for the next reaction without separation.

3,6-dihexyl-thieno[3,2-*b*]thiophene-2-carboxylic acid (35).



The previous mixture was then dissolved in THF (5.6 mL). To this THF solution LiOH (0.23 g, 2.4 mL, 10% w/w solution in water), MeOH (1 mL) and a catalytic amount of tetrabutylammonium iodide (34.3 mg) were added. The mixture was refluxed for 3 hours and the solvent then was evaporated. The residue was then acidified with concentrated HCl (50 mL). The organic phase was extracted with ethyl acetate (3 x 100 mL) after dilution by water. The combined organic layer was washed with brine (2 x 100 mL), water (100 mL) and dried over anhydrous Na_2SO_4 . After evaporating solvent, the compound **35** was obtained by purification on silica gel column chromatography with cyclohexane:ethyl acetate (98:2) as eluent. (0.6 g, yield: 51.6%, calculated from mixture). ^1H NMR (300MHz, CDCl_3 , ppm): δ = 7.40 (s, 1H), 3.00 (t, 2H, ^3J = 7.2 Hz), 2.83 (t, 2H, ^3J = 7.3 Hz), 1.71 (m, 4H), 1.38 (m, 12H), 0.90 (t, 6H, ^3J = 6.84 Hz). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , ppm): δ = 192.94, 148.25, 135.63, 126.64, 116.48, 43.61, 41.38, 31.74, 31.71, 30.29, 29.58, 29.55, 29.52, 27.03, 24.72, 22.76, 22.63, 14.18, 14.13.

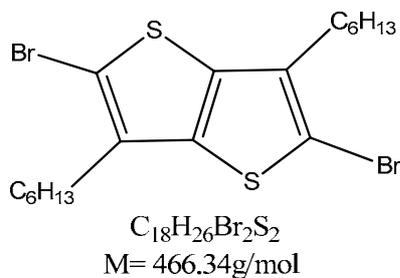
3,6-dihexyl-thieno[3,2-*b*]thiophene (36).



A solution of compound **35** (0.60 g, 1.68 mmol), copper powder (74.5 mg) and quinoline (20 mL) was heated at 240-260 °C. When no further bubbles of carbon dioxide gas could be detected (about 1 hour), the mixture was cooled to room temperature and diethyl ether (40 mL) was added to the quinoline mixture. This mixture was washed repeatedly with HCl (1M). The organic layer was dried over anhydrous Na_2SO_4 and solvent was removed. The crude product was

purified with silica gel chromatography with cyclohexane:ethyl acetate (98:2) as eluent. (0.35 g, yield: 68 %) ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , ppm): δ = 6.97 (s, 1H), 2.78 (t, 2H, ^3J = 7.47 Hz), 1.76 (m, 2H), 1.39 (m, 6H), 0.91 (t, 3H, ^3J = 6.85 Hz). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , ppm): δ = 139.44, 135.61, 121.00, 31.77, 29.94, 29.24, 28.87, 22.74, 14.23.

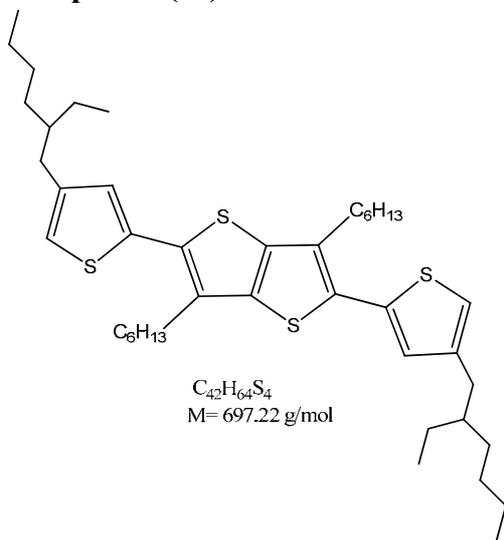
Compound (39).



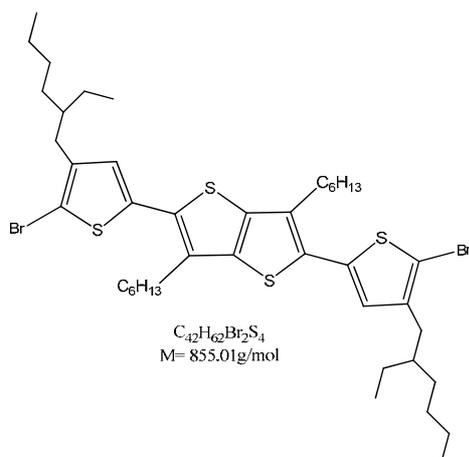
Compound **36** (0.8 g, 2.60 mmol) was solubilized in CHCl_3 (12 mL) and acetic acid (12 mL) under argon in the dark. NBS (0.95 g, 5.32 mmol) was added portionwise. The resulting solution was stirred at room temperature under argon for additional 2 hours. Then, it was extracted with ethyl acetate and the organic phase washed with KOH (10% wt) and water and dried over sodium sulfate. The crude product was purified with column chromatography with cyclohexane:ethyl acetate (98:2) as eluent to provide a yellow oil. (1.1 g, yield: 90 %). ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , ppm): δ = 2.78 (t, 2H, ^3J = 7.44 Hz), 1.76 (m, 2H), 1.39 (m, 6H), 0.91 (t, 3H, ^3J = 6.66 Hz). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , ppm): δ = 136.00, 134.40, 109.44, 31.54, 28.95, 28.07, 22.55, 14.23. **lb 256**

Compound 39 with dodecyl side chains. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , ppm): δ = 2.67 (t, 2H, ^3J = 7.4 Hz), 1.66 (m, 2H), 1.27 (m, 18H), 0.90 (t, 3H, ^3J = 6.71 Hz).

Compound (40).

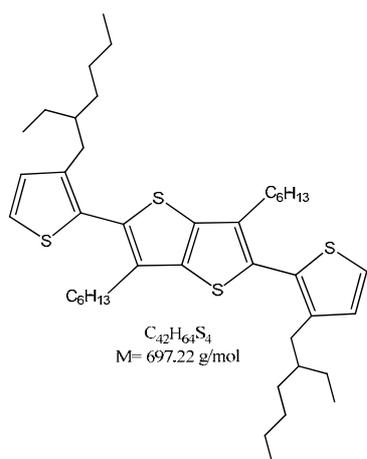


2-(trimethylstannyl)-4-(2-ethylhexyl)thiophene **4b** (3.48 g, 6.28 mmol) and **39** (0.97 g, 2.09 mmol) were dissolved in dry toluene (50 mL). Then, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ in catalytic amount was added and the reaction mixture was stirred at 110°C for 24 h under argon atmosphere. Then, the reaction mixture was filtered through a pad of celite and the toluene solution was evaporated and dried under high vacuum. The crude product was purified with column chromatography with cyclohexane, as eluent. The residual 3-(2-ethylhexyl)thiophene was removed by distillation. The product was then recrystallized from methanol: CHCl_3 to provide a yellow oil. (0.45 g, yield: 31 %). ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , ppm): δ = 6.99 (s, 1H), 6.92 (s, 1H), 2.89 (t, 2H, ^3J = 7.74 Hz), 2.57 (d, 2H, ^3J = 6.81 Hz), 1.75 (m, 2H), 1.58 (m, 1H), 1.32 (m, 14H), 0.92 (m, 9H).

Compound (41).

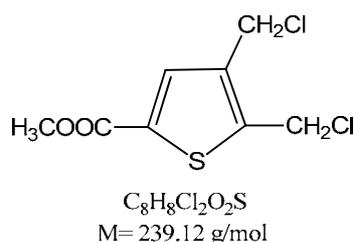
Compound **40** (0.456 g, 0.65 mmol) was solubilized in DMF (15 mL) under argon in the dark. NBS (0.268 g, 1.51 mmol) was added portionwise. The resulting solution was stirred at room temperature under argon for additional 2 hours. Then, it was extracted with ethyl acetate and the organic phase washed with KOH (10% wt) and water and dried over sodium sulfate. The crude product was recrystallized from acetone. (319 mg, yield: 57 %). ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , ppm): $\delta = 6.83$ (s, 1H), 2.84 (t, 2H, $^3J = 7.65$ Hz), 2.54 (d, 2H, $^3J = 7.11$ Hz), 1.72 (m, 3H), 1.33 (m, 14H), 0.92 (m, 9H). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , ppm): $\delta = 141.81, 138.49, 135.73, 132.21, 131.05, 127.61, 109.77, 40.00, 33.82, 32.56,$

31.59, 29.39, 29.11, 28.85, 28.81, 25.76, 23.07, 22.62, 14.15, 14.09, 10.87. Elemental analysis found: C, 58.15; H, 7.23; Br, 18.42; S, 14.41. Calc. for $C_{42}H_{62}Br_2S_4$: C, 59.00; H, 7.31; Br, 18.69; S, 15.00.

Compound (42).

A dry 250 mL three neck round bottom flask, equipped with a condenser and an addition funnel was charged with magnesium turnings (0.31g, 12.99 mmol) in anhydrous diethyl ether (3 mL) under argon. A solution of dibromoethane (0.56 mL) and 2-bromo-3-(2-ethylhexyl)thiophene (1.79g, 6.50 mmol) in ether (17mL) was added dropwise from the addition funnel, at a rate sufficient to maintain reflux. The reflux was maintained for 1 h after the end of addition at 40°C. The Grignard reagent was then added dropwise to a solution of thienothiophene derivative **39** (1.0 g, 2.14 mmol) and $\text{NiCl}_2(\text{dppp})$ (70.0 mg, 0.19 mmol) in THF (15 mL). Finally, the mixture was refluxed under argon and stirred overnight. Then, the mixture was hydrolyzed by careful addition of water followed by 38 % aqueous HCl and

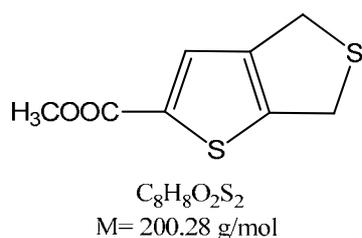
extracted with diethyl ether. The brown organic phase was washed with saturated sodium chloride and then with water and dried over sodium sulfate. After removing the solvent under reduced pressure, the crude product was purified on column chromatography with cyclohexane as eluent. The provided product could not be obtained.

Methyl-2,3-bis(chloromethyl)thiophene-2-carboxylate (43).

A dry 100 mL three neck round bottom flask, equipped with a condenser and an addition funnel was charged with dried zinc chloride (2.59 g, 18.99 mmol) in chlorodimethylether (20,5 mL) under argon. A solution of methyl-2-thiophenecarboxylate (2.19 mL, 18.99 mmol), in 3 ml of chlorodimethyl ether was added dropwise from the addition funnel. The temperature rose during the addition to about 50°C. After the addition was complete, the

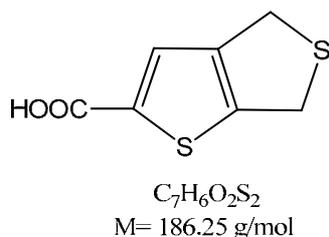
reaction mixture was refluxed for 6 hours (55°C). The reaction mixture went from colorless to deep red. The red solution was cooled to room temperature and then poured with stirring into 500 g of crushed ice. The resulting mixture was stirred for about 1h. The formed yellow solid was removed by filtration, washed with cold water, and dried under vacuum at ambient temperature. The dried solid was crystallized from petroleum ether to provide pal yellow needles (4.2 g, yield: 93 %). ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , ppm): $\delta = 7.73$ (s, 1H), 4.80 (s, 2H), 4.61 (s, 2H), 3.91 (s, 2H). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , ppm): $\delta = 162.00$, 143.97, 137.21, 134.99, 133.05, 52.58, 37.55, 37.24.

Methyl-4,6-dihydrothieno[3,4-*b*]thiophene-2-carboxylate (**44**).



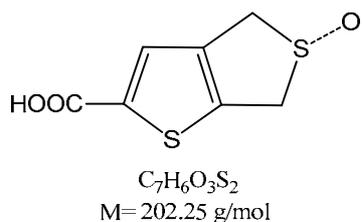
A dry 1000 mL three neck round bottom flask, equipped with a condenser and two addition funnels was charged with methanol (300 mL) under argon. The solution was allowed to reflux and chloromethylthiophene derivative **43** (4.2 g, 0.017 mol) in methanol (200 mL) from on addition funnel and dry sodium sulfide (1.5 g) in methanol (200 mL) from the other one, were added dropwise to the solution. The resulting mixture was refluxed for 4 hr. After cooling to room temperature, the volume was brought up to 1500 ml with methanol, to dissolve all the sodium sulfide and then, the precipitate was filtered off. The filtrate was concentrated to 500 ml and poured into water (800 ml). After cooling, the precipitate was collected and recrystallized from water-ethanol (1:1) to provide light yellow needles. (1.5 g, yield: 44 %). ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , ppm): $\delta = 7.50$ (s, 1H), 4.21 (t, 2H, $^5\text{J} = 3.05$ Hz), 4.07 (t, 2H, $^4\text{J} = 3.18$ Hz), 3.89 (s, 3H). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , ppm): $\delta = 162.53$, 146.67, 143.93, 137.35, 127.90, 52.18, 37.48, 33.13.

4,6-dihydrothieno[3,4-*b*]thiophene-2-carboxylic acid (**44b**).

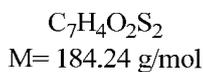
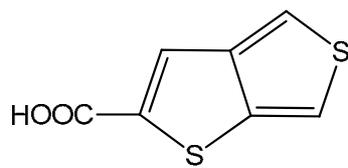


The free carboxylic acid **44b** was obtained upon hydrolyzing the ester **44** by refluxing overnight with concentrated potassium hydroxide solution. The mixture was quenched with water and the precipitate filtered off and dried over vacuum. ^1H NMR (300 MHz, acetone d_6 , ppm): $\delta = 7.57$ (s, 1H), 4.27 (d, 2H, $^5\text{J} = 2.97$ Hz), 4.11 (d, 2H, $^4\text{J} = 3.27$ Hz). ^{13}C NMR (75 MHz, acetone d_6 , ppm): $\delta = 206.15$, 163.05, 147.54, 145.24, 138.95, 128.94.

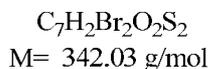
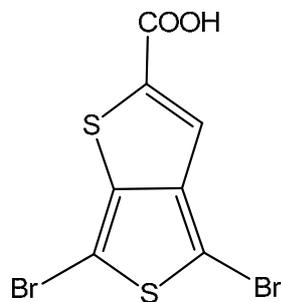
4,6-Dihydrothieno[3,4-*b*]thiophene-2-carboxylic-acid-5-oxide (**45**).



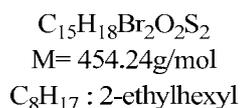
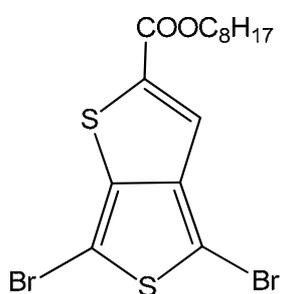
To 12 ml of a 0.5 M solution of sodium metaperiodate (1.7 g, 7.9 mmol) at 0°C was added the acid thieno[3,4-*b*]thiophene derivative **44b** (1.23 g, 6.6 mmol) and sodium carbonate (784 mg, 7.4 mmol). The mixture was stirred at ice bath temperature for 16 hr. The precipitated sodium iodate was removed by filtration. The filtrate was acidified with HCl until neutralization of the solution (pH=7). The precipitate was collected by filtration and dried over vacuum. (1.0 g, yield: 74.9 %). This product has been used without further purification.

Thieno[3,4-*b*]thiophene-2-carboxylic acid (46).

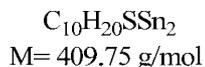
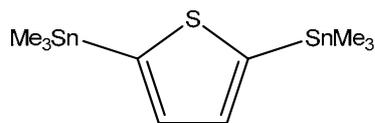
A solution of **45** (1.0 g, 4.9 mmol) in acetic anhydride (20 mL) was refluxed for 3 h. The mixture was cooled down and the solvent was removed by evaporation. The residue was dissolved in 10 mL THF, followed by addition of NaOH (0.50 g in 10 mL H₂O) at 0 °C. The reaction mixture was stirred at RT overnight. After that, THF was evaporated in vacuum, and the free acid was obtained by acidification in HCl solution (1M). The raw product was dissolved in ethyl acetate, washed with water and dried by sodium sulfate. Then it was purified by column chromatography with cyclohexane:ethyl acetate (50:50) as eluent providing a yellow powder. (0.79 g, yield: 87.5%). ¹H NMR (300 MHz, DMSO-d₆, ppm): δ = 13.47 (s, 1H), 8.02 (s, 1H), 7.77 (s, 2H). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, ppm): δ = 163.93, 145.65, 138.55, 123.49, 118.20, 112.72.

4,6-dibromo-thieno[3,4-*b*]thiophene-2-carboxylic acid (47).

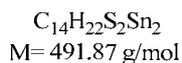
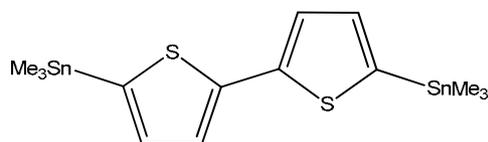
A dry 50 mL three neck round bottom flask, equipped with a condenser and an addition funnel was charged with Thieno[3,4-*b*]thiophene-2-carboxylic acid **46** (0.79 g, 4.28 mmol) in DMF (6 mL) under argon. A solution of NBS (1.68 g, 9.43 mmol) in 6 mL DMF was added dropwise from the addition funnel under nitrogen protection at dark. The reaction mixture was heated up to 40 °C and kept stirring for 24h. Then it was cooled down, poured to saturated KOH (5% w) solution at ice-water bath, and precipitate was collected by filtration. The raw product was dissolved in ethyl acetate, washed with water and dried by sodium sulfate. The solvent was removed under reduced pressure to provide a yellow solid. (0.64 g, yield: 44 %). ¹H NMR (300 MHz, acetone d₆, ppm): δ = 7.80 (1H, s). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, ppm): δ = 206.04, 140.72, 130.98, 117.04, 93.86, 74.03.

Ethylhexyl-4,6-dibromo-thieno[3,4-*b*]thiophene-2-carboxylate acid (48).

Under argon, the acid derivative **47** (0.65 g, 1.91 mmol), *N,N'*-diethylhexylcarbodiimide DCC (0.47 g, 2.29 mmol) and 4-(*N,N'*-dimethylamino)pyridine DMAP (80 mg, 0.66 mmol) were solubilized in dried CH₂Cl₂ (10 mL). Then ethylhexanol (1.25 g, 9.60 mmol) was added to the flask and the solution kept stirring for 20 h under N₂ protection. The reaction mixture was poured to 30 mL water and extracted with CH₂Cl₂. The organic phase was dried over sodium sulfate and the solvent was removed. The crude product was purified by column chromatography on silica gel using cyclohexane/ethyl acetate (90/10) as eluent. (0.17 g, yield: 20 %). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, ppm): δ = 7.51 (s, 1H), 4.23 (2H, d, ³J = 5.58 Hz), 1.69 (1H, m), 1.24 (m, 8H), 0.92 (t, 6H).

2,5-bis(trimethylstannyl)thiophene.

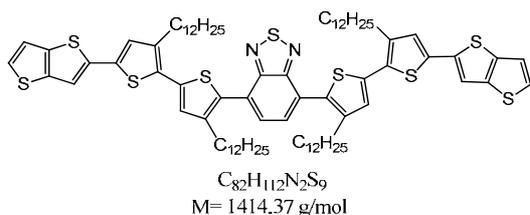
Under an argon atmosphere, a solution of 2,5-dibromothiophene (2.0 g, 8.27 mmol) in THF (37 mL) was cooled to -78°C . Then, *n*-BuLi (18.35 mmol, 2.5 M in hexane) was added dropwise and the reaction was stirred at -78°C for 2h. Then, trimethyltin chloride (18.35 mmol, 1 M in THF) was added dropwise. The cooling bath was removed and the mixture was stirred under argon overnight at room temperature. Water was then added under vigorous stirring. The mixture was extracted with diethyl ether and the organic phase washed with water and dried over sodium sulfate. The solvent was removed under reduced pressure and the crude product was recrystallized in acetonitrile providing a white solid. (0.7 g, yield: 22 %). ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , ppm): $\delta = 7.36$ (s, 1H), 0.39 (s, 9H). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , ppm): $\delta = 143.02$, 135.81, -8.6.

5,5'-bis(trimethylstannyl)-2,2'-bithiophene.

Under an argon atmosphere, a solution of 5,5'-dibromo-2,2'-bithiophene (0.9 g, 2.77 mmol) in THF (15 mL) was cooled to -78°C . Then, *n*-BuLi (6.16 mmol, 2.5 M in hexane) was added dropwise and the reaction was stirred at -78°C for 2h. Then, trimethyltin chloride (6.16 mmol, 1 M in THF) was added dropwise. The cooling bath was removed and the mixture was stirred under argon overnight at room temperature. Water was then added under vigorous stirring. The mixture was extracted with diethyl ether and the organic phase washed with water and dried over sodium sulfate. The solvent was removed under reduced pressure and the crude product was recrystallized in acetonitrile providing a white solid. (0.6 g, yield: 44 %). ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , ppm): $\delta = 7.26$ (d, 1H, $^3J = 2.67$ Hz), 7.08 (d, 1H, $^3J = 3.33$ Hz), 0.39 (s, 9H). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , ppm): $\delta = 143.02$, 137.06, 135.85, 124.85, -8.22.

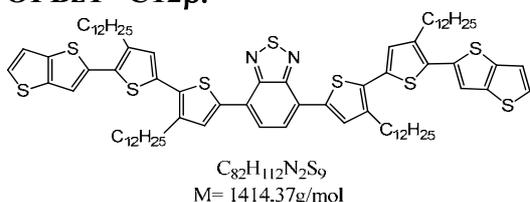
1.3 Oligomers and polymers synthesis**Oligomers synthesis.**

General procedure. 2-(trimethylstannyl)-thieno[3,2-*b*]thiophene **25** (3 eq) and TTBT derivative (**8a**, **12a** or **12b**) (1 eq) were dissolved in dry toluene (0.07 M). Then, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ in catalytic amount was added and the reaction mixture was stirred at 110°C for 24 h under argon atmosphere. Then, the reaction mixture was filtered through a pad of celite and the toluene solution was evaporated and dried under high vacuum. The crude product was purified by column chromatography on silica gel with cyclohexane/toluene 9:1 as eluent and then recrystallized from acetone.

OPBzT²-C12 α .

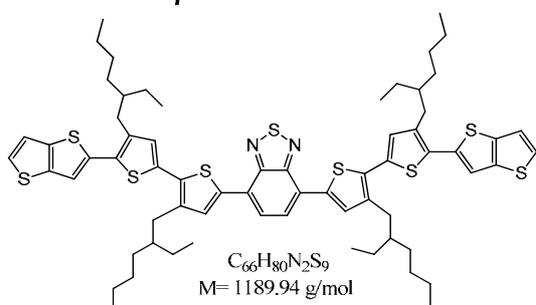
Red solid. Yield 25 %. ¹H NMR (300 MHz, THF-d₈, ppm): δ = 8.13 (s, 1H), 7.99 (s, 1H), 7.51 (d, 1H, ³J= 5.25 Hz), 7.45 (s, 1H), 7.32 (d, 1H, ³J= 5.23 Hz), 7.20 (s, 1H), 2.91 (m, 4H), 1.29 (m, 40H), 0.87 (m, 6H). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, ppm): δ = 154.06, 142.25, 140.46, 139.82, 139.05, 137.99, 136.32, 135.35, 132.27, 130.14, 129.71,

128.03, 127.09, 126.99, 126.83, 119.49, 115.59, 31.92, 30.66, 30.58, 29.70, 29.65, 29.58, 29.51, 29.44, 29.36, 22.69, 14.11. Elemental analysis found: C, 68.99; H, 7.98; N, 1.93; S, 19.29. Calc. for C₈₂H₁₁₂N₂S₉: C, 69.63; H, 7.98; N, 1.98; S, 20.40.

OPBzT²-C12 β .

Purple solid. Yield 47 %. ¹H NMR (300 MHz, THF-d₈, ppm): δ = 7.80 (s, 1H), 7.50 (s, 1H), 7.49 (d, 1H, ³J= 6.60 Hz), 7.29 (d, 1H, ³J= 5.25 Hz), 7.23 (1s, 1H), 7.19 (s, 1H), 2.86 (m, 2H), 2.75 (m, 2H), 1.27 (m, 40H), 0.87 (m, 6H). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, ppm): δ = 152.54, 140.59, 140.51,

139.48, 139.13, 137.74, 136.81, 134.61, 132.33, 130.97, 130.76, 128.73, 126.99, 125.38, 125.16, 119.39, 117.97, 31.94, 30.72, 30.59, 29.69, 29.52, 29.38, 22.70, 14.13. Elemental analysis found: C, 66.77; H, 7.89; N, 1.99; S, 18.92. Calc. for C₈₂H₁₁₂N₂S₉: C, 69.63; H, 7.98; N, 1.98; S, 20.40

OPBzT²-EH β .

Dark red oil. Yield 29 %. ¹H NMR (300 MHz, THF-d₈, ppm): δ = 8.11 (s, 1H), 7.96 (s, 1H), 7.50 (d, 1H, ³J= 5.25 Hz), 7.43 (s, 1H), 7.31 (d, 1H, ³J= 5.23 Hz), 7.16 (s, 1H), 2.87 (d, 2H, ³J= 7.3 Hz), 2.81 (d, 2H, ³J= 7.2 Hz), 1.84 (m, 2H), 1.31 (m, 16H), 0.88 (m, 12H). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, ppm): δ = 152.65, 139.89, 139.79, 139.43, 139.29, 137.77, 136.81, 131.63, 131.37, 129.56, 126.99, 125.53, 125.29, 119.45, 118.42, 40.39, 40.26,

33.86, 33.58, 32.69, 32.64, 29.73, 28.81, 28.76, 25.87, 23.17, 23.1, 22.71, 14.19, 14.13, 10.85. Elemental analysis found: C, 66.13; H, 6.76; N, 2.27; S, 24.49. Calc. for C₆₆H₈₀N₂S₉: C, 66.62; H, 6.78; N, 2.35; S, 24.25

Polymers synthesis.**General procedure for PTBzT²-C8 α , PTBzT²-C12 α , PTBzT²-C12 β and PPBzT²-C12 α .**

Thieno[3,2-*b*]thiophene derivative **26** (1 eq) and TBT derivative **6a**, **6b**, **8a** or TBT derivative **10a** (1 eq) were dissolved in dry toluene (0.02 M). Then, tris(dibenzylideneacetone)dipalladium(0) (Pd₂dba₃) (0.02 eq) and tri-*o*-tolyl-phosphine (P(*o*-tol)₃) (0.08 eq) were added and the reaction mixture was stirred at 110°C under argon atmosphere for 72h. Then, the toluene solution was evaporated, the mixture was solubilised in

CHCl₃. The polymer was purified by precipitation in methanol, filtered and washed on Soxhlet apparatus with methanol, cyclohexane, chloroform and *o*-DCB. The chloroform and then the *o*-DCB fraction were evaporated under reduced pressure and the polymer was precipitated in methanol, filtered and finally dried under high vacuum, providing a film with a metallic shine.

General procedure for PTBzT²-EH β , PTBzT²-OEH β , PLT-T²-EH, PPBzT²-C12 β et PPBzT²-EH β .

Thieno[3,2-*b*]thiophene derivative **26** (1 eq) and TBT derivative **10b**, **10c**, **19** or TBT derivative **12a**, **12b** (1 eq) were dissolved in dry toluene (0.02 M). Then, Pd(PPh₃)₄ (0.02 eq) was added and the reaction mixture was stirred at 110°C under argon atmosphere for 17h. Then, the toluene solution was evaporated, the mixture was solubilised in CHCl₃. The polymer was purified by precipitation in methanol, filtered and washed on Soxhlet apparatus with methanol, cyclohexane, chloroform and *o*-DCB. The chloroform and then the *o*-DCB fraction were evaporated under reduced pressure and the polymer was precipitated in methanol, filtered and finally dried under high vacuum, providing a film with a metallic shine.

General procedure for PT_nBzT_a².

Thieno[3,2-*b*]thiophene derivative **42** (1 eq) and TBT derivative **14** (1 eq) were dissolved in dry toluene (0.02 M). Then, Pd(PPh₃)₄ (0.02 eq) was added and the reaction mixture was stirred at 110°C under argon atmosphere for 17h. Then, the toluene solution was evaporated, the mixture was solubilised in CHCl₃. The polymer was purified by precipitation in methanol, filtered and washed on Soxhlet apparatus with methanol, cyclohexane, chloroform and *o*-DCB. The chloroform and then the *o*-DCB fraction were evaporated under reduced pressure and the polymer was precipitated in methanol, filtered and finally dried under high vacuum, providing a film with a metallic shine.

General procedure for PTBzT-EH β and PTBzTT-EH β .

Thiophene derivative **51** or 2,2'-bithiophene derivative **52** (1 eq) and TBT derivative **10b** (1 eq) were dissolved in dry toluene (0.02 M). Then, Pd(PPh₃)₄ (0.02 eq) was added and the reaction mixture was stirred at 110°C under argon atmosphere for 17h. Then, the toluene solution was evaporated, the mixture was solubilised in CHCl₃. The polymer was purified by precipitation in methanol, filtered and washed on Soxhlet apparatus with methanol, cyclohexane, chloroform and *o*-DCB. The chloroform and then the *o*-DCB fraction were evaporated under reduced pressure and the polymer was precipitated in methanol, filtered and finally dried under high vacuum, providing a film with a metallic shine.

Procedure for PLT-EH.

Ni(cod)₂ (242 mg, 0.879 mmol), 1,5-cyclooctadiene COD (95 mg, 0.879 mmol), and 2,2'-bipyridine (137 mg, 0.879 mmol) were dissolved in a mixture of dry DMF (2.5 mL) and dry Toluene (2.5 mL) under argon. The solution was heated to 65 °C. After 30 min at this temperature, a solution of ladder derivative **19** (294 mg, 0.366 mmol) in Toluene (8 mL) was added. The reaction mixture was stirred at 80 °C for 64h. After cooling the reaction mixture was then poured into a solution of methanol (300 mL) and HCl (60 mL). The precipitate was separated by filtration and washed on Soxhlet apparatus with methanol, cyclohexane and chloroform. The cyclohexane and then the chloroform fraction were evaporated under reduced pressure and the polymer was precipitated in methanol, filtered and finally dried under high vacuum,

2. Material characterizations

^1H , ^{13}C NMR spectra were recorded on a Bruker 300 UltrashieldTM 300 MHz NMR spectrometer and a Bruker 75 UltrashieldTM 75 MHz NMR spectrometer, with an internal lock on the 2H -signal of the solvent (CDCl_3).

Gel permeation chromatography measurements were performed in chloroform (HPLC grade) with two PL-gel 5 μm mixed-C, a 5 μm 100 Å, and a 5 μm Guard columns in a Shimadzu LC-10AD liquid chromatograph equipped with a Shimadzu RID-10A refractive index detector and a Shimadzu SPD-M10A diode array (UV) detector (in the case of PTBzT²-C8 α , PTBzT²-C12 α , PTBzT²-C12 β and PPBzT²-C12 α PLT-EH). For the others materials GPC measurements were performed in trichlorobenzene at 150°C with a Waters Alliance GPCV 2000 instrument (Milford/MA; columns: Styragel columns (two HT 6E and one HT2); two detectors: viscosimeter and refractometer).

DSC analyses were performed on a DSC 2910 apparatus from TA Instruments (USA). The analyses were carried out under air at a heating rate of 10°C min⁻¹, and at a cooling rate of 3°C min⁻¹.

Thermogravimetric analyses were performed on a Hi-Res TGA 2950 apparatus from TA Instruments (USA). The analyses were carried out under a mixture of 75 % N₂ and 25 % O₂ at a heating rate of 20°C min⁻¹ for PTBzT²-C12 α and PPBzT²-C12 α and under air at a heating rate of 10°C/min for all the other polymers.

Chapitre 4

Chapitre 4 : Relations structures chimiques - propriétés optoélectroniques

Introduction.....	119
1. Introduction aux techniques de caractérisation.....	119
1.1 Spectroscopie d'absorption.....	119
1.2 Voltampérométrie cyclique.....	120
1.3 Calculs théoriques.....	121
1.4 Analyse structurale.....	121
1.5 Transport de charges.....	122
2. Étude des oligomères.....	122
2.1 Propriétés d'absorption des oligomères.....	123
2.2 Propriétés électrochimiques des oligomères.....	126
2.3 Calculs théoriques sur les oligomères.....	128
2.4 Morphologie des oligomères.....	129
2.5 Conclusions sur les oligomères.....	129
3. Étude des polymères.....	130
3.1 Variation de la nature et de la position des chaînes alkyles.....	130
3.1.1 Propriétés d'absorption.....	131
3.1.2 Niveaux énergétiques.....	134
3.1.3 Calculs théoriques.....	135
3.1.4 Analyses structurales.....	137
3.1.5 Mobilités de trous.....	139
3.1.6 Conclusions sur le rôle de la position et de la nature des chaînes latérales.....	139
3.2 Influence de la taille du bloc donneur d'électrons.....	140
3.2.1 Propriétés d'absorption.....	142
3.2.2 Niveaux énergétiques.....	145
3.2.3 Analyses structurales et mobilités de trous.....	146
3.2.4 Conclusions sur l'effet de l'augmentation du nombre de thiophène au sein du motif de répétition.....	146
3.3 Rôle du thiéno[3,2- <i>b</i>]thiophène.....	147
3.3.1 Propriétés d'absorption.....	147
3.3.2 Niveaux énergétiques.....	148
3.3.3 Mobilités de trous.....	149
3.3.4 Conclusions sur l'utilisation du motif thiéno[3,2- <i>b</i>]thiophène au sein d'un copolymère alterné (d-a).....	150
3.4 Planarisation par introduction d'un motif échelle (ou ladder).....	150
3.4.1 Propriétés d'absorption.....	150

3.4.2 Niveaux énergétiques.....	153
3.4.3 Calculs théoriques.....	154
3.4.4 Mobilités de trous.....	155
3.4.5 Conclusions sur l'effet de la planarisation par l'introduction d'un motif échelle.....	156
4. Conclusions.....	157
5. Références Bibliographiques.....	158

Introduction

Lors de l'étape de synthèse des matériaux, nous avons fait varier les structures chimiques de façon à pouvoir mettre en évidence des relations structures-propriétés. Nous avons modifié la nature et la position des chaînes alkyles sur le squelette carboné, varié la longueur de conjugaison et essayé de rendre les molécules plus planes. Nous allons voir dans ce chapitre l'influence de ces différents paramètres sur les propriétés optoélectroniques.

Pour cela nous avons choisi d'étudier plusieurs propriétés en adéquation avec les mécanismes du photovoltaïque organique, telles que l'absorption et la position des niveaux énergétiques. Nous avons aussi utilisé des calculs théoriques pour aider à l'interprétation des résultats expérimentaux. Nous avons essayé, en particulier, de corrélérer les conformations des molécules à leur morphologie ainsi qu'à leurs propriétés de transport de charges à l'état solide.

Etant donné le grand nombre de molécules synthétisées et la quantité limitée de matériau disponible, il est important de noter que les caractérisations n'ont pu être effectuées de façon systématique sur tous les matériaux.

1. Introduction aux techniques de caractérisation

1.1 Spectroscopie d'absorption

Les spectres d'absorption UV-visible (300 à 900 nm) ont été mesurés sur un spectromètre à double faisceau de marque SCHIMADZU (UV- 2101 PC). Les spectres d'absorption sont mesurés en solution (*ortho*-dichlorobenzène (*o*-DCB) pour les polymères et chloroforme pour les oligomères) et en films déposés à la tournette (3 min, 1300 rpm) sur une plaque de verre à partir d'une solution de concentration 8 mg/mL. Au vu des incertitudes sur l'épaisseur et de l'inhomogénéité de certains films, les spectres ne seront pas tracés selon les coefficients d'absorption, mais seulement normalisés par rapport au maximum d'absorption.

Le gap optique est estimé à partir de l'équation suivante :

$$E_g^{\text{opt}} (\text{eV}) = \frac{1240}{\lambda(\text{nm})}$$

où λ correspond à la longueur d'onde du seuil d'absorption du matériau déterminé graphiquement, comme représenté sur la Figure 1.

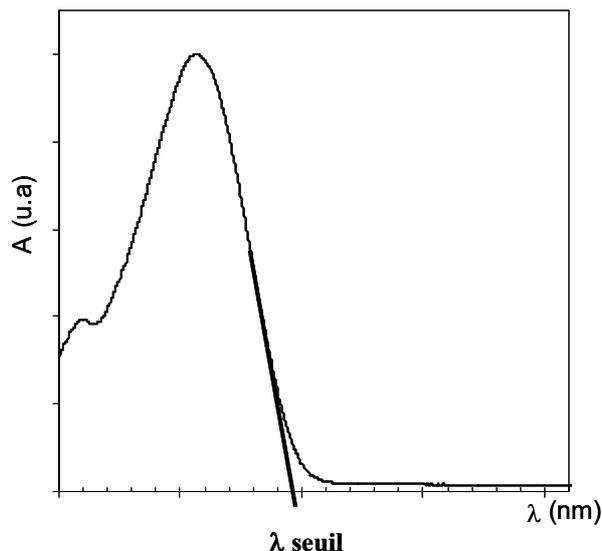


Figure 1 : Détermination graphique du gap optique.

1.2 Voltampérométrie cyclique

Un second paramètre pouvant être modulé par la structure chimique correspond au placement des niveaux énergétiques frontières. La connaissance de ce positionnement est essentielle pour la compréhension des résultats photovoltaïques. Les potentiels d'oxydation et de réduction des matériaux sont obtenus par une méthode électrochimique : la voltampérométrie cyclique. Les mesures sont réalisées par un potentiostat de type BioLogic VSP, à une vitesse de balayage de 20 ou 50 mV/s, sous argon, dans une cellule électrochimique comportant trois électrodes : une électrode de travail (disque de platine), une contre électrode (fil de platine) et une électrode de référence Ag/Ag⁺. Les oligomères ont été étudiés en solution et en film alors que les polymères n'ont pu être étudiés qu'à l'état solide à cause de leur solubilité limitée. Dans le cas des solutions, l'électrolyte correspond à une solution de perchlorate de tétrabutylammonium à 0,1 mol.L⁻¹ dans le dichlorométhane anhydre dans laquelle l'oligomère est solubilisé en faible concentration (10⁻⁴ mol.L⁻¹). Dans le cas des mesures en film, l'électrolyte correspond à une solution de perchlorate de tétrabutylammonium ou de tétrafluoroborate de tétrabutylammonium à 0,1 mol.L⁻¹ dans l'acétonitrile anhydre. Le polymère est déposé sur l'électrode de travail à partir d'une solution dans l'*o*-DCB.

Le ferrocène est ensuite utilisé comme référence interne pour convertir les résultats obtenus avec Ag/Ag⁺ en référence, par rapport à l'électrode au calomel saturée universelle (SCE).

Les valeurs des potentiels d'oxydation et de réduction sont mesurées aux seuils des pics correspondants, comme représenté sur la Figure 2. Le potentiel d'ionisation (HOMO) et l'affinité électronique (LUMO) sont ensuite déterminés selon les équations suivantes :¹

$$IP = E_{ox}^{onset} + 4.4 \text{ eV}$$

$$EA = E_{red}^{onset} + 4.4 \text{ eV}$$

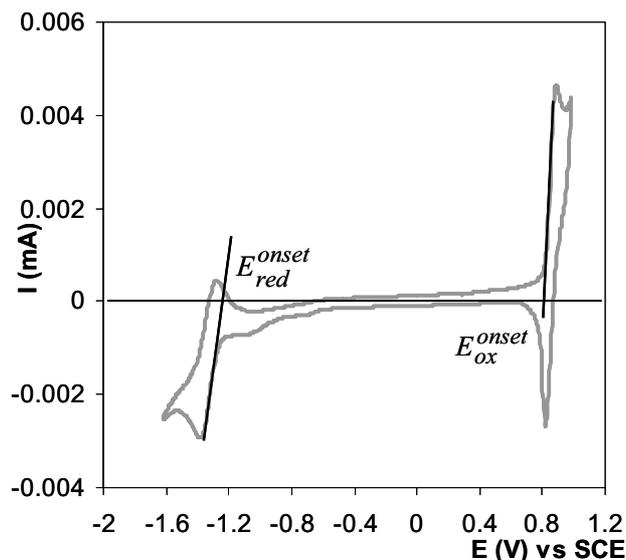


Figure 2 : Détermination graphique des potentiels d'oxydation et de réduction.

1.3 Calculs théoriques

Afin d'analyser au mieux les résultats expérimentaux, nous avons modélisé les propriétés structurales et électroniques de certains de nos matériaux. Nous avons pour cela utilisé la théorie de fonction de densité² dans le vide « Density functional B3LYP/6-311+G* » disponible dans le module de calcul Gaussian 03.³ Ces calculs ont été réalisés par Patrick Lévêque sur le logiciel Spartan.

En particulier, les positions relatives des orbitales frontières HOMO et LUMO et la distribution des niveaux électroniques ont été calculées sur trois unités de répétition, correspondant à une longueur de conjugaison suffisante pour être représentative d'un polymère.⁴ Afin de garder un temps de calcul raisonnable, les chaînes alkyles ont, dans un premier temps, été remplacées par des groupements méthyles. D'autres groupements méthyles ont aussi été positionnés à chaque extrémité de la structure conjuguée et les angles diédraux entre les derniers carbones de la chaîne principale et ces groupements méthyles ont été fixés afin de mimer la rigidité d'un polymère.

A partir de cette même structure, la valeur absolue des angles diédraux entre les plans des unités conjuguées successives a été mesurée.

1.4 Analyse structurale

L'analyse structurale a été réalisée par diffraction des rayons X. Les expériences ont été réalisées à Grenoble au sein de la ligne BM26B à l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) par Denis Anokhin et Dimitri Ivanov (ICSI). Les films des polymères bruts obtenus directement après synthèse ainsi que des fibres extrudées (oligomères) ou des films déposés à la tournette ont été étudiés.

1.5 Transport de charges

Nous avons choisi d'étudier le transport de charge de nos matériaux en élaborant et caractérisant des transistors organiques à effet de champ (O-FET). Ces travaux ont été réalisés en collaboration avec Sadiara Fall (InESS) dans le cadre de son doctorat. Faute de temps, l'ensemble des matériaux n'a pas pu être étudié, d'autres résultats seront donc encore à venir par la suite.

La structure des transistors utilisés, en configuration « bottom-contact », est représentée sur la Figure 3. Le polymère (en solution très diluée) est déposé par spin-coating sur un substrat pré-lithographié, dont la surface a été modifiée au préalable par dépôt d'une couche mince d'HMDS (hexaméthylsilane) qui a entre autre pour effet de rendre hydrophobe la surface de SiO_2 et de modifier ainsi son interaction avec les matériaux organiques.⁵



Figure 3 : Structure des transistors réalisés.

L'élaboration des transistors ainsi que le modèle physique utilisé pour extraire les charges sont décrits en annexe du chapitre 4.

A partir de toutes ces techniques de caractérisation, nous pouvons nous intéresser à l'étude des relations structures chimiques- propriétés optoélectroniques.

2. Étude des oligomères

Les oligomères de structures similaires aux unités de répétition des polymères ont été conçus comme des matériaux modèles. Leur facilité de mise en œuvre ainsi que leur structure parfaitement contrôlée devrait nous permettre de mettre en évidence des corrélations entre la structure chimique et les propriétés optoélectroniques, que l'on espère également valables pour le cas des polymères. Nous avons à notre disposition trois oligomères différents dont nous avons fait varier la nature et la position des chaînes latérales (Figure 4).

L'OPBzT²-C12 α possède de longues chaînes linéaires dodécyles en position α , c'est-à-dire orientées vers le motif 2,1,3-benzothiadiazole. Pour l'OPBzT²-C12 β , les chaînes latérales dodécyles sont en position β et devraient de ce fait engendrer moins de gêne stérique avec le groupement 2,1,3-benzothiadiazole qu'en position α . Finalement, pour l'OPBzT²-EH β nous avons utilisé des chaînes branchées (bien solubilisantes, mais plus courtes) 2-éthylhexyles (EH) à la place des longues chaînes linéaires dodécyles.

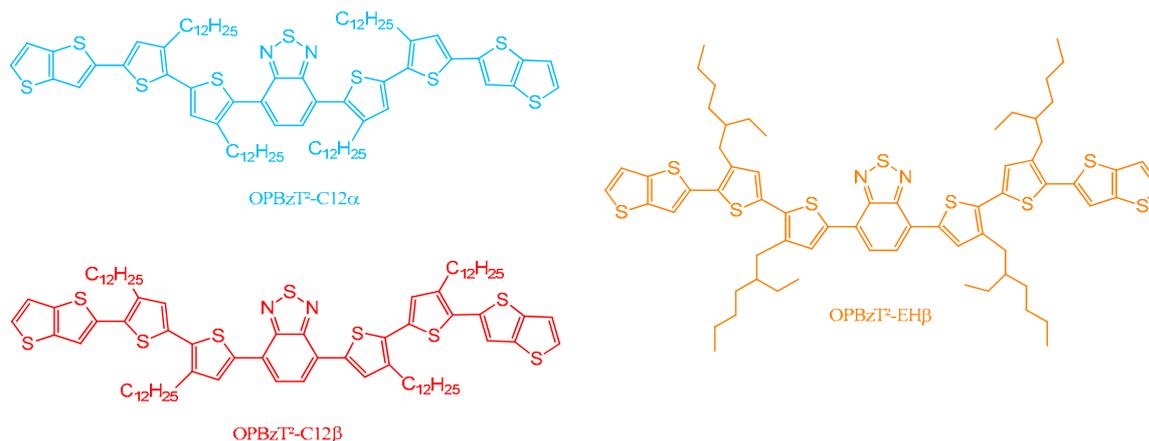


Figure 4 : Structure chimique des oligomères.

La première relation structure chimique - propriété observable concerne l'aspect des oligomères. En effet, après purification et séchage les matériaux avec des chaînes linéaires dodécyles se présentent sous forme de poudre alors que l'oligomère aux chaînes branchées reste huileux. On peut en déduire que les chaînes 2-éthylhexyles semblent gêner l'organisation à l'état solide des oligomères et par la même occasion leur confèrent une plus grande solubilité (faute de matériau en quantité suffisante, les tests quantitatifs de solubilité, non-prioritaires, n'ont pas été réalisés). Par ailleurs, les matériaux en β sont de couleur beaucoup plus violacée foncée que leur homologue en α , de couleur rouge. Ce changement de couleur peut être synonyme d'une amélioration de la conjugaison au sein des molécules en β , phénomène qui sera confirmé par les propriétés d'absorption.

2.1 Propriétés d'absorption des oligomères

Les spectres d'absorption des oligomères en solution et en film sont représentés sur la Figure 5. Ils présentent systématiquement deux bandes d'absorption, un phénomène très caractéristique de l'alternance des groupements donneur-accepteurs (d-a). En effet, le spectre d'absorption de l'oligomère ne contenant pas d'unité 2,1,3-benzothiadiazole (présenté en **annexe**), est constitué d'une seule bande d'absorption, comme c'est le cas pour les matériaux conjugués plus traditionnels tel que le P3HT.

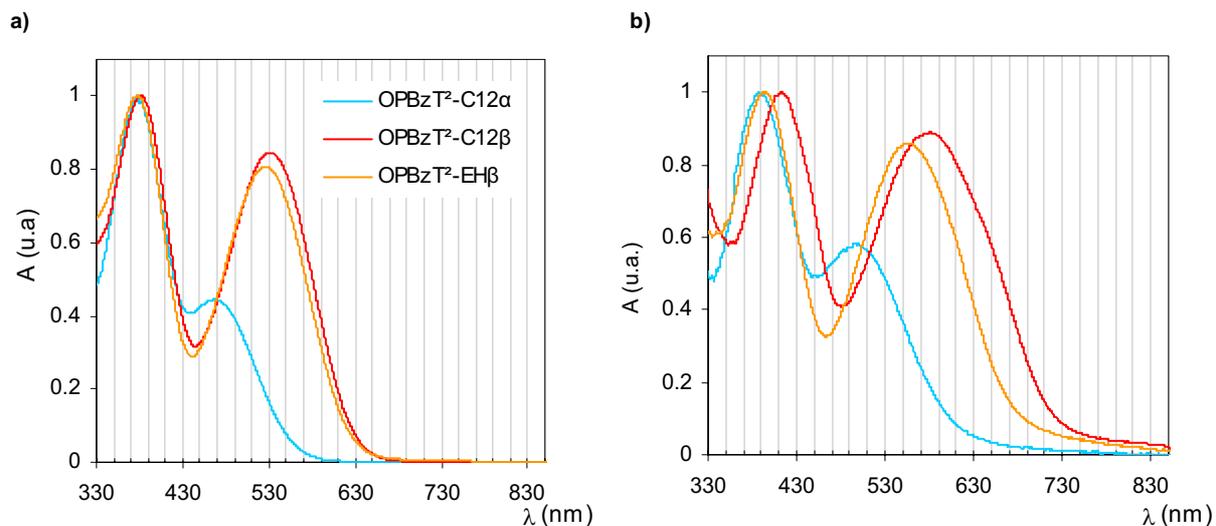


Figure 5 : Spectres d'absorption normalisés des oligomères a) en solution dans le chloroforme b) à l'état solide.

D'après la littérature, la bande de plus haute énergie est assignée à une transition de type $\pi-\pi^*$ alors que la bande de plus basse énergie correspond au transfert de charge interne entre les unités donneur et accepteur d'électrons.

Pour confirmer cette hypothèse, Jespersen et al.⁶ ont calculé les états singulets du DiO-PFDTBT (copolymère alterné (d-a) à base de fluorène et d'une unité dithienyl-benzothiadiazole) présentant une double bande d'absorption (cf Figure 6). La transition S_0-S_1 d'énergie 2,26 eV correspond à la bande d'absorption à plus hautes longueurs d'ondes. Par les calculs de densité électronique, ils ont mis en évidence que les électrons se trouvaient concentrés sur l'unité 2,1,3-benzothiadiazole et les trous délocalisés sur les unités thiophènes et fluorène. Cette transition correspond donc bien à un transfert des électrons du thiophène et, à une moindre mesure du fluorène, vers le 2,1,3-benzothiadiazole. La transition S_0-S_5 correspondant à une énergie de 3,39 eV, est proche de la bande d'absorption à plus faible longueur d'onde. Les calculs des densités électroniques ne font apparaître aucun transfert de charge mais plutôt un échange des simples et des doubles liaisons, phénomène typique d'une transition de type $\pi-\pi^*$ dans les polymères conjugués.

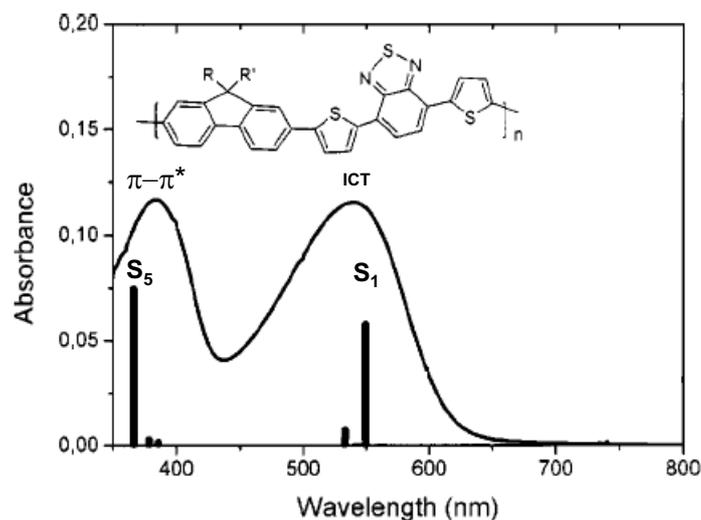


Figure 6 : Spectre d'absorption du DiO-PFDTBT. Les barres noires indiquent la position et l'intensité des différents états électroniques calculés. [Schéma extrait de l'article de Jespersen et al.]⁶

Enfin, Salzner⁷ a attribué la transition de plus basse énergie à une faible hybridation des orbitales entre les unités à caractère donneur et accepteur d'électrons lorsque les niveaux énergétiques de chacune des unités sont très différents. Cette faible hybridation fait apparaître une bande d'énergie intermédiaire localisée dans la bande interdite du matériau comme schématisé sur la Figure 7 et discuté en annexe de ce chapitre. Comme ce n'est qu'une hypothèse de travail, ce niveau intermédiaire est appelé LUMO sur le schéma et la bande d'énergie supérieure LUMO+1.

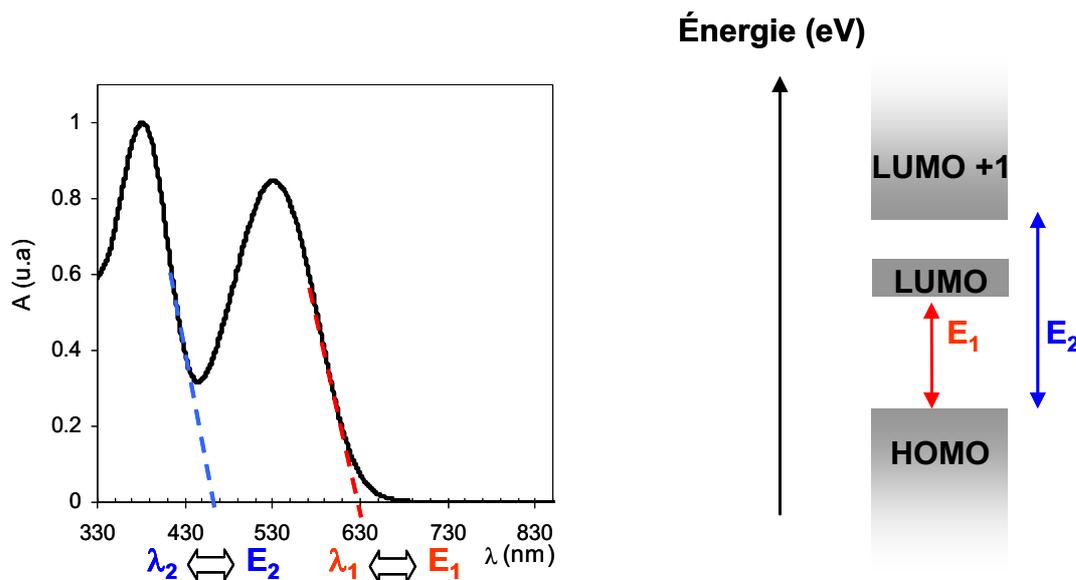


Figure 7 : Interprétation de l'origine de la double bande d'absorption dans le cas de matériaux alternés (d-a) selon Salzner.⁷

En solution

La transition à plus haute énergie (Figure 5a) semble être indépendante de la nature ou de la position des chaînes alkyles. En revanche, on observe un décalage vers le bleu (-62 nm) couplé à une plus faible intensité relative de la bande d'absorption à plus faible énergie dans le cas de l'OPBzT²-C12 α . Si l'on considère que cette bande correspond bien au transfert de charge entre unités donneur et accepteur, on peut attribuer ce décalage à un plus faible couplage entre les unités D et A lorsque les chaînes sont en position α . Ceci pourrait résulter de l'encombrement stérique des chaînes alkyles sur le 2,1,3-benzothiadiazole et de la torsion du squelette carboné entre les unités adjacentes qui en découle.

La nature des chaînes alkyles (linéaires ou branchées) quand à elle n'a qu'un faible impact sur les propriétés d'absorption en solution (en position β).

A l'état solide

Pour tous les matériaux un décalage vers les plus hautes longueurs d'ondes des maximums d'absorption est observé lorsque les oligomères passent de l'état en solution à l'état solide (Figure 5b). Ce phénomène est lié aux interactions orbitales π (ou « π -stacking ») qui résultent de l'assemblage des molécules à l'état solide.

Comme précédemment, le spectre de l'OPBzT²-C12 α est décalé vers le bleu par rapport aux matériaux portant les chaînes en position β . Le couplage interne (d-a) semble donc encore être limité par la torsion du squelette conjugué. Cette déformation donne lieu à une plus faible probabilité de transition (intensité de bande réduite) et une barrière énergétique plus élevée (décalage vers le bleu).

L'effet de la nature de la chaîne latérale est plus marqué à l'état solide. En effet, le spectre de l'OPBzT²-C12 β présente un décalage vers le rouge de 20 nm pour la bande de plus haute énergie et de 45 nm pour la bande de plus basse énergie en comparaison de l'OPBzT²-EH β . Ces décalages pourraient résulter de structures cristallines différentes, les interactions π étant plus fortes dans le cas des chaînes en C12 β .

Les gaps optiques en films minces, déterminés selon la méthode présentée dans le paragraphe 1.1, sont estimés à 2,05, 1,82 et 1,73 eV respectivement pour l'OPBzT²-C12 α , l'OPBzT²-EH β et l'OPBzT²-C12 β . Ainsi la position et la nature des chaînes alkyles peuvent faire varier la largeur de bande interdite d'au moins 0,3 eV.

Polymère	λ_{\max} sol (nm)	λ_{\max} film (nm)	E_g^{opt} (eV)
OPBzT ² -C12 α	378 / 468	387 / 496	2,05
OPBzT ² -C12 β	382 / 530	413 / 580	1,73
OPBzT ² -EH β	379 / 527	392 / 555	1,82

Tableau 1: Propriétés d'absorption des oligomères.

Nous avons complété ces résultats en étudiant les propriétés électrochimiques de ces oligomères.

2.2 Propriétés électrochimiques des oligomères

Les trois matériaux ont été étudiés en solution et à l'état solide par voltampérométrie cyclique. Comme le montre la Figure 8, les oligomères présentent tous des vagues d'oxydation et de réduction pseudo-réversibles. La variation d'intensité entre les différents matériaux est reliée entre autre à une différence de concentration en solution et d'épaisseur du film à l'état solide. Les valeurs des potentiels d'oxydation et de réduction ainsi que des positions relatives des niveaux énergétiques HOMO et LUMO sont résumés dans le Tableau 2. On peut observer un léger décalage des seuils d'oxydation et de réduction suivant la nature et la position des chaînes alkyles.

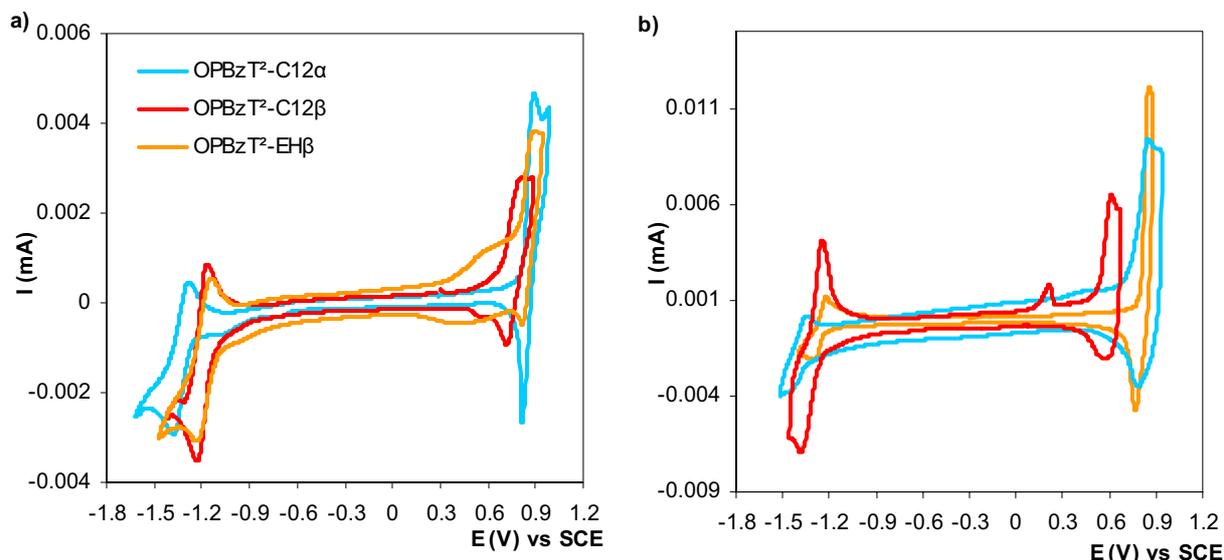


Figure 8 : Voltampérogrammes a) en solution b) en film des trois oligomères.

En solution, le déplacement des chaînes dodécyles de la position α à la position β a un fort impact sur le niveau HOMO, qui remonte de 5,21 eV à 5,06 eV (cf Figure 9). Cette diminution du potentiel d'ionisation de l'OPBzT²-C12 α à l'OPBzT²-C12 β peut être attribuée

à l'extension de la conjugaison π .⁸ Le passage des chaînes dodécyles de la position α à la position β semble rendre le squelette conjugué plus plan et ainsi améliorer la délocalisation des électrons le long du squelette. Le niveau LUMO est lui aussi affecté par le changement de position des chaînes linéaires. Le déplacement des chaînes de la position α à la position β induit une augmentation de l'affinité électronique.

L'effet des chaînes 2-éthylhexyles est plus difficile à comprendre puisque le niveau HOMO de l'OPBzT²-EH β (5,16 eV) est relativement proche de celui de l'OPBzT²-C12 α (5,21 eV). L'effet de la coplanéité des motifs conjugués induit par la position des chaînes latérales en β serait donc contrecarré par l'encombrement stérique généré par les chaînes branchées. En revanche la LUMO de cet oligomère (3,34 eV) est proche de celle de l'OPBzT²-C12 β (3,31 eV).

Il est intéressant de noter qu'il y a une forte corrélation entre les gaps optiques (en film) et les gaps électrochimiques mesurés en solution sur les trois matériaux. Cette corrélation existe aussi pour les gaps électrochimiques mesurés en films à l'exception de l'oligomère avec les chaînes branchées. Cependant, les résultats en films sont sensibles aux paramètres d'élaboration du film (vitesse de séchage, température, ...), lesquels ont été différents pour les deux méthodes d'analyses utilisées (dépôt par tournette pour la mesure d'absorption et dépôt d'une goutte pour l'électrochimie). Il n'est donc pas exclu que cette différence de procédé soit à l'origine de ce comportement.

polymère	En solution			À l'état solide		
	$E_{\text{onset}}^{\text{ox}}$ (V) / HOMO (eV)	$E_{\text{onset}}^{\text{red}}$ (V) / LUMO (eV)	E_{g}^{ec} (eV)	$E_{\text{onset}}^{\text{ox}}$ (V) / HOMO (eV)	$E_{\text{onset}}^{\text{red}}$ (V) / LUMO (eV)	E_{g}^{ec} (eV)
OPBzT ² -C12 α	0,81 / 5,21	-1,23 / 3,17	2,04	0,78 / 5,18	-1,28 / 3,12	2,06
OPBzT ² -C12 β	0,66 / 5,06	-1,09 / 3,31	1,75	0,52 / 4,92	-1,22 / 3,18	1,74
OPBzT ² -EH β	0,76 / 5,16	-1,06 / 3,34	1,82	0,80 / 5,20	-1,21 / 3,19	2,01

Tableau 2 : Propriétés électrochimiques en solution et en film des oligomères.

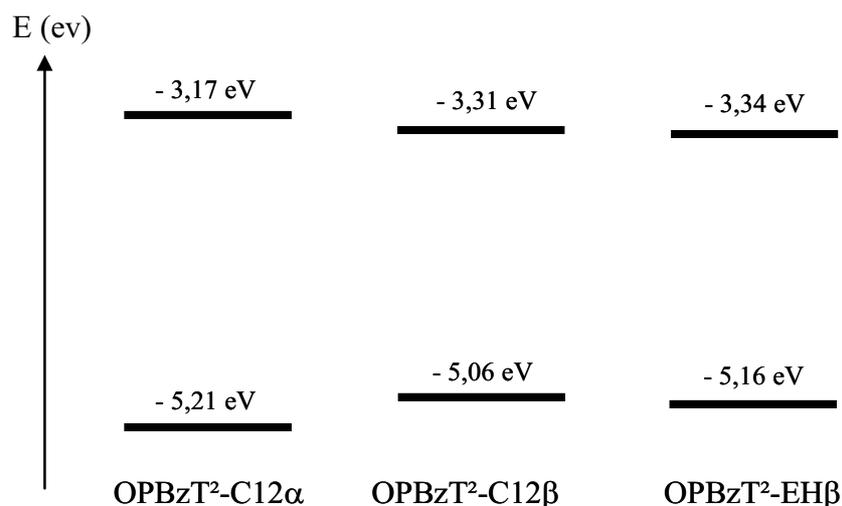


Figure 9 : Diagramme énergétique des oligomères d'après les résultats d'électrochimie en solution.

2.3 Calculs théoriques sur les oligomères

Nous avons utilisé la théorie des fonctions de densité pour modéliser la conformation des molécules (angles diédraux), la distribution des niveaux HOMO et LUMO ainsi que les valeurs des orbitales frontières (voir paragraphe 1.3). Puisque les calculs ont été effectués sur des molécules uniques, les résultats sont représentatifs des molécules en solution très diluée. Les calculs ne tiennent pas compte d'un éventuel couplage intermoléculaire ni des interactions avec les molécules du solvant.

Afin de réduire le temps de calcul, nous avons dans un premier temps modélisé les oligomères en remplaçant les chaînes latérales par des méthyles. La structure chimique modèle utilisée est montrée en Figure 10.

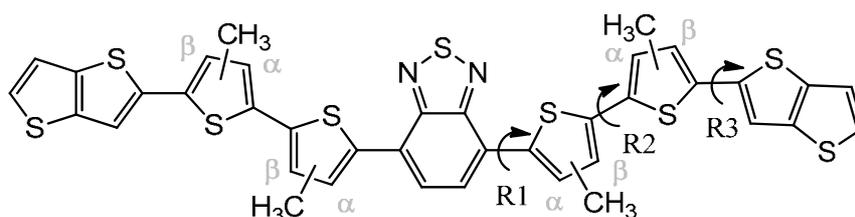


Figure 10 : Structure chimique considérée.

Les valeurs des angles R1, R2 et R3 pour les deux positions de chaînes sont données dans le Tableau 3.

On peut tout d'abord noter que malgré la taille réduite des chaînes, l'influence de la position sur la valeur des angles diédraux est considérable. Les calculs de conformation confirment la plus grande coplanéité des motifs conjugués (thiophène et 2,1,3-benzothiadiazole) dans le cas de la position des chaînes latérales en β . La valeur de 46° pour R1 dans le cas des oligomères en α est proche de la valeur critique de 50° au delà de laquelle la conjugaison est brisée. Ceci explique le décalage vers le bleu et la plus faible intensité relative de la bande d'absorption de plus basse énergie (reliée au transfert de charges interne entre les unités donneur et accepteur d'électrons) dans le cas de l'OPBzT²-C12 α .

Position des chaînes	R1 (°)	R2 (°)	R3 (°)	E _{HOMO} (eV)	E _{LUMO} (eV)
α	46	15	4	-4,9	-2,6
β	9	8	25,5	-4,77	-2,73

Tableau 3 : Valeurs des angles diédraux et des positions relatives des niveaux HOMO et LUMO des oligomères.

L'écart entre les niveaux énergétiques calculés correspond à la transition à plus faible énergie, c'est-à-dire au transfert de charges interne. Les distributions électroniques obtenues sont illustrées sur la Figure 11.

La torsion du squelette carboné entre les unités thiophènes et 2,1,3-benzothiadiazole a pour effet de localiser la HOMO (les trous) sur les thiophènes et thiéno[3,2-*b*]thiophène et la LUMO (les électrons) sur le 2,1,3-benzothiadiazole. Dans ce cas, la transition électronique sera donc plus difficile.

Le passage de la position α à la position β a pour effet de diminuer les angles de torsion au sein de la molécule et de délocaliser le nuage électronique. La transition électronique de la HOMO vers la LUMO sera ainsi facilitée. L'évolution des niveaux

énergétiques est concordante avec celle observée expérimentalement : diminution du potentiel d'ionisation et augmentation de l'affinité électronique avec des chaînes latérales en position β .

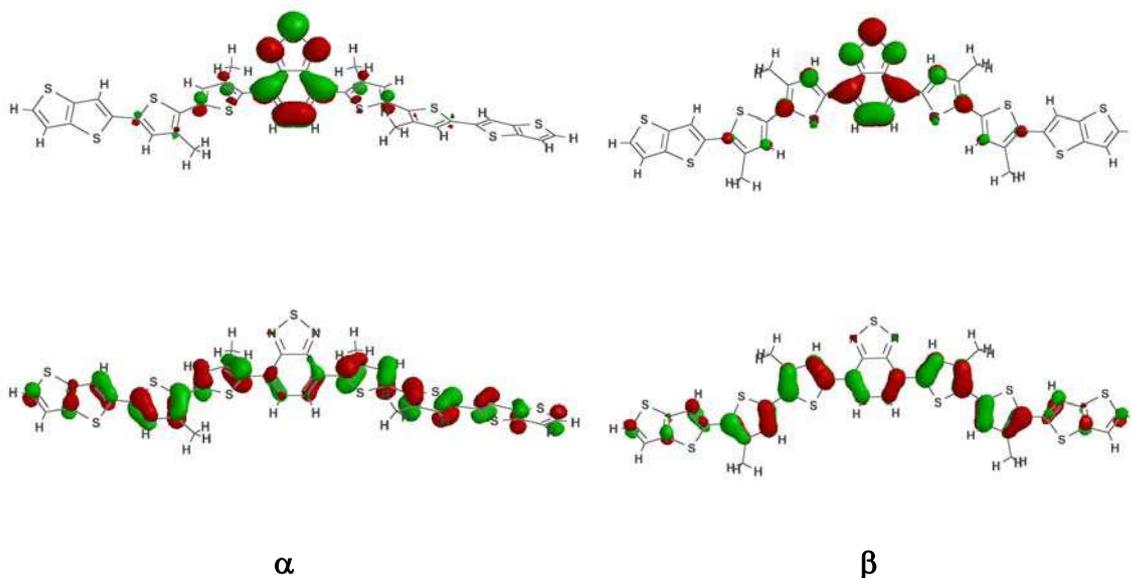


Figure 11 : Distribution des niveaux énergétiques (HOMO en bas, LUMO en haut).

Au vu de la différence de conformation entre les matériaux, on peut s'attendre à priori, à ce qu'ils aient des propriétés morphologiques différentes et que les matériaux en β soient susceptibles de mieux s'organiser que les matériaux en α .

2.4 Morphologie des oligomères

Certains essais de détermination de structure ont été réalisés par diffraction des rayons X. Les difficultés de mise en œuvre des matériaux pour obtenir des domaines de diffraction de taille suffisante n'ont pas permis de déterminer sans ambiguïté la structure des oligomères synthétisés.

L'analyse par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) ne sera pas discutée dans la suite de ce manuscrit car elle ne nous a pas permis de mettre en évidence de comportement thermique caractéristique.

2.5 Conclusions sur les oligomères

Nous avons conçu et obtenu trois oligomères, aisés à purifier, dont on a fait varier deux paramètres structuraux : la position des chaînes latérales sur les motifs conjugués et la nature de ces chaînes. Leurs caractérisations nous ont permis de mettre en évidence les effets de ces paramètres structuraux sur les propriétés d'absorption, les niveaux énergétiques et la conformation des molécules.

La largeur de la bande interdite a effectivement été diminuée et une deuxième bande d'absorption est apparue en utilisant un matériau alterné (d-a).

La position des chaînes latérales a un fort impact sur les propriétés d'absorption et sur les propriétés électrochimiques, plus que la nature des chaînes (linéaires vs ramifiées). Il

semble important de limiter la gêne stérique au niveau du motif 2,1,3-benzothiadiazole pour faciliter la délocalisation des électrons sur toute la molécule. Ceci a pour effet de décaler le spectre d'absorption vers le rouge (diminution du gap de 0,3 eV) mais diminue en même temps le potentiel d'ionisation. Des chaînes ramifiées semblent induire une légère torsion du squelette carboné par rapport aux chaînes linéaires.

Les limites de mise en œuvre des oligomères est un sérieux frein à l'étude des propriétés de transport et photovoltaïques qui nécessitent la mise en œuvre de protocoles spécifiques pour l'élaboration des dispositifs. L'étude de ces oligomères reste néanmoins une très bonne base pour mieux comprendre les relations entre structure chimiques et propriétés optoélectroniques de polymères synthétisés à partir des mêmes motifs.

3. Étude des polymères

3.1 Variation de la nature et de la position des chaînes alkyles.

Cinq polymères conjugués ont été conçus à partir du même enchaînement de motifs conjugués et des mêmes stratégies de synthèse (cf Chapitre 3).

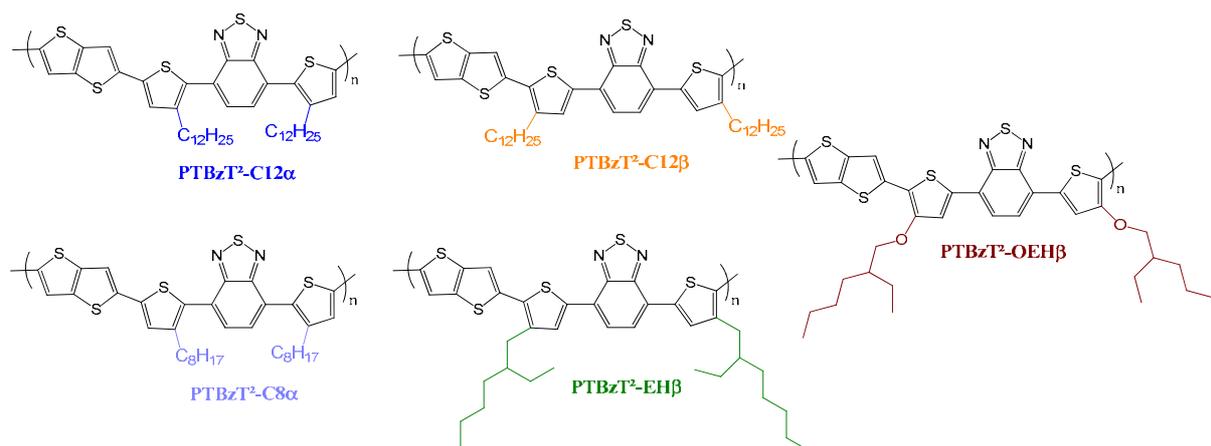


Figure 12 : Structure chimique des polymères à base de trimère TBT et de thiéno[3,2-*b*]thiophène dont la nature et la position des chaînes alkyles a été modulée.

Nous avons d'abord synthétisé des polymères avec les chaînes en position α et fait en sorte d'avoir deux longueurs de chaînes alkyles à disposition (octyle C8 et dodécyle C12) afin d'optimiser la solubilité des matériaux et d'étudier l'effet des chaînes sur l'assemblage des molécules. Il a en effet été montré que la longueur des chaînes alkyles pouvait influencer l'organisation intermoléculaire ainsi que les distances de π -stacking. C'est le cas notamment pour les polythiophènes⁹ et pour plusieurs copolymères alternés (d-a).¹⁰

Les chaînes octyles se sont cependant révélées trop courtes pour apporter suffisamment de solubilité au polymère. Nous avons donc préféré continuer notre étude en utilisant des chaînes en C12. Dans un deuxième temps, comme pour les oligomères, nous avons déplacé les chaînes de la position α à la position β pour rendre plus plan le trimère de benzothiadiazole. Dans ce cas nous avons comparé les chaînes linéaires (C12) aux chaînes ramifiées (2-éthylhexyles ou EH).

Enfin, nous avons également introduit une fonction alkoxy à caractère donneur d'électrons au sein des chaînes alkyles (éthylhexyloxy ou OEH).

Nous avons finalement évalué l'effet des chaînes latérales sur les différentes propriétés des polymères.

3.1.1 Propriétés d'absorption

Comme nous pouvons le voir sur la Figure 13, la position et la nature des chaînes ont une grande influence sur les propriétés d'absorption. Les valeurs des maximums d'absorption ainsi que des gaps optiques sont résumées dans le Tableau 4.

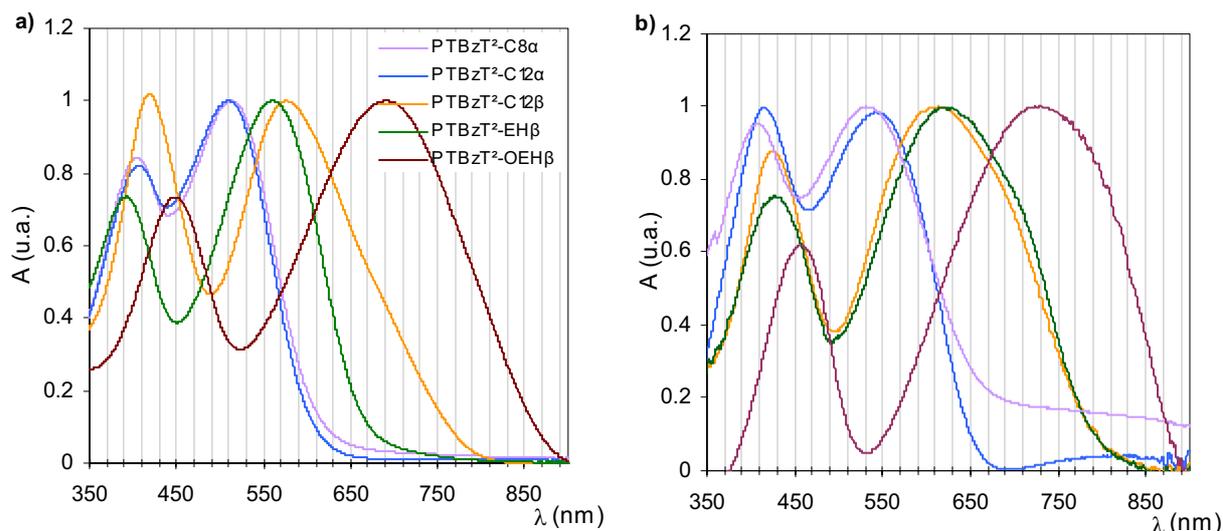


Figure 13 : Spectres d'absorption des polymères à base de trimère TBT avec des chaînes alkyles de nature et position différentes (a) en solution dans l'*o*-DCB b) à l'état solide.

Comme pour les oligomères, les spectres des polymères présentent deux bandes d'absorption distinctes. De plus, le passage de la solution à l'état solide est caractérisé dans tous les cas par un décalage du spectre vers le rouge.

polymère	λ_{\max} sol (nm)	λ_{\max} film (nm)	E_g^{opt} (eV)
PTBzT ² -C12 α	407 / 510	416 / 540	1,88
PTBzT ² -C8 α	405 / 513	407 / 530	1,90
PTBzT ² -C12 β	419 / 577	424 / 614	1,56
PTBzT ² -EH β	393 / 561	428 / 617	1,56
PTBzT ² -OEH β	448 / 691	455 / 726	1,39

Tableau 4 : Propriétés d'absorption des polymères à base de trimère TBT.

En solution

L'augmentation de la longueur des chaînes alkyles (octyle à dodécyle) en position α , affecte peu les spectres d'absorption des polymères. En revanche le remplacement des longues chaînes linéaires (C12) par des chaînes branchées plus courtes (EH) engendre une petite variation. Les deux bandes d'absorption du PTBzT²-EH β sont décalées vers le bleu de respectivement 16 et de 26 nm par rapport au PTBzT²-C12 β . A l'instar de ce que l'on a observé pour les oligomères, ceci peut être dû à une légère torsion de la chaîne entre les

motifs thiophènes et thiéno[3,2-*b*]thiophène créés par l'encombrement stérique des chaînes EH branchées. Ainsi la nature des chaînes carbonées influence légèrement la conformation des molécules en solution.

En outre, lorsqu'on introduit un oxygène à caractère donneur (cas des chaînes OEH), on observe un élargissement significatif associé à un décalage vers le rouge du spectre d'absorption comparé à l'homologue PTBzT²-EHβ. Plusieurs hypothèses, d'ordre électronique ou géométrique, peuvent être émises pour expliquer cette évolution :

- L'introduction de la fonction alkoxy a en particulier pour effet de décaler vers le rouge d'environ 55 nm la bande de plus haute énergie. Pei et al.¹¹ observent un décalage similaire dans le cadre d'un copolymère à base de TBT et de fluorène. Ils attribuent ce décalage de la transition π - π^* à une diminution du potentiel d'ionisation du groupement donneur (thiophène-thiéno[3,2-*b*]thiophène-thiophène dans notre cas) dû à un effet push-pull entre les chaînes alkoxy des thiophènes et le comonomère (fluorène dans leur cas, thiéno[3,2-*b*]thiophène dans notre cas).
- L'effet donneur de cette chaîne pourrait également augmenter le caractère donneur d'électrons des thiophènes et renforcer de ce fait le couplage (d-a) avec l'unité 2,1,3-benzothiadiazole à caractère accepteur d'électron.
- L'encombrement stérique de la liaison C-O-C semble être également plus faible que celui d'une chaîne alkyle. En effet le rayon de Van der Waals d'un atome d'oxygène (0,14 nm) est inférieur à celui d'un groupement méthylène (0,20 nm).¹² Ceci aurait pour conséquence d'aplanir encore un peu plus le squelette conjugué, augmentant d'autant la délocalisation des électrons.
- Une interaction spécifique soufre-oxygène peut également avoir lieu entre la fonction alkoxy de la chaîne alkyle et le thiéno[3,2-*b*]thiophène adjacent. Il a été montré par diffraction de rayons X que des interactions faibles non liantes pouvaient avoir lieu entre le soufre et l'oxygène de deux unités conjuguées voisines. Il s'est en effet avéré que la distance S-O du BEDOT estimé à 2,92 Å (représenté sur la Figure 14) était inférieure à la somme des rayons de Van der Waals des atomes de soufre et d'oxygène (3,25 Å).¹³ Ce phénomène pourrait donc rendre la molécule plus plane.

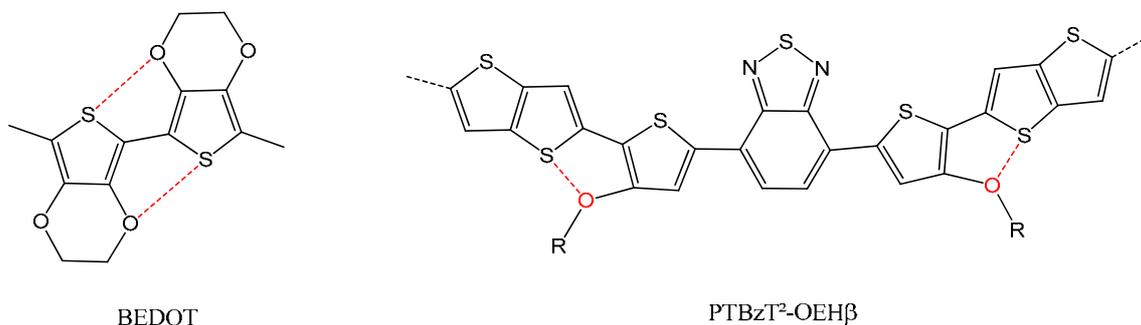


Figure 14 : Interaction S-O possibles au sein du BEDOT et du PTBzT²-OEHβ.

Par ailleurs, Burkhardt et al.¹⁴ proposent que la plus faible distance S-O observée dans le cas des PEDOT et d'autres matériaux similaires ne serait pas due à l'interaction des atomes de soufre et d'oxygène mais plutôt aux interactions π transverses mettant en jeu une nouvelle forme de résonance (Figure 15).

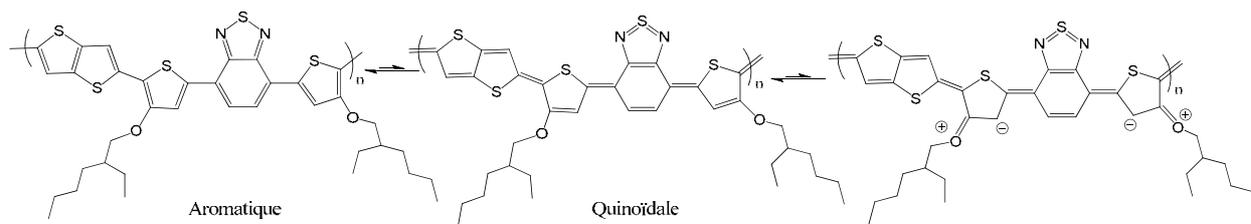


Figure 15 : Formes de résonances possibles du PTBzT²-OEH β .

Bien qu'il nous soit impossible de trancher en faveur de l'une ou l'autre de ces hypothèses, il paraît évident que la fonction alkoxy favorise la planéité de l'ensemble de la molécule ainsi que des transferts électroniques de type push-pull à l'origine du décalage observé du spectre d'absorption.

La position des chaînes sur le squelette carboné a un impact non négligeable sur les propriétés d'absorption en solution. Comme nous l'avons observé dans le cas des oligomères, et en accord avec les observations de Janssen et al.¹⁵ sur les PB3TB et PB4TB¹ et de Huck et al.¹⁶ sur les T8TBT1, le passage de la position α à la position β a pour effet de décaler vers le rouge la bande de plus basse énergie. Ce résultat peut s'expliquer par la diminution de l'encombrement stérique entre les unités thiophènes et le 2,1,3-benzothiadiazole qui renforce ainsi le transfert de charges entre les unités donneur et accepteur.

A l'état solide.

L'ensemble des spectres d'absorption des polymères à l'état solide est décalé vers le rouge en comparaison des spectres en solution. Cet effet est attribué au π -stacking qui résulte de l'assemblage des macromolécules à l'état solide.

On peut d'abord noter qu'en raison d'une solubilité insuffisante, les chaînes linéaires octyles ont tendance à s'agréger et induisent une rugosité importante du film (visible sur le spectre par le non retour à zéro de l'absorption aux longueurs d'ondes élevées sur la Figure 13b). La nature des chaînes (longueurs, linéaires ou branchées) ne joue pas un rôle majeur sur l'absorption, puisque les spectres des PTBzT²-C12 α vs PTBzT²-C8 α et PTBzT²-C12 β vs PTBzT²-EH β sont relativement similaires. Par contre, comme pour les spectres en solution, la position des chaînes ainsi que la présence de la fonction alkoxy ont une grande influence sur les spectres d'absorption (diminution de E_g de 0,3 eV quand on passe de la position α à la position β et diminution de E_g de 0,17 eV en passant de EH β à OEH β).

Par cette étude, nous avons mis en évidence, que le transfert de charge interne, caractéristique des copolymères alternés (d-a) peut être renforcé en rendant le squelette carboné plus plan et également en renforçant le caractère donneur des unités thiophènes (par introduction de fonction alkoxy au sein des chaînes latérales). Ces deux effets combinés, nous ont permis de décaler le maximum d'absorption de presque 200 nm vers les plus grandes longueurs d'ondes et de diminuer le gap optique de 0,5 eV.

Le polymère avec les fonctions alkoxy présente l'avantage d'un grand recouvrement spectral avec la lumière solaire ce qui fait de lui un bon candidat pour le photovoltaïque. Les polymères PTBzT²-C12 β et PTBzT²-EH β possèdent eux aussi des propriétés d'absorption intéressantes. On peut noter qu'un mélange de nos polymères conjugués conduirait à un spectre d'absorption optimal.

¹ Polymères à base de dithienyl-benzothiadiazole avec des chaînes alkyles positionnées en position 3 ou 4, respectivement α ou β .

Nous allons maintenant évaluer l'impact de ces chaînes latérales sur les positions des niveaux énergétiques.

3.1.2 Niveaux énergétiques

En raison de la solubilité très limitée du PTBzT²-C8 α , les films présentent trop d'agrégats pour pouvoir être correctement caractérisés. Les niveaux énergétiques de ce polymère n'ont donc pas pu être déterminés avec précision.

Les autres polymères présentent tous des pics d'oxydation et de réduction pseudo réversibles et relativement stables au cours du temps (Figure 16). Les valeurs des potentiels ainsi que les positions relatives de niveaux énergétiques sont présentées dans le Tableau 5 et en Figure 17.

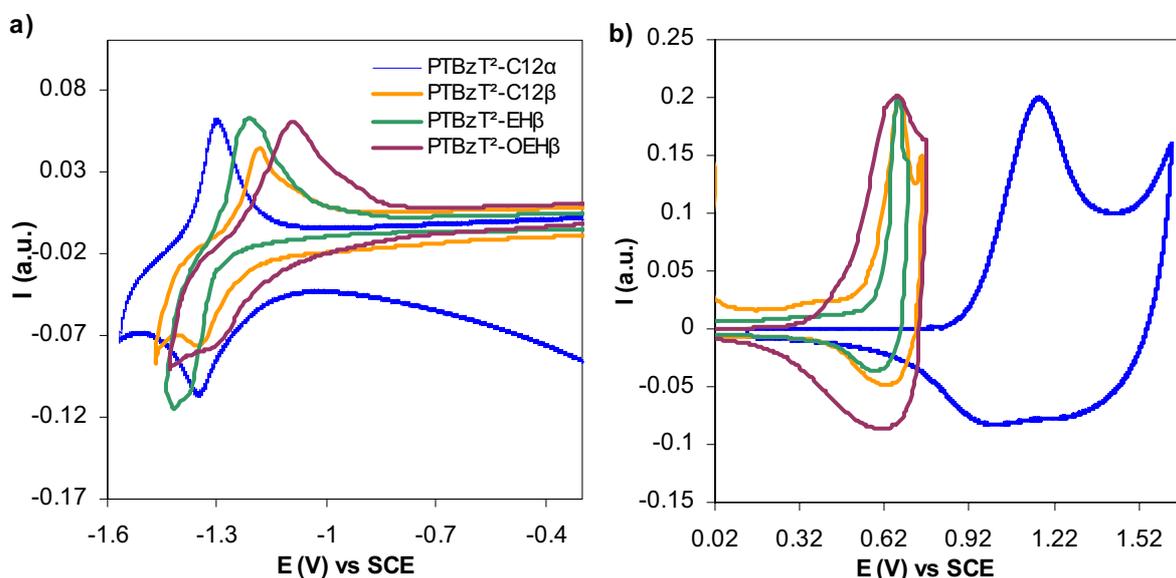


Figure 16 : Voltampérométries des différents polymères a) pics de réduction b) pics d'oxydation. Les valeurs de potentiels sont présentées après calibration par rapport à SCE. L'intensité est en unité arbitraire pour une meilleure lisibilité des courbes.

Les voltampérométries mettent en évidence un effet marqué de la position des chaînes alkyles et de la fonction alkoxy sur le potentiel d'oxydation.

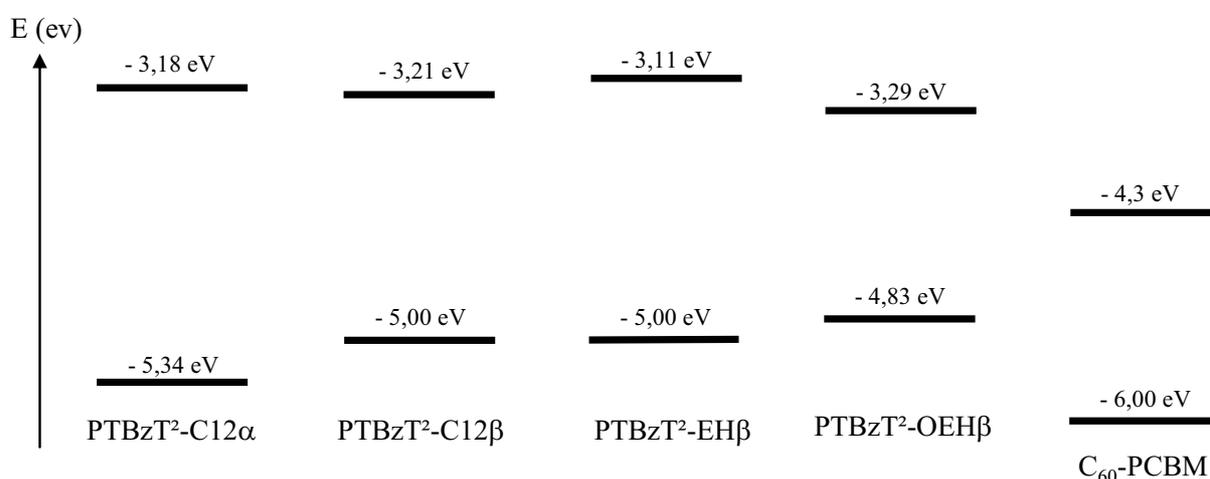
On observe en effet un décalage du pic d'oxydation vers les plus bas potentiels quand les chaînes alkyles sont en position β (de 0,94 à 0,60 V vs SCE). Le potentiel d'oxydation est encore plus diminué lorsque la fonction alkoxy à caractère donneur est introduite (0,43 V vs SCE). Par contre, aucune différence n'est observée entre les chaînes linéaires dodécyles et les chaînes branchées 2-éthylhexyles. On observe donc une diminution du potentiel d'ionisation avec la moindre torsion des motifs et/ou l'effet donneur de l'atome d'oxygène. Ceci aura probablement un effet négatif sur la valeur de V_{oc} (Figure 17).

Les potentiels de réduction et donc les positions relatives des niveaux LUMO de nos matériaux varient peu et sont bien supérieures au niveau LUMO du C₆₀-PCBM (situation favorable pour la dissociation des excitons à l'interface D/A).

polymère	$E_{\text{onset}}^{\text{ox}}$ (V) / HOMO (eV)	$E_{\text{onset}}^{\text{red}}$ (V) / LUMO (eV)	E_g^{ec} (eV)
PTBzT ² -C12 α	0,94 / 5,34	-1,22 / 3,18	2,16
PTBzT ² -C12 β	0,60 / 5,00	-1,19 / 3,21	1,79
PTBzT ² -EH β	0,60 / 5,00	-1,29 / 3,11	1,89
PPBzT ² -OEH β	0,43 / 4,83	-1,11 / 3,29	1,54

Tableau 5 : Propriétés électrochimiques des matériaux.

L'écart entre les gaps électrochimiques et optiques ($\Delta E_g = 0,2 - 0,3$ eV) peut être associé à l'énergie de liaison de l'exciton. En effet, par spectroscopie d'absorption, on détermine l'énergie minimale nécessaire pour former un exciton singulet alors que par électrochimie, on sonde l'énergie nécessaire pour injecter directement dans le matériau des électrons et des trous de manière indépendante. On peut donc s'attendre à ce que $E_g^{\text{ec}} \approx E_g^{\text{opt}} + E_{\text{dissociation exciton}}$.¹⁷

Figure 17 : Diagramme énergétique des polymères à base de trimère TBT et du C₆₀-PCBM.¹⁸

3.1.3 Calculs théoriques

Pour faciliter l'interprétation de nos résultats expérimentaux, nous avons modélisé la structure moléculaire et calculé les positions énergétiques et les distributions électroniques des orbitales frontières HOMO et LUMO de « molécules modèles ». Pour garder un temps de calcul raisonnable tout en se rapprochant au mieux de nos polymères, nous avons considéré les structures moléculaires représentées sur la Figure 18. Il s'agit d'une succession de trois unités de répétition avec des angles en bouts de chaînes fixés par des groupements méthyles pour mimer la rigidité du polymère. Le nombre d'unités conjuguées est proche de la longueur de conjugaison typique d'un polymère conjugué.

Dans un premier temps, nous avons considéré des chaînes latérales courtes (méthyles CH₃ en position α ou β et fonction méthoxy OCH₃ en position β).

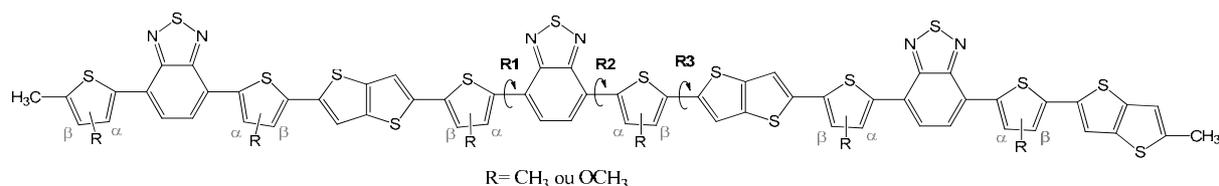


Figure 18 : Structure chimique considérée.

Après minimisation de l'énergie, les angles diédraux R1, R2 et R3 ont pu être estimés. Ils sont présentés dans le Tableau 6 suivant.

Position des chaînes	R1 (°)	R2 (°)	R3 (°)	E _{HOMO} (eV)	E _{LUMO} (eV)
α	50	50	14	-4,9	-2,6
β	1-2	1-2	14	-4,6	-2,8
β OEH	< 1	< 2	< 1	-4,3	-2,9

Tableau 6 : Valeurs théoriques des angles diédraux et des positions relatives des niveaux énergétiques HOMO et LUMO.

Les chaînes alkyles en position α conduisent à un squelette carboné plus tordu qu'en position β, avec des valeurs de R1 et R2 de près de 50°. Comme dans le cas des oligomères, la position des chaînes en β du 2,1,3-benzothiadiazole permet de limiter les torsions au sein du trimère TBT, ce qui est cohérent avec le décalage vers le rouge de la bande d'absorption de plus basse énergie. L'introduction de la fonction alkoxy semble rendre plus plan l'ensemble du squelette carboné. Ces effets sur la conformation du squelette ont une forte influence sur les densités électroniques comme on peut le constater sur la Figure 19.

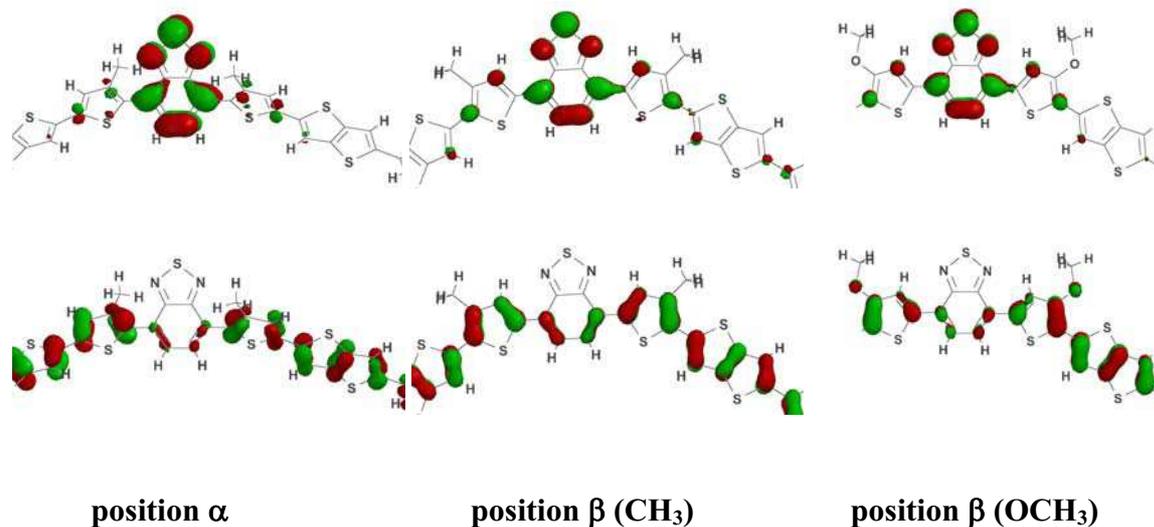


Figure 19 : Calcul des distributions électroniques des niveaux HOMO(en bas) et LUMO (en haut), seul le motif central est représenté ici. Etude du rôle des positions des groupements méthyles et de l'influence du groupement méthoxy sur les propriétés des polymères.

Dans le cas des molécules modèles avec les chaînes méthyles en α, l'orbitale moléculaire HOMO est principalement localisée sur les unités thiophène et thieno[3,2-b]thiophène. Ceci s'explique par la forte torsion du squelette carboné entre les unités thiophènes et 2,1,3-benzothiadiazole.¹⁹ En revanche, lorsque le squelette est plus plan (méthyle en β), la HOMO est distribuée de façon plus homogène le long du squelette carboné.

Enfin, pour les chaînes alkoxy, le doublet d'électrons de l'atome d'oxygène renforce la localisation de la HOMO au niveau du thiophène et amplifie le caractère donneur de cette unité.

L'orbitale LUMO des matériaux avec les chaînes en α est très localisée au niveau du motif pauvre en électrons, alors que pour les chaînes en β , la LUMO couvre partiellement les motifs thiophènes adjacents. Le recouvrement spatial des orbitales HOMO et LUMO en configuration β qui en résulte devrait se traduire par un coefficient d'absorption légèrement plus élevé qu'en position α .

L'évolution des positions relatives des niveaux énergétiques sont en accord avec les mesures expérimentales de voltampérométrie cyclique. A savoir :

- une diminution du potentiel d'ionisation lorsque le squelette est plus plan (cas des PTBzT²-C12 β et PTBzT²-EH β)
- un renforcement du caractère donneur des thiophènes en présence de fonction alkoxy (PTBzT²-OEH β).

Des calculs complémentaires sur des structures moléculaires plus courtes, mais fonctionnalisées par des chaînes latérales réelles (C12 et CEH) sont présentés en annexe. Les résultats corroborent les observations ci-dessus : amélioration de la planéité en position β .

Les résultats précédents révèlent que les polymères à base de TBT présentent des variations significatives de leur conformation selon la nature et la position des chaînes latérales. Ces changements peuvent influencer leurs propriétés d'auto-assemblage à l'état solide. Nous avons donc cherché à caractériser l'assemblage des polymères à l'état solide par des analyses structurales de diffraction aux rayons X.

3.1.4 Analyses structurales

Les analyses structurales ont été réalisées sur le PTBzT²-C12 α , le PTBzT²-C12 β et le PTBzT²-EH β . Le matériau PTBzT²-OEH β qui a été synthétisé très tardivement n'a pas encore pu être caractérisé.

Tous les polymères, présentent des pics de diffraction bien définis, signature de la nature semi-cristalline des matériaux (Figure 20).

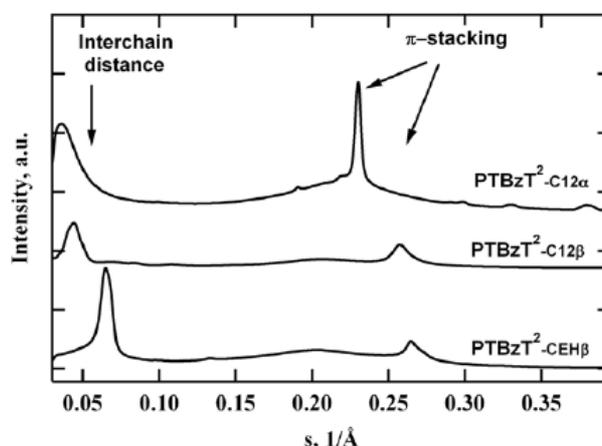


Figure 20 : Diagramme de diffraction des trois polymères. Les pics relatifs à la distance interchaîne ainsi qu'à la distance de π -stacking sont visibles.

Les distances de π -stacking ont été estimées à 0,41, 0,37 et 0,35 nm, respectivement pour PTBzT²-C12 α , PTBzT²-C12 β et PTBzT²-EH β . Par conséquent, les interactions π sont plus prononcées dans le cas des matériaux en β .

Pour le PTBzT²-EH β , des études préliminaires par diffraction électronique du matériau orienté ont été réalisées par Martin Brinkmann et Amine Abdallah à l'ICS (Institut Charles Sadron, Strasbourg). Ils ont pu déterminer les paramètres de la maille cristalline à l'aide de clichés de diffraction électronique (Figure 21).

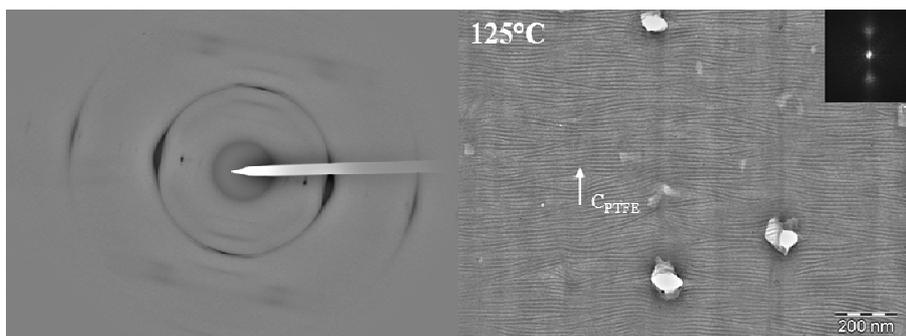


Figure 21 : Clichés de diffraction, photos en champs clair et transformés de Fourier du PTBzT²-EH β orienté sur PTFE après un recuit thermique de 125 °C.

La Figure 22 représente le modèle structural proposé pour ce matériau avec les valeurs de paramètres de maille calculées.

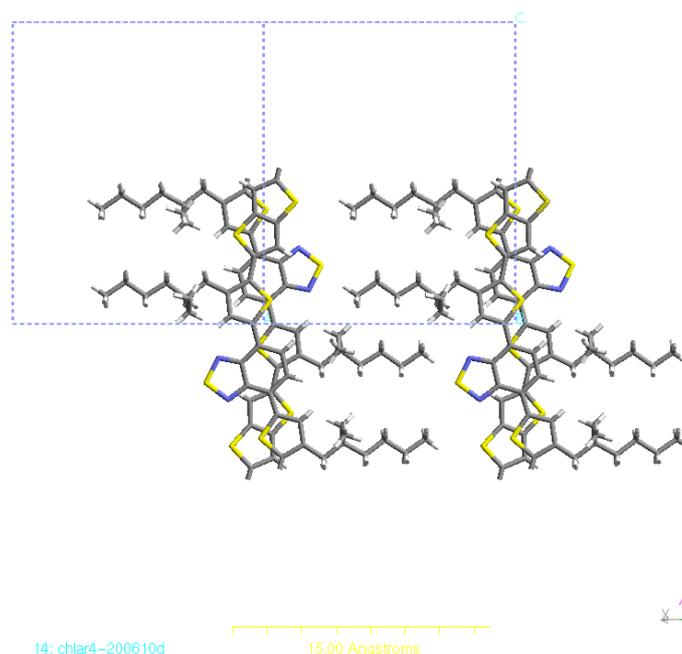


Figure 22 : Modèle structural du PTBzT²-EH β en projection selon l'axe b. Il contient deux chaînes principales par maille. Le paramètre a se trouve le long des chaînes latérales (a = 1,46 nm), le paramètre b correspond à la distance interchaîne (0,74 nm) et le paramètre c est considéré le long de la chaîne principale (c= 1,78 nm).

La distance de π -stacking estimée par cette méthode (0,37 nm) est proche de celle estimée par diffraction de rayons X. En outre, la distance caractéristique mesurée le long de la

chaîne principale (c) correspond à la taille d'un monomère. Enfin, le modèle met en évidence une interdigitation des chaînes 2-éthylhexyles.

3.1.5 Mobilités de trous

Nous avons finalement élaboré des transistors à effet de champ et extrait les mobilités de trous (en régime de saturation) avant et après recuit thermique.

Les conditions de recuit ont été choisies empiriquement (aucune température de transition de phase n'a pu être observé par DSC) en se basant sur l'évolution des performances photovoltaïques (cf chapitre 5).

polymère	μ_h (cm ² /Vs) avant recuit	Conditions de recuit thermique	μ_h (cm ² /Vs) après recuit
PTBzT ² -C12 α	5x10 ⁻⁴	110°C, 15 min	1x10 ⁻⁴
PTBzT ² -C12 β	7x10 ⁻⁶	150°C, 15 min	1x10 ⁻⁵
PTBzT ² -EH β	-	130°C, 15 min	2x10 ⁻⁴
PTBzT ² -EH β *	1x10 ⁻³	130°C, 15 min	1x10 ⁻³
PTBzT ² -OE β	5,9x10 ⁻⁴	140°C, 15 min	8x10 ⁻⁴

Tableau 7 : Valeurs des mobilités de trous mesurées sur les films de polymères bruts et après recuit thermique. Les fractions étudiées correspondent aux fractions f_{CHCl3}. La fraction f_{o-DCB} du PTBzT²-EH β * a aussi été étudiée dans ce cas.

À l'exception du PTBzT²-C12 β , les polymères à base de TBT présentent tous des valeurs de mobilités de trous proches de la valeur requise pour extraire les charges au sein d'une cellule photovoltaïque ($\sim 10^{-3} - 10^{-4}$ cm².V⁻¹.s⁻¹). Les meilleurs résultats sont obtenus avec le polymère possédant les chaînes 2-éthylhexyles en position β . Il sera intéressant de corréliser ses valeurs avec les performances photovoltaïques (chapitre 5). Il est important de noter l'évolution de la mobilité de charges avec la masse molaire dans le cas du PTBzT²-EH β .

Il nous est difficile d'interpréter pour l'instant les faibles valeurs de mobilités obtenues pour le PTBzT²-C12 β . Celles-ci pourraient être dues à une orientation cristalline défavorable (axe b perpendiculaire au substrat) ou à un désordre structural à grande distance. Des études supplémentaires seront nécessaires pour clarifier ce point.

3.1.6 Conclusions sur le rôle de la position et de la nature des chaînes latérales

Dans ce paragraphe nous avons comparé les propriétés optiques, électrochimiques, morphologies et les propriétés de transport de charges de cinq polymères possédant la même structure de squelette carboné. Seules la nature et la position des chaînes latérales ont été modifiées.

Nous avons mis en évidence en premier lieu que le choix de la chaîne latérale était primordial vis à vis de la solubilité et la mise en œuvre des matériaux. En effet, les chaînes linéaires octyles se sont avérées trop courtes pour apporter assez de solubilité au matériau, ce qui nous a empêché de faire une étude complète du PTBzT²-C8 α .

La longueur de conjugaison ainsi que la délocalisation des électrons sont fortement dépendantes de la planéité du motif conjugué et plus particulièrement du motif TBT. Déplacer les chaînes latérales de la position α à la position β a engendré une diminution de

l'encombrement stérique entre les motifs riches en électrons et pauvres en électrons (diminution des angles diédraux de 50 à 1°). Ceci a eu pour effet de renforcer le transfert de charge entre les unités donneur et accepteur d'électrons (augmentation de l'intensité relative de la bande d'absorption de plus basse énergie, décalage vers le rouge de cette bande, et diminution de la largeur de bande interdite de 0,3 eV).

L'introduction de la fonction alkoxy au sein des chaînes latérales a également eu pour effet de rendre plus plane la structure macromoléculaire et de renforcer le transfert de charges interne entre les unités donneur et accepteur d'électrons. Il nous est difficile de discriminer les différents effets liés à l'introduction de cette chaîne, discutés précédemment, dans la mesure où ces effets ont la particularité d'aller dans le même sens, à savoir une diminution de la bande interdite et un décalage vers le rouge du spectre d'absorption.

L'analyse des propriétés électrochimiques a permis de mettre en évidence et de clarifier l'impact sur la bande interdite et le positionnement des niveaux énergétiques de l'encombrement stérique (dû au positionnement de la chaîne alkyle α vs β) et de l'importance de la nature de la chaîne solubilisante (cas de la fonction alkoxy). En effet, les matériaux les plus plans présentent une plus grande délocalisation des électrons le long du squelette conjugué et un plus faible potentiel d'ionisation, c'est à dire une position relative du niveau HOMO plus haute. Cet effet est encore plus marqué dans le cas du PTBzT²-OEH β , portant deux chaînes alkoxy. L'affinité électronique est aussi affectée avec une position relative de la LUMO en général abaissée lorsque la molécule est moins tordue.

En position β , l'effet de la nature des chaînes alkyles (dodécyles vs 2-éthylhexyles) est nettement moins marqué. Les résultats d'absorption suggèrent que les chaînes EH branchées induisent une légère torsion au sein du squelette carboné et limitent légèrement la conjugaison. Les résultats préliminaires de l'analyse structurale et des propriétés de transport de charge des PTBzT²-C12 β et PTBzT²-EH β semblent ne pas aller dans le même sens. Des mesures de mobilités dans la direction perpendiculaire au substrat (mesure de temps de vol) sont d'ores et déjà prévues afin de mieux interpréter ces phénomènes.

Globalement, les polymères conçus présentent des spectres d'absorption relativement larges, des orbitales frontières assez bien positionnées par rapport à ceux du C₆₀-PCBM ainsi que des mobilités de trous suffisantes. Ils semblent donc en adéquation avec la problématique du photovoltaïque organique et les objectifs visés.

3.2. Influence de la taille du bloc donneur d'électrons

Nous avons souhaité, parallèlement à cette première étude, évaluer l'influence de l'augmentation du nombre d'unités donneur d'électrons (thiophène) au sein de l'unité de répétition. Nous avons choisi pour cela de synthétiser des polymères équivalents à ceux présentés précédemment. Ils sont constitués de thiéno[3,2-*b*]thiophène et de pentamère de benzothiadiazole (TTBT) et sont nommés PPBzT²-R. Les chaînes alkyles utilisées (dodécyles ou 2-éthylhexyles) sont disposées en position α ou β . Le PT_nBzT_a², dont le squelette conjugué est identique à celui des PPBzT², est aussi associé à cette étude. Il présente l'intérêt d'offrir une position de chaînes encore différente, laissant le motif TBT complètement nu (Figure 23).

Ces modifications chimiques devraient donc avoir un effet sur :

- la longueur de conjugaison (le nombre de doubles liaisons par unité de répétition passe de 9 à 13)
- la solubilité et l'assemblage des molécules (le nombre de chaînes latérales par unité de répétition passe de 2 à 4)
- la planéité des molécules ainsi que les propriétés qui en découlent (les chaînes latérales se trouvent soit en position α , soit en position β , soit sur le thiéno[3,2-*b*]thiophène)

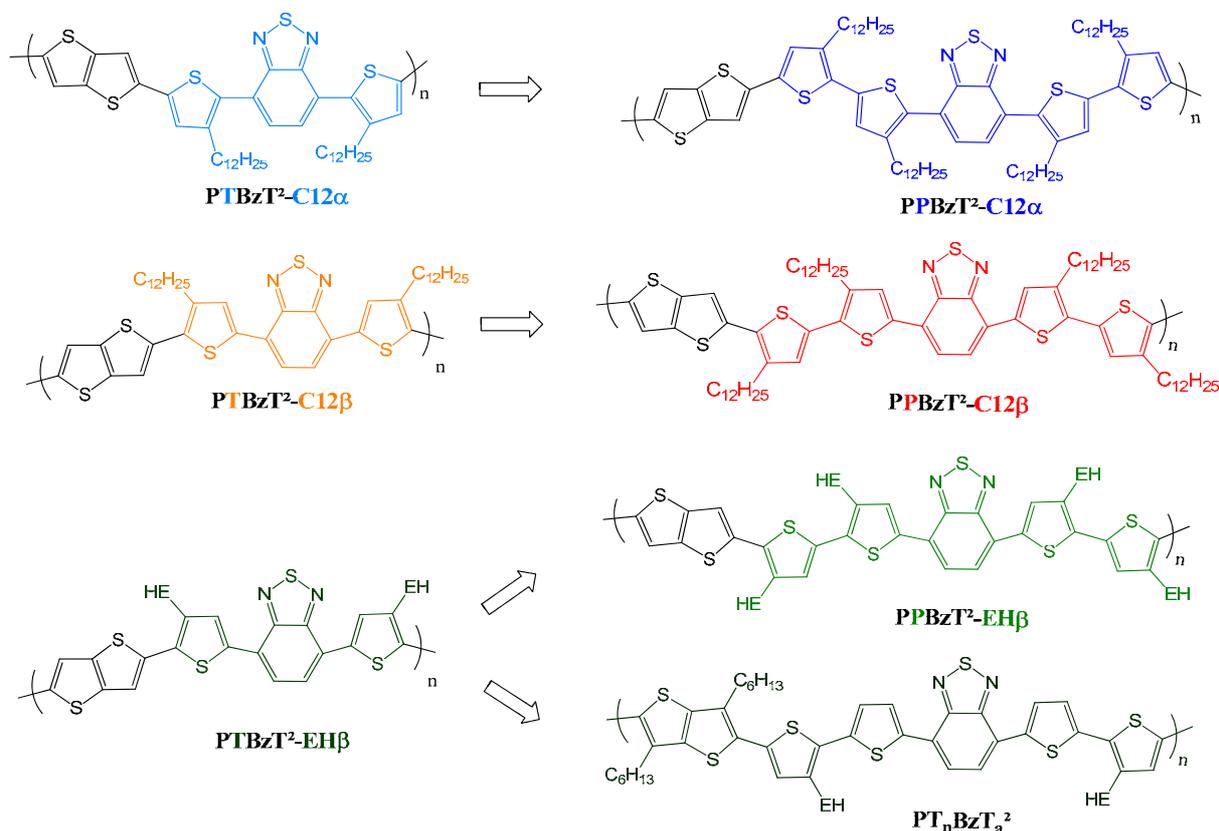


Figure 23 : Structures des polymères à base de pentamère TTBT et leurs homologues à base de trimère TBT étudiés précédemment.

Au niveau des propriétés chimiques, nous avons pu noter une meilleure solubilité et une mise en forme (élaboration de films) plus aisée dans le cas des PPBzT²-R et du PT_nBzT_a² (comparé aux polymères à base de trimère TBT) en accord avec l'augmentation du nombre de chaînes alkyles présentes sur l'unité de répétition.

Il est également intéressant de noter que plusieurs études similaires sur des copolymères à base de thiophène et de 2,1,3-benzothiadiazole ont été publiés par Krebs et al.²⁰ et plus récemment par Liang et al.²¹ et Wang et al.²² Elles se différencient de la nôtre principalement par la nature et la position des chaînes alkyles et ne sont, en général, pas associées au motif thiéno[3,2-*b*]thiophène. Nous discuterons plus particulièrement des travaux de Liang et al. basés sur les polymères représentés Figure 24.

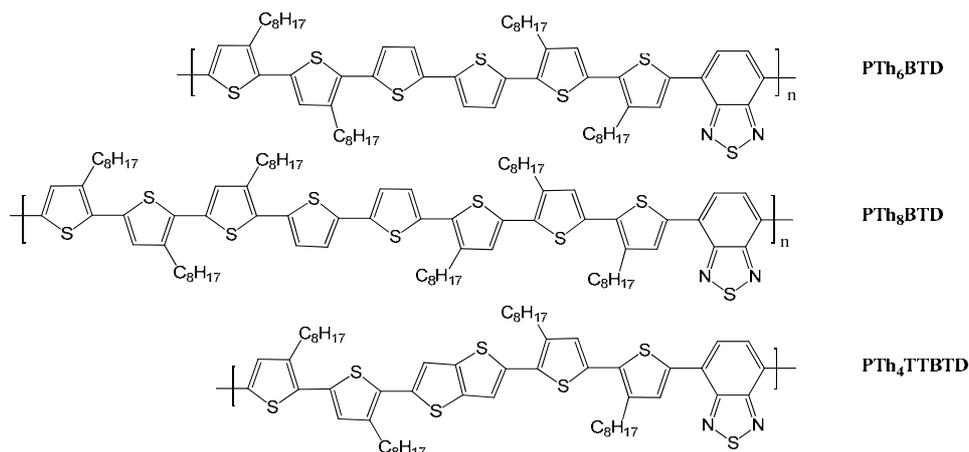


Figure 24 : Structure chimique des polymères synthétisés et étudiés par Liang et al.²¹

3.2.1 Propriétés d'absorption

Les spectres d'absorption (en solution et en film) des polymères à base de pentamères TTBTT comparés à ceux de leurs homologues à base de trimère TBT sont présentés sur la Figure 25 suivante². Nous allons, dans un premier temps, discuter de l'effet de la taille du bloc donneur et dans un deuxième temps l'effet de la nature et de la position des chaînes latérales sur les pentamères TTBTT. Les valeurs des longueurs d'ondes maximales ainsi que de gap sont résumées dans le Tableau 8.

De manière générale, l'effet de l'augmentation du nombre de thiophène sur le décalage des spectres d'absorption est moins important que celui de la nature et la position des chaînes latérales sur les trimères discuté précédemment.

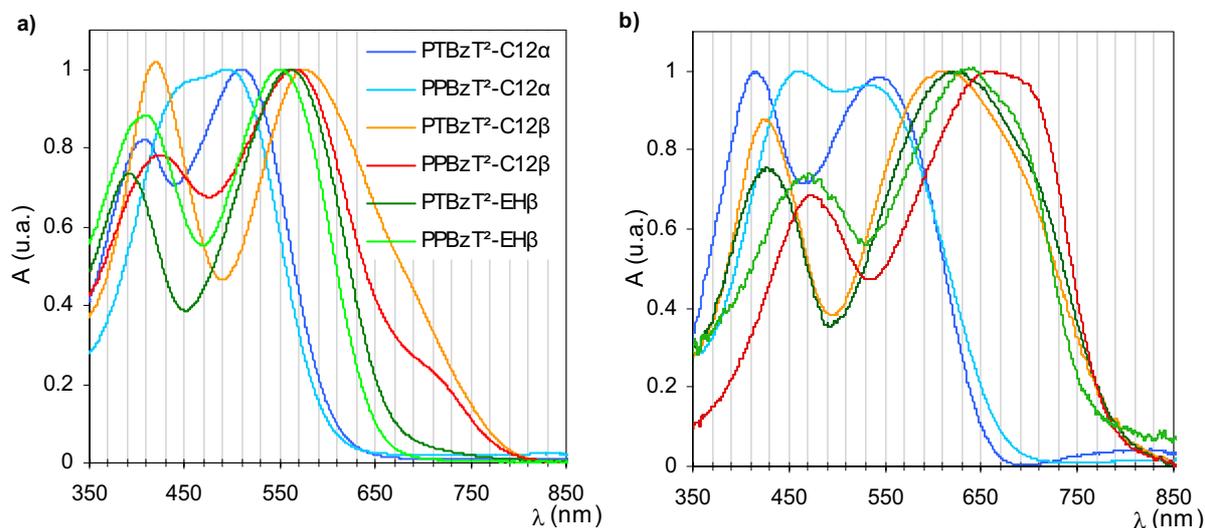


Figure 25 : Spectres d'absorption normalisés des polymères à base de trimère et pentamère de benzothiadiazole a) en solution dans l'*o*-DCB b) à l'état solide.

² Nous avons à notre disposition un polymère conjugué ne présentant pas d'unité 2,1,3-benzothiadiazole à base de thiophènes et de thiéno[3,2-*b*]thiophène (synthétisé en début de thèse). Comme pour les oligomères, nous avons comparé son spectre d'absorption à celui d'un copolymère alterné (d-a) équivalent. Nous avons encore une fois observé la présence de la double bande d'absorption seulement dans le cas du copolymère alterné. Cette brève étude est présentée en annexe de ce chapitre.

En solution

L'augmentation de la longueur du bloc donneur a deux effets systématiques sur les spectres d'absorption en solution : un décalage vers le rouge de la bande de plus haute énergie et un décalage vers le bleu de la bande de plus basse énergie (schématisé par les flèches sur la Figure 26). Cet effet est plus marqué pour les polymères possédant des chaînes dodécyles en position α (+38 nm pour la bande de plus haute énergie et -16 nm pour la bande de plus basse énergie). Il est probable que la plus faible torsion des unités donneurs autour du 2,1,3-benzothiadiazole contrecarre cet effet dans le cas des polymères possédant des chaînes en position β .

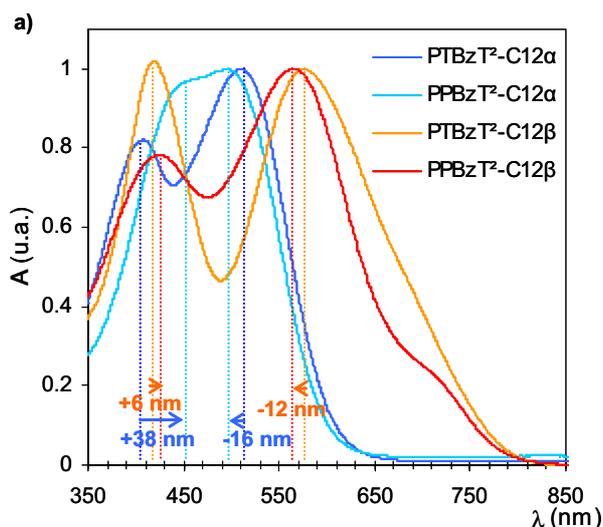


Figure 26 : Effet de l'augmentation de la taille du bloc donneur sur les spectres d'absorption en solution.

Il est intéressant de noter qu'un effet similaire a été observé par Reynolds et al.²³ dans des copolymères alternés (d-a), composés d'unités 2,1,3-benzothiadiazole et thiophènes. Leurs travaux montrent qu'une augmentation du nombre d'unités thiophènes du bloc donneur engendre systématiquement un décalage vers le rouge (bathochrome) de la transition de plus haute énergie et un décalage vers le bleu (hypsochrome) de la transition de plus basse énergie. Les deux évolutions font tendre le spectre d'absorption vers celui de l'homopolymère de thiophène, ce qui revient à dire que l'on dilue ou diminue l'effet du transfert de charge (d-a). De même l'intensité relative du pic associé au transfert de charge diminue avec l'augmentation du nombre d'unités thiophènes. Même si le mécanisme sous-jacent n'a pas encore été élucidé, cette évolution laisse à penser que l'augmentation de la taille du bloc donneur autour du 2,1,3-benzothiadiazole a pour effet d'augmenter la délocalisation de la HOMO sur le groupement donneur (produisant le décalage vers le rouge de la transition π - π^*), de renforcer la localisation de la LUMO sur le motif accepteur, et d'atténuer la probabilité du transfert de charge interne (par un plus faible recouvrement des orbitales HOMO/LUMO).

Enfin, l'épaulement vers 710 nm présent sur les spectres des PTBzT²-C12 β et PPBzT²-C12 β , semble indiquer la présence d'agrégats. La taille de ces objets est probablement nanométrique puisque aucune trace d'agrégats n'était visible à l'œil dans les solutions.

A l'état solide

En passant de la solution au film, tous les spectres sont décalés vers le rouge, mettant en évidence la présence d'interactions π intermoléculaires (+ 40 nm en moyenne sur la transition de transfert de charge, voir Figure 27). Le décalage bathochrome de la transition π - π^* est légèrement plus marqué qu'en solution. Le décalage vers le bleu de la bande de transfert de charge (induite par l'allongement du bloc donneur) n'est visible que dans le cas du PPBzT²-C12 α . Le squelette plus plan dans le cas des chaînes en β et les interactions intermoléculaires plus intenses qui en résultent, semblent contrecarrer l'effet observé en solution.

Les énergies de bande interdite, obtenues à partir du seuil d'absorption en film, varient peu avec le nombre de thiophènes (TTBTT vs TBT) quelque soit la position des chaînes latérales. ($E_g \approx 1,8$ eV pour le pentamère avec les chaînes dodécyles en α et $E_g \approx 1,6$ eV pour les autres polymères).

Polymère	λ_{\max} sol (nm)	λ_{\max} film (nm)	E_g^{opt} (eV)
PTBzT ² -C12 α	407 / 510	416 / 540	1,88
PPBzT ² -C12 α	445 / 494	460 / 532	1,82
PTBzT ² -C12 β	419 / 577	424 / 614	1,56
PPBzT ² -C12 β	425 / 565	474 / 660	1,58
PTBzT ² -EH β	393 / 561	428 / 617	1,56
PPBzT ² -EH β	406 / 550	471 / 626	1,62
PT _n BzT _a ²	407 / 550	462 / 634	1,61

Tableau 8 : Propriétés d'absorption des polymères à base de pentamère TTBTT en comparaison de leurs homologues à base de trimère TBT.

On peut aussi évaluer l'influence des chaînes latérales sur les polymères à base de pentamère TTBTT.

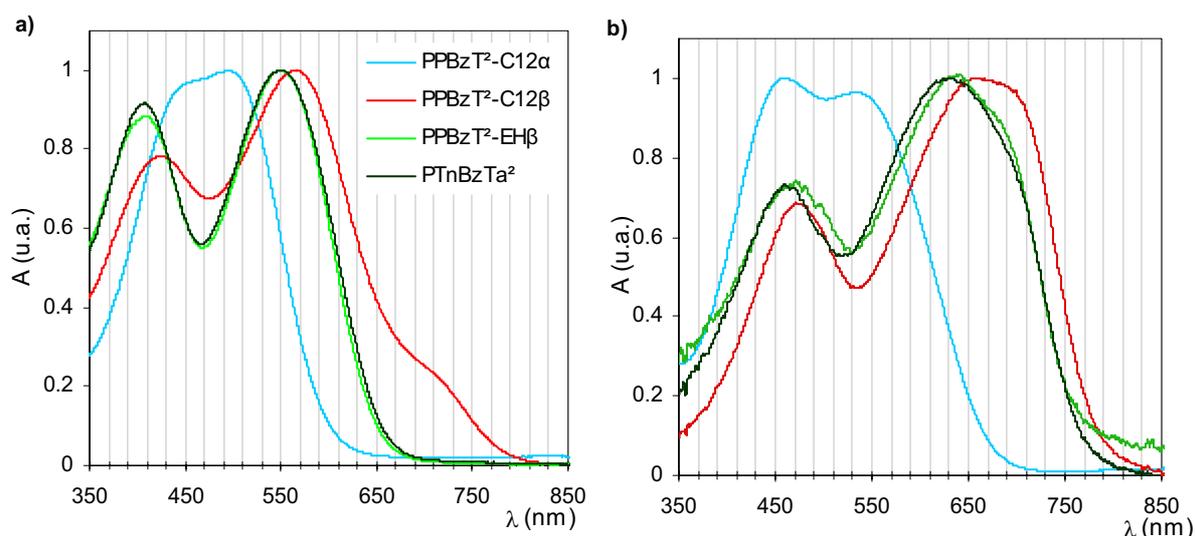


Figure 27 : Effet de la nature et de la position des chaînes alkyles sur les propriétés d'absorption des polymères à base de pentamère TTBTT. a) Spectres en solution dans l'*o*-DCB b) Spectres à l'état solide.

Comme dans le cas des PTBzT², le changement de la position des chaînes de α à β , donne lieu à un décalage vers le rouge du seuil d'absorption. Ce comportement confirme que

ces décalages sont particulièrement sensibles au couplage (d-a) et par conséquent à l'angle de torsion. Comme dans le cas des PTBzT², les spectres du polymère à base des chaînes ramifiées (PPBzT²-EH β) sont légèrement décalés vers le bleu par rapport à ceux du PPBzT²-C12 β . Ce phénomène est probablement relié à une torsion du squelette carboné engendrée par l'encombrement stérique des chaînes ramifiées.

Enfin, les propriétés d'absorption du PT_nBzT_a² sont similaires à celle du PPBzT²-EH β en film ou en solution comme on peut le voir sur la Figure 27. Ce comportement nous amène à conclure que :

- l'absence de chaînes EH sur les thiophènes voisins du benzothiadiazole ne modifie pas le couplage (d-a),
- la présence des chaînes sur le thiéno[3,2-*b*]thiophène perturbe peu la conformation du bloc donneur et donc la transition de type π - π^* ,
- les interactions intermoléculaires à l'état solide sont similaires entre le PPBzT²-EH β et le PT_nBzT_a².

3.2.2 Niveaux énergétiques

Tous les polymères présentent des pics d'oxydation pseudo réversibles et relativement stables au cours du temps. En revanche, il nous a été plus difficile d'obtenir les potentiels de réduction de PPBzT²-C12 β et PPBzT²-EH β à cause de la trop faible intensité des signaux.

Les valeurs des potentiels d'oxydation et de réduction ainsi que les positions relatives des orbitales frontières sont résumées dans le Tableau 9.

polymère	E ^{ox} _{onset} (V vs SCE) / HOMO (eV)	E ^{red} _{onset} (V vs SCE) / LUMO (eV)	E _g ^{ec} (eV)
PTBzT ² -C12 α	0,94 / 5,34	-1,22 / 3,18	2,16
PPBzT ² -C12 α	1,03 / 5,43	-1,24 / 3,16	2,27
PTBzT ² -C12 β	0,60 / 5,00	-1,19 / 3,21	1,79
PPBzT ² -C12 β	0,64 / 5,04	-	-
PTBzT ² -EH β	0,60 / 5,00	-1,29 / 3,11	1,89
PPBzT ² -EH β	0,64 / 5,04	-	-
PT _n BzT _a ²	0,64 / 5,04	-1,29 / 3,11	1,93

Tableau 9 : Propriétés électrochimiques des polymères à base de pentamère TTBT² comparés à leurs homologues à base de trimère TBT.

En première approximation, les propriétés électrochimiques semblent peu affectées par l'augmentation du nombre de thiophène au sein du squelette carboné (à l'exception de la HOMO des polymères en α). Seul l'effet de la position des chaînes latérales est notable et concorde avec les résultats obtenus pour les oligomères et les polymères à base de trimère TBT. La diminution de l'encombrement stérique a, là encore, pour effet de diminuer le potentiel d'ionisation et de remonter le niveau relatif de la HOMO des matériaux en β .

La différence entre le gap électrochimique et le gap optique est reliée à l'énergie de dissociation de l'exciton.

3.2.3 Analyses structurales et mobilités de trous

Ces matériaux sont encore en cours de caractérisation. Seul le PPBzT²-C12 α et le PPBzT²-EH β ont pu être caractérisés plus largement. L'analyse par diffraction de rayons X a mis en valeur la présence de pics de diffraction bien définis. Il semblerait néanmoins que ce matériau soit un peu moins cristallin que son homologue, le PTBzT²-C12 α .

Il est intéressant de noter que la température de fusion du PTh₄TTBDT (chaînes alkyles en C8, Figure 24) a été mesurée à 302 °C. Puisque ce matériau possède une structure similaire au PPBzT²-EH β , on peut supposer que la température de fusion est relativement élevée. Cela confirme le fait que le motif thiéno[3,2-*b*]thiophène apporte une certaine rigidité au squelette conjugué. A titre de comparaison, la température de fusion du PTh₆BTD (ne contenant pas de thiophènes fusionnés) a été mesurée à 192 °C.

Concernant les propriétés de transport de charges, le PPBzT²-C12 α présente une mobilité de trous très limitée. Les meilleurs résultats sont obtenus avec le polymère possédant les chaînes 2-éthylhexyles en position β . Il sera encore une fois intéressant de corrélérer ces résultats avec les propriétés photovoltaïques.

polymère	μ_h (cm ² /Vs) avant recuit	Conditions de recuit thermique	μ_h (cm ² /Vs) après recuit
PTBzT ² -C12 α	5x10 ⁻⁴	130 °C, 15 min.	1x10 ⁻⁴
PPBzT ² -C12 α	5x10 ⁻⁵	120 °C, 15 min	9x10 ⁻⁵
PPBzT ² -EH β	1,3x10 ⁻³	110 °C, 15 min.	1,7x10 ⁻³

Tableau 10 : Valeurs des mobilités de trous. Elles ont été extraites dans le cas du PPBzT²-C12 α à partir des caractéristiques d'un transistor en configuration top contact sans traitement de surface de l'oxyde de silicium.

3.2.4 Conclusions sur l'effet de l'augmentation du nombre de thiophène au sein du motif de répétition

Dans ce paragraphe nous avons présenté les caractérisations optoélectroniques de quatre polymères comparés à leurs homologues possédant un nombre inférieur de thiophène au sein du motif de répétition. Bien que toutes les caractérisations n'aient pas encore été réalisées, nous avons pu tirer un certain nombre de conclusions.

Il s'est avéré que les PPBzT²-R étaient un peu plus solubles et qu'ils étaient plus faciles à mettre en œuvre que les PTBzT²-R, du fait du plus grand nombre de chaînes alkyles par unité monomère.

L'augmentation de la longueur de conjugaison du groupe à caractère donneur d'électron influence peu le gap optique ou les niveaux électroniques des matériaux. Nous avons tout de même observé un décalage non-négligeable vers le rouge de la bande π - π^* et un décalage vers le bleu de la bande de transfert de charge.

Comme dans le cas des trimères et des oligomères, nous avons pu comparer l'effet de la position et de la nature des chaînes latérales. Les résultats vont dans le même sens que précédemment.

Les polymères PPBzT²-EH β , PPBzT²-C12 β et PT_nBzT_a² possèdent des propriétés optiques et électrochimiques intéressantes. Ils semblent donc être de bons candidats pour être utilisés au sein de cellules photovoltaïques.

3.3 Rôle du thiéno[3,2-*b*]thiophène

Le choix de l'unité coplanaire thiéno[3,2-*b*]thiophène a été motivé, comme expliqué dans le chapitre 2, par les travaux de McCulloch. Nous attendons particulièrement de cette unité qu'elle apporte de la planéité aux molécules et qu'elle améliore de ce fait le transport de charges. Au vu des résultats précédents (mobilités de trous ne dépassant pas les $10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ dans le meilleur des cas à savoir le PTBzT²-EH β), nous avons tenté d'évaluer le rôle de ce motif fusionné à un simple motif thiophène ou à un 2,2'-bithiophène comme schématisé sur la Figure 28. Ces matériaux ont été conçus et synthétisés de façon à ce qu'aucun autre paramètre structural n'influence les propriétés. En particulier, les polymères ont tous été copolymérisés au trimère TBT avec des chaînes 2-éthylhexyles en position β . Nous avons par ailleurs, utilisé les mêmes conditions de polymérisations (catalyseur, solvant, concentration) de manière à obtenir des polymères de masses moléculaires similaires.

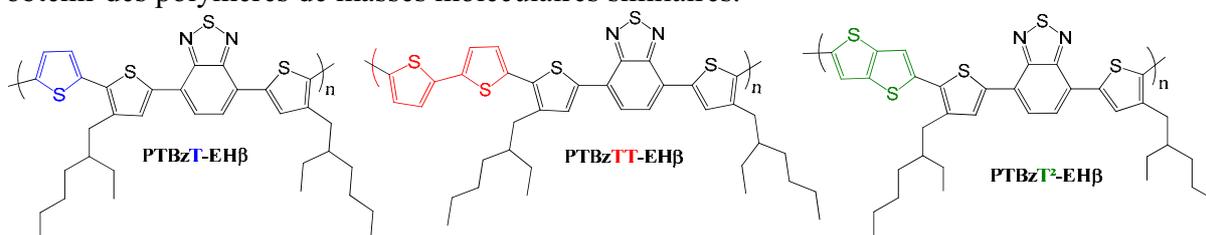


Figure 28 : Structure des matériaux à base de thiophène, 2,2'-bithiophène et thiéno[3,2-*b*]thiophène.

Ces matériaux ont d'abord été étudiés en spectroscopie d'absorption.

3.3.1 Propriétés d'absorption

Les spectres d'absorption (en solution et en film) des polymères sont présentés sur la Figure 29 suivante. Les valeurs des longueurs d'ondes maximales ainsi que de gap optique déterminé à l'état solide sont résumées dans le Tableau 11.

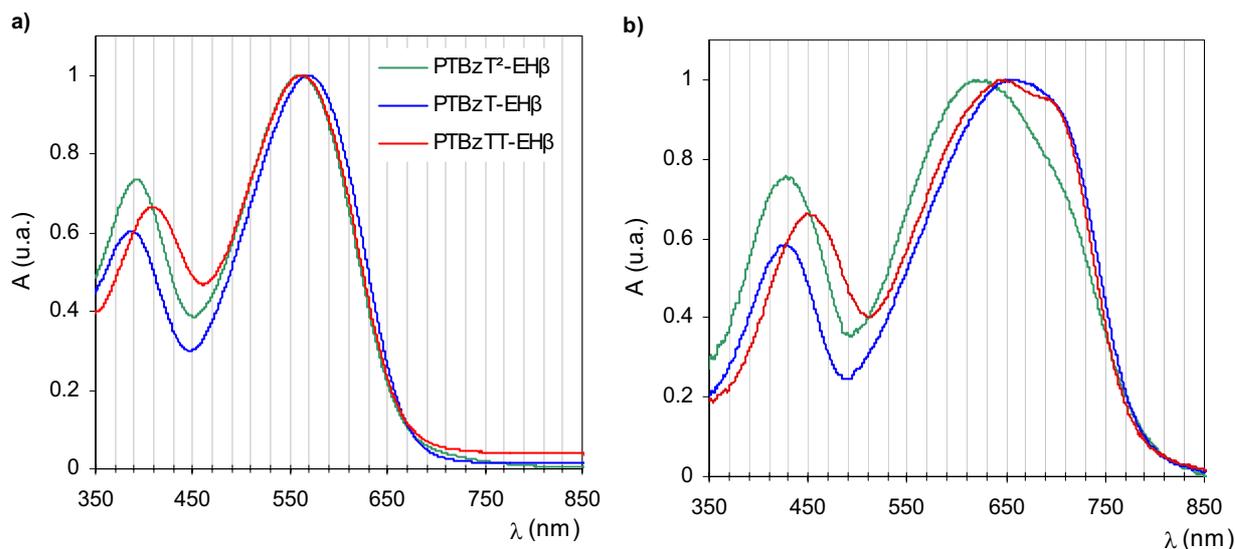


Figure 29 : Spectres d'absorption des polymères contenant une unité thiéno[3,2-*b*]thiophène (vert), thiophène (bleu) et 2,2'-bithiophène (rouge) a) en solution dans l'*o*-DCB, b) à l'état solide.

Les spectres possèdent les deux bandes d'absorption caractéristiques des copolymères alternés (d-a). En solution, remplacer l'unité thiéno[3,2-*b*]thiophène donneur d'électrons par une unité thiophène ou 2,2'-bithiophène ne change pas significativement l'énergie de transition correspondant au transfert de charges intramoléculaire. Cet effet corrobore l'hypothèse selon laquelle la bande de plus basse énergie est plus particulièrement gouvernée par l'unité thiophène-benzothiadiazole-thiophène. En revanche, on peut observer un décalage vers le rouge de la bande d'absorption de plus haute énergie avec l'augmentation du nombre de doubles liaisons et donc avec l'augmentation de la longueur de conjugaison du groupe à caractère donneur d'électron lorsque l'on passe respectivement du thiophène au thiéno[3,2-*b*]thiophène puis au 2,2'-bithiophène. La longueur d'onde maximale d'absorption est décalée de +13 nm lorsque l'on remplace le thiophène par un 2,2'-bithiophène. Le polymère à base du motif thiéno[3,2-*b*]thiophène fusionné (contenant trois doubles liaisons) possède une absorption intermédiaire aux deux autres.

Les spectres sont décalés vers le rouge lorsque l'on passe de la solution au film, signe de l'arrangement plus compact des molécules à l'état solide. Globalement on observe un décalage bathochrome des deux maxima d'absorption un peu plus prononcé dans les cas de deux polymères ne contenant pas l'unité fusionnée, avec la présence d'un épaulement nettement moins marqué dans le cas du PTBzT²-EH β . Est-ce le signe d'une meilleure organisation des chaînes macromoléculaires lorsque l'on remplace le thiéno[3,2-*b*]thiophène par une unité non fusionnée ? Une étude structurale (par diffraction X ou électronique) sera nécessaire pour élucider le mécanisme à l'origine de ce comportement (manque de flexibilité ou angle de torsion entre unités donneurs, distance de π -stacking plus élevée,...).

Un décalage vers le bleu suite à l'introduction de l'unité thiéno[3,2-*b*]thiophène a également été observé par Liang et al. dans un copolymère alterné, mais aucune interprétation n'a été proposée.

Néanmoins, les seuils d'absorption restent relativement proches d'un polymère à l'autre et conduisent à des valeurs de gap optique très similaires.

polymère	Doubles liaisons	λ_{\max} sol (nm)	λ_{\max} film (nm)	E_g^{opt} (eV)
PTBzT-EH β	2	387 / 569	429 / 654	1,57
PTBzT ² -EH β	3	393 / 561	428 / 617	1,56
PTBzTT-EH β	4	410 / 562	449 / 647	1,59

Tableau 11 : Propriétés d'absorption des trois copolymères, suivant le nombre de doubles liaisons au niveau des unités thiophène T, thiéno[3,2-*b*]thiophène T² et 2,2'-bithiophène TT.

3.3.2 Niveaux énergétiques

Nous avons ensuite comparé l'influence des unités donneurs sur l'évolution des potentiels d'ionisation et des affinités électroniques des matériaux en films minces. Les valeurs ainsi que les positions relatives des niveaux énergétiques sont résumées dans le Tableau 12 et sur la Figure 30.

Le potentiel d'ionisation du PTBzT²-EH β (thiéno[3,2-*b*]thiophène) est relativement similaire à celui du PTBzTT-EH β (2,2'-bithiophène). En revanche le comportement du

PTBzT-EH β (thiophène) semble particulier. Son niveau HOMO est en effet abaissé par rapport aux deux autres de 0,25 eV. L'effet est d'autant plus étrange que le gap électrochimique calculé est moins en adéquation avec le gap optique que pour les autres polymères ($\Delta E_g = 0,56$ eV). Une erreur expérimentale n'étant pas exclue, il est préférable de répéter la mesure avant de conclure sur ce résultat.

Comme on pouvait s'y attendre, l'affinité électronique semble moins affectée par le groupement donneur (la LUMO est localisée sur le groupement accepteur). La légère baisse du niveau LUMO pour le motif 2,2'-bithiophène semble indiquer une plus forte délocalisation dans le cas du PTBzTT-EH β .

polymère	$E_{\text{onset}}^{\text{ox}}$ (V vs SCE) / HOMO (eV)	$E_{\text{onset}}^{\text{red}}$ (V vs SCE) / LUMO (eV)	E_g^{ec} (eV)
PTBzT ² -EH β	0,60 / 5,00	-1,29 / 3,11	1,89
PTBzT-EH β	0,85 / 5,25	-1,28 / 3,12	2,13
PTBzTT-EH β	0,56 / 4,96	-1,18 / 3,22	1,74

Tableau 12 : Propriétés électrochimiques des copolymères.

L'étude des propriétés électrochimiques reste à ce stade incomplet et ne nous a pas permis de clarifier le rôle du thiéno[3,2-*b*]thiophène.

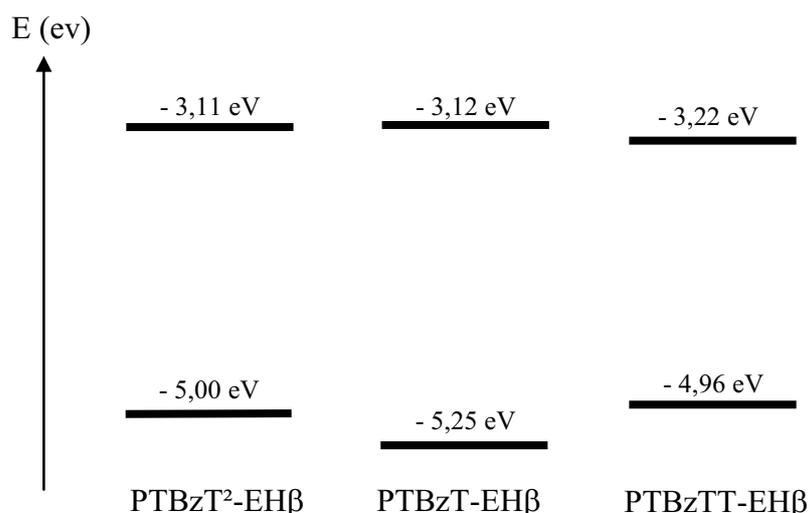


Figure 30 : Diagramme énergétique des copolymères à base de thiéno[3,2-*b*]thiophène, thiophène et de bithiophène.

3.3.3 Mobilités de trous

Nous avons finalement comparé les valeurs de mobilités de trous au sein de ces trois matériaux. Celles-ci sont résumées dans le Tableau 13. Aussi surprenant que cela puisse paraître, de très bonnes mobilités (de l'ordre de 10^{-2} cm²/V.s) ont été atteintes pour les matériaux ne contenant pas le motif thiéno[3,2-*b*]thiophène. Ce résultat va à l'encontre de nos attentes (voir chapitre 1) et semble confirmer que la présence du thiéno[3,2-*b*]thiophène, dans le cas de nos copolymères, affaiblit les interactions π intermoléculaires (cf paragraphe 3.3.1). Il serait intéressant de pouvoir confirmer cette hypothèse par des analyses structurales. Néanmoins, il ne faut pas sous-estimer l'effet des masses moléculaires beaucoup plus faible dans le cas du PTBzT²-EH β .

Polymère f_{o-DCB}	Mn (g/mol) eq PS)	μ_h (cm ² /Vs) avant recuit	Conditions de recuit thermique	μ_h (cm ² /Vs) après recuit
PTBzT ² -EH β	12 000	1x10 ⁻³	150°C, 15 min	1x10 ⁻³
PTBzT-EH β	34 500	1,3x10 ⁻²	130°C, 15 min	1,5x10 ⁻²
PTBzTT-EH β	40 500	5x10 ⁻³	130°C, 15 min	9x10 ⁻³

Tableau 13 : Valeurs des mobilités de trous avant et après recuit de fractions f_{o-DCB} des trois polymères.

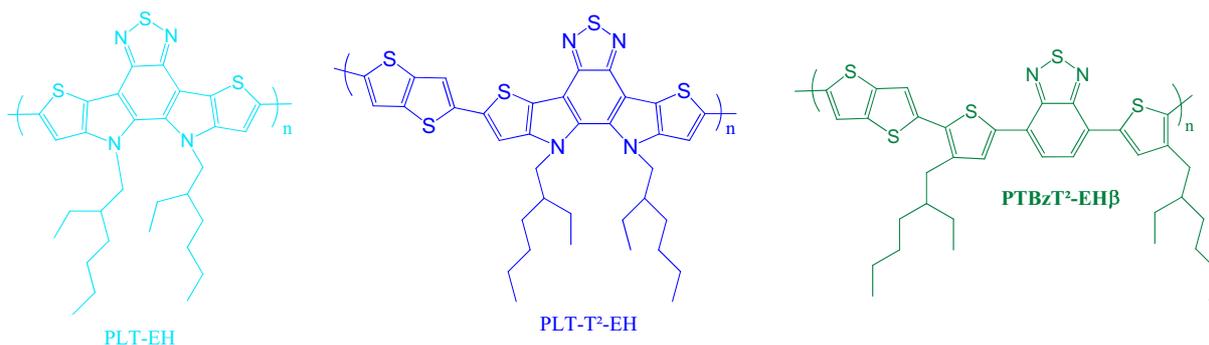
3.3.4 Conclusions sur l'utilisation du motif thiéno[3,2-*b*]thiophène au sein d'un copolymère alterné (d-a)

Les résultats de cette étude remettent en question l'intérêt du thiéno[3,2-*b*]thiophène comme élément favorisant le transport de charge. Des études complémentaires (structurales, optimisation du procédé de mise en œuvre, influence de la masse moléculaire,...) restent cependant nécessaires avant de pouvoir conclure définitivement.

En revanche, les polymères PTBzT-EH β et PTBzTT-EH β remplissent parfaitement les objectifs visés en termes de propriétés d'absorption et de transport de charges. Ils permettent en particulier un grand recouvrement spectral avec la lumière solaire, des positions relatives des HOMO et LUMO adéquates vis à vis d'un mélange avec le C₆₀-PCBM et des mobilités de trous suffisamment élevées et bien équilibrées avec celle des électrons ($\mu_e \approx 10^{-2}$ cm²/V.s pour le C₆₀-PCBM pur) pour assurer une bonne extraction des charges.

3.4 Planarisation par introduction d'un motif échelle (ou ladder)

Dans ce dernier paragraphe, nous allons évaluer l'effet de l'introduction d'un motif totalement plan. Nous avons pour cela synthétisé le PLT-T²-EH, comparable au PTBzT²-EH β , (les deux polymères possèdent 9 doubles liaisons au sein du motif de répétition), ainsi que l'homopolymère du motif échelle, le PLT-EH. Les structures chimiques sont présentées Figure 31.

Figure 31 : Structure chimiques des matériaux à base de motif échelle comparés au PTBzT²-EH β .

3.4.1 Propriétés d'absorption

Une première étude a consisté à comparer les spectres en solutions des trimères TBT portant les chaînes linéaires C12 et ramifiées 2-éthylhexyles respectivement en position α et β , au monomère ladder portant les chaînes ramifiées 2-éthylhexyles (Figure 32). On sait des études précédentes que la nature de la chaîne alkyle n'a que peu d'influence sur l'allure du

spectre d'absorption en solution dans le cas des polymères, ce qui doit être également le cas pour les monomères.

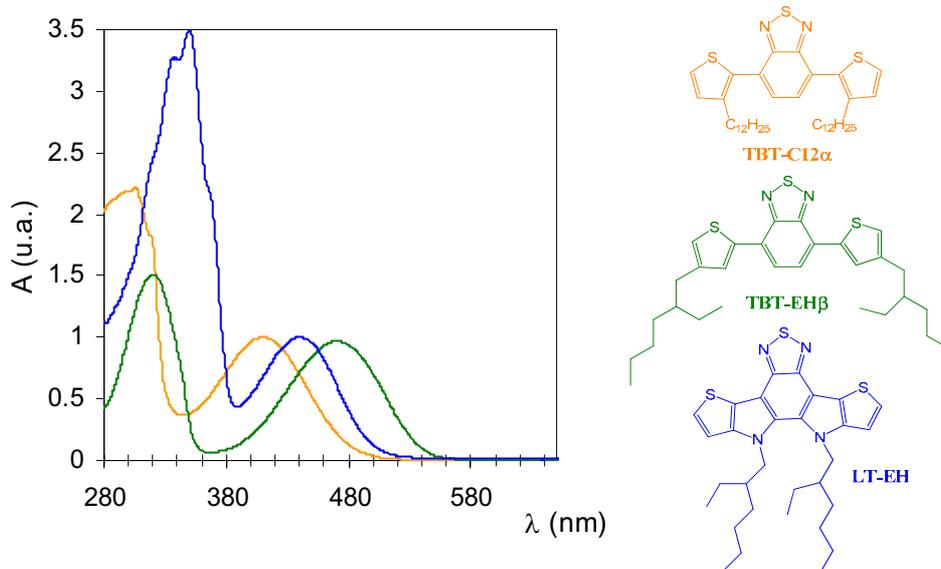


Figure 32 : Spectres d'absorption normalisés des différents trimères en solution dans le chloroforme (en orange le TBT-C12 α , en vert le TBT-EH β et en bleu le LT-EH).

Pour chacun des monomères, on observe clairement deux bandes (Figure 32). Si l'on se limite à la bande située à plus basse énergie, reliée à la largeur de bande interdite du monomère et donc à sa conjugaison, il apparaît clairement que le motif échelle n'est pas plus conjugué que les motifs TBT classiques. Son spectre (en bleu) est situé entre les spectres des motifs TBT, respectivement α (orange) et β (vert). L'absence de rotation, possible dans le cas de motif échelle, n'est donc pas synonyme de meilleure conjugaison.

Bien que ce résultat ne soit pas encore très clair, on peut néanmoins donner quelques hypothèses :

- En particulier, les angles et les longueurs des liaisons simples et doubles doivent être significativement modifiés dans le cas du ladder en comparaison du trimère TBT (cf Figure 33).
- On peut également imaginer que la forme quinoïdale du motif ladder est déséquilibrée au profit de sa forme aromatique moins conjuguée. Tout cela n'est qu'hypothèses et cette observation contre-intuitive mériterait que l'on s'attarde sur la modélisation et la caractérisation plus approfondie de ce motif.
- Il est aussi probable que le caractère fortement donneur de la fonction amine contrecarre le caractère accepteur du 2,1,3-benzothiadiazole ce qui aurait pour effet de limiter le transfert de charge interne.

Structure modèle	Longueur liaison (Å)	Angle γ (°)	Angle τ (°)
TBT-CH ₃ β	1,45	122,6	129,9
LT-CH ₃ β	1,417	106,48	107,95

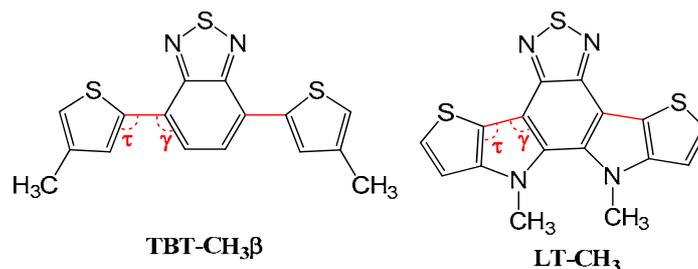


Figure 33 : Calculs des longueurs de liaison entre unité thiophène et 2,1,3-benzothiadiazole ainsi que des angles de liaisons par le logiciel Spartan dans le cas de deux molécules modèles.

Les spectres d'absorption (en solution et en film) des polymères à base du motif échelle comparés à ceux du PTBzT²-EHβ sont présentés sur la Figure 34 suivante. Les valeurs des longueurs d'ondes maximales ainsi que du gap optique déterminé à l'état solide sont résumés dans le Tableau 14.

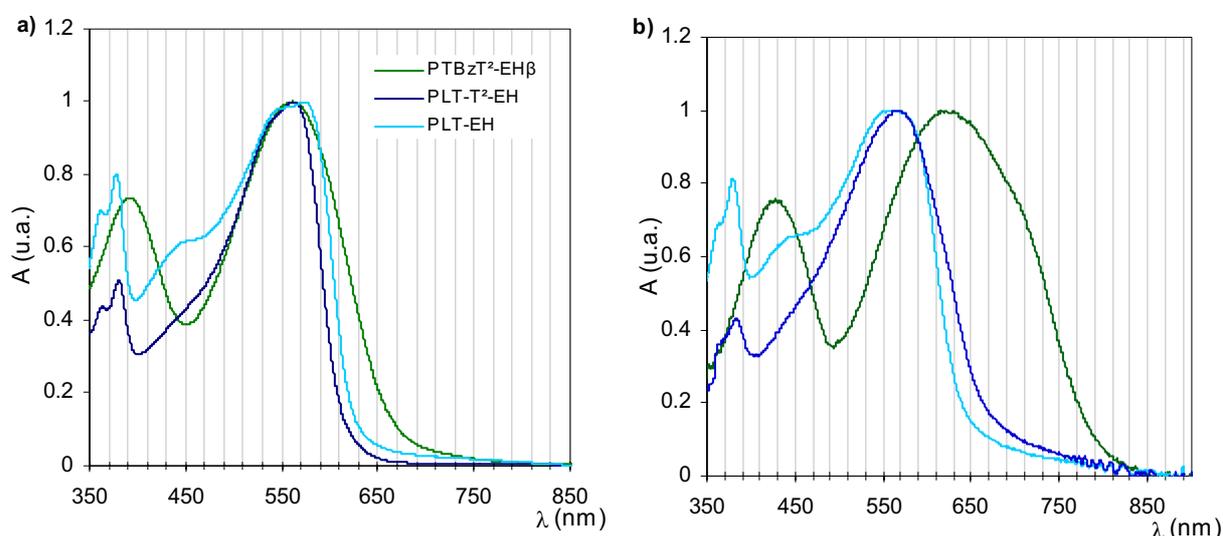


Figure 34 : Spectres d'absorption a) en solution dans l'o-DCB b) en film des polymères à base du motif échelle.

En solution, les spectres des polymères à base du motif échelle diffèrent de celui du copolymère alterné (d-a). Ils ne sont plus caractérisés par une double bande d'absorption. Il nous est pour l'instant difficile d'attribuer la bande d'absorption à 560 nm au transfert de charge interne bien que cette transition soit relativement similaire à celle du PTBzT²-EHβ.

L'origine physique de l'épaule à 450 nm, relativement prononcé dans le cas du PLT-EH ainsi que des pics à 380 nm restent encore à clarifier.

De la solution au film, seul le PTBzT²-EHβ présente un décalage significatif vers le rouge qui témoigne d'une meilleure interaction des molécules à l'état solide. L'absence de décalage du spectre d'absorption lors du passage de la solution à l'état solide est un phénomène régulièrement observé dans le cas de polymères à base de motifs échelles tels que les indolocarbazoles. Les différents auteurs de ces travaux imputent ce phénomène à la grande rigidité des motifs échelles qui poussent le polymère à épouser la même conformation en solution et à l'état solide.^{24,25} La question est de savoir si cette rigidité empêche l'organisation du polymère à l'état solide ou si à l'opposé, elle est la garante d'une bonne organisation,

également en solution ? Néanmoins, même si les longueurs d'ondes maximales des polymères à base de PLT ne semblent pas bouger de la solution au film, on peut observer un léger décalage vers le rouge des seuils d'absorption. Ainsi la longueur d'onde du seuil d'absorption du PLT-T²-EH varie de 613 à 674 nm de la solution au film (+ 61 nm) et celle du PLT-EH ne varie que de 623 à 644 nm (+ 21 nm) de la solution au film. L'introduction d'une unité thiéno[3,2-*b*]thiophène pourrait avoir pour effet de diminuer un peu la rigidité observée dans l'homopolymère.

polymère	λ_{\max} sol (nm)	λ_{\max} film (nm)	E_g^{opt} (eV)
PLT-EH	378 / 563	379 / 562	1,93
PLT-T ² -EH	381 / 563	382 / 568	1,84
PTBzT ² -EH β	393 / 561	428 / 617	1,56

Tableau 14 : Propriétés d'absorption des polymères à base du motif échelle. La longueur d'onde maximale de la transition à plus basse énergie du PLT-EH en solution a été mesurée sans considérer le léger épaulement pouvant être du à de l'agrégation.

On peut se demander si la fusion des unités donneurs et accepteurs d'électrons au sein d'un même motif (motif PLT) a pour effet de minimiser le transfert de charge classiquement observé entre ces unités.

3.4.2 Niveaux énergétiques

Nous avons aussi évalué l'influence de la fusion des motifs (d-a) sur les propriétés électrochimiques en films minces. Les valeurs des potentiels d'oxydation et de réduction ainsi que celles des orbitales frontières sont présentées dans le Tableau 15. Les positions relatives des niveaux énergétiques sont schématisées en Figure 35.

polymère	$E^{\text{ox}}_{\text{onset}}$ (V vs SCE) / HOMO (eV)	$E^{\text{red}}_{\text{onset}}$ (V vs SCE) / LUMO (eV)	E_g^{ec} (eV)
PLT-EH	0,60 / 5,00	-1,61 / 2,79	2,21
PLT-T ² -EH	0,62 / 5,02	-1,36 / 3,04	1,98
PTBzT ² -EH β	0,60 / 5,00	-1,29 / 3,11	1,89

Tableau 15 : Propriétés électrochimiques des matériaux.

Les potentiels d'oxydation sont constants, alors que l'affinité électronique est sensiblement plus faible lorsque l'on introduit le motif échelle. Dans le cas de l'homopolymère PLT-EH (absence du groupement thiéno[3,2-*b*]thiophène), la diminution de l'affinité électronique est encore plus marquée. La variation du gap électrochimique d'un matériau à l'autre suit relativement bien la variation du gap optique.

L'interprétation de l'évolution de la LUMO reste à construire, en s'appuyant en particulier sur des résultats de simulations de molécules modèles.

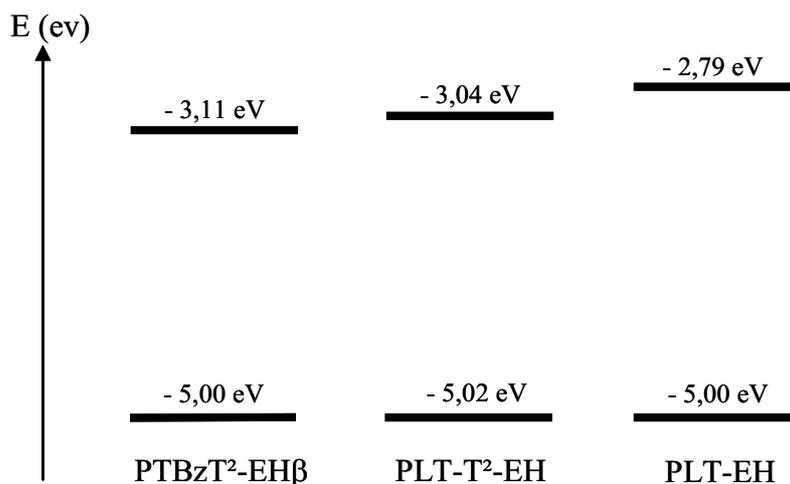


Figure 35 : Diagramme énergétique des matériaux à base du motif échelle comparé au PTBzT²-EHβ.

3.4.3 Calculs théoriques

Pour faciliter l'interprétation de nos résultats expérimentaux, nous avons modélisé la structure moléculaire et calculé les positions énergétiques et les distributions électroniques des orbitales frontières HOMO et LUMO d'une « molécule modèle » du PLT-T²-EH. Pour garder un temps de calcul raisonnable tout en se rapprochant au mieux du polymère, nous avons considéré la structure moléculaire représentée sur la Figure 36. Il s'agit d'une succession de trois unités de répétition avec des angles en bouts de chaînes fixés par des groupements méthyles pour mimer la rigidité du polymère. Les chaînes 2-éthylhexyles ont été remplacées par des fonctions méthyles. Nous avons comparé les résultats avec les calculs théoriques réalisés sur la molécule modèle équivalente au PTBzT²-EHβ (cf Figure 36) présentés au paragraphe 3.1.3.

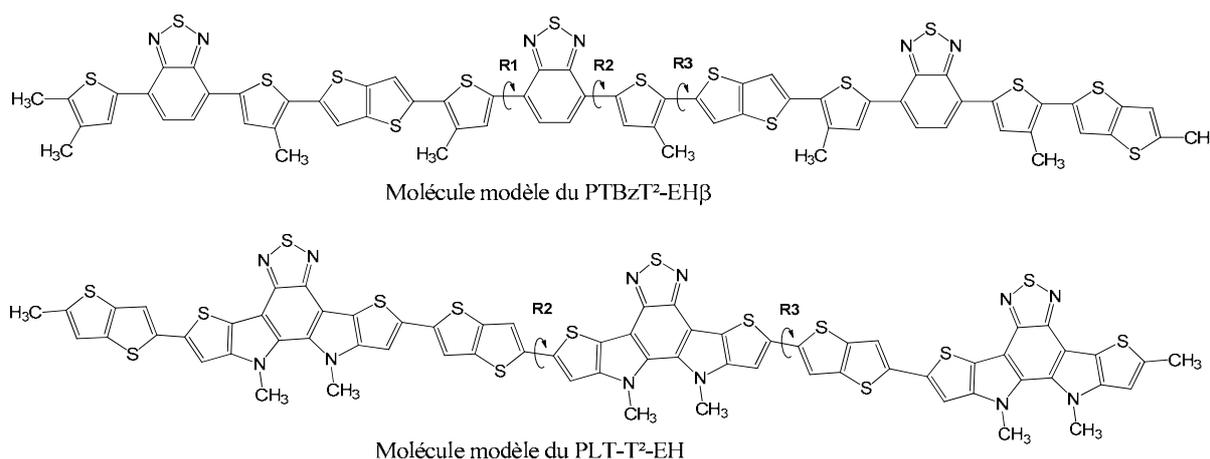


Figure 36 : Structure chimique des molécules modèles.

Après minimisation de l'énergie, les angles diédraux R1, R2 et R3 ont pu être estimés. Ils sont présentés dans le Tableau 16 suivant.

Modélisation	R1 (°)	R2 (°)	R3 (°)	E _{HOMO} (eV)	E _{LUMO} (eV)
PTBzT ² -EHβ	1-2	1-2	14	-4,6	-2,8
PLT-T ² -EH	-	12	12	-4,47	-2,2

Tableau 16 : Valeurs des angles diédraux et des positions relatives des niveaux HOMO et LUMO des molécules modèles.

Les angles diédraux entre le motif échelle et l'unité thiéno[3,2-*b*]thiophène sont du même ordre de grandeur que l'angle R3 mesurée dans le cas de la molécule modèle du PTBzT²-EHβ. Ce phénomène semblerait discriminer l'hypothèse selon laquelle le faible décalage bathochrome observé en UV-visible en passant de la solution à l'état solide pour ce polymère serait induit par la torsion de chaîne présente entre unités comonomères au sein de la chaîne polymère. Il serait intéressant de modéliser de la même façon l'homopolymère PLT-EH pour connaître l'angle de torsion entre deux motifs échelles consécutifs.

La diminution de l'affinité électronique dans le cas du PLT-T²-EH semblerait être due à une meilleure délocalisation de la LUMO. En référence aux travaux de Jespersen et al. décrits précédemment, cette très bonne délocalisation des deux niveaux HOMO et LUMO au sein de la molécule nous permet de remettre en question l'idée d'un transfert de charge (d-a) au profit d'une transition $\pi-\pi^*$ plus classique. Cette hypothèse semble confirmer le constat fait à la fin de l'analyse des spectres UV-visible selon lequel, la fusion des unités donneurs et accepteurs d'électrons au sein d'un même motif a pour effet de minimiser le transfert de charge classiquement observé entre ces unités.

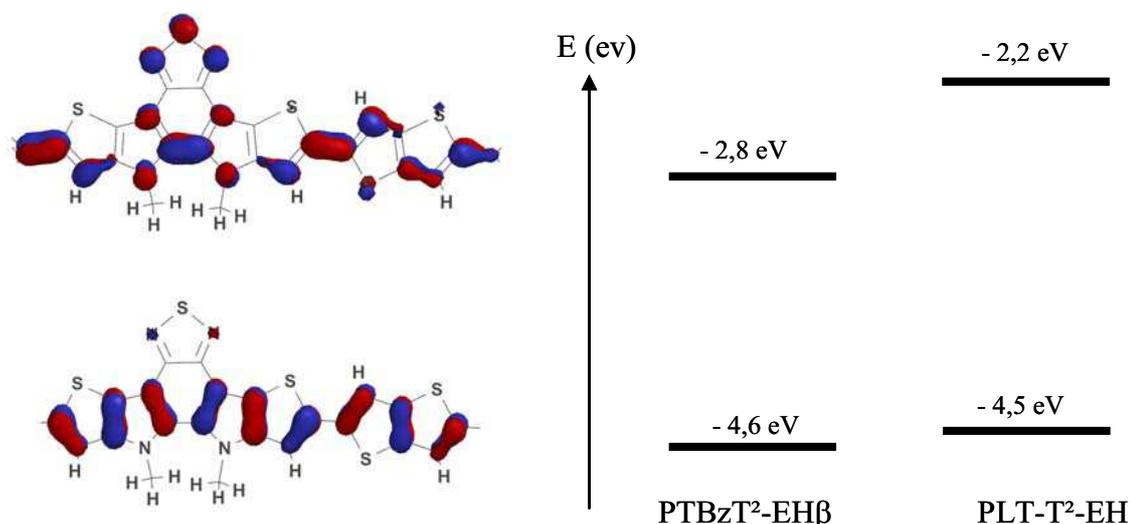


Figure 37 : Distribution des niveaux énergétiques (HOMO en bas, LUMO en haut) de la molécule modèle du PLT-T²-EH (seul le motif central est représenté ici) et Diagramme énergétique des molécules modèles équivalentes au PTBzT²-EHβ et au PLT-T²-EH d'après les calculs théoriques.

3.4.4 Mobilités de trous

Nous pensons à priori que l'utilisation d'un motif échelle nous permettrait d'obtenir de meilleures propriétés de transport de charges. Afin d'évaluer ces propriétés, nous avons donc élaboré des transistors à effet de champ et extrait les mobilités de trous. Les valeurs sont résumées dans le Tableau 17. Nous avons aussi réalisé plusieurs recuits thermiques sur les

substrats et nous présentons dans le tableau les conditions pour lesquelles nous avons obtenu les meilleures performances. Il faut noter que par manque de matière, nous avons dû étudier la fraction cyclohexane du PLT-EH. Nous avons essayé de comparer les résultats pour des masses moléculaires équivalentes.

Polymère	Mn (g/mol eq PS)	μ_h (cm ² /Vs) avant recuit	Conditions de recuit thermique	μ_h (cm ² /Vs) après recuit
PLT-EH (fcyclo)	800-4000	$2,8 \times 10^{-6}$	160 °C, 15 min	$4,7 \times 10^{-7}$
PLT-T ² -EH (f _{o-DCB})	5800	$9,1 \times 10^{-5}$	160 °C, 15 min	5×10^{-5}
PTBzT ² -EH β (f _{CHCl3})	3000	-	130 °C, 15 min	2×10^{-4}

Tableau 17 : Valeurs des mobilités de trous extraites des caractéristiques électriques en régime saturé de transistors à effet de champ.

L'homopolymère du motif échelle (PLT-EH) possède une mobilité de trou très faible, qui ne s'améliore pas avec le recuit thermique. Ces résultats sont en accord avec les propriétés optiques. En effet, le faible décalage bathochrome de ce polymère à l'état solide et cette valeur médiocre de mobilité peuvent être expliqués par de faibles interactions intermoléculaires limitées à l'état solide. Il faut néanmoins prendre en compte la masse moléculaire très faible de cette fraction ainsi que la polydispersité qui pourraient jouer un rôle non négligeable sur les propriétés de transport de charge. Enfin, il est possible que les chaînes 2-éthylhexyles portées par l'azote du motif indolocarbazole soient trop proches et encombrantes engendrant ainsi une gêne stérique excessive entre chaînes polymères, diminuant de ce fait leurs interactions. Il serait intéressant de travailler avec des chaînes latérales moins encombrées, à condition de conserver une bonne solubilité.

L'introduction du motif thiéno[3,2-*b*]thiophène améliore néanmoins considérablement (de deux ordres de grandeurs) les valeurs de mobilités. Ce motif conjugué semble donc jouer un rôle favorable sur le transport dans ce cas particulier. Des analyses structurales sont prévues pour interpréter ces résultats. Néanmoins, les mobilités des matériaux à base de PLT restent inférieures à celles de leur homologue, le PTBzT²-EH β .

3.4.5 Conclusions sur l'effet de la planarisation par l'introduction d'un motif échelle

À travers cette étude, nous avons vu que l'utilisation d'un motif plan et fusionné comprenant à la fois l'unité accepteur et les unités donneur d'électrons ne permet pas de répondre aux objectifs visés. La bande d'absorption et les propriétés de transport, insuffisantes dans notre cas, n'évoluent pas dans le sens attendu en comparaison d'un motif TBT analogue. Une moins bonne conjugaison du motif échelle, une rigidité excessive et/ou des chaînes latérales ramifiées trop encombrantes sont vraisemblablement à l'origine de ces moins bonnes propriétés optoélectroniques. Il semblerait que l'ajout du groupement thiéno[3,2-*b*]thiophène apporte un degré de liberté supplémentaire aux molécules qui facilite leur arrangement et conduit à un couplage π - π plus intense.

Nous n'avons pas trouvé dans la littérature de motif échelle comparable au notre, contenant à la fois des unités donneur et une unité accepteur d'électrons. Il nous est donc difficile à ce moment de l'étude d'exprimer un avis tranché concernant le potentiel d'un tel motif dans le cadre du photovoltaïque organique. Cependant, ce groupement nouveau présente assurément des propriétés et des comportements intrigants qu'il serait intéressant de clarifier.

En outre, il serait intéressant d'étudier ce motif échelle fusionné associé à une unité accepteur d'électrons. Ces résultats laissent donc quelques perspectives de travail intéressantes.

4. Conclusions

Nous avons pu mettre en évidence dans ce chapitre un certain nombre de relations structure chimique – propriétés optoélectroniques. Certains des résultats doivent encore être confirmés par des analyses complémentaires comme des analyses structurales ou des mesures de mobilités perpendiculaires à la surface du film (temps de vol).

Les oligomères nous ont servi de modèles pour confirmer les relations structure-propriétés observées sur les polymères. Afin de compléter l'étude, il sera nécessaire d'étudier leurs propriétés de transport de charge et leurs propriétés photovoltaïques.

En outre, nous avons mis en évidence au travers de cette étude que la nature et la position des chaînes latérales avaient un fort impact sur les propriétés optoélectroniques des matériaux.

L'augmentation de la longueur de conjugaison du groupe à caractère donneur d'électron influence peu le gap optique ou les niveaux électroniques des matériaux. Nous avons tout de même observé un décalage non négligeable vers le rouge de la bande π - π^* et un décalage vers le bleu de la bande de transfert de charge. En contrepartie, l'ajout de deux chaînes alkyles supplémentaires semble apporter de la solubilité et une plus grande facilité de mise en œuvre des polymères.

Les matériaux de type échelle n'ont pas donné les résultats attendus en particulier en ce qui concerne les propriétés d'absorption et de transport de charges. Une étude plus complète visant à comprendre le comportement particulier de ce motif et aidant de ce fait à optimiser sa structure est nécessaire.

L'étude du rôle du thiéno[3,2-*b*]thiophène semble démontrer que ce motif fusionné et rigide n'apporte pas d'amélioration nette en ce qui concerne le transport de charges dans les polymères contenant les unités TBT et TBTBTT. Par contre, dans le cas des polymères à base du motif échelle, très rigide, l'ajout de cette unité thiéno[3,2-*b*]thiophène améliore la mobilité de trous.

Quelques matériaux semblent être de bons candidats pour être utilisés au sein de cellules photovoltaïques organiques. C'est particulièrement le cas des copolymères alternés possédant des chaînes ramifiées 2-éthylhexyles comme le PTBzT²-EH β , le PTBzT-EH β et le PTBzTT-EH β . Ces polymères sont caractérisés par un large spectre d'absorption ($E_g \approx 1,55$ eV), des niveaux énergétiques adéquats et une mobilité de trous particulièrement intéressante ($\mu_h \approx 10^{-2} - 10^{-3}$ cm²/Vs).

Nous allons, dans le chapitre suivant, essayer de corréler les différentes propriétés optoélectroniques observées avec les performances de dispositifs photovoltaïques.

5. Références bibliographiques

- ¹ (a) J. L. Brédas, R. Silbey, D. S. Boudreux and R. R. Chance, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, 105, 6555-6559; (b) Y. Cui, X. Zhang and S. A. Jenekhe, *Macromolecules*, **1999**, 32, 3824-3826 ; (c) D. M. Leeuw, M. M. J. Simenon, A. R. Brown and R. E. F. Einerhand, *Synth. Met.*, **1997**, 87, 53-59.
- ² a) A.D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **1993**, 98, 5648 b) C.T. Lee, W.T. Yang , R.G. Parr, *Phys. Rev. B*, **1988**, 37, 785-789.
- ³ M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery Jr., T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H.P. Hratchian, J.B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P.Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez, J.A. Pople, Gaussian 03, Revision B.03; Gaussian, Inc.: Pittsburgh, PA, **2003**.
- ⁴ L. Zhang, O. Zhang, H. Ren, H. Yan, J. Zhang, H. Zhang and J. Gu, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2008**, 92, 581.
- ⁵ S. C. Lim, S. H. Kim, J. H. Lee, M. K. Kim, D. J. Kim, and T. Zyung, *Synth. Met.*, **2005**, 148, 75.
- ⁶ K. G. Jespersen, W. J. D. Beenken, Y. Zaushitsyn, A. Yartsev, M. R. Andersson, T. Pullerits, and V. Sundström, The electronic states of polyfluorene copolymers with alternating donor-acceptor units, *J. Chem. Phys.*, **2004**, 121, 12613-12617.
- ⁷ a) U. Salzner, Does the Donor-Acceptor Concept Work for Designing Synthetic Metals? 1. Theoretical Investigation of Poly(3-cyano-3'-hydroxybithiophene), *J. Phys. Chem. B*, **2002**, 106, 9214-9220. b) U. Salzner and M.E. Kolse, Does the Donor-Acceptor Concept Work for Designing Synthetic Metals? 2. Theoretical Investigation of Copolymers of 4-(Dicyanomethylene)-4H-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophene and 3,4-(Ethylenedioxy)thiophene, *J. Phys. Chem. B*, **2002**, 106, 9221-9226.
- ⁸ B. S. Ong, Y. Wu, P. Liu, and S. Gardner, High-Performance Semiconducting Polythiophenes for Organic Thin-Film Transistors, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126 (11), 3378-3379.
- ⁹ B. Friedel, C. R. McNeill and N. C. Greenham, Influence of Alkyl Side-Chain Length on the Performance of Poly(3-alkylthiophene)/Polyfluorene All-Polymer Solar Cells, *Chem. Mater.*, **2010**, 22, 3389-3398.
- ¹⁰ L. Yang, H. Zhou and W. You, Quantitatively Analyzing the Influence of Side Chains on Photovoltaic Properties of Polymer–Fullerene Solar Cells, *J. Phys. Chem. C*, **2010**, 114, 16793-16800.
- ¹¹ C. Shi, Y. Yao, Y. Yang, and Q. Pei, Regioregular Copolymers of 3-Alkoxythiophene and Their Photovoltaic Application, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 8980-8986.
- ¹² R. Kiebooms, R. Menon and K. Lee, Synthesis, electrical, and optical properties of conjugated polymers, *Handbok of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices*, Edited by H. S. Nalwa, **2001**, 1-102.
- ¹³ J.-M. Raimundo, P. Blanchard, P. Frère, N. Mercier, I. Ledoux-Rak, R. Hierle, J. Roncali, Push–pull chromophores based on 2,2'-bi(3,4-ethylenedioxythiophene) (BEDOT) π -conjugating spacer, *Tetrahedron Letters*, **2001**, 42, 1507-1510.
- ¹⁴ S. E. Burkhardt, G. G. Rodriguez-Calero, M. A. Lowe, Y. Kiya, R. G. Hennig, and H. D. Abruna, Theoretical and Electrochemical Analysis of Poly(3,4-alkylenedioxythiophenes): Electron-Donating Effects and Onset of p-Doped Conductivity, *J. Phys. Chem. C*, **2010**, xxx, 000, 10.1021/jp106082f.

-
- ¹⁵ M. Jayakannan, P.A. Van Hal, R.A.J. Janssen, Synthesis and Structure-Property Relationship of New Donor-Acceptor-Type Conjugated Monomers and Polymers on the basis of Thiophene and Benzothiadiazole, *J. Polym. Sci: Part A Polymer Chemistry*, **2002**, 40, 251-261.
- ¹⁶ G. Tu, S. Massip, P. M. Oberhumer, X. He, R. H. Friend, N.C. Greenham and W. T. S. Huck, Synthesis and characterization of low bandgap conjugated donor-acceptor polymers for polymer:PCBM solar cells, *J. Mater. Chem.*, **2010**, 20, 9231-9238.
- ¹⁷ S. F. Alvarado, P. F. Seidler, D. G. Lidzey, D. D. C. Bradley, Direct Determination of the Exciton Binding Energy of Conjugated Polymers Using a Scanning Tunneling Microscope, *Phys. Rev. Lett.*, **1998**, 81, 1082-1085.
- ¹⁸ M.C. Scharber, D. Mühlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A.J. Heeger and C.J. Brabec, Design Rules for Donors in Bulk-Heterojunction Solar Cells—Towards 100% Energy-Conversion Efficiency, *Adv. Mater.* **2006**, 18, 789-794.
- ¹⁹ H. Zhou, L. Yang, S. Xiao, S. Liu and W. You, Donor-Acceptor Polymers Incorporating Alkylated Dithienylbenzothiadiazole for Bulk Heterojunction Solar Cells: Pronounced Effect of Positioning Alkyl Chains, *Macromolecules*, **2010**, 43, 811-820.
- ²⁰ E. Bundgaard and F. C. Krebs, Low-Band-Gap Conjugated Polymers Based on Thiophene, Benzothiadiazole, and Benzobis(thiadiazole), *Macromolecules*, **2006**, 39, 2823-283.
- ²¹ F. Liang, J. Lu, J. Ding, R. Movileanu and Y. Tao, Design and Synthesis of Alternating Regioregular Oligothiophenes/Benzothiadiazole Copolymers for Organic Solar Cells, *Macromolecules*, **2009**, 6107-6114.
- ²² W. Yue, Y. Zhao, H. Tian, D. Song, Z. Xie, D. Yan, Y. Geng and F. Wang, Poly(oligothiophene-alt-benzothiadiazole)s: Tuning the Structures of Oligothiophene Units toward High-Mobility “Black” Conjugated Polymers, *Macromolecules*, **2009**, 42, 6510-6518.
- ²³ P. M. Beaujuge, S. Ellinger and J. R. Reynolds, The donor-acceptor approach allows a black-to-transmissive switching polymeric electrochrome, *Nature Materials*, **2008**, 7, 795-799.
- ²⁴ Nicolas Blouin, Alexandre Michaud, Salem Wakim, Pierre-Luc T. Boudreault, Mario Leclerc, Barbara Vercelli, Sandro Zecchin, Gianni Zotti, Optical, Electrochemical, Magnetic, and Conductive Properties of New Polyindolocarbazoles and Polydiindolocarbazoles, *Macromol. Chem. Phys.*, **2006**, 207, 166-174.
- ²⁵ Erjun Zhou, Junzi Cong, Shimpei Yamakawa, Qingshuo Wei, Motoshi Nakamura, Keisuke Tajima, Chunhe Yang, and Kazuhito Hashimoto, Synthesis of Thieno[3,4-b]pyrazine-Based and 2,1,3-Benzothiadiazole-Based Donor-Acceptor Copolymers and their Application in Photovoltaic Devices, *Macromolecules*, **2010**, 43, 2873-2879.

Annexes Chapitre 4

I. Rôle de l'unité 2,1,3-benzothiadiazole sur les propriétés d'absorption.....	161
1. Cas des oligomères.....	161
2. Cas des polymères.....	162
II. Interprétation du modèle de Salzner.....	163
III. Calculs théoriques en considérant les chaînes réelles.....	164
IV. Transport de charge.....	165
1. Élaboration des transistors.....	165
2. Extraction des charges.....	166

Annexes Chapitre 4

I. Rôle de l'unité 2,1,3-benzothiadiazole sur les propriétés d'absorption

Nous avons voulu vérifier le concept relié à l'alternance d'unités riches en électrons et pauvre en électrons utilisé pour diminuer la largeur de bande interdite. Ainsi un oligomère, et un polymère à base de pentathiophène et d'unité thiéno[3,2-*b*]thiophène ont été synthétisés. Nous présentons ici les propriétés d'absorption des matériaux « traditionnels » comparées à celles de leurs homologues contenant une unité accepteur d'électrons.

1. Cas des oligomères

L'un des premiers matériaux synthétisés au cours de cette thèse est un oligomère, nommé OPTT²-C6. Il présente donc l'inconvénient d'être très peu soluble du fait de la présence de seulement deux chaînes alkyles relativement courtes. Néanmoins, nous avons pu obtenir son spectre d'absorption en solution très diluée et en film (malgré les agrégats). Nous avons comparé les résultats obtenus avec ceux de l'OPBzT²-C12β puisque ces matériaux ont en commun le même nombre d'unités conjuguées et le même enchaînement des motifs à l'exception que le thiophène central est remplacé par une unité déficiente en électrons, dans le cas de OPBzT²-C12β. La conformation de l'unité centrale (thiophène- benzothiadiazole – thiophène) devrait être assez proche de celle de l'OPTT²-C6 (thiophène-thiophène-thiophène) puisque les chaînes alkyles en position β n'introduisent pas de gêne stérique à ce niveau. Il se peut, en revanche, que les angles de torsion entre les unités thiophènes et thiéno[3,2-*b*]thiophène soit légèrement différent d'un matériau à l'autre à cause de la position des chaînes latérales mais ceci devrait être alors en défaveur d'une bonne délocalisation dans le cas du OPBzT²-C12β.

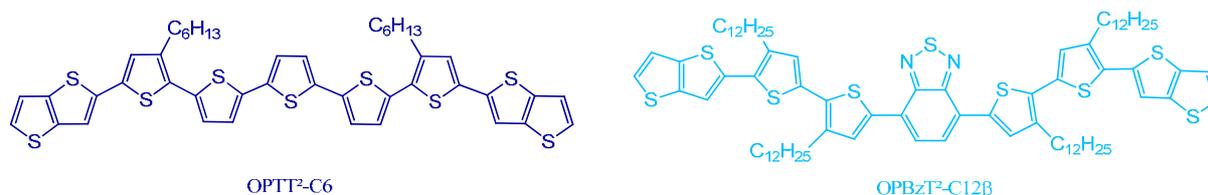


Figure 1 : Structure chimique des oligomères.

Comme nous pouvons le voir sur la Figure 2, les spectres d'absorption des deux matériaux sont relativement différents. Ces résultats nous permettent de valider que l'apparition de deux bandes d'absorption n'est visible que dans le cas du matériau alterné (d-a). L'alternance d'unités donneur et accepteur d'électrons élargit significativement le spectre d'absorption avec un gain de 0,4 eV sur la largeur de bande interdite.

L'introduction du 2,1,3-benzothiadiazole semble être à l'origine de l'apparition de la bande de plus basse énergie, ce qui est en accord avec l'existence d'un transfert de charges interne.

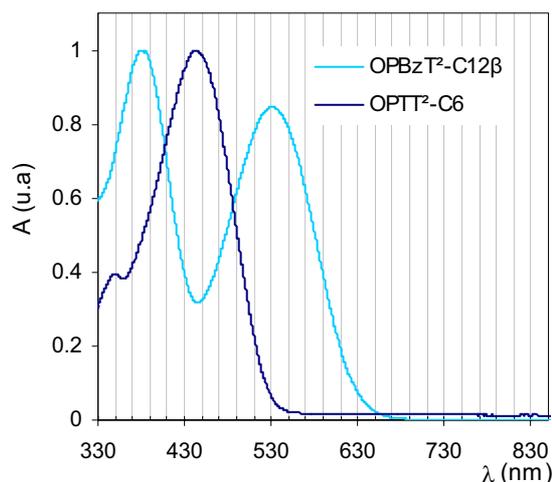


Figure 2 : Spectres d'absorption normalisés en solution dans le chloroforme de l'oligomère donneur d'électrons et de l'oligomère alterné (d-a).

polymère	λ_{\max} sol (nm)	λ_{\max} film (nm)	E_g^{opt} (eV)
OPBzT ² -C12 α	382 / 530	413 / 580	1,73
OPTT ² -C6	444	424	2,13

Tableau 1 : Propriétés d'absorption des oligomères.

Au vu de la très faible solubilité de l'OPTT²-C6, nous n'avons pas pu élargir cette comparaison à d'autres techniques de caractérisation. En revanche, dans la même optique nous avons conçu et synthétisé un polymère donneur de structure chimique comparable à l'un de nos polymères alterné (d-a).

2. Cas des polymères

Le pentamère de thiophène possédant des chaînes dodécyles en position α du thiophène central a été synthétisé selon des voies de couplage de Kumada (trimère puis pentamère) puis dibromé. Le PPTT²-C12 α a finalement été polycondensé par réaction de Stille avec le dérivé distannylé du thiéno[3,2-*b*]thiophène en présence de palladium. Ce polymère n'appartenant pas à la famille des copolymères alternés (d-a) est en tout point comparable au PPBzT²-C12 α , à l'exception de l'unité central thiophène du pentamère qui remplace l'unité 2,1,3-benzothiadiazole.

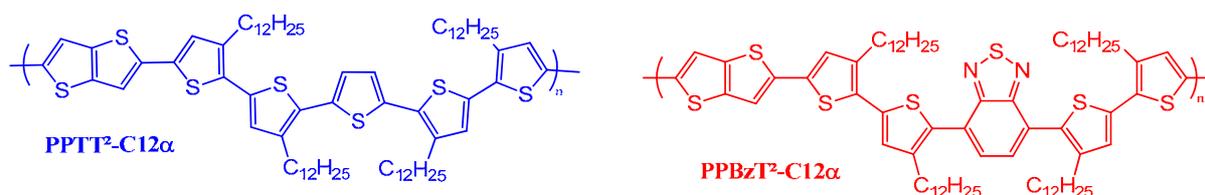


Figure 3 : Structure chimique des polymères.

Comme précédemment le spectre d'absorption est caractérisé par une double bande uniquement dans le cas du copolymère alterné (d-a), absente pour le PPTT²-C12 α . En

revanche, cette fois ci l'élargissement du spectre est moins net et se fait plutôt vers les plus basses longueurs d'ondes. Ceci peut s'expliquer par la torsion du squelette entre les unités thiophène et 2,1,3-benzothiadiazole limitant le transfert de charge interne (phénomène observé dans le cas des matériaux en position α). En effet, la gêne stérique engendrée par les chaînes dodécyles est probablement moins importante par rapport à l'unité thiophène non substitué qu'au 2,1,3-benzothiadiazole, plus encombrant.

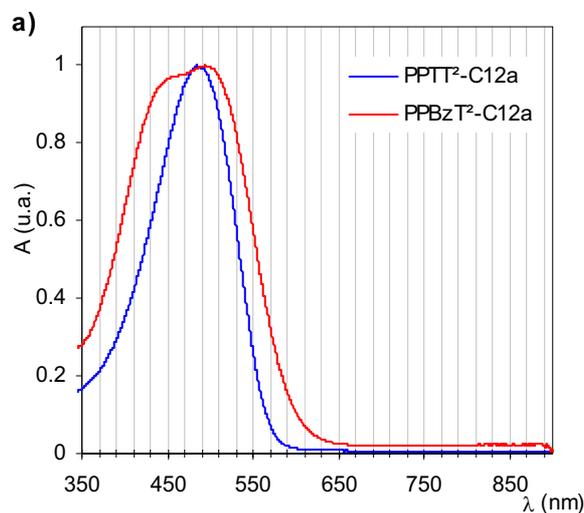


Figure 4 : Spectres d'absorption des polymères en solution dans l'o-DCB.

II. Interprétation du modèle de Salzner

Pour interpréter le modèle de Salzner, nous avons émis quelques hypothèses de travail:

- on part des niveaux HOMO/LUMO de chacun des monomères pris séparément
- si la différence énergétique entre les orbitales frontières des deux monomères est supérieure à 2eV, aucune hybridation n'est possible
- dans le cas d'une forte rotation entre les unités monomères (pouvant être induite par la position des chaînes latérales), les recouvrements entre orbitales sont limités et là aussi aucune hybridation n'est possible
- dans le cas d'une hybridation de deux orbitales, on émet l'hypothèse que les orbitales frontières résultantes sont positionnées arbitrairement à +1 eV (ou respectivement -1 eV) par rapport à l'orbitale initiale de plus haute (ou respectivement plus basse) énergie.

A partir de ces hypothèses, nous avons essayé de travailler sur le cas des trimères TBT avec des chaînes latérales en position α ou β . La Figure 5 met en évidence l'apparition d'une bande de transition intermédiaire (à -2,34 eV), appelée LUMO, correspondant au niveau LUMO de l'unité 2,1,3-benzothiadiazole, ainsi que d'un niveau supérieur, appelé LUMO +1 et correspondant au niveau LUMO de l'unité thiophène. Ces deux niveaux d'énergies différentes sont à l'origine de l'apparition de deux bandes d'absorption dans le spectre UV-visible d'un trimère de type TBT. Ceci peut s'expliquer par le fait que les LUMO des deux unités conjuguées sont trop séparées en énergie ($\Delta E = 2,13$ eV) l'une de l'autre et ne peuvent donc pas s'hybrider.

En outre, dans le cas du trimère α , les positions des niveaux HOMO sont assez proches mais la torsion du motif engendrée par la position de la chaîne latérale, empêche l'hybridation des niveaux HOMO de chacun des monomères. En conséquence le niveau HOMO du TBT α est équivalent au niveau HOMO du thiophène. En revanche, dans le cas du trimère β , l'hybridation des niveaux HOMO est possible, ce qui a pour conséquence de créer un nouveau niveau HOMO pour le TBT β dont la valeur en énergie est 1 eV supérieure à celle du niveau HOMO du thiophène. On observe alors une diminution de l'énergie de transition avec la LUMO et la LUMO+1 par rapport au TBT α .

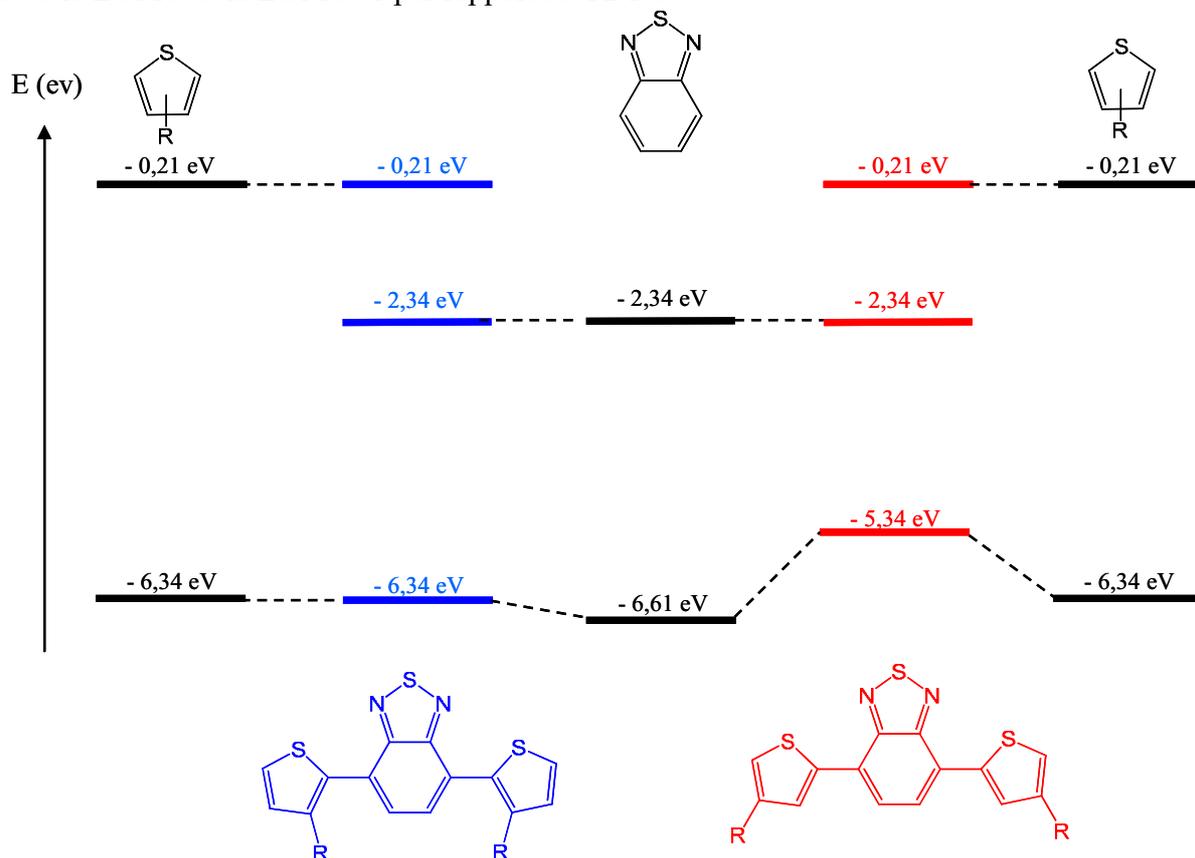


Figure 5 : Niveaux énergétiques des unités conjuguées thiophène et 2,1,3-benzothiadiazole ainsi que ceux des interactions résultantes au sein des trimères TBT. Les niveaux ont été estimés grâce au logiciel Spartan.

Ce modèle empirique n'est qu'une simple extrapolation du modèle de Salzner et mérite d'être plus approfondi. Il permet néanmoins d'appréhender simplement l'influence de la position des chaînes latérales sur la position des niveaux énergétiques des copolymères synthétisés.

III. Calculs théoriques en considérant les chaînes réelles

Nous avons souhaité étudier l'influence de la nature des chaînes sur la conformation des molécules et sur la distribution des états électroniques. Cette fois-ci nous avons réalisé les calculs sur un minimum d'unité monomère afin de pouvoir considérer les chaînes latérales réelles (Figure 6). Comme précédemment les angles des bouts de chaîne sont fixés par des groupements méthyles après minimisation de l'énergie.

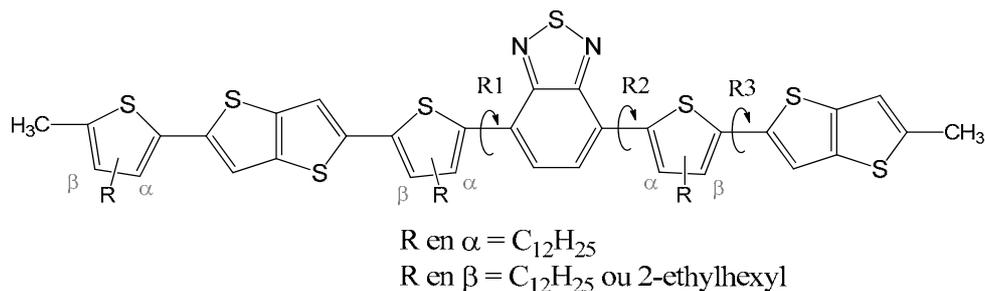


Figure 6 : Structure chimique considérée.

Le fait d'utiliser des groupements méthyles ou dodécyles dans la position α ne change pas la valeur des angles diédraux. En revanche les calculs semblent différencier l'influence des groupements dodécyles linéaires et 2-éthylhexyles branchés en position β sur la conformation de la molécule. Les groupements dodécyles semblent conduire à une plus grande gêne stérique et à une légère torsion des unités contrairement au cas des chaînes branchées plus courtes (valeurs de R1 et R2 supérieures à celle du 2-éthylhexyle). Ces résultats sont légèrement en contradiction avec ceux de spectroscopie d'absorption et de voltampérométrie cyclique obtenus dans le cas des polymères et des oligomères. On a en effet noté que les chaînes 2-éthylhexyles encombrées engendraient une légère torsion de la chaîne principale (spectre d'absorption légèrement décalé vers le bleu et HOMO légèrement plus basse dans le cas des oligomères que pour les chaînes dodécyles).

Position des chaînes	R1 (°)	R2 (°)	R3 (°)	E _{HOMO} (eV)	E _{LUMO} (eV)
C12 α	50	50	14	-4,86	-2,52
C12 β	20	15	33	-4,80	-2,62
EH β	1-2	1-2	35	-4,78	-2,67

Tableau 2 : Angles diédraux et positions relatives des niveaux énergétiques des matériaux en considérant des chaînes réelles.

IV Transport de charge

1. Elaboration des transistors

L'élaboration se fait à partir de substrats pré-lithographiés composés :

- d'une grille en silicium cristallin de type N dopé ($3 \times 10^{17} / \text{cm}^3$)
- d'une couche d'oxyde de silicium servant de diélectrique (230 nm d'épaisseur)
- de deux électrodes composées d'une bicouche d'oxyde d'étain et d'indium (10 nm) et d'or (30 nm) servant de drain et de source.

La longueur et la largeur des canaux sont respectivement de 20 μm et de 10 mm. Ces substrats sont rincés à l'acétone, à l'isopropanol puis exposé 15 min à l'ozone (système UV-O₃). La surface de l'oxyde est traitée par l'hexaméthylidisilazane (HMDS), déposé à la tournette (500 rpm pendant 5 s puis 4000 rpm pendant 50 s) sous atmosphère inerte puis est soumis à une étape de recuit thermique à 130 °C pendant 5 min. Finalement, les solutions de polymères (4 mg/mL dans l'*o*-DCB) sont déposées à la tournette (1250 rpm pendant 60 s puis

2000 rpm pendant 20s). Les transistors, ainsi élaborés sont laissés une nuit sous vide secondaire pour enlever toutes traces de solvant résiduelles avant d'être caractérisés en boîte à gants.

2. Extraction des charges

Les transistors organiques sont des dispositifs à grille isolée qui opèrent principalement en mode accumulation. Le canal se forme donc dans la couche active par accumulation de porteurs libres proches de l'interface. Ainsi pour une polarisation négative du drain (V_D) par rapport à la source (V_S), un courant drain (I_D) peut s'établir entre les deux électrodes Source et Drain lorsque la valeur V_G (tension de seuil) atteint un certain seuil V_{Th} ⁱ. Les caractéristiques électriques d'un transistor organique sont représentées en Figure 7a. On distingue deux régimes de fonctionnement : le régime linéaire et le régime de saturation. On extrait la mobilité de charge en traçant les caractéristiques de transfert soit en régime linéaire (Figure 7b) soit en régime de saturation (Figure 7c).

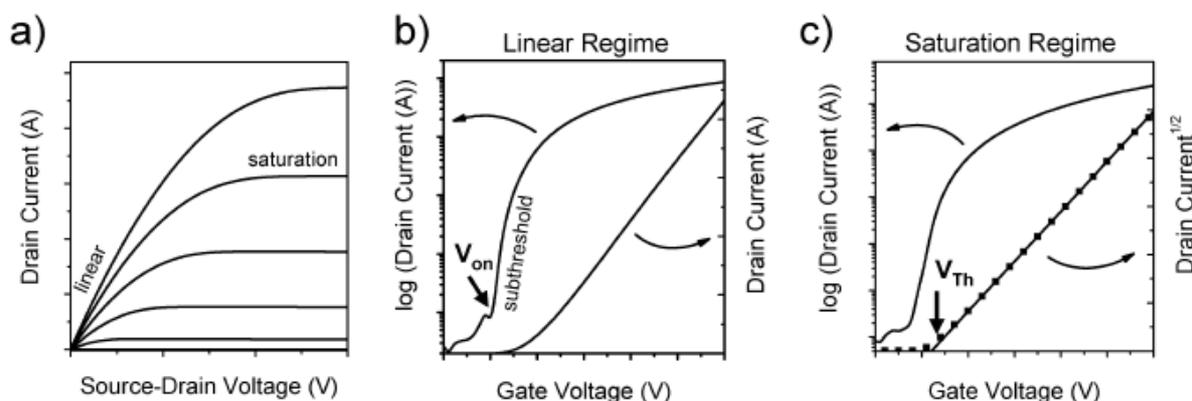


Figure 7 : Caractéristiques courant-tension d'un transistor à effet de champ organique a) caractéristiques de sorties I_D - V_D indiquant le régime linéaire et le régime de saturation b) caractéristiques de transfert I_D - V_G en régime linéaire c) caractéristique de transfert $\sqrt{I_D}$ - V_G en régime de saturation.

L'exploitation des caractéristiques se fait ainsi :

(a) On mesure le courant source-drain en fonction de la tension source-drain pour différentes tensions de grille. Ces caractéristiques permettent d'identifier les régimes linéaires et saturés du transistor.

(b) En régime linéaire, on représente le courant source-drain en fonction de la tension de grille pour une tension source-drain donnée correspondant au régime linéaire. La pente de la partie linéaire de la caractéristique est proportionnelle à la mobilité des porteurs de charge en régime linéaire.

(c) En régime saturé, on représente la racine carrée du courant source-drain en fonction de la tension de grille pour une tension source-drain donnée correspondant au régime saturé. La pente de la partie linéaire de la caractéristique est proportionnelle à la mobilité des porteurs de charge en régime de saturation.

Les deux valeurs de mobilité en régime linéaire et saturé doivent être sensiblement égales.

ⁱ J. Zaumseil and H. Sirringhaus, Electron and Ambipolar Transport in Organic Field-Effect Transistors, *Chem. Rev.*, **2007**, 107, 1296-1323.

Chapitre 5

Chapitre 5 : Propriétés photovoltaïques

Introduction.....	169
1. Élaboration des dispositifs photovoltaïques.....	169
1.1 Préparation des substrats.....	170
1.2 Dépôt du PEDOT:PSS.....	171
1.3 Dépôt de la couche active.....	171
1.4 Dépôt de la cathode.....	172
1.5 Caractérisations électriques.....	172
2. Variation de la nature et de la position des chaînes alkyles.....	173
2.1 Cas des PTBzT ² -R.....	173
2.1.1 Évolution de la tension de circuit ouvert en fonction de la position relative du niveau HOMO des polymères.....	175
2.1.2 Évolution de la densité de courant de court-circuit.....	176
2.1.3 Évolution des performances en fonction du ratio polymère / fullerène.....	176
2.1.4 Conclusions générales sur les performances photovoltaïques des PTBzT ² ...178	
2.2 Cas des PPBzT ² -R.....	178
3. Influence de la taille du bloc donneur.....	180
4. Rôle du thiéno[3,2- <i>b</i>]thiophène.....	182
5. Optimisation et perspectives.....	184
6. Conclusions.....	186
7. Références bibliographiques.....	187

Introduction

Dans ce chapitre nous allons étudier les propriétés photovoltaïques des polymères présentés et caractérisés précédemment. L'objectif étant de corréler les propriétés optoélectroniques mesurées précédemment, et donc indirectement la structure chimique des matériaux, avec les paramètres photovoltaïques. Bien que les mécanismes physiques liés aux caractéristiques photovoltaïques soient particulièrement complexes, certaines relations structure chimique - propriétés optoélectroniques - propriétés photovoltaïques ont déjà été mises en évidence ou sont prévisibles.

Par exemple :

- Comme l'ont montré Scharber et al., la tension de circuit ouvert V_{oc} évolue avec la position du niveau HOMO du polymère.
- Le nombre et la nature de chaînes alkyles influencent à la fois la solubilité du matériau, l'organisation du polymère mais aussi la morphologie du mélange avec l'accepteur. Ceci aura probablement pour effet de modifier la densité de courant de court circuit J_{sc} , la V_{oc} et le facteur de forme FF.
- Une meilleure solubilité facilite la synthèse de polymère à masse moléculaire plus grande. Or la masse moléculaire a un fort impact sur la mobilité des charges et peut donc avoir un impact sur la valeur de J_{sc} .

Au vu du nombre de matériaux à étudier, de la quantité limitée de certains polymères et surtout du temps imparti, nous n'avons pas pu faire une étude complète de tous les matériaux ni une optimisation systématique des dispositifs. En particulier, les polymères échelles synthétisés tardivement n'ont pas encore pu être testés dans des cellules photovoltaïques organiques. Les résultats discutés ci après correspondent donc à une étude préliminaire focalisée sur les corrélations évoquées au paragraphe précédent.

Pour ce faire, en suivant la structure du chapitre précédent, nous nous proposons d'étudier l'impact de la nature et de la position des chaînes alkyles puis l'influence de la taille du groupe donneur d'électrons sur les performances photovoltaïques. Finalement nous tenterons de mettre en évidence le rôle du thiéno[3,2-*b*]thiophène.

Afin de comparer au mieux les résultats il est préférable que les conditions de caractérisation soient similaires. Nous avons pour cela établi la procédure d'élaboration des dispositifs et de caractérisation standardisée, présentée dans le paragraphe suivant.

1. Élaboration des dispositifs photovoltaïques

La structure des dispositifs photovoltaïques réalisés est la suivante :

Substrat de verre / ITO / PEDOT:PSS / Couche active / Aluminium.

L'ITO (oxide d'étain et d'indium) est utilisé comme anode. Le PEDOT:PSS (poly(3,4-éthylène-dioxy-2,4-thiophène : poly(styrène sulfonate)) est une couche tampon permettant d'augmenter le travail d'extraction et de diminuer la rugosité de l'ITO. La couche active est

obtenue par un dépôt à la tournette sur le PEDOT:PSS. Enfin, l'aluminium est déposé par évaporation sous vide et jouera le rôle de cathode.

L'élaboration des cellules est réalisée en quatre étapes fondamentales :

- la préparation des substrats.
- le dépôt du PEDOT:PSS.
- le dépôt de la couche active.
- le dépôt de la cathode.

Il est à noter qu'une partie de l'élaboration des dispositifs ainsi que leur caractérisation électrique sont réalisées en boîtes à gants dans lesquelles l'atmosphère est contrôlée et inerte (azote). Nous avons au cours de cette thèse, changé de système de boîtes à gants et de bâti d'évaporation. Le nouveau système nous permet d'optimiser la nature de la cathode. Nous présenterons quelques exemples d'optimisation à la fin de ce chapitre.

Bien que j'ai eu l'occasion de participer à l'élaboration des cellules et à leurs caractérisations, les autres membres de l'équipe ont largement contribué aux résultats photovoltaïques : Rony Bechara (dans le cadre de son doctorat), Nicolas Zimmerman (InESS), Caroline Eckert (InESS), Nicolas Leclerc (LiPHT) et Patrick Lévêque (InESS).

1.1 Préparation des substrats

Le substrat de verre d'une épaisseur de 2 mm et d'une surface de 4 cm² est recouvert d'une couche transparente d'ITO de 110 nm, caractérisée par une résistance superficielle inférieure à 20 Ω.².



Figure 1 : Étape n°1 Gravage et traitement de la surface de l'ITO.

L'ITO est gravé sur une bande de 7 mm de largeur et 20 mm de longueur selon les étapes suivantes :

- protection de la surface non-gravée par un ruban adhésif galvanoplastique résistant aux attaques acides.
- immersion des substrats dans un mélange HCl:HNO₃ (3 :1) à température ambiante pendant 5 min.
- rinçage abondant à l'eau distillée.
- retrait du film adhésif.
- rinçage à l'eau puis à l'acétone pour éliminer les traces de colle.
- séchage à l'azote.
- vérification avec un ohmmètre de l'absence de l'ITO sur la bande gravée.

Une fois gravés, les substrats d'ITO sont nettoyés de toute impureté en effectuant trois bains successifs de 15 min à 60 °C sous ultrasons dans l'acétone, l'isopropanol et l'eau distillée.

1.2 Dépôt du PEDOT:PSS

Avant de déposer la couche tampon, les substrats sont exposés à l'ozone (O_3) pendant 30 minutes afin d'éliminer toute trace de contaminant organique et de rendre la surface plus hydrophile, améliorant ainsi le mouillage du polymère conducteur. Le dépôt du PEDOT:PSS en solution aqueuse s'effectue selon les étapes suivantes :

- filtration de la solution de PEDOT:PSS à travers un filtre en nylon (taille des pores = $0,45 \mu\text{m}$).
- dispersion de $0,6 \mu\text{L}$ de la solution filtrée sur le substrat à l'aide d'une micropipette.
- spin-coating de la solution à une vitesse de 1500 t/min pendant 3 min (épaisseur de la couche de PEDOT:PSS $\approx 40 \text{ nm}$).
- élimination du PEDOT:PSS avec un coton tige imbibé d'eau de la surface d'ITO préalablement gravée.
- séchage sous vide primaire et recuit thermique à $120 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 30 min.
- transfert des substrats dans le système de boîtes à gants.
- recuit thermique à l'intérieure des boîtes à $100 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 5 min.

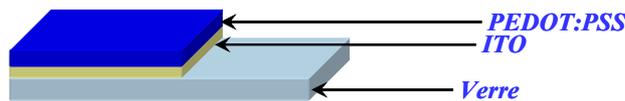


Figure 2 : Etape n°2 dépôt, gravage et traitement thermique du PEDOT:PSS.

1.3 Dépôt de la couche active

Comme nous l'avons déjà précisé, la couche active est composée d'un mélange de deux matériaux : le polymère donneur d'électrons et le dérivé du fullerène, le C_{60} -PCBM, accepteur d'électrons. Les mélanges des deux matériaux sont solubilisés dans l'*o*-DCB en boîtes gants et portés à $70 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 48h sous agitation pour une bonne homogénéisation. Le dépôt des solutions s'effectue selon les étapes suivantes :

- dépôt de $180 \mu\text{L}$ de solution à l'aide d'une micropipette sur les substrats.
- spin-coating de la solution en deux étapes : formation du film à une vitesse de 1250 t/min pendant 2 min puis séchage du film à 2000 t/min pendant 1 min avec une accélération de $200 \text{ rpm}\cdot\text{s}^{-1}$.
- gravage de la couche active avec un coton-tige imbibé d'*o*-DCB aux endroits dédiés au dépôt des électrodes en aluminium. Ainsi le plot de contact de la cathode sera déposée sur le verre et celui de l'anode sur le PEDOT:PSS.

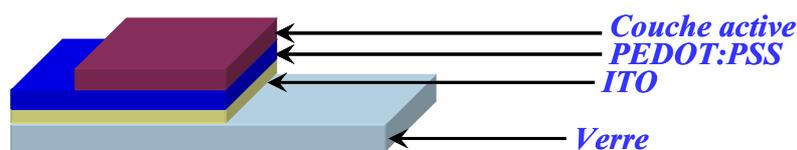


Figure 3 : Etape n°3 dépôt et gravage de la couche active au niveau des prises de contact des électrodes.

Au vu des difficultés de mise en œuvre de certains polymères (tendance à l'agrégation dans l'*o*-DCB), nous avons travaillé exclusivement avec les fractions f_{CHCl_3} des matériaux, à

priori plus soluble dans l'*o*-DCB. Comme nous l'avons vu au chapitre 1, l'effet des masses moléculaires sur les propriétés de transport et les propriétés photovoltaïques est loin d'être négligeable. Il est probable que les performances photovoltaïques soient limitées par les plus faibles masses moléculaires des fractions f_{CHCl_3} . Utiliser et mettre en œuvre les fractions $f_{\text{o-DCB}}$ nous aurait demandé beaucoup de temps d'optimisation. Nous garderons donc ces fractions en perspectives pour de futures études. Nous avons travaillé globalement avec des concentrations de polymère de 20 mg/mL de façon à obtenir une épaisseur de couche active de l'ordre d'une centaine de nanomètres. En faisant varier les ratios polymère : C₆₀-PCBM, nous avons gardé constante soit la concentration totale, soit la concentration en polymère. Chaque méthode a ses avantages et ses inconvénients. Des tests nous ont montrés que l'épaisseur du film était plus dépendante de la concentration en polymère que de la concentration totale de la solution. A programme de spin-coating constant, l'épaisseur du film aurait donc tendance à varier plus significativement avec la variation de la concentration en polymère. En contrepartie, lorsque l'on garde constante la concentration en polymère à 20 mg/mL et que l'on se retrouve à travailler avec des ratios polymère:PCBM de l'ordre de 1:4, la concentration totale élevée de la solution (100 mg/mL) peut faire apparaître des problèmes de solubilité et donc d'homogénéité des films.

1.4 Dépôt de la cathode

La dernière étape consiste à déposer l'électrode en aluminium. Le métal est déposé par évaporation sous vide (10^{-7} mbar) à travers un masque. L'épaisseur de cette couche est de 120 nm.

On obtient finalement quatre diodes de 9 mm² de surface par substrat.

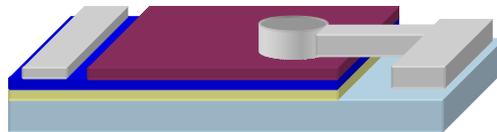


Figure 4 : Etape n°4 dépôt de la cathode et des plots de contacts.



Figure 5 : Structure des cellules photovoltaïques préparées au laboratoire.

1.5 Caractérisations électriques

Les caractéristiques courant-tension ont été mesurées à l'aide d'un analyseur de composants électroniques (Agilent HP-4155B) sous obscurité et sous illumination polychromatique en boîtes à gants. Pour les mesures sous illumination, nous disposons d'un simulateur solaire (Oriol 150W) équipé d'une lampe de xénon à arc d'une puissance de 150 W et d'un filtre optique. Ce simulateur, placé à l'extérieur de la boîte, illumine les échantillons du côté ITO à travers une fenêtre en quartz. La distribution spectrale du faisceau lumineux incident est proche du spectre solaire pour une masse d'air AM1.5. La calibration de la puissance lumineuse à 100 mW/cm² est réalisée par un pyromètre équipé d'un wattmètre.

Les premières caractérisations électriques sont réalisées avant recuit. Des traitements thermiques à différentes températures ont été effectués systématiquement, afin de modifier la morphologie de la couche active. Néanmoins, l'effet du recuit sur les caractéristiques photovoltaïques dépend fortement de la nature du polymère ; les performances photovoltaïques s'améliorent dans certains cas après recuit thermique et d'autres se dégradent. Notre approche très empirique ne nous a pas permis pour l'instant de rationaliser ce comportement. Nous ne discuterons donc volontairement pas de l'effet du recuit thermique et présenterons les caractéristiques électriques des meilleures conditions expérimentales.

Les valeurs présentées dans la suite de ce chapitre correspondent aux meilleures performances obtenues. Le tableau en annexe résume les valeurs moyennes (mesurées sur 4 à 8 diodes) pour chacun des ratios étudiés.

2. Variation de la nature et de la position des chaînes alkyles

Nous avons réalisé cette étude dans un premier temps avec les polymères à base de trimère TBT, les PTBzT²-R et dans un deuxième temps à partir des polymères à base de TTBT, les PPBzT²-R.

2.1 Cas des PTBzT²-R

Pour mémoire, les structures des polymères étudiés sont représentées Figure 6. Ces matériaux possèdent des positions de chaînes alkyles différentes soit en α (PTBzT²-C12 α) soit en β (PTBzT²-C12 β) du 2,1,3-benzothiadiazole. (Le PTBzT²-C8 α n'a pu être étudié au sein de cellules solaires à cause de sa trop faible solubilité dans l'*o*-DCB). Nous avons également comparé le polymère possédant de longues chaînes linéaires (PTBzT²-C12 β) à celui possédant des chaînes ramifiées plus courtes (PTBzT²-EH β). Enfin, le PTBzT²-OEHB β est fonctionnalisé par des chaînes 2-éthylhexyloxy renforçant le caractère donneur des thiophènes.

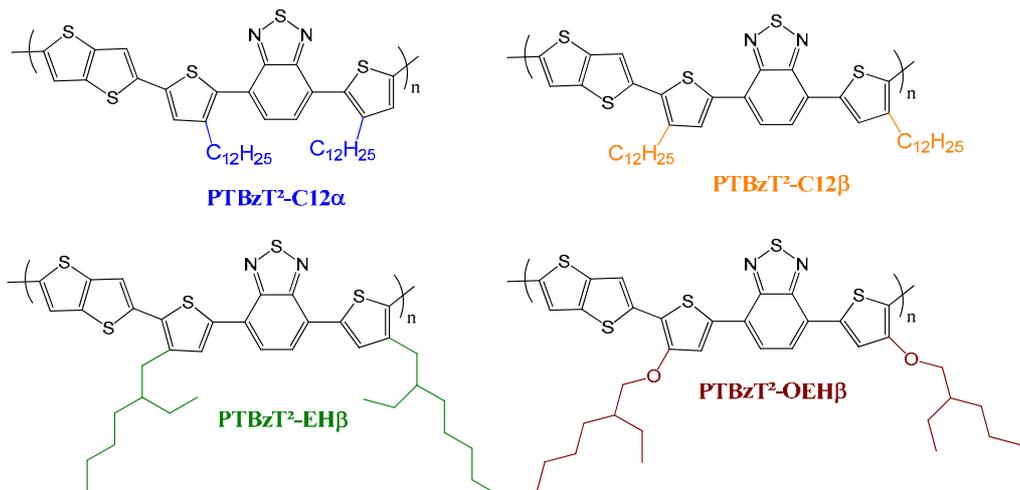


Figure 6 : Structures chimiques des polymères à base de trimère TBT.

Les caractéristiques des meilleures cellules sont résumées dans le Tableau 1 et les courbes J-V correspondantes sont présentées sur la Figure 7.

Polymère	Ratio	e (nm) C _T (mg/mL)	Conditions de mesure	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)
PTBzT ² -C12α	1:4	30 nm 40 mg/mL	Avant recuit	0,74	4,22	32	0,98
PTBzT ² -C12β	1:4	110 nm 40 mg/ml	Après 15 min à 200°C	0,56	1,84	42	0,43
PTBzT ² -EHβ	1 : 1	120 nm 40 mg/ml	Après 15 min à 130°C	0,58	5,69	45	1,50
PTBzT ² -OEHβ	1:4	? 100 mg/ml	Avant recuit	0,23	1,44	32	0,11

Tableau 1 : Performances photovoltaïques et composition de la couche active (ratio polymère:C₆₀-PCBM, épaisseur de la couche e si disponible et concentration totale de la solution C_T) pour les meilleures cellules de chaque mélange polymère : C₆₀-PCBM.

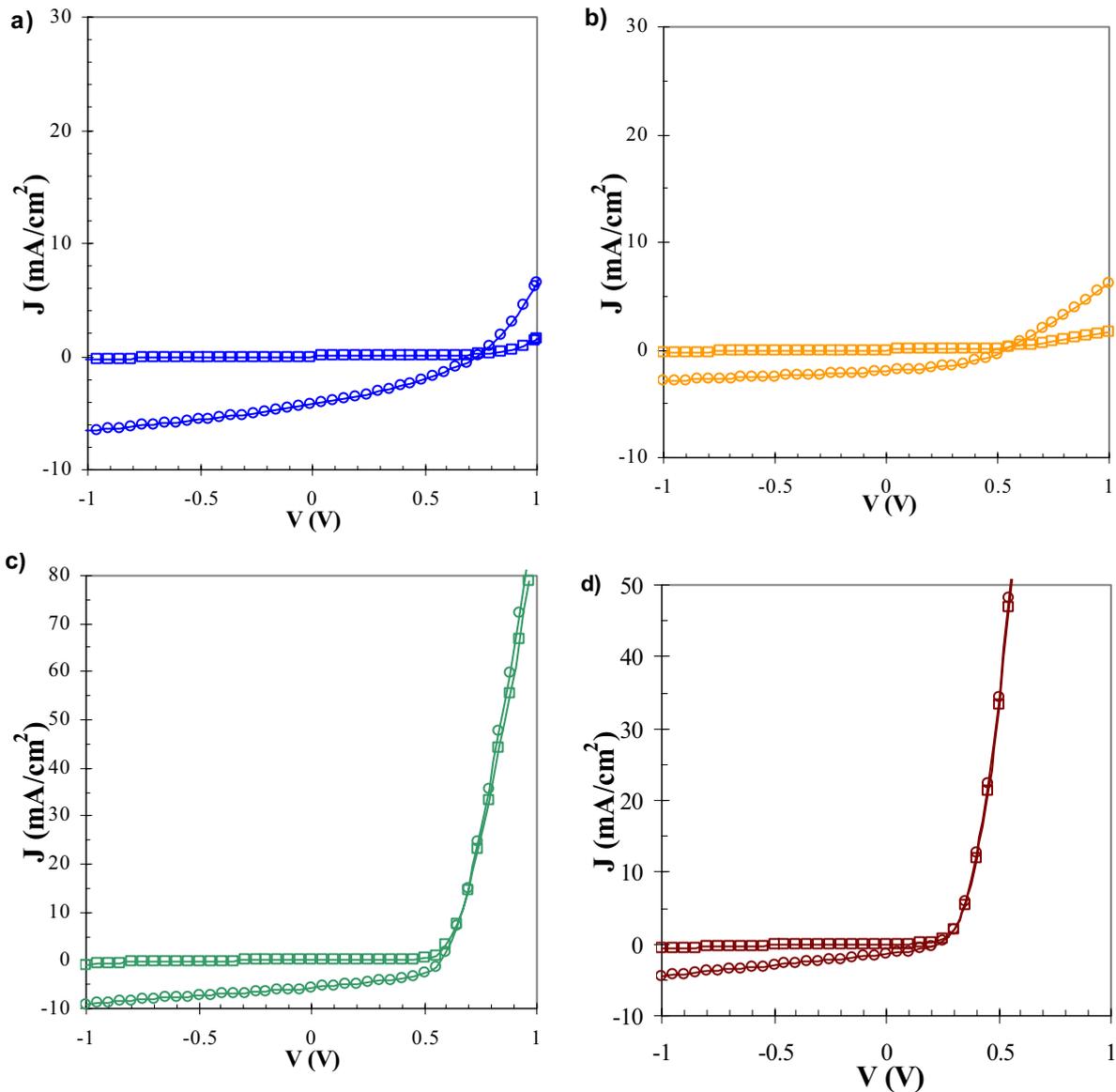


Figure 7 : Caractéristiques J-V obtenues pour les meilleures cellules dans l'obscurité (carré) et sous illumination (cercle). a) Mélange PTBzT²-C12α:C₆₀-PCBM (ratio 1:4) avant recuit. b) Mélange PTBzT²-C12β:C₆₀-PCBM (ratio 1:4), après recuit de 15 min à 200°C. c) Mélange PTBzT²-EHβ:C₆₀-PCBM (ratio 1:1), après recuit de 15 min à 130°C. d) Mélange PTBzT²-OEHβ:C₆₀-PCBM (ratio 1:4), avant recuit.

2.1.1 Évolution de la tension de circuit ouvert en fonction de la position relative du niveau HOMO des polymères

La valeur de V_{oc} du PTBzT²-C12 α est particulièrement élevée (0,74 eV) et supérieure à celle observée dans les systèmes P3HT :C₆₀-PCBM (0,6 V).

On observe une diminution de la valeur de V_{oc} de 0,2 V entre la cellule à base de PTBzT²-C12 α et celle à base de PTBzT²-C12 β . En revanche, cette valeur de V_{oc} n'est que peu modifiée selon la nature des chaînes de type carbonées (dodécyles vs 2-éthylhexyles). L'utilisation des chaînes alkoxy diminue considérablement le V_{oc} qui chute à 0,23 V dans le cas de la cellule à base de PTBzT²-OEH β . Cette évolution est en accord avec l'influence de la position et de la nature des chaînes alkyles sur les propriétés électrochimiques décrites au chapitre 4. En effet, le niveau HOMO des polymères en β (-5,0 eV) est plus haut que celui du matériau en α (-5,34 eV). La HOMO du PTBzT²-OEH β , estimée à -4,83 eV se situe encore plus haut que celle de son homologue PTBzT²-EH β .

Cette évolution de la valeur de V_{oc} en fonction du niveau HOMO du polymère donneur d'électrons est bien connue dans la littérature. Scharber et al.¹ ont en particulier proposé l'équation suivante dans le cas d'un mélange polymère : C₆₀-PCBM :

$$V_{oc} = \left(\frac{1}{e}\right) \times \left(\left| E^{HOMOd} \right| - \left| E^{LUMOa} \right| \right) - 0.3V \quad (1)$$

La Figure 8 représente la corrélation entre V_{oc} et HOMO selon nos mesures expérimentales et selon l'Équation (1) ; celles-ci sont bien en adéquation.

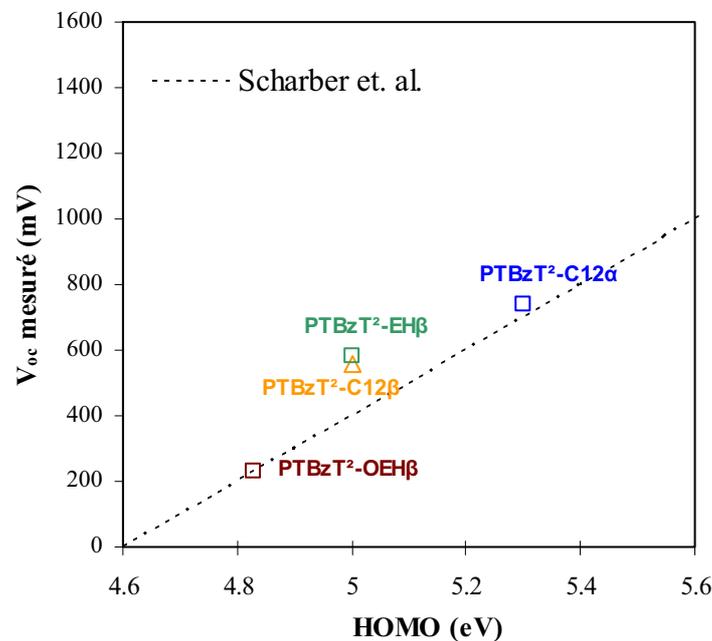


Figure 8 : Variation de la valeur de V_{oc} mesurée en fonction de la position de la HOMO du polymère et comparaison au modèle de Scharber et al.¹

Nous pouvons déduire de notre étude, que dans le cas particulier de nos polymères, la diminution de la torsion du squelette conjugué (par le passage de la position des chaînes alkyles de α à β) engendre une diminution de la valeur de la V_{oc} . De plus, l'introduction de

fonctions alkoxy a pour effet négatif de déstabiliser la HOMO des matériaux et diminue, de ce fait, dramatiquement la valeur de V_{oc} .

2.1.2 Évolution de la densité de courant de court-circuit.

Comme nous pouvons le voir dans le Tableau 1, la valeur de J_{sc} évolue fortement selon la composition de la couche active et selon la nature du polymère (de 1,44 à 5,69 mA/cm²).

Les plus faibles valeurs de J_{sc} pour PTBzT²-C12 α , PTBzT²-C12 β et PTBzT²-OEH β en comparaison avec le PTBzT²-EH β peuvent avant tout s'expliquer par la forte teneur en C₆₀-PCBM (ratio 1:4), qui ne contribue que très peu à l'absorption des photons. Nous discuterons, plus particulièrement de l'effet des ratios dans le paragraphe suivant.

La valeur de J_{sc} (4,22 mA/cm²) de la cellule à base de PTBzT²-C12 α est remarquable vu la faible épaisseur de la couche active (30 nm). Néanmoins, l'augmentation de l'épaisseur (jusqu'à 200 nm) pour une meilleure absorption, donne lieu à une forte diminution du rendement de conversion (voir annexe générale).² Ce résultat suggère que le transport est limité au sein du mélange PTBzT²-C12 α :C₆₀-PCBM.

La valeur de J_{sc} plus élevée (5,69 mA/cm²) dans le cas du PTBzT²-EH β peut s'expliquer d'une part par le faible ratio polymère:C₆₀-PCBM (1:1), et d'autre part, par la faible largeur de bande interdite (1,56 eV) de ce polymère par rapport à celle du PTBzT²-C12 α (1,88 eV). Il contribue ainsi plus efficacement à l'absorption des photons incidents. Finalement le polymère brut possède de meilleures propriétés de transport de trous ($\mu_h=2 \times 10^{-4}$ cm²/Vs) comparé à son homologue avec les chaînes dodécyles ($\mu_h=1 \times 10^{-5}$ cm²/Vs).

Enfin le PTBzT²-OEH β possède la plus faible valeur de J_{sc} . Ici encore le fort ratio en C₆₀-PCBM peut en partie expliquer cette différence. Peut être que la morphologie du mélange est également à remettre en question dans la mesure où la mobilité de trous dans le matériau brut est plutôt correcte et équivalente à celle du PTBzT²-EH β . Il est en effet fort probable que la solution soit beaucoup trop concentrée ($C = 100$ mg/mL) ce qui peut expliquer la formation d'agrégats au sein de la couche active.

2.1.3 Évolution des performances en fonction du ratio polymère / fullerène

Nous n'avons pas pris en compte dans cette étude les résultats très préliminaires obtenus pour le PTBzT²-OEH β en raison des très faibles performances photovoltaïques (PCE < 0,1 %).

Les valeurs moyennes des différents paramètres (V_{oc} , J_{sc} , FF et PCE) sont résumées dans le tableau en annexe. L'évolution du PCE est représentée sur la Figure 9. Une dépendance similaire est observée pour l'ensemble des paramètres électriques.

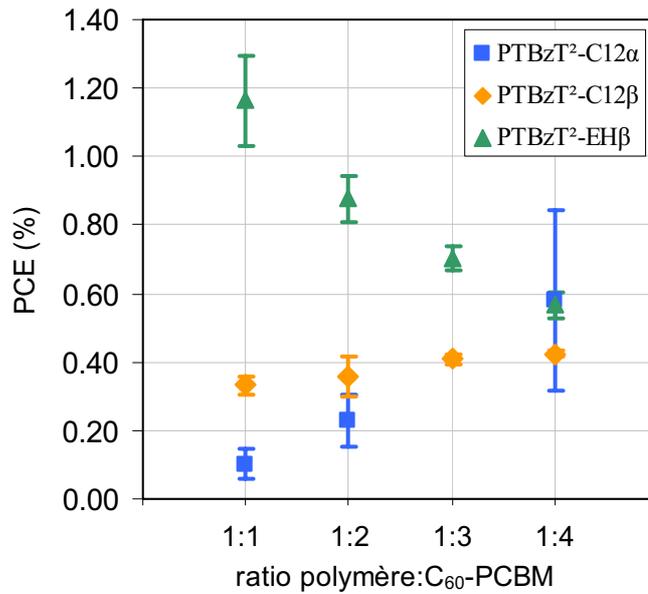


Figure 9 : Évolution du rendement de conversion énergétique moyen en fonction du ratio polymère :C₆₀-PCBM pour chacun des polymères à base de trimère TBT.

On peut remarquer notamment que le rendement de conversion varie de plus d'un facteur deux lorsque le ratio passe de 1:1 à 1:4. Il est intéressant de noter que le PCE augmente avec le taux de fullerène dans le cas du PTBzT²-C12α et du PTBzT²-C12β, alors que le comportement inverse est observé dans le cas du polymère portant des chaînes ramifiées 2-éthylhexyles (PTBzT²-EHβ).

De nombreux polymères décrits dans la littérature ont un comportement similaire aux PTBzT²-C12α et PTBzT²-C12β, avec un taux de fullerène optimal de l'ordre de 75%.^{3,4} McGehee et al.⁵ ont montré que ce phénomène pouvait être dû à une intercalation du fullerène entre les chaînes alkyles du polymère. Dans ce cas, la teneur élevée en fullerène serait nécessaire pour assurer la percolation entre motifs C₆₀ et garantir ainsi un transport efficace des électrons. Nos résultats semblent donc indiquer que les longues chaînes linéaires dodécyles, en position α ou β, favoriseraient l'intercalation du fullerène, alors que dans le cas du PTBzT²-EHβ, les chaînes 2-éthylhexyles ramifiées (et donc plus encombrées) pourraient limiter l'intercalation du fullerène. Une simple représentation schématique à l'aide d'un logiciel de dessins en 3D (Figure 10) montre clairement que l'approche du squelette polymère conjugué par une unité C₆₀-PCBM (cas de l'interdigitation discuté par McGehee et al.) est plus délicate dans le cas du polymère contenant les chaînes ramifiées que dans le cas du polymère contenant les chaînes linéaires. Cet effet serait a priori uniquement lié à une problématique d'encombrement stérique plus important dans le cas de la chaîne ramifiée.

Des analyses structurales ainsi que l'étude du transport de charge dans des mélanges polymère:PCBM à différents ratios sont en cours afin de pouvoir confirmer cette hypothèse.

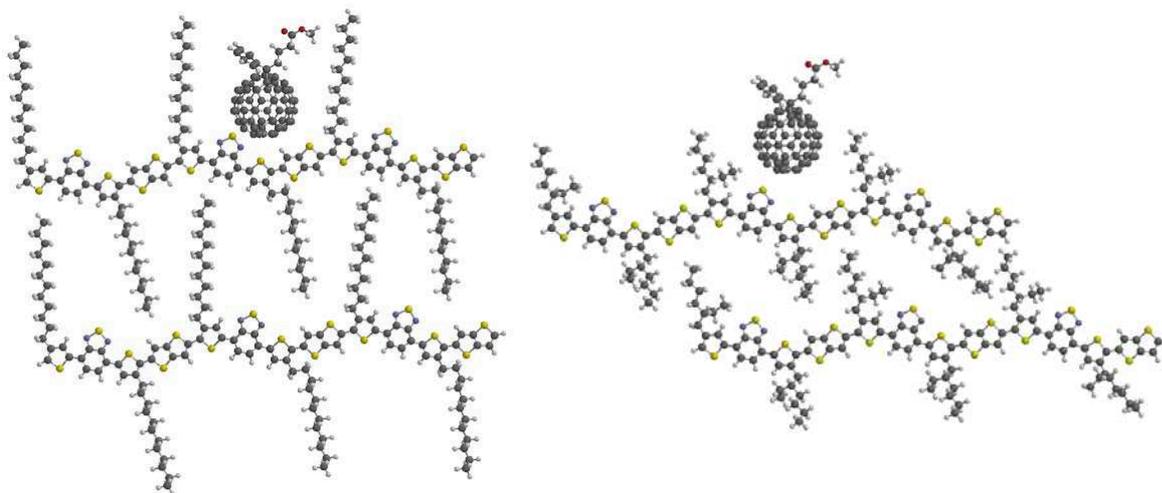


Figure 10 : Représentation géométrique de l'intercalation d'une molécule de C₆₀-PCBM dans le cas du matériau possédant des chaînes dodécyles en position β (à gauche) et dans le cas du matériaux possédant des chaînes 2-éthylhexyles en position β (à droite).

2.1.4 Conclusions générales sur les performances photovoltaïques des PTBzT²-R

Comme l'on pouvait s'y attendre, les performances photovoltaïques varient significativement avec le positionnement et la nature des chaînes latérales. Elles restent toutefois assez modérées. Les causes qui sont à l'origine des faibles rendements diffèrent d'un polymère à l'autre.

Dans le cas du mélange PTBzT²-C12 α :C₆₀-PCBM, le transport (et/ou la recombinaison) des charges photogénérées semble être un des principaux facteurs limitatifs.

Pour le mélange PTBzT²-OEH β :C₆₀-PCBM, la position de la HOMO du polymère s'avère beaucoup trop élevée pour maintenir une valeur de V_{oc} suffisante et la morphologie non optimale permettent d'expliquer en partie les faibles PCE observés. La réalisation de couches actives ayant des concentrations inférieures devrait nous permettre de discuter mieux potentiel de ce matériau.

Les résultats décevants du PTBzT²-C12 β , malgré une position de HOMO similaire à celle du PTBzT²-EH β et une faible largeur de bande interdite, peuvent être attribués à la faible valeur de mobilité des trous ($\mu_h=1 \times 10^{-5}$ cm²/Vs). Des analyses structurales complémentaires sont en cours pour expliquer l'origine de cette faible mobilité.

Finalement, le mélange PTBzT²-EH β :C₆₀-PCBM apparaît comme un matériau prometteur. En effet, avec un premier rendement de conversion énergétique de 1,5 %, une plus faible teneur en fullerène, et une mobilité des porteurs raisonnable, ce matériau mérite à être optimisé. Nous discuterons de son potentiel dans le paragraphe 5.

2.2 Cas des PPBzT²-R

Seuls trois des PPBzT²-R ont été à ce jour étudiés en cellule photovoltaïque et seulement quatre dispositifs ont été réalisés dans le cas des PPBzT²-C12 β et PPBzT²-EH β . La discussion des résultats est donc beaucoup moins aboutie que dans le cas précédent. Nous avons tout de même réussi à mettre en évidence quelques tendances.

Les structures chimiques des matériaux étudiés sont rappelées en Figure 11. Ces polymères nous permettent d'étendre l'étude de l'influence de la position des chaînes linéaires ainsi que de l'effet des chaînes ramifiées sur les performances photovoltaïques.

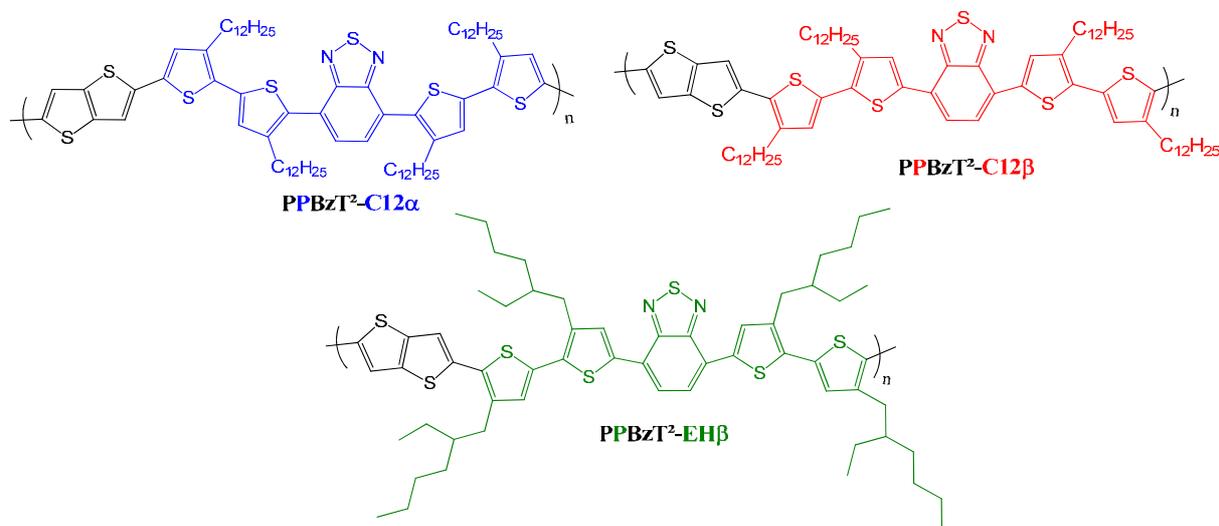


Figure 11 : Structure chimique des polymères à base de pentamère TTBTT.

Les caractéristiques électriques des meilleures cellules de chaque mélange sont présentées dans le Tableau 2.

Polymère	ratio	C _T (mg/mL)	Conditions de mesure	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)
PPBzT ² -C12α	1:4	50	Après 15 min à 110°C	0,79	3,98	33	1,1
PPBzT ² -C12β	1:3	80	Avant recuit	0,51	4,04	45	0,93
PPBzT ² -EHβ	1:1	40	Après 15 min à 110°C	0,65	10,08	40	2,64

Tableau 2 : Caractéristiques électriques et composition de la couche active des meilleures cellules à base de polymère:C₆₀-PCBM.

Comme précédemment les polymères avec les chaînes alkyles en position β présentent une valeur de V_{oc} plus faible (0,51 V et 0,65 V respectivement pour PPBzT²-C12β et PPBzT²-EHβ) que le polymère possédant les chaînes alkyles en position α (0,79 V pour le PPBzT²-C12α). Ce phénomène étant encore une fois corrélé à la position du niveau HOMO des polymères.

L'évolution du ratio optimal en fonction de la nature de la chaîne alkyle semble se confirmer également (cf tableau des valeurs moyennes en annexe du chapitre). Encore une fois le polymère possédant des chaînes 2-éthylhexyles encombrées a besoin d'une teneur moindre de fullerène (ratio optimal 1:1) pour un rendement efficace, contrairement aux polymères possédant des chaînes linéaires dodécyles.

Par ailleurs, les caractéristiques photovoltaïques sont globalement meilleures dans le cas du PPBzT²-EH β en comparaison de son homologue le PPBzT-C12 β , comme on peut le voir sur les caractéristiques J-V présentées en Figure 12. Nous avons ainsi obtenu un PCE très prometteurs de 2,64 % à partir de cette étude préliminaire réalisées sur huit diodes. Il serait intéressant d'optimiser la couche active de ces dispositifs et en particulier son épaisseur pour sonder un peu plus le potentiel de ce matériau (mobilité assez élevée, $\mu_h=1,7 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$).

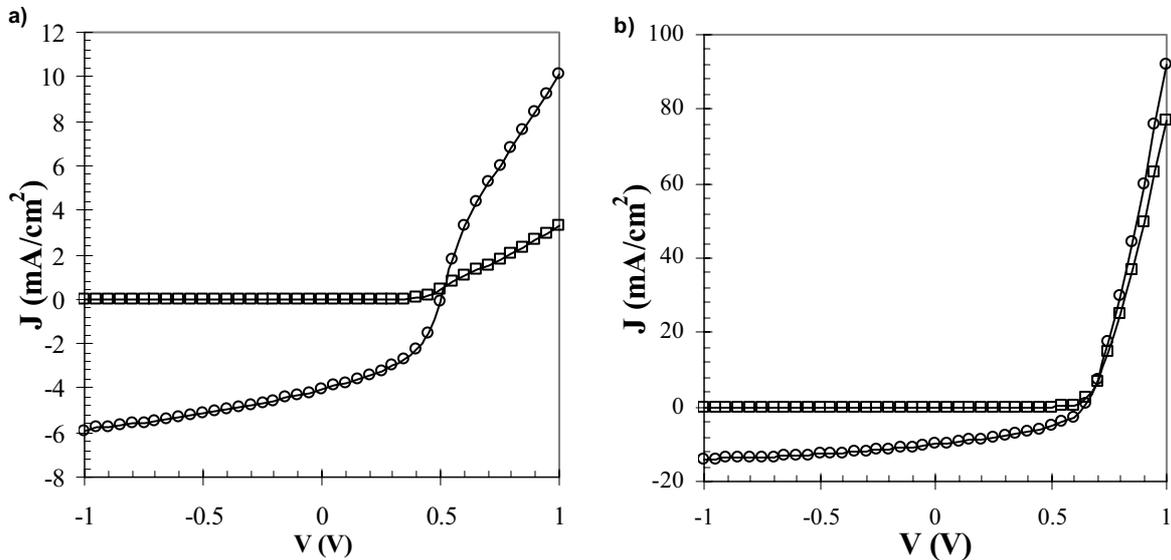


Figure 12 : Caractéristiques J-V obtenues pour les meilleures cellules dans l'obscurité (carré) et sous illumination (cercle). a) Mélange PPBzT²-C12 β :C₆₀-PCBM (ratio 1:3) avant recuit. b) Mélange PPBzT²-EH β :C₆₀-PCBM (ratio 1:1) après 15 min à 110°C.

3. Influence de la taille du bloc donneur

Nous avons conçu les polymères à base de pentamère TTBT dans l'objectif d'augmenter la taille du bloc donneur, mais en rajoutant les deux unités thiophènes supplémentaires, nous avons aussi augmenté le nombre de chaînes alkyles par motif de répétition (cf Figure 13).

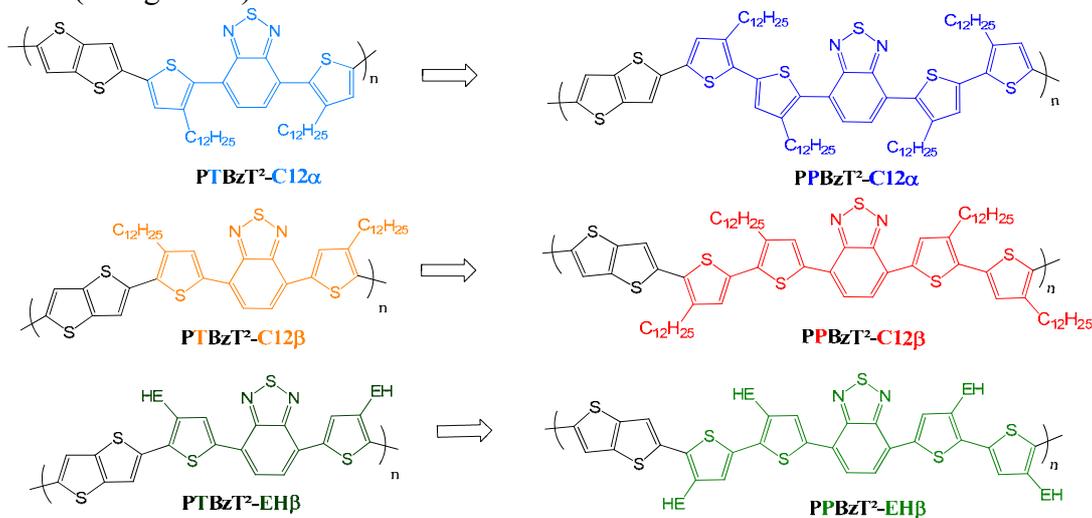


Figure 13 : Structure chimique des polymères à base de trimère TBT et de pentamère TTBT.

En conséquence, on observe de manière générale, que les films des mélanges polymère:C₆₀-PCBM à base de pentamère TTBT sont plus homogènes que ceux des mélanges à base des trimères. On a également noté que tous les paramètres électriques (V_{oc} , J_{sc} , FF et PCE) étaient légèrement améliorés dans le cas des polymères à base de pentamère (cf tableau récapitulatif en annexe). Le Tableau 3 compare les performances des polymères à base de pentamère avec leurs homologues en trimères.

Polymère	Mn (g/mol)	ratio	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)
PTBzT ² -C12 α	16 000	1:4	0,74	4,22	32	0,98
PPBzT ² -C12 α	126 000	1:4	0,79	3,98	33	1,1
PTBzT ² -C12 β	14 000	1:4	0,56	1,84	42	0,43
PPBzT ² -C12 β	33 500	1:3	0,51	4,04	45	0,93
PTBzT ² -EH β	3 000	1:1	0,58	5,69	45	1,50
PPBzT ² -EH β	12 000	1:1	0,65	10,08	40	2,64

Tableau 3 : Meilleures cellules pour chaque mélange polymère:C₆₀-PCBM. La masse moléculaire des polymères déterminée par GPC correspond à une masse équivalent polystyrène.

A titre d'exemple, on peut noter que :

- la valeur de V_{oc} du PPBzT²-C12 α frôle 0,8 V. Cette valeur est encore une fois en adéquation avec la valeur théorique déterminée par l'équation (1) en prenant compte la valeur de HOMO à -5,4 eV déterminée par méthode électrochimique.
- dans le cas des pentamères en β , la valeur de J_{sc} est multipliée par deux alors que la largeur de bande interdite des PTBzT²-C12 β et PTBzT²-EH β est très similaire à celle de leurs homologues à base de TTBT. C'est d'ailleurs cette augmentation de J_{sc} qui semble être à l'origine de l'augmentation de PCE. Cette amélioration ne peut donc être attribuée à la meilleure absorption de photons. D'autres causes possibles sont un meilleur transport de charge et une recombinaison géminée plus faible, en raison de l'allongement du groupement donneur.

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 4, l'augmentation de la taille du bloc donneur et donc de la longueur de conjugaison n'a qu'un faible impact sur les propriétés d'absorption et les propriétés électrochimiques. En revanche, nous n'avons pas pu estimer l'impact du nombre de chaînes alkyles supplémentaires par unité de répétition sur les propriétés optoélectroniques. Les mesures des masses moléculaires nous sont parvenues très tardivement. Il apparaît que les PPBzT²-R possèdent des masses moléculaires plus élevées que les PTBzT²-R. Ce phénomène peut s'expliquer par la solubilité accrue des motifs à base de pentamère due précisément aux plus grand nombre de chaînes alkyles. Or on sait par ailleurs, que la masse moléculaire peut avoir un impact non négligeable sur les propriétés de transport de charge ainsi que sur les propriétés photovoltaïques. Il est aussi probable que ces chaînes latérales supplémentaires soient à l'origine d'une structuration particulière des macromolécules.

Malheureusement, les mesures de mobilités de trous ainsi que les analyses structurales n'ont pas encore été réalisées pour le PPBzT²-C12 β et le PPBzT²-EH β . Ces analyses complémentaires ainsi que l'élaboration d'autres dispositifs photovoltaïques devraient nous

permettre d'approfondir la discussion précédente. Ces premiers résultats restent néanmoins très favorables et montrent le potentiel des polymères synthétisés pour les applications photovoltaïques.

4. Rôle du thiéno[3,2-*b*]thiophène

La dernière partie de ce chapitre est consacrée au rôle du thiéno[3,2-*b*]thiophène. Bien que l'étude soit encore incomplète à ce stade, nous avons essayé de corréler les propriétés optoélectroniques des matériaux à base d'unité thiophène ou 2,2'-bithiophène et de 2,1,3-benzothiadiazole (Figure 14) aux performances photovoltaïques.

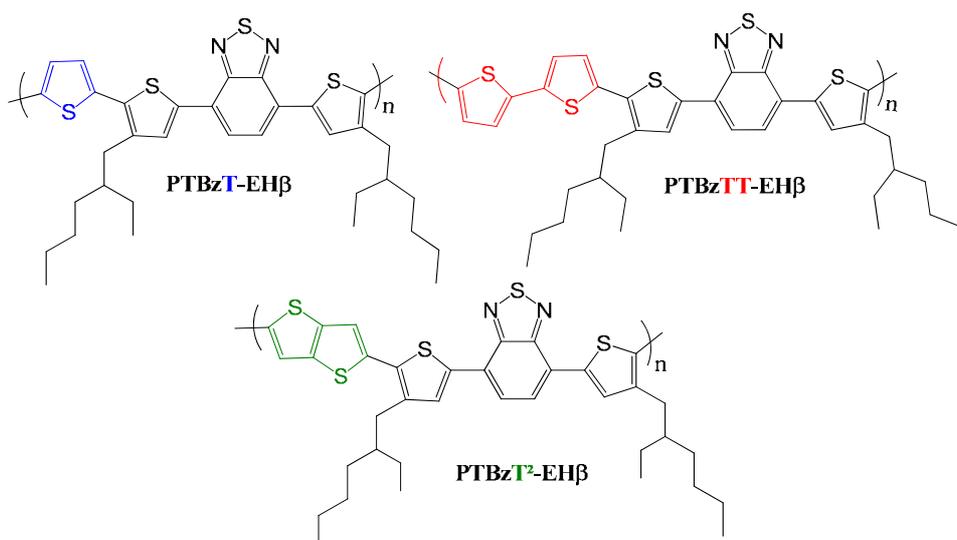


Figure 14 : Structure chimique des polymères à base de trimère TBT et de thiophène, de 2,2'-bithiophène ou de thiéno[3,2-*b*]thiophène.

Les caractéristiques électriques des meilleures cellules ainsi que les courbes J-V correspondantes sont présentées respectivement dans le Tableau 4 et sur la Figure 15. Nous avons des raisons de penser que les cellules à base de PTBzTT-EHβ ont subi une dégradation (à priori de la cathode, dont l'aspect était inhabituel après recuit) avant d'être caractérisées. Les résultats présentés ici sont donc probablement sous estimés. Nous nous attacherons plus ici, à la comparaison des résultats entre le PTBzT²-EHβ et le PTBzT-EHβ.

Polymère	ratio	C _T (mg/mL)	Conditions de mesure	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)
PTBzT ² -EHβ	1:1	40	Après 15 min à 130°C	0,58	5,69	45	1,50
PTBzT-EHβ	1:1	40	Avant recuit	0,65	8,32	45	2,44
PTBzTT-EHβ	1:2	40	Avant recuit	0,6	6,47	40	1,57

Tableau 4 : Caractéristiques électriques et composition de la couche active des meilleures cellules pour chaque mélange polymère:C₆₀-PCBM.

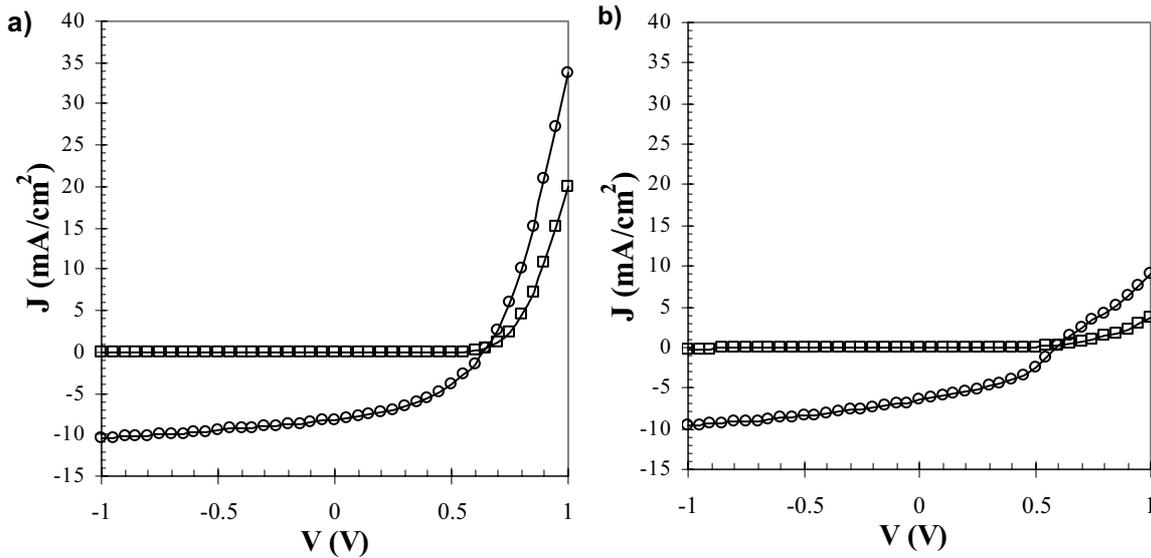


Figure 15 : Caractéristiques J-V obtenues pour les meilleures cellules dans l'obscurité (carré) et sous illumination (cercle). a) Mélange PTBzT-EH β :C₆₀-PCBM (ratio 1:1) après recuit de 15 min à 200°C. b) Mélange PTBzTT-EH β :C₆₀-PCBM (ratio 1:2), avant recuit.

On peut noter que l'augmentation de la valeur de V_{oc} (de 0,07 V) entre le PTBzT²-EH β et le PTBzT-EH β va dans le même sens que la diminution du potentiel d'ionisation observée pour le PTBzT-EH β (même si pour ce dernier matériau, les valeurs restent à confirmer).

Ces trois polymères fonctionnalisés par les mêmes chaînes 2-éthylhexyles ont comme précédemment besoin d'une faible teneur en fullerène pour extraire correctement les charges.

Les largeurs de bande interdite étant relativement similaire pour les trois polymères, l'augmentation de la valeur de J_{sc} peut s'expliquer par la meilleure mobilité de trous mesurée dans le cas du polymère à base de thiophène ($\mu_h=1,5 \times 10^{-2}$ cm²/Vs comparé à $\mu_h=1 \times 10^{-3}$ cm²/Vs pour le PTBzT²-EH β). Cependant, ces valeurs de mobilités n'ont été mesurées que sur les fractions *o*-DCB des différents matériaux. Or, il est acquis que la masse moléculaire des polymères influence leur organisation à l'état solide et par conséquent leur mobilités de charges. Dès lors, on est en droit de se demander si cette différence de J_{sc} provient de l'architecture macromoléculaire ou d'une simple différence de masse moléculaire. Afin de pouvoir discriminer un peu mieux ces effets, il serait nécessaire de mesurer les mobilités de charges dans les fractions CHCl₃ des PTBzT-EH β et PTBzTT-EH β .

Quoi qu'il en soit, nous avons obtenu un PCE de 2,44 % très prometteur en utilisant le PTBzT-EH β sans optimisation. Étant donné les bonnes mobilités de trous mesurées dans ce matériau pur, il est tout à fait probable que l'on puisse encore augmenter le PCE par augmentation de l'épaisseur de la couche active.

Il est pour l'instant difficile de discuter de l'influence d'un 2,2'-bithiophène par rapport à l'unité thiéno[3,2-*b*]thiophène. Néanmoins, à l'image du PTBzT-EH β (contenant une unité thiophène simple), le PTBzTT-EH β semble d'ores et déjà posséder de meilleures caractéristiques que son homologue à base de thiéno[3,2-*b*]thiophène.

Cette brève étude tend donc à montrer que le matériau à base de thiéno[3,2-*b*]thiophène possède des propriétés optoélectroniques, des propriétés de transport de charge ainsi que des propriétés photovoltaïques moins appropriées que ses homologues à base de thiophène et de 2,2'-bithiophène. Cet effet est-il dû aux interactions intermoléculaires à l'état solide, plus faibles en présence du motif fusionné ou à l'effet de la masse moléculaire plus petite pour le matériau à base de thiéno[3,2-*b*]thiophène ? Afin de pouvoir répondre à cette question il sera nécessaire de comparer des matériaux ayant des masses moléculaires similaires.

5. Optimisation et perspectives

Bien que ça ne soit pas l'objectif principal de notre travail, nous avons tout de même commencé l'optimisation des dispositifs photovoltaïques afin de mettre en évidence le potentiel de nos matériaux pour des applications photovoltaïques.

Le PPBzT²-C12 α avec son potentiel d'ionisation très élevé nous a permis d'obtenir une valeur de V_{oc} très intéressante de 0,8 V. Néanmoins ce matériau est limité par la valeur de J_{sc} en raison du taux élevé de C₆₀-PCBM. Nous avons donc par la suite remplacé le C₆₀-PCBM par son homologue le C₇₀-PCBM moins symétrique et contribuant d'avantage à l'absorption des photons.

Les caractéristiques électriques ainsi que la courbe J-V correspondante sont données respectivement dans le Tableau 5 et en Figure 16a.

mélange	ratio	C _T (mg/mL)	Conditions de mesure	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)
PPBzT ² -C12 α :C ₆₀ -PCBM	1:4	50	Après 15 min à 110°C	0,79	3,98	33	1,1
PPBzT ² -C12 α :C ₇₀ -PCBM	1:4	40	Après 30 min à 150°C	0,54	8,5	39	1,8

Tableau 5 : Caractéristiques électriques de la meilleure cellule obtenue à partir du mélange PPBzT²-C12 α :C₇₀-PCBM après recuit thermique de 30 min à 150°C en comparaison de la meilleure cellule du mélange PPBzT²-C12 α :C₆₀-PCBM.

Sans trop de surprise, la valeur de J_{sc} est supérieure dans le cas du mélange PPBzT²-C12 α :C₇₀-PCBM. En revanche la valeur de V_{oc} résultante est réduite. Une telle variation pourrait être due à une morphologie différente et non optimale du mélange PPBzT²-C12 α :C₇₀-PCBM ou à un taux de recombinaison à l'interface polymère/fullerène plus élevée.⁶

Nous avons aussi tenté d'utiliser des additifs, notamment le diiodooctane⁷ dont il a été démontré que l'utilisation dans des mélanges contenant un taux élevé de fullerène (ratio 1:3 ou 1:4) améliorerait significativement la morphologie de la couche active et les performances de cellules en conséquence (cf § 4.2.4 chapitre1). Néanmoins, les premiers tests n'ont pas donné de résultats concluants. L'optimisation des cellules par ajout d'additifs (choix de l'additif, de la concentration, des conditions de dépôt et du recuit thermique) demande des études supplémentaires avant de pouvoir conclure.

Finalement, l'arrivée de notre nouveau bâti d'évaporation nous a permis d'améliorer la qualité des interfaces SCO/métal par l'introduction d'une couche tampon de LiF⁸. Nous avons

testé ces conditions sur le PTBzT²-EH β . Les caractéristiques électriques ainsi que la courbe J-V correspondante sont données respectivement dans le Tableau 6 et en Figure 16b.

Cathode	ratio	C _T (mg/mL)	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)
Al	1:1	40	0,58	5,69	45	1,50
LiF/Al	1:1	40	0,67	7,80	52	2,73

Tableau 6 : Caractéristiques électriques des meilleures cellules obtenues à partir du mélange PTBzT²-EH β :C₆₀-PCBM avec une cathode traditionnelle Al (120 nm) ou une cathode LiF (0,5 nm) / Al (120 nm). Le recuit thermique de 15 min à 130 °C a été réalisé avant le dépôt de la cathode dans le cas de LiF/Al et après le dépôt de la cathode dans le cas de Al.

Des tests préalables ont démontré qu'une fois la couche de LiF déposée, les caractéristiques des cellules s'écroulaient systématiquement sous l'effet du recuit (quel que soit la durée et la température imposées lors du recuit). C'est pourquoi, nous avons réalisé le traitement thermique (15 min à 130°C) avant le dépôt de la cathode.

Tous les paramètres photovoltaïques se trouvent considérablement améliorés par l'introduction de LiF. Le PCE de 2,7 % ainsi obtenu, démontre l'importance de l'optimisation des paramètres physiques et technologiques en plus de l'optimisation des matériaux.

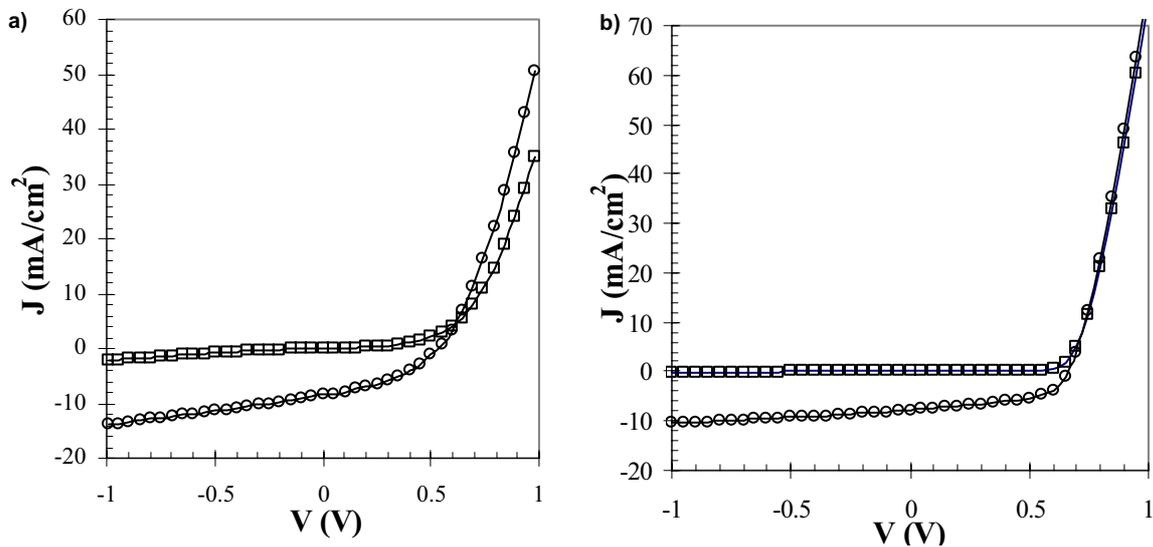


Figure 16 : Caractéristiques J-V obtenues pour les meilleures cellules dans l'obscurité (carré) et sous illumination (cercle). a) Mélange PPBzT²-C12 α :C₇₀-PCBM (ratio 1:4) après recuit de 30 min à 150°C. b) Mélange PTBzT²-EH β :C₆₀-PCBM (ratio 1:1), cathode LiF/Al avec un recuit préalable de 15 min à 130°C.

6. Conclusions

Dans ce chapitre nous avons présenté les caractérisations électriques des dispositifs photovoltaïques réalisés à partir des copolymères alternés (d-a) synthétisés et caractérisés au cours de cette thèse. Nous avons essayé, dans la mesure du possible, de suivre une procédure standardisée d'élaboration.

En étudiant les mélanges polymère:C₆₀-PCBM en fonction du ratio polymère/fullerène, nous avons pu mettre en évidence des corrélations entre :

- le niveau HOMO du polymère et la tension de circuit ouvert, en adéquation avec le modèle de Scharber,
- la masse moléculaire, la mobilité des charges et la valeur de J_{sc} ,
- la nature des chaînes latérales et le ratio polymère:PCBM optimal.

Néanmoins, de nombreuses études sont encore à mener. A titre d'exemple le rôle du thiéno[3,2-*b*]thiophène n'est pas encore très clair. Il faudrait pouvoir également réaliser une étude plus complète sur l'effet des masses moléculaires. Des analyses du transport de charge au sein des mélanges ainsi que des études morphologiques des couches actives sont à prévoir pour expliciter un certain nombre de phénomènes. La théorie sur l'intercalation des molécules de fullerène semble très intéressante et mérite d'être explorée un peu plus.

Finalement, nous avons vu que certains de nos polymères possèdent un potentiel intéressant pour des applications photovoltaïques. Des optimisations de l'épaisseur de la couche active, de la morphologie et de la qualité des interfaces sont d'ores et déjà prévues à la suite de ce travail encore très préliminaire.

7. Références bibliographiques

- ¹ Scharber M.C., Mühlbacher D., Koppe M., Denk P., Waldauf C., Heeger A.J., and Brabec C.J., Design Rules for Donors in Bulk-Heterojunction Solar Cells-Towards 10% Energy-Conversion Efficiency, *Adv. Mater.*, **2006**, 18, 789-794.
- ² L. Biniek, C. L. Chochos, N. Leclerc, G. Hadziioannou, J. K. Kallitsis, R. Bechara, P. Lévêque and T. Heiser, A [3,2-*b*]thienothiophene-alt-benzothiadiazole copolymer for photovoltaic applications: design, synthesis, material characterization and device performances, *J. Mater. Chem.*, **2009**, 19, 4946-4951.
- ³ H. Hoppe and N. S. Sariciftci, Morphology of polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells, *J. Mater. Chem.*, **2006**, 16, 45-61.
- ⁴ C. Shi, Y. Yao, Y. Yang, and Q. Pei, Regioregular Copolymers of 3-Alkoxythiophene and Their Photovoltaic Application, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 8980-8986.
- ⁵ A. C. Mayer, M. F. Toney, S. R. Scully, J. Rivnay, C. J. Brabec, M. Scharber, M. Koppe, M. Heeney, I. McCulloch and M. D. McGehee, Bimolecular Crystals of Fullerenes in Conjugated Polymers and the Implications of Molecular Mixing for Solar Cells, *Adv. Funct. Mater.*, **2009**, 19, 1173-1179.
- ⁶ K. Vandewal, K. Tvingstedt, A. Gadisa, O. Inganäs & J. V. Manca, On the origin of the open-circuit voltage of polymer-fullerene solar cells, *Nat. Mater.*, **2009**, 8, 904-909.
- ⁷ J. Peet, J.Y. Kim, N.E. Coates, W.L. Ma, D. Moses, A. J. Heeger and G. C. Bazan, Efficiency enhancement in low-bandgap polymer solar cells by processing with alkane dithiols, *Nat. Mater.*, **2007**, 6, 497-500.
- ⁸ J. H. Park, T.-W. Lee, B.-D. Chin, D. H. Wang, O. O. Park, Roles of Interlayers in Efficient Organic Photovoltaic Devices, *Macromol. Rapid Commun.*, **2010**, 31, DOI: 10.1002/marc.201000310.

Chapitre 5 : Annexe

Le tableau ci-dessous résume les valeurs moyennes des caractéristiques électriques obtenues pour chaque type de couches actives réalisées. Nous avons essayé dans la mesure du possible d'étudier l'effet du ratio polymère:C₆₀-PCBM tout en maintenant la concentration du polymère à peu près constante (autour de 20 mg/mL).

Certaines des cellules ont été réalisées très récemment, ce qui explique que l'épaisseur de la cellule n'ait pas encore été mesurée.

Nous n'avons volontairement pas discuté de l'effet du recuit thermique. Les performances photovoltaïques s'améliorent dans certains cas après recuit thermique et d'autres se dégradent. Notre approche très empirique ne nous a pas permis pour l'instant de rationaliser ce comportement. Des études morphologiques pourraient nous en dire plus à ce sujet. Néanmoins, nous présentons ici systématiquement les caractéristiques électriques obtenues en appliquant les meilleures conditions (utilisation ou non de post-traitement). Les conditions de ces recuits thermiques (temps et température) sont déterminées empiriquement suivant l'évolution des performances photovoltaïques.

<i>PTBzT²-C12α (avant recuit) C_T=40mg/ml</i>					
ratio	Épaisseur (nm)	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)
1:0,5	65	0,23	0,16	25	0,001
1:1	55	0,52	0,86	24	0,10
1:2	50	0,56	1,54	26	0,23
1:4	30	0,58	2,99	29	0,58
1:4	135	0,67	2,17	32	0,46
<i>PTBzT²-C12β (après recuit 15 minutes à 200°C) C_T =40mg/ml</i>					
ratio	Épaisseur (nm)	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)
1:1	100	0,48	2,11	33	0,33
1:2	100	0,50	1,96	36	0,36
1:3	110	0,54	1,92	39	0,41
1:4	110	0,55	1,88	41	0,42
<i>PTBzT²-EHβ (après recuit 15 minutes à 130°C) C_T =40mg/ml</i>					
ratio	Épaisseur (nm)	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)
1:1	120	0,55	5,67	40	1,3
1:2	100	0,51	5,05	36	0,93
1:3	100	0,44	4,39	30	0,59
1:4	105	0,34	4,02	28	0,39
<i>PTBzT²-OEHβ (avant recuit), m polymère constante =20 mg</i>					
ratio	C _T (mg/ml)	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)
1:1	40	0,10	0,01	16	0,0003
1:2	60	0,16	0,09	21	0,003
1:4	100	0,23	1,44	32	0,11

<i>PPBzT²-C12α (après recuit 15 min à 110°C)</i>					
ratio	Épaisseur (nm) C _T (mg/ml)	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)
1:1	C=20mg/ml	0,59	1,62	27	0,27
1:2	150 nm C=45mg/ml	0,66	2,00	29	0,40
1:3	185 nm C=48mg/ml	0,75	3,35	30	0,77
1:4	C=50mg/ml	0,79	3,50	34	0,94
1:5	C=50mg/ml	0,53	3,01	33	0,53
<i>PPBzT²-C12β (avant recuit) m polymère constante =20 mg</i>					
ratio	C _T (mg/ml)	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)
1:3	80	0,51	3,86	45	0,89
1:4	100	0,43	3,57	37	0,59
<i>PPBzT²-EHβ (après 15 minutes à 110°C) m polymère constante =20 mg</i>					
ratio	C _T (mg/ml)	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)
1:1	40	0,64	8,36	39	2,09
1:2	60	0,60	5,02	42	1,28
<i>PTBzT-EHβ (avant recuit)</i>					
ratio	C _T (mg/ml)	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)
1:1	40	0,64	7,94	43	2,20
1:2	40	0,65	6,39	36	1,52
1:3	40	0,61	6,00	37	1,35
1:4	40	0,63	5,68	37,03	1,33
<i>PTBzTT-EHβ (avant recuit)</i>					
ratio	C _T (mg/ml)	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)
1:1	40	0,56	5,59	42	1,33
1:2	40	0,59	6,13	39	1,43
1:3	40	0,52	5,65	33	0,99
1:4	40	0,53	5,31	35	0,99

Tableau 1 : Valeurs moyennes des caractéristiques électriques pour chaque composition de couche active pour les mélanges polymères:C₆₀-PCBM.

Conclusion Générale

Conclusion générale

Le domaine des cellules photovoltaïques à hétérojonction volumique est actuellement l'un des plus dynamiques au niveau des avancées scientifiques et technologiques de la filière organique. Il est donc particulièrement difficile d'y apporter sa pierre à l'édifice lorsque l'on possède moins de moyens que les plus grands centres de recherche. Néanmoins, nous avons su fixer des objectifs de travail à notre portée et complémentaires aux travaux présentant des records de rendement de conversion énergétique. En unissant un certain nombre de compétences, nous avons cherché à travailler sur les mécanismes fondamentaux de cette technologie. Ce travail très multidisciplinaire avait pour but de mettre en évidence des relations entre la structure chimique et les propriétés optoélectroniques et photovoltaïques de nouveaux matériaux.

En tenant compte des résultats de la littérature, nous avons conçu une famille de polymères donneurs d'électrons pouvant répondre aux problèmes de l'interaction limitée avec le spectre solaire et des faibles propriétés de transport de charge. Nous avons pour cela sélectionné le concept de l'alternance d'unité donneur et accepteur d'électrons pour élargir le spectre d'absorption ainsi qu'un motif plan, le thiéno[3,2-*b*]thiophène qui a fait preuve d'efficacité dans le transport de charge.

L'étape de conception a été l'une des plus importante puisqu'il a fallu appréhender les paramètres structuraux pouvant affecter les propriétés optoélectroniques. Il a fallu également établir une stratégie de synthèse permettant de ne faire varier qu'un seul paramètre à la fois. En utilisant un certain nombre d'outils chimiques, nous avons ainsi synthétisé une quinzaine de matériaux (oligomères et polymères) à base de motifs alternés à caractère donneur ou accepteur d'électrons. Nous avons notamment fait varier le nombre, la nature et la position des chaînes alkyles, indispensables à la bonne mise en œuvre des matériaux. Nous avons aussi augmenté la taille du bloc donneur au sein de l'unité de répétition et joué sur les torsions entre motifs en essayant de rendre les molécules planes par la conception de nouveaux motifs échelles. Pour compléter l'étude nous avons finalement remplacé le thiéno[3,2-*b*]thiophène par des motifs thiophène ou bithiophène. Les matériaux ont été obtenus avec de bons rendements de réactions. Nous avons porté une attention toute particulière à la purification des monomères et des matériaux finaux.

Nous avons ensuite mis en place une méthodologie précise concernant l'étude des propriétés optoélectroniques et photovoltaïques. Pour cela nous avons choisi d'étudier en particulier l'absorption et la position des niveaux énergétiques des polymères synthétisés, deux paramètres qui influencent profondément l'efficacité des dispositifs photovoltaïques. Nous avons aussi utilisé des calculs théoriques pour aider à l'interprétation des résultats expérimentaux. Par ailleurs, nous avons essayé de corréler les conformations des molécules à leur morphologie ainsi qu'à leurs propriétés de transport de charges à l'état solide.

De nombreuses relations structure chimique – propriétés ont été mises en évidence. En particulier :

- Nous avons établi un lien direct entre la position des chaînes latérales et les propriétés optiques et électrochimiques. La torsion des motifs limite la conjugaison ainsi que l'hybridation des niveaux énergétiques des monomères.

- Les chaînes ramifiées 2-éthylhexyles engendrent une morphologie plus favorable du matériau pur et du mélange avec le dérivé de fullerène. Les propriétés de transport de charges sont améliorées et le ratio polymère:fullerène optimal est diminué.
- L'introduction de fonctions alkoxy perturbe toutes les propriétés optoélectroniques par leur caractère fortement donneur d'électrons. En position β du trimère TBT, elles conduisent à rendre l'ensemble de la molécule très plan.
- Plus que l'augmentation de la taille du bloc donneur, l'introduction de deux chaînes latérales supplémentaires par unité de répétition est à l'origine d'une meilleure solubilité, de masse moléculaire plus grande et de meilleures performances photovoltaïques induites par une morphologie plus favorable.

Finalement, nous avons testé les propriétés photovoltaïques de nos matériaux selon des conditions standard d'élaboration des dispositifs. Une optimisation physico-chimique (épaisseur de la couche active, ratio polymère:fullerène, nature du dérivé accepteur d'électrons) mais aussi technologique (nature des électrodes) a conduit à l'amélioration des performances électriques (le PCE est passé de 1,5 % à 2,7 % pour des cellules à base de PTBzT²-EH β par modification de la cathode). Ces résultats mettent encore une fois en valeur la multidisciplinarité nécessaire à cette discipline dans laquelle l'ingénierie moléculaire et macromoléculaire ne suffisent pas à obtenir des cellules efficaces.

Cependant, les perspectives d'ingénierie moléculaire et macromoléculaire restent nombreuses et nous avons d'ores et déjà quelques idées :

- Le contrôle des masses moléculaires semble essentiel à l'avenir pour comparer au plus juste les différentes propriétés des matériaux.
- Positionner les chaînes 2-éthylhexyles en position α sur le trimère TBT devrait conduire à une HOMO plus basse et une tension de circuit ouvert V_{oc} plus grande (avec néanmoins une largeur de bande interdite légèrement moins favorable) tout en conservant un ratio polymère:fullerène optimal.
- Concernant les motifs échelles originaux, l'étude du PLT-EH et du PLT-T²-EH nous a donné quelques idées quant à l'amélioration de la structure macromoléculaire de tels matériaux. A titre d'exemple il serait intéressant d'associer ce motif échelle à une unité accepteur d'électron afin de comprendre un peu mieux les phénomènes de transfert de charge interne dans ces matériaux.

Concernant l'étude des propriétés optoélectroniques, il serait intéressant de poursuivre les investigations des analyses structurales et de compléter l'étude sur les propriétés de transport de charges. Des mesures de temps de vol devraient nous permettre d'évaluer les mobilités de trous dans la direction perpendiculaire au substrat. Ces points particuliers seront développés au sein de la thèse de Sadiara Fall.

Enfin, de nombreuses études sont encore à réaliser aux niveaux des dispositifs photovoltaïques puisque tous les matériaux n'ont pas encore été caractérisés. Par ailleurs, arriver à mettre en oeuvre les fractions f_{o-DCB} , de plus grandes masses moléculaires présentant des mobilités de trous plus élevées est une perspective intéressante et prometteuse. D'autres matériaux peuvent être aussi optimisés comme ceux ne contenant pas l'unité thiéno[3,2-*b*]thiophène à savoir le PTBzT-EH β (PCE = 2,44 %) et le PTBzT-EH β ou encore le PPBzT²-

EH β , à base de pentamère TTBTT, qui nous a permis d'obtenir un rendement prometteur de 2,64 % lors du premier test.

En conclusion, ces travaux auront eu un impact important sur ma propre expérience vis-à-vis de la recherche académique, sur mes compétences de gestion d'un projet multidisciplinaire et de transfert de connaissances (encadrement, communications orales et écrites, rédaction de publications), mais aussi sur l'ensemble de l'équipe. Bien que les résultats soient un peu en retrait des records internationaux, nous avons largement approfondi nos connaissances sur les matériaux à faible largeur de bande interdite et sommes en mesure désormais d'appréhender un certain nombre de relations structure-propriétés. Ce travail de thèse en est l'illustration, puisque trois ans auparavant, nous n'arrivions pas à dépasser 1 % de PCE avec les premiers copolymères alternés (d-a) de cette famille. A l'heure actuelle, nous avons obtenu presque 3 % de rendement et avons la profonde conviction que le seuil des 4 % devrait être atteint dans les prochaines semaines avec cette famille de matériaux.

Cette thèse représente une fondation solide pour l'obtention de prochains résultats prometteurs.

Communications et Publications

Communications et Publications

1. Communications

1.1. Communications Orales:

- International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals, (ICSM 2010), Kyoto (Japon), Juillet 2010, « Alkyl chain position effect on the optoelectronic properties of oligothiophene-thienothiophene-benzothiadiazole copolymers », Biniak L., Chochos C.L., Hadziioannou G., Leclerc N., Lévêque P., Heiser T.
- Colloque Matériaux et Nanostructures Pi-Conjugués 09 (MNPC 09), Arcachon (France), Octobre 2009, « Étude des relations structure - propriétés optoélectroniques d'une nouvelle famille de copolymères alternés à faible largeur de bande interdite pour applications photovoltaïques », Biniak L., Chochos C.L., Leclerc N., Lévêque P., Heiser T., Hadziioannou G.
- European Polymer Congress (EPF'09), Graz (Autriche), Juillet 2009, « Syntheses, characterizations and device performances of new donor/acceptor alternating copolymers for bulk heterojunction solar cells », Leclerc N., Biniak L., Bechara R., Lévêque P., Hadziioannou G., Heiser T.
- Journées ICS-LIPHT, Albé (France), Juin 2009, « Syntheses, characterizations and device performances of donor/acceptor alternating copolymers for photovoltaic bulk heterojunction » Biniak L., Chochos C.L., Leclerc N., Lévêque P., Heiser T., Hadziioannou G.
- Europolymer Conference (EUPOC 2008), Gargnano (Italie), Juin 2008, « Thienothiophene derivatives used as macromolecular crystallization seed in polythiophene-fullerene blends: Syntheses, morphological characterizations and photovoltaic device performances », Leclerc N., Richard F., Biniak L., Bechara R., Lévêque P., Heiser T., Hadziioannou G.
- Séminaire InESS à mi parcours, Strasbourg, Avril 09, « Synthèses et caractérisations de nouveaux copolymères alternés donneur/ accepteur en vue d'applications aux cellules solaires à hétérojonction volumique », Biniak L., Chochos C.L., Leclerc N., Lévêque P., Heiser T., Hadziioannou G.

1.2. Posters:

- International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals, (ICSM 2010), Kyoto (Japon), Juillet 2010, « Structure – transport property relationships in thieno-thiophene containing donor-acceptor co-polymers » N. Leclerc, L. Biniak, C.L. Chochos, S. Fall, P. Leveque and T. Heiser
- International Conference on Organic Electronics (ICOE), Paris (France), Juin 2010, « Synthesis of Oligothiophene Copolymers Incorporating both Thieno[3,2-b]thiophene and 2,1,3-Benzothiadiazole Moieties: alkyl chain position effect on the optoelectronic properties », Biniak L., Chochos C.L., Hadziioannou G., Leclerc N., Lévêque P. and Heiser T.

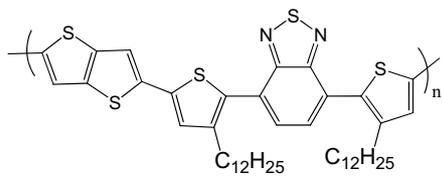
- European Material Research Society (E-MRS) Spring Conference, Strasbourg (France), Juin 2009, « Copolymers based on thiophene, thienothiophene and benzothiadiazole units: Syntheses, characterizations and bulk heterojunction device performances », Biniek L., Leclerc N., Bechara R., Lévêque P., Hadziioannou G., Heiser T.
- Ateliers Polymères & Photovoltaïque, Bordeaux (France), Octobre 2008, « Syntheses and characterizations of new donor/acceptor alternating copolymers for bulk heterojunction solar cells », Biniek L., Chochos C.L., Bechara R., Lévêque P., Leclerc N., Heiser T., Hadziioannou G.
- European Material Research Society (E-MRS) Spring Conference, Strasbourg (France), Mai 2008, « Thienothiophene derivatives used as macromolecular crystallization seed in polythiophene-fullerene blends: Synthesis, morphological characterization and photovoltaic device performances », Bechara R., Richard F., Biniek L., Leclerc N., Lévêque P., Brochon C., Heiser T., Hadziioannou G.

2. Publications

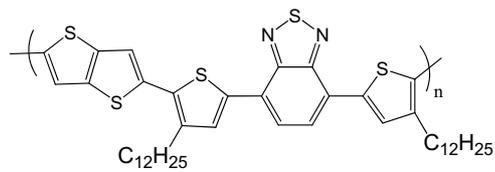
L. Biniek, C. L. Chochos, N. Leclerc, G. Hadziioannou, J. K. Kallitsis, R. Bechara, P. Lévêque, T. Heiser, A [3,2-*b*]thienothiophene-alt-benzothiadiazole copolymer for photovoltaic applications: Design, synthesis, material characterization and device performances, *J. Mater. Chem.*, **2009**, 19, 4946.

L. Biniek, C. L. Chochos, G. Hadziioannou, N. Leclerc, P. Lévêque, T. Heiser, Electronic Properties and Photovoltaic Performances of a Series of Oligothiophene Copolymers Incorporating Both Thieno[3,2-*b*]thiophene and 2,1,3-Benzothiadiazole Moieties, *Macromol. Rapid Commun.*, **2010**, 31, 651.

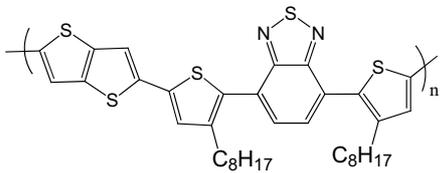
L. Biniek, S. Fall, C. Chochos, D. Anokhin, D. Ivanov, N. Leclerc, P. Lévêque, T. Heiser, Impact of the alkyl side chains on the optoelectronic properties of a series of photovoltaic low-band-gap copolymers, *Macromolecules*, **2010**, 43, 9779.



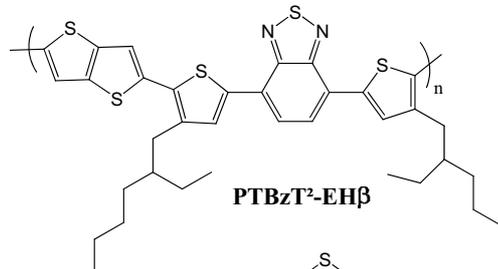
PTBzT²-C12 α



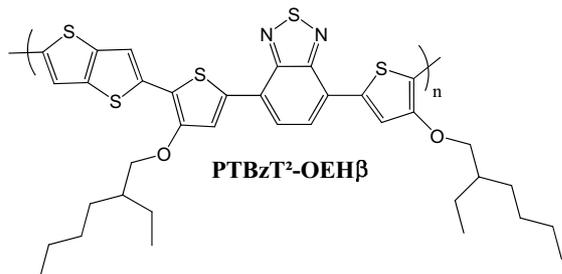
PTBzT²-C12 β



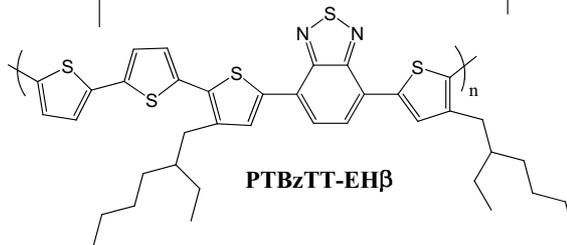
PTBzT²-C8 α



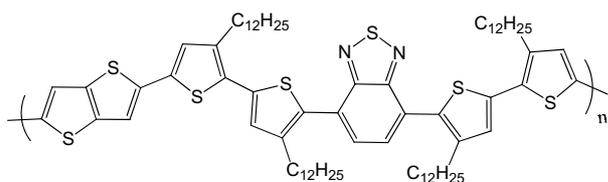
PTBzT²-EH β



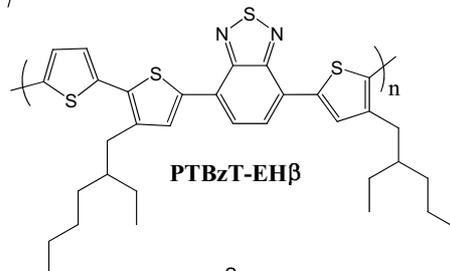
PTBzT²-OEH β



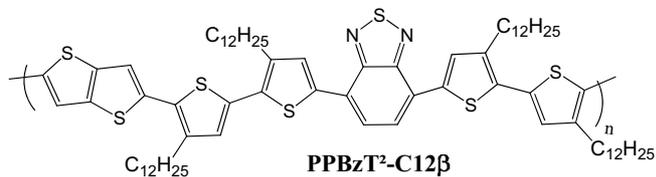
PTBzTT-EH β



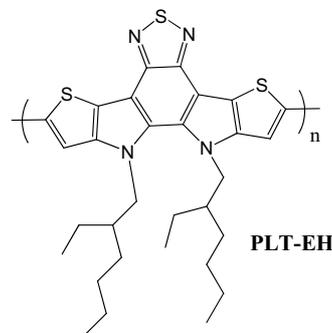
PPBzT²-C12 α



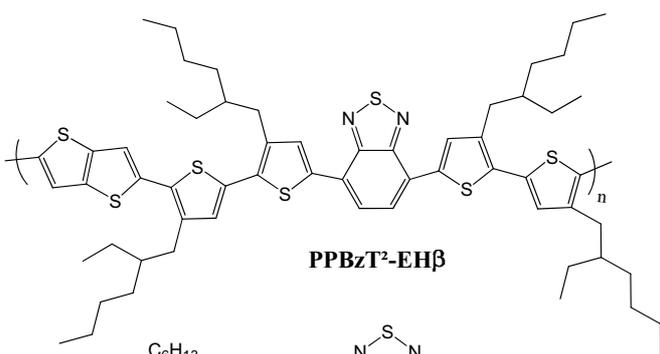
PTBzT-EH β



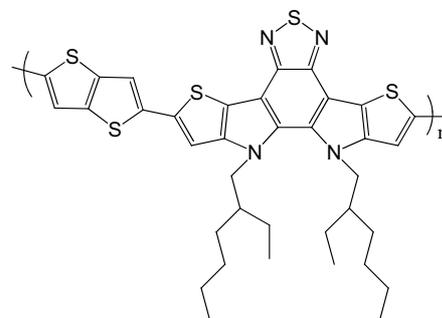
PPBzT²-C12 β



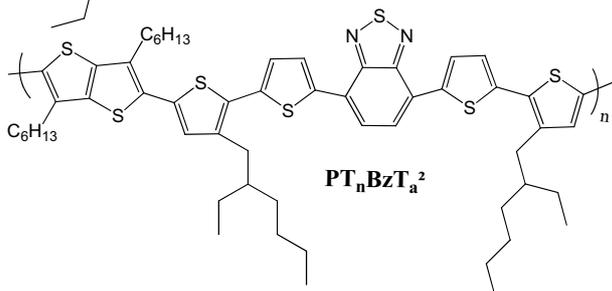
PLT-EH



PPBzT²-EH β



PLT-T²-EH



PT_nBzT_a²

Résumé

Les performances des cellules photovoltaïques organiques à hétérojonction volumique dépendent fortement des propriétés optoélectroniques du polymère semi-conducteur donneur d'électrons. Dans l'objectif d'améliorer le recouvrement avec le spectre solaire et donc la photogénération des charges, nous avons conçu et étudié toute une nouvelle famille de copolymères à faible bande interdite basés sur l'alternance d'unités thiophènes riches en électrons et 2,1,3-benzothiadiazoles pauvres en électrons. Nous avons également introduit une unité coplanaire, le thieno[3,2-*b*]thiophène afin de favoriser un bon transport de charge. Pour faciliter la mise en œuvre des matériaux, nous avons greffé diverses chaînes alkyles solubilisantes sur le squelette conjugué. En faisant varier de façon méthodique un certain nombre de paramètres structuraux (nature et position des chaînes alkyles, longueur du bloc donneur, introduction de motifs plans), nous avons mis en évidence des relations entre la structure chimique et les propriétés optoélectroniques et photovoltaïques.

La première partie de ce travail de thèse a consisté à synthétiser les différents monomères en utilisant les outils de la chimie organométallique. Les copolymères ont ensuite été obtenus par polycondensation par couplages organométalliques croisés.

Dans la deuxième partie nous avons évalué les relations structures / propriétés à travers des caractérisations électrochimiques, optiques, structurales et de transport de charges.

Nous avons finalement élaboré des cellules solaires à base de mélange copolymère: C₆₀-PCBM et corrélé les paramètres physiques aux propriétés optoélectroniques ainsi qu'à la structure des matériaux.

Mots clés : polymères semi-conducteurs à faible largeur de bande interdite, matériaux conjugués, copolymères alternés donneur-accepteur, réaction de couplages organométalliques croisés, propriétés optoélectroniques, cellule photovoltaïque organique.

Abstract

In the field of organic photovoltaic, conjugated electron donor polymers with improved optoelectronic properties are highly needed. Therefore, that research work is focused on the design and investigation of a new family of donor-acceptor alternating low band-gap copolymers, using 2,1,3-benzothiadiazole as electron-deficient unit, and thieno[3,2-*b*]thiophene and alkylthiophenes moieties as electron-rich units. By the inclusion of fused thiophene rings we intend to enhance the hole carrier properties. Various alkyl side-chains are introduced onto different positions along the conjugated backbone in order to reach efficient solubility in common organic solvents and simultaneously allow investigations of structure/properties relationships. We have also studied the effect of conjugation length and planarity on the optoelectronic properties.

In the first section we discuss the synthesis methods of the monomers which involve several organic and organometallic reactions. Then, the copolymers have been synthesized by Stille or Suzuki cross coupling polycondensation.

In the second part, special focus is devoted on how modifications in the conjugated backbone length and conformation (side chains length and positioning, coplanar units) are affecting the related material properties (electrochemical, UV-vis absorption, microstructure and charge carrier mobility).

Finally, we have elaborated bulk heterojunction solar cells based on copolymer:C₆₀-PCBM blend and correlated the OPV device performances with the optoelectronic properties of the polymers.

Key words: low band-gap semi-conducting copolymers, conjugated materials, donor-acceptor alternating copolymers, cross coupling reaction, optoelectronic properties, organic solar cells.