

ÉCOLE DOCTORALE DE PHYSIQUE ET CHIMIE-PHYSIQUE

ICPMS, UMR 7504

THÈSE présentée par :

Haci Ibrahim BULUT

soutenue le : **03 Juin 2015**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université de Strasbourg**

Discipline/ Spécialité : Chimie/Chimie des polymères et des matériaux

**Synthèse et caractérisation de
matériaux semi-conducteurs pour la
conversion photovoltaïque**

THÈSE dirigée par :

M. MERY Stéphane

Chargé de recherche (CNRS), Université de Strasbourg

RAPPORTEURS :

M. PORIEL Cyril

Chargé de recherche (CNRS), Université de Rennes

M. HIRSCH Lionel

Directeur de recherche (CNRS), Université de Bordeaux

AUTRE MEMBRE DU JURY :

M. WEISS Jean

Directeur de recherche (CNRS), Université de Strasbourg

A ma fille Leyla

Remerciements

Pendant ces trois années de thèse j'ai eu l'occasion de rencontrer beaucoup de personnes. Il y en a avec qui j'ai partagé mon quotidien et d'autres qui ont été de passage pour quelque temps. Mais chacune de ces rencontres m'aura permis de forger la personne que je suis aujourd'hui.

Je tiens à remercier dans un premier temps les membres du jury, Jean Weiss, Lionel Hirsch et Cyril Poriel d'avoir bien voulu juger mon travail de thèse et de m'avoir honoré de leur présence le jour de ma soutenance.

Je remercie ensuite mon directeur de thèse Stéphane Méry, pour sa gentillesse, son écoute, sa présence, ses conseils mais également pour m'avoir fait confiance dans les choix que j'ai pu faire. Je remercie bien entendu Nicolas Leclerc, mon co-directeur et mon encadrant qui a cru en moi pendant mon stage de M2 et m'a donné l'occasion de faire cette thèse. Tu as été pour moi un des meilleurs chefs que l'on puisse avoir et également au fil des années un véritable ami, merci.

Bien entendu je remercie les permanents du département d'Ingénierie des polymères de l'ICPEES, avec les directeurs successifs Pr. Luc Averous et Pr. Guy Schlatter. Sans oublier Anne H., Eric P., Catherine, Christophe et Christophe et Monsieur Sébastien. Je remercie tout particulièrement Cheng pour son efficacité dans la gestion du labo, car sans elle ma thèse aurait été plus compliquée, j'en suis sûr.

Je remercie également toutes les personnes avec qui j'ai pu collaborer de près ou de loin sur ce projet. Les physiciens de l'ICUBE, Pr. Thomas H. et Dr. Patrick L. pour leur aide dans ma compréhension de la physique des semi-conducteurs organiques, merci. Bien sûr, Olzhas et Tianyan qui ont mené les études physiques de certains de mes matériaux et aussi Nicolas et Sadiara pour leur aide. Je tiens à remercier Benoit Heinrich (IPCMS) pour son efficacité, sa disponibilité et son aide très précieuse dans la caractérisation des propriétés structurales de mes matériaux. Je remercie Antoine et Quentin pour le boulot réalisé ensemble dans la synthèse de certains des matériaux de ma thèse.

Je voudrais à présent remercier toutes les personnes avec qui j'ai passé plus de temps que ma famille ces trois dernières années. Patricia (choupinette), pour toutes les cigarettes fumées et les cafés bus autour de nos diverses discussions, et pour les moments de délire passés au labo. Murielle, ma compagne de bureau avec qui j'ai partagé les joies et les difficultés d'écrire une thèse, merci pour tout. Mais aussi, Stéphanie (pour tous nos moments de délire et de prise de tête), la belle Marie, Camille, Alice, la joyeuse Morgane, Stéphane, Thibaud et toutes les personnes de passage au labo avec qui j'ai pu sympathiser.

Enfin, je souhaite remercier ma famille pour leurs soutiens inconditionnels. Mon père et ma mère que je ne remercierai jamais assez et dont seul moi connais leurs sacrifices. Mes frères et sœurs aînés qui ont toujours été là pour moi, le petit dernier de la famille. A vous tous j'aimerais dire combien je vous aime. Mélanie, ma compagne, ma moitié, et maintenant la mère de ma fille chérie Leyla, je te remercie de m'avoir supporté pendant toutes ces années où je t'ai fait partager mon stress, ma fatigue, mes angoisses et mes insomnies. Merci à ma fille Leyla qui par sa naissance est venue illuminer ma vie.

Abréviations

| | |
|---------------------------------|---|
| A | Accepteur d'électron |
| AcOEt | Acétate d'éthyle |
| AcOH glac. | Acide acétique glacial |
| AcOK | Acétate de potassium |
| AFM | Atomic force microscope ou Microscope à force atomique ou |
| Al | Aluminium |
| Ag | Argent |
| Au | Or |
| Ba | Barium |
| BC | Bande de conduction |
| BDT | Benzodithiophène |
| BHJ | Bulk heterojonction (hétérojonction volumique) |
| BV | Bande de valence |
| BZ | Benzothiadiazole |
| C | Célérité de la lumière ($3 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$) |
| C ₆₀ | Fullerène |
| Ca | Calcium |
| CBZ | Carbazole |
| CBz | Chlorobenzène |
| CES | Chromatographie d'exclusion stérique |
| CHCl ₃ | Chloroforme |
| CH ₂ Cl ₂ | Dichlorométhane |
| CN-PPV | Cyano-polyphenylene vinylene |
| CuPc | Phthalocyanine de cuivre |
| D | Donneur d'électron |
| DFT | Density functional theory |
| DIO | 1,8-Diiodooctane |
| DMF | N,N-Diméthylformamide |
| DPP | Dicétopyrrolopyrrole |
| DSC | Calorimétrie différentielle à balayage |
| DTP | Dithinéopyrrole |
| ϵ_r | Permittivité diélectrique relative |
| e ⁻ | Electron |

| | |
|----------------|---|
| E_g | Energie de bande interdite |
| E_{GI} | Band gap à l'interface D-A ou différence d'énergie entre la HOMO(D) et la LUMO(A) |
| EQE | Rendement quantique externe |
| E_{OX} | Potentiel d'oxydation |
| E_{Red} | Potentiel de réduction |
| EtOH | Ethanol |
| eV | Electron Volt ($1 \text{ eV} = 1,6.10^{-19} \text{ J}$) |
| FBT | Fluoro-2,1,3-benzothiadiazole |
| FF | Facteur de forme |
| GIWAXS | Grazing Incidence Wide-Angle X-ray Scattering ou diffraction des rayons X aux grands angles |
| h | Constante de Planck ($6,6.10^{-34} \text{ J.s}$) |
| h^+ | Trou |
| H_2SO_4 fum. | Acide sulfurique fumant |
| HNO_3 | Acid nitrique |
| HOMO | Highest Occupied Molecular Orbital ou orbitale moléculaire occupée de plus grande énergie |
| I | Courant |
| ICT | Transfert de charge interne |
| I_D | Courant de drain |
| IQE | Rendement quantique interne |
| I_p | Indice de polymolécularité |
| ITO | Oxyde d'indium-étain |
| J_{sc} | Courant de court-circuit |
| λ | Longueur d'onde |
| L_D | Longueur de diffusion |
| LDA | Lithium diisopropylamide |
| LUMO | Lowest Unoccupied Molecular Orbital ou orbitale moléculaire vide de plus basse énergie |
| μ | Mobilité de porteur de charge |
| MEH-PPV | Poly[2-méthoxy-5-(2-éthyl-hexyloxy)-1,4-phénylène-vinylène] |
| MeOH | Méthanol |
| MoO_3 | Trioxyde de molybdène |
| η | Rendement conversion photovoltaïque |
| NBS | N-bromosuccinimide |
| n-Buli | n-Butyllithium |
| NIS | N-Iodosuccinimide |
| $Ni(dppp)Cl_2$ | Nickel (II) diphenylphosphinopropane chloride |
| <i>o</i> -DCB | 1,2-Dichlorobenzène |

| | |
|------------------------------------|---|
| OFET | Organic field-effect transistor ou transistor organique à effet de champ |
| OPV | Organic photovoltaic ou photovoltaïque organique |
| PCBM | 1-[3-(méthoxycarbonyl)propyl]-1-phényl-[6,6]C ₆₁ ou C ₇₁ |
| PCE | Power conversion efficiency ou rendement de conversion photovoltaïque |
| PDI | Pérylène diimide |
| Pd ₂ dba ₃ | Tris(dibenzylideneacetone)dipalladium (0) |
| Pd(PPh ₃) ₄ | Tetrakis(triphenylphosphine)palladium (0) |
| PE | Ether de pétrole |
| PEDOT:PSS | Poly(3,4-éthylènedioxythiophène):Poly(styrène sulfonate) de sodium |
| PEIE | Polyéthylèneimine, 80% ethoxylated |
| PFN | Poly [(9,9-bis(3'-(N,N-diméthylamino)propyl)-2,7-fluorène)-alt-2,7-(9,9-dioctylfluorène)] |
| PITN | Poly(isothianaphtène) |
| P3HT | Poly(3-hexylthiophène) |
| P-(o-Tolyl) ₃ | Tris(ortho-tolyl)phosphine |
| POM | Microscope optique en lumière polarisé |
| PTCBI | 3,4,9,10-pérylènetetracarboxylique-bis-benzimidazole |
| PTD | Pyridinothiadiazole |
| q | Charge élémentaire (1,6.10 ⁻¹⁹ C) |
| RMN | Résonnance magnétique nucléaire |
| SAXS | Small angle X-rays scattering ou Diffusion des rayons X aux petits angles |
| SCLC | Space Charge Limited Current ou courants limités par la charge d'espace |
| SCO | Semi-conducteur organique |
| SC | Semi-conducteur |
| SCE | Electrode au calomel saturée |
| Si | Silicium |
| SiO ₂ | Silice |
| SnMe ₃ Cl | Chlorure de triméthylétain |
| SOCl ₂ | Chlorure de thionyle |
| TAT | Triazatruxène |
| TEM | Transmission Electron Microscopy ou microscopie électronique en transmission |
| T _g | Température de transition vitreuse |
| THF | Tétrahydrofurane |
| TiOx | Oxyde de Titane |
| TPD | Thieno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione |
| TT | Thiénothiophène |
| TTz | Thiénothiadiazole |

| | |
|-----------------|--------------------------|
| V | Tension |
| V _D | Tension de drain |
| V _G | Tension de grille |
| V _{OC} | Courant de court-circuit |
| V _S | Tension de source |
| V _{TH} | Tension seuil |
| Zn act. | Zinc activé |
| ZnO | Oxyde de zinc |

Table des Matières

| | |
|-----------------------------|---|
| Introduction générale | 1 |
|-----------------------------|---|

Chapitre1: généralités

| | |
|---|-----------|
| Chapitre 1 : Généralités..... | 11 |
| 1. Propriétés des semi-conducteurs organiques..... | 11 |
| 1.1. Le caractère semi-conducteur et la conjugaison π dans les composés organiques..... | 11 |
| 1.2. Nature d'un SCO | 15 |
| 2. Principe de fonctionnement d'une cellule solaire organique | 15 |
| 2.1. Absorption des photons et génération des excitons..... | 16 |
| 2.2. Diffusion et dissociation des excitons | 17 |
| 2.3. Transport des charges | 17 |
| 2.4. Collecte des charges | 18 |
| 2.5. Caractéristiques électriques des cellules solaires organiques | 18 |
| 2.6. Les principaux verrous d'une cellule solaire organique | 21 |
| 2.7. Structure des cellules solaires | 27 |
| 3. Exemples d'optimisation d'une cellule solaire organique : de la structure (macro-) moléculaire au dispositif | 34 |
| 3.1. Exemple d'un semi-conducteur moléculaire donneur : Le p-DTS(FBTTh ₂) ₂ | 34 |
| 3.2. Exemple d'un polymère semi-conducteur donneur : Le PTB7 | 53 |
| 3.3. Conclusion | 60 |
| 4. Objectifs de la thèse | 61 |

Chapitre2: Polymères donneurs d'électrons

| | |
|--|-----------|
| Chapitre 2 : Polymères donneurs d'électrons | 69 |
| 1. Introduction..... | 69 |
| 2. Du Benzothiadiazole au Pyridinethiadiazole (PTD) | 71 |
| 2.1. Synthèse du PT ² PTD-TT..... | 72 |
| 2.2. Propriétés optiques, électrochimiques et morphologiques du PT ² PTD-TT | 77 |

| | | |
|------|---|-----|
| 2.3. | Propriétés de transport de charges et propriétés photovoltaïques du PT ² PTD-TT..... | 85 |
| 2.4. | Conclusion | 89 |
| 3. | Du Benzothiadiazole au Thienothiadiazole (TTz) | 90 |
| 3.1. | Synthèse du PT ² TTz-TT..... | 90 |
| 3.2. | Propriétés optiques et électrochimiques du PT ² TTz-TT | 92 |
| 3.3. | Conclusion | 96 |
| 4. | Du Benzothiadiazole au Thiéno pyrroledione (TPD) | 96 |
| 4.1. | Synthèse des polymères à base de TPD | 99 |
| 4.2. | Propriétés optiques et électrochimiques des polymères à base de TPD | 104 |
| 4.3. | Propriétés de transports de charges et photovoltaïques des polymères à base de TPD..... | 111 |
| 4.4. | Conclusion | 115 |
| 5. | Conclusion du chapitre | 115 |

Chapitre3: Semi-conducteurs moléculaires

| | |
|--|------------|
| Semi-conducteurs moléculaires | 125 |
| 1. Introduction..... | 125 |
| 1.1. Synthèse du TAT | 129 |
| 2. Du DDP alkylé aux chromophores nus | 131 |
| 2.1. Synthèse des matériaux..... | 132 |
| 2.2. Propriétés optiques, électrochimiques et structurales des matériaux à base de TAT en fonction du groupement électro-déficient | 134 |
| 2.3. Propriétés de transports de charges et photovoltaïques..... | 140 |
| 2.4. Effets du remplacement des chaînes EH sur le TAT par des chaînes octyles linéaires | 148 |
| 2.5. Conclusion | 152 |
| 3. Encombrement stérique des chromophores centraux | 152 |
| 3.1. Synthèse des matériaux à base de TAT avec des cœurs centraux encombrés | 154 |
| 3.2. Propriétés optiques des matériaux possédant des cœurs centraux encombrés..... | 158 |
| 3.3. Propriétés électrochimiques des matériaux possédant des chromophores encombrés..... | 161 |
| 3.4. Propriétés structurales des matériaux possédants des chromophores encombrés..... | 162 |
| 3.5. Propriétés photovoltaïques des matériaux possédants des chromophores encombrés..... | 167 |
| 3.6. Conclusion | 173 |
| 4. Chromophore central à base de Bodipy (Bore-dipyrométhène)..... | 174 |
| 4.1. Synthèse des molécules cibles à base de Bodipy | 178 |
| 4.2. Propriétés optiques, électrochimiques et structurales des matériaux à base de Bodipy comme chromophore central..... | 182 |

| | | |
|----------------------------------|--|------------|
| 4.3. | Propriétés de transport de charges et photovoltaïques | 185 |
| 4.4. | Conclusion | 187 |
| 5. | Le DPP-thiazole comme chromophore central | 188 |
| 5.1. | Synthèse du DPP(TzTAT) ₂ | 190 |
| 5.2. | Propriétés optiques, électrochimiques et structurales du DPP(TzTAT) ₂ | 191 |
| 5.3. | Propriétés de transport de charges et photovoltaïques | 194 |
| 5.4. | Conclusion | 195 |
| | Conclusion | 196 |
| Conclusion Générale | | 203 |
| Références..... | | 209 |
| Annexes..... | | 225 |
| 2. | Appareillage et techniques de caractérisations. | 225 |
| 1.1. | Réactifs et solvants | 225 |
| 1.2. | Caractérisations chimiques des matériaux..... | 225 |
| 1.3. | Etude des propriétés optiques par UV-Visible | 225 |
| 1.4. | Etude des propriétés électrochimiques..... | 226 |
| 1.5. | Etudes des propriétés de transports de charges..... | 227 |
| 1.6. | Elaboration des dispositifs photovoltaïques | 230 |
| 2. | Partie expérimentale | 234 |

Introduction Générale

Introduction générale

Il est admis depuis un certain temps déjà que les ressources en énergie fossile diminuent à grande vitesse, alors qu'augmente la demande énergétique mondiale, notamment dans les pays en développement. Les estimations prévoient une augmentation de la consommation d'énergie de 40% d'ici à 2020 et la population qui devrait atteindre 9 milliards d'habitants d'ici cinquante ans promet une hausse continue des besoins en énergie à long terme. La production d'électricité mondiale continue d'être en grande partie approvisionnée par ces mêmes ressources épuisables (charbon, gaz, pétrole...) avec une contribution de 68% sur le total de la production. Le nucléaire, dont le combustible est également limité, ne représentent que 12%, alors que les énergies renouvelables (hydraulique, solaire, éolienne...) représentent à peine 20%.^a

Parmi ces énergies dites renouvelables, le solaire et plus particulièrement le photovoltaïque possède un très grand avantage : le soleil est une source inépuisable d'énergie. L'énergie solaire est disponible partout sur terre et représente théoriquement, 900 fois la demande mondiale en énergie. Chaque mètre carré reçoit en moyenne 2 à 3 kWh par jour en Europe du nord et 4 à 6 kWh dans les régions méditerranéennes. Encore aujourd'hui, malgré cet avantage, le photovoltaïque ne représente que 4% de la production mondiale d'électricité. Une des raisons à cela est que le marché du photovoltaïque repose aujourd'hui en très grande majorité sur la technologie inorganique et en particulier sur les matériaux à base de silicium. Ces derniers nécessitent un seuil de pureté très élevé (grade photovoltaïque) qui entraîne un coût de fabrication encore actuellement très onéreux.

Le rendement de conversion de l'énergie lumineuse d'une cellule photovoltaïque commerciale à base de silicium est de 18 à 22% (pourcentage de photons solaires convertis en électricité), ce qui compense l'énergie mobilisée pour sa fabrication en 2 à 4 années environs et permet de produire de l'électricité excédentaire.¹ De fortes ruptures technologiques sont néanmoins indispensables pour réduire encore le coût du kilowatt photovoltaïque et augmenter les performances de ces systèmes. Pour réduire ce coût, les chercheurs étudient plusieurs pistes, dont la technologie basée sur les matériaux organiques.

Le photovoltaïque organique reste encore peu connu du public même s'il est apparu au début des années 90. Dans un court laps de temps, surtout ces 10 dernières années, de grandes avancées scientifiques et technologiques dans ce domaine ont permis de dépasser le seuil des 10% de rendement de conversion énergétique rendant par conséquent cette technologie organique plus visible et plus intéressante au niveau industriel. Le photovoltaïque organique présente certains avantages en comparaison au silicium, notamment :

^a http://www.cnrs.fr/cw/dossiers/dosnucleaire/darkcartes/1_production-mondiale-d-electricite.php

- Un faible coût de fabrication du fait i) des faibles quantités de matières utilisées, ii) des faibles températures nécessaires aux différentes étapes de la fabrication, ainsi que iii) une élaboration plus rapide et à grande échelle par l'utilisation de procédés d'impression roll-to-roll ou à jet d'encre, par exemple.
- Une grande flexibilité des modules par l'utilisation de substrats souples, rendue possible par des techniques de mise en œuvre par voie humide (solution) et à basse température.
- Une légèreté et une transparence des dispositifs qui élargi le champ d'application du photovoltaïque par son utilisation sur des surfaces de natures et de formes très différentes (bâtiment, textile, objet usuel du quotidien...).

Si la technologie du silicium est plus du ressort des compétences des physiciens, avec l'organique, il en est tout à fait autrement puisque ce domaine est multidisciplinaire est nécessite le travail collaboratif entre chimistes, physiciens et physico-chimistes. En effet, chaque étape de fabrication d'une cellule photovoltaïque organique nécessite des connaissances approfondies dans chacun de ces domaines d'activité, i.e. en chimie moléculaire, macromoléculaire et de plus en plus en chimie supramoléculaire pour la conception des matériaux organiques, en physico-chimie pour la caractérisation des matériaux et enfin en physique des semi-conducteurs et des dispositifs pour l'élaboration des cellules et leurs mesures physiques. Pour continuer à améliorer les performances dans ce domaine il est nécessaire que tous les intervenants cités ci-dessus interagissent afin de mieux comprendre la relation entre la structure chimique d'un matériau et ses propriétés optoélectroniques et les mécanismes chimiques et physiques qui régissent le fonctionnement des cellules solaires organiques. On peut ainsi optimiser la composition du mélange de matériaux constituant la couche active, le contrôle de l'organisation moléculaire, la nature des différentes interfaces, le contrôle du transfert électronique entre les différents matériaux et la stabilité dans le temps des différents composants de la cellule.

La couche active de la cellule photovoltaïque organique nécessite l'utilisation de deux semi-conducteurs possédant des caractères électroniques opposés l'un envers l'autre. Les niveaux énergétiques de chaque matériau vont leur conférer un caractère soit d'accepteur d'électron (A) soit de donneur d'électron (D). L'utilisation de ce type de matériaux dans des structures à réseaux interpénétrés (hétérojonction en volume) ou en multicouches a permis d'obtenir des rendements de conversion photovoltaïque de 10% à 12%, se rapprochant ainsi des rendements de conversion des cellules à base de silicium amorphe.

Ce manuscrit décrit mon travail de thèse, qui a consisté en la synthèse et l'optimisation de molécules organiques à caractère donneur d'électrons (D) pour leur utilisation dans des cellules photovoltaïques de type hétérojonction volumique. Le travail s'est plus particulièrement focalisé sur l'optimisation de deux

matériaux de référence issus du laboratoire, correspondant à un système polymère et un système moléculaire.

Le système polymère est construit sur la base d'une alternance d'unités électro-attracteurs et d'électro-donneurs. Le motif électro-attracteur est une triade de type thiophène-thiénopyrroledione-thiophène, à laquelle nous avons associé différentes unités électro-donneurs. Le système moléculaire quant à lui, présente une architecture en haltère sur la base d'une association de trois motifs : électro-donneur / électro-attracteur / électro-donneur. Le motif électro-donneur est un dérivé de triazatruxène (TAT), auquel a été associé différents types d'unité centrale électro-accepteur.

Du fait du caractère multidisciplinaire de ce projet et à la vue du nombre d'étapes entre la synthèse des matériaux jusqu'à leur caractérisation finale sous simulateur solaire, un certain nombre de collaborations ont été nouées autour de ce projet. Les analyses structurales et thermiques ont été effectuées par B. Heinrich (laboratoire IPCMS), les mesures de modélisation et de transport de charges ont été réalisées par P. Lévêque, Olzhas Ibraikulov et Tianyan Han (laboratoire ICube), les mesures électrochimiques sur les semi-conducteurs moléculaires ont été menées avec l'aide de R. Ziessel (laboratoire ICPEES) et enfin l'étude photovoltaïque sur les polymères a été réalisée par O. Ibraikulov (laboratoire ICube).

Ce manuscrit s'articule en trois chapitres, comme suit :

Le **premier chapitre** introduit la notion de semi-conducteur organique et décrit le principe général de fonctionnement des cellules solaires organiques ainsi que les principaux verrous. Enfin, l'analyse bibliographique détaillée de deux matériaux parmi les plus performants (un polymère et un semi-conducteur moléculaire, respectivement), permet d'illustrer les voies typiquement utilisées pour optimiser le rendement de conversion d'un dispositif photovoltaïque.

Le **second chapitre** est dédié à l'étude de nouveaux matériaux polymère à caractère donneur d'électrons. Après une introduction du polymère modèle à la base de notre étude, ce chapitre décrit la synthèse et les caractérisations physicochimiques et optoélectroniques des différentes variantes de polymères synthétisés. Enfin, dans la mesure du possible, les performances photovoltaïques obtenues avec ces polymères seront analysées et discutées.

Le **troisième chapitre** est le plus conséquent et traite des matériaux moléculaires à caractère donneur d'électrons. Une partie introductive permet d'abord de décrire les matériaux utilisés comme référence sur lesquelles notre étude est basée. Le chapitre décrit ensuite les différentes séries de molécules

étudiées, principalement en fonction des aspects structuraux et électroniques, avec une focalisation particulière sur la nature des motifs électro-attracteurs (chromophores) utilisés. Ce chapitre rassemble, pour chacune des séries de molécules étudiées, l'étude de leurs synthèses, de leurs propriétés électroniques et optiques et dans la mesure du possible l'analyse de leurs performances photovoltaïques en dispositif.

Pour finir, une **annexe** permet de reporter les modes opératoires de synthèses, les techniques de caractérisation optique et électrochimique, ainsi que les techniques d'élaboration et de mesure des dispositifs électriques et photovoltaïques.

Chapitre 1 : Généralités

Sommaire

| | |
|---|-----------|
| Chapitre 1 : Généralités..... | 11 |
| 1. Propriétés des semi-conducteurs organiques..... | 11 |
| 1.1. Le caractère semi-conducteur et la conjugaison π dans les composés organiques..... | 11 |
| 1.1.1 Propriétés électroniques des SCO | 13 |
| 1.1.2 Propriétés d'absorption..... | 13 |
| 1.1.3 Propriété de transport de charges | 14 |
| 1.2. Nature d'un SCO | 15 |
| 2. Principe de fonctionnement d'une cellule solaire organique | 15 |
| 2.1. Absorption des photons et génération des excitons..... | 16 |
| 2.2. Diffusion et dissociation des excitons | 17 |
| 2.3. Transport des charges | 17 |
| 2.4. Collecte des charges | 18 |
| 2.5. Caractéristiques électriques des cellules solaires organiques | 18 |
| 2.6. Les principaux verrous d'une cellule solaire organique | 21 |
| 2.6.1. Limite du spectre d'absorption | 21 |
| 2.6.2. Limite du transport des charges | 25 |
| 2.6.3. Contrôle de la morphologie de la couche active | 26 |
| 2.6.4. Stabilité de la cellule solaire | 27 |
| 2.7. Structure des cellules solaires | 27 |
| 2.7.1. La Structure bicouche..... | 28 |
| 2.7.2. La structure BHJ..... | 29 |
| 2.7.3. La structure à réseau interdigité | 32 |
| 3. Exemples d'optimisation d'une cellule solaire organique : de la structure (macro-) moléculaire au dispositif | 34 |
| 3.1. Exemple d'un semi-conducteur moléculaire donneur : Le p-DTS(FBTTh ₂) ₂ | 34 |
| 3.1.1. Influence de la nature chimique..... | 35 |
| 3.1.2. Influence de la symétrie de la molécule..... | 39 |
| 3.1.3. Influence de la pureté du matériau..... | 41 |
| 3.1.4. Influence de l'additif sur la morphologie de la couche active..... | 42 |
| 3.1.5. Optimisation du dispositif | 44 |

| | | |
|--------|---|----|
| 3.2. | Exemple d'un polymère semi-conducteur donneur : Le PTB7 | 53 |
| 3.2.1. | Influence des groupements fonctionnels sur les niveaux HOMO et LUMO du PTB1 | 54 |
| 3.2.2. | Optimisation du dispositif | 59 |
| 3.3. | Conclusion | 60 |
| 4. | Objectifs de la thèse | 61 |

Chapitre 1 : Généralités

1. Propriétés des semi-conducteurs organiques.

1.1. Le caractère semi-conducteur et la conjugaison π dans les composés organiques

Bien que le terme de semi-conducteur organique (SCO) soit introduit dès 1948 par D.D. Eley, à partir de l'observation d'une variation de la résistivité des phtalocyanines avec la température,² on attribue généralement la mise en évidence du caractère semi-conducteur (SC) d'un polymère organique à H. Schirakawa, A.J Heeger et A.G. MacDiarmid, suite à leur publication sur le polyacétylène en 1977.³ Cette étude leur vaudra leur prix Nobel de chimie en 2000 après que R.H. Friend ait publié une étude sur l'émission de lumière par des polymères conjugués.⁴ Le carbone est le principal élément constituant les matériaux SCO. Outre l'hybridation de type sp^3 , l'atome de carbone a la particularité de pouvoir se trouver sous deux formes supplémentaires d'hybridation, sp^2 et sp . Dans ces formes d'hybridation, les orbitales p_x et p_y se mélangent aux orbitales s pour former respectivement trois et deux liaisons covalentes σ pour sp^2 et sp . Les orbitales p_z qui pointent perpendiculairement au plan des liaisons σ forment alors une et deux orbitales moléculaires liantes π et anti-liantes π^* , pour respectivement sp^2 et sp (cf figure1 pour le cas de l'hybridation sp^2).

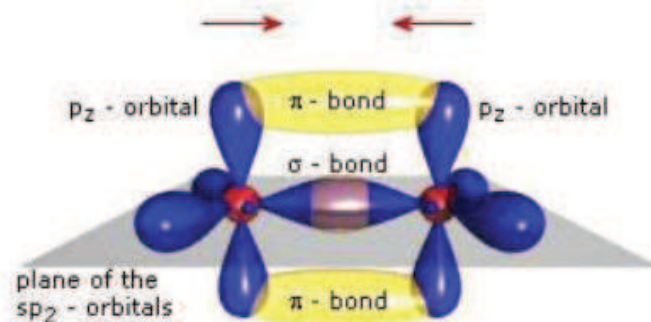


Figure 1 : structure des orbitales et des liaisons de l'éthylène.

L'orbitale moléculaire liante π est appelée HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) ou orbitale moléculaire occupée de plus grande énergie, et l'orbitale anti-liante π^* LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) ou orbitale moléculaire vide de plus basse énergie. L'intervalle d'énergie entre ces deux niveaux est appelé la bande interdite E_g . Comme on peut le voir dans la figure 2, la différence d'énergie entre les niveaux σ et σ^* est grande, supérieure à 5 eV, ce qui rend improbable tout passage d'électrons depuis la HOMO vers la LUMO et de fait explique le caractère isolant des matériaux organiques saturés. Ces

liaisons σ sont très stables et ce sont elles qui assurent la cohésion du squelette du matériau. Par contre, la différence d'énergie entre les orbitales π et π^* (E_g) est plus faible, inférieure à 3 eV ce qui permet de classer les matériaux organiques conjugués parmi les matériaux semi-conducteurs.

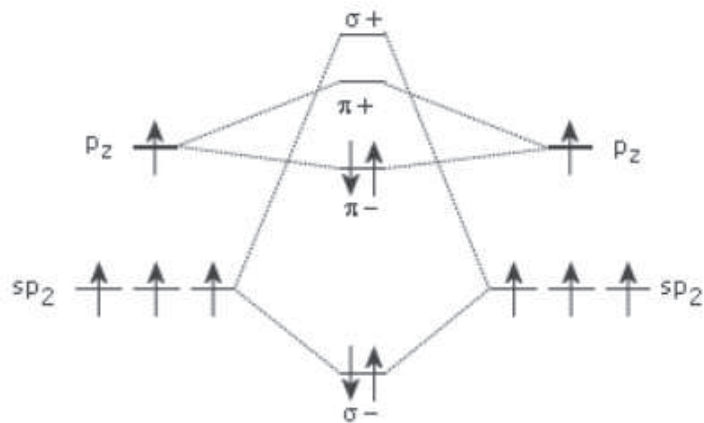


Figure 2 : schéma des niveaux énergétiques de la liaison C-C dans une hybridation sp^2 .

Lorsqu'une molécule organique présente une alternance de liaisons σ et π sur plusieurs unités d'atomes de carbone, on parle alors de conjugaison. Cette notion est synonyme d'une délocalisation des électrons des orbitales p_z , par recouvrement de ces dernières, le long de la chaîne conjuguée. L'augmentation de la délocalisation électronique le long de la chaîne s'accompagne d'une diminution de la valeur E_g . Nous pouvons observer cet effet sur la figure 3. Toutefois, cette diminution de la valeur de E_g avec la longueur de conjugaison ne peut à priori jamais atteindre 0 pour différentes raisons, notamment :

- Il est souvent admis que la délocalisation ne s'étend pas beaucoup plus loin qu'une dizaine d'unités monomères ou aromatiques puisqu'au-delà, des torsions de chaînes liées à des rotations entre deux unités apparaissent et affaiblissent le recouvrement des orbitales p_z responsables de cette délocalisation.

- La différence de longueur entre une liaison σ et une liaison π (la liaison σ est sensiblement plus longue, effet également appelé Bond Length Alternation ou BLA) impose une barrière énergétique pour passer de l'une à l'autre. La distorsion du réseau liée à ce passage est appelée distorsion de Peierls et impose un gap d'énergie entre la HOMO et la LUMO.

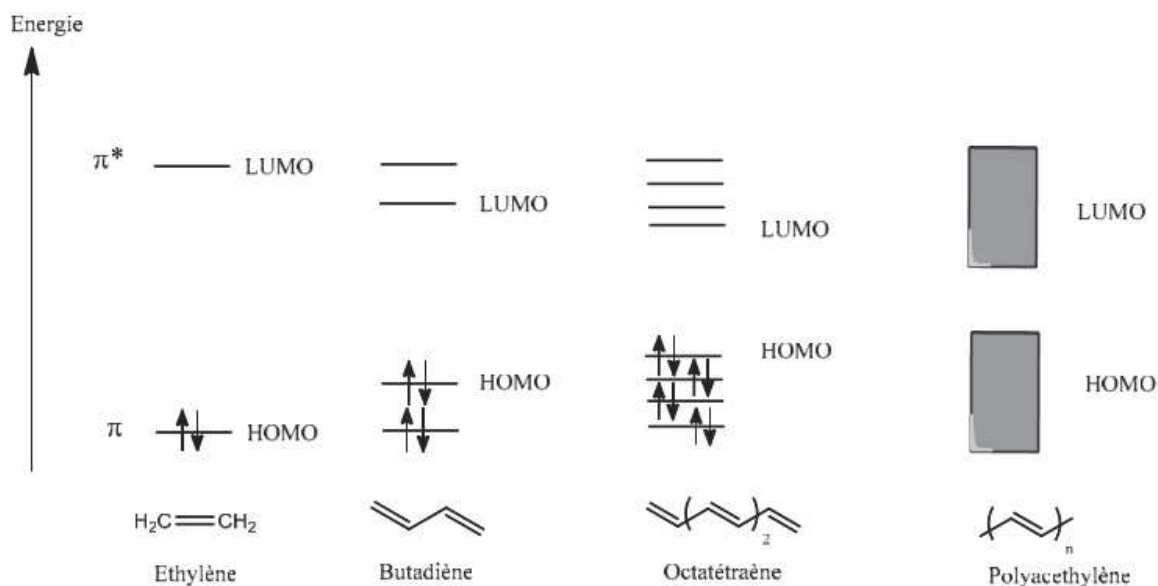


Figure 3 : illustration de la diminution de E_g avec l'augmentation de longueur de conjugaison.

1.1.1 Propriétés électroniques des SCO

Par analogie aux SC inorganiques, les SCO peuvent être classés en deux catégories en fonction de la position relative de leurs niveaux HOMO et LUMO. En effet, on classe les SCO en deux catégories : type p ou donneur d'électrons et type n ou accepteur d'électrons. La classification d'un SCO dans l'une ou l'autre de ces catégories dépend de sa capacité à perdre ou à recevoir un électron. En d'autres termes, ça dépend de son potentiel d'ionisation (position de sa HOMO) et de son affinité électronique (position de sa LUMO). Ainsi, si un matériau présente un potentiel d'ionisation faible (HOMO peu profonde par rapport au niveau du vide), il est classé comme matériau à caractère donneur d'électrons, donc facilement oxydable (perte d'un électron). Par opposition, un matériau présentant une affinité électronique élevée (LUMO profonde par rapport au niveau du vide) va être classé comme matériau à caractère accepteur d'électrons, donc facilement réductible (gain d'un électron).

1.1.2 Propriétés d'absorption

Nous avons vu que dans les SCO la largeur de la bande interdite E_g est globalement inférieure à 3 eV. L'énergie lumineuse correspondant à cette transition HOMO-LUMO est située dans le domaine du visible, ce qui confère à ces SCO des propriétés d'absorption et d'émission de lumière dans le visible (les matériaux conjugués sont souvent très colorés). Cette énergie de bande interdite dépend fortement de la conjugaison des matériaux. Il est donc possible de moduler assez aisément l'absorption de ces SCO sur une large gamme de longueur d'ondes dans le visible. La relation qui lie E_g à la longueur d'onde λ est décrite par l'équation (1).

De plus, les SCO possèdent de hauts coefficients d'absorption (de l'ordre de 10^5 cm^{-1}) ce qui permet de d'absorber efficacement les photons pour des films de très faible épaisseur (typiquement 100 nm).

$$E_g(eV) = \frac{h.c}{\lambda} = \frac{1,24}{\lambda} \quad (1)$$

où la longueur d'onde λ est exprimée en μm ($h.c/q = 6,62 \times 10^{-34} \cdot 3 \times 10^8 / 1,6 \times 10^{-19} = 1,24 \times 10^{-6} \text{ m}$).

1.1.3 Propriété de transport de charges

Contrairement aux matériaux inorganiques où les charges sont délocalisées, dans les SCO le désordre et les effets de polarisation conduisent à une forte localisation des charges, qui implique un transport de charge principalement par saut. Dans le cas du transport délocalisé, une charge se comporte comme un électron libre. Elle peut diffuser au travers du réseau cristallin grâce aux fortes interactions des bandes de valence BV ou de conduction BC du matériau. C'est pour cette raison que les SC inorganiques possèdent des mobilités de charges μ (rapport entre la vitesse de dérive des charges et le champ électrique appliqué exprimé en $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) très élevées. La mobilité des électrons dans du silicium cristallin de type n faiblement dopé ($N_D = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) à température ambiante est ainsi supérieure à $1000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Le transport par saut résulte de la localisation des charges dans des puits de potentiel car dans les SCO la faible interaction des orbitales moléculaires HOMO et LUMO empêche la création de bande de conduction et de valence à travers tout le matériau.⁵ Le transfert de charge se fait alors par saut d'un site à l'autre, et dans ce cas la mobilité augmente lorsqu'on augmente la température.

Dans les SCO, et plus particulièrement dans le cas des polymères conjugués, nous pouvons définir deux types de transport de charges à travers le matériau :

- le transport intramoléculaire: les charges sont transportées le long de la chaîne conjuguée tant qu'elles ne se heurtent pas à des défauts comme des torsions, des repliements de chaînes ou des ruptures de conjugaison, par exemple. Néanmoins ce type de transport ne permet pas le déplacement des charges sur des distances macroscopiques.
- Le transport intermoléculaire : les charges passent d'une molécule à l'autre (ou d'une chaîne à l'autre) par le phénomène de saut. Les polymères étant souvent amorphes ou semi-cristallins, la mobilité des charges est souvent limitée par ce type de transport.⁶

Pour ces raisons, les SCO possèdent généralement des valeurs de μ de l'ordre de 10^{-3} à $10^{-1} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ dans le cas des polymères, et des valeurs de μ parfois plus élevées dans le cas des SC moléculaires ($\sim 1\text{-}15 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$).⁶

1.2. Nature d'un SCO

Les SCO peuvent être classés selon leur nature macromoléculaire ou moléculaire, et ce, peu importe leur caractère donneur ou accepteur d'électrons.

- Les polymères semi-conducteurs sont caractérisés par un enchaînement d'unités de répétition, appelés monomères et qui forment de longues chaînes présentant des masses molaires supérieures à $5000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. En polycondensation conventionnelle, le faible contrôle de la masse molaire des chaînes en croissance entraîne un mélange plus ou moins hétérogène en masse caractérisé par l'indice de polydispersité (IP). La valeur de IP sera d'autant plus proche de 1, que les chaînes macromoléculaires constituant le matériau seront homogènes en masse. Ces SCO polymères présentent bien souvent l'avantage des matériaux plastiques, à savoir un caractère filmogène et de bonnes propriétés mécaniques permettant une mise en forme aisée.
- Les SCO moléculaires ou « petites molécules » sont caractérisés par une faible masse molaire (souvent inférieur à $2000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) et donc par un enchaînement de quelques unités de conjugaison seulement. L'avantage de ces matériaux réside dans leur structure chimique bien définie, un caractère intrinsèquement mono-disperse et leur synthèse généralement plus simple et plus facilement reproductible. Enfin, leur purification est souvent plus aisée bien que plus technique (cristallisation, précipitation contrôlée etc...). Leur caractère mono-disperse associé à leur petite taille par comparaison aux polymères leur confèrent souvent un caractère cristallin ou mésomorphe qui mène à des mobilités de charges habituellement supérieures à celles des matériaux polymères. Ainsi, en utilisant des transistors organiques à effet de champ (OFET pour Organic Field-Effect Transistor), des mobilités légèrement supérieures au Si amorphe ($0,1\text{-}1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) et s'approchant du Si poly-cristallin ($>10 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) sont régulièrement atteintes aujourd'hui.⁷

2. Principe de fonctionnement d'une cellule solaire organique

Le principe d'une cellule photovoltaïque organique est de convertir l'énergie lumineuse en un courant électrique. Ce processus est rendu possible par la présence d'une couche active organique entre deux électrodes. Le mécanisme de fonctionnement d'une telle cellule peut être décrit en quatre étapes⁸ :

- absorption des photons et génération des excitons.
- Diffusion et dissociation des excitons aux interfaces D/A.
- Transport des porteurs de charges sous l'effet du champ électrique interne.
- Collecte des charges par les électrodes.

Ces quatre étapes peuvent être schématisées comme sur la figure 4. Nous prendrons ici l'exemple d'une cellule bicouche afin d'en faciliter la lecture. Nous commenterons dans la suite plus en détail ces étapes et discuterons des principaux points limitant les performances des cellules solaires organiques.

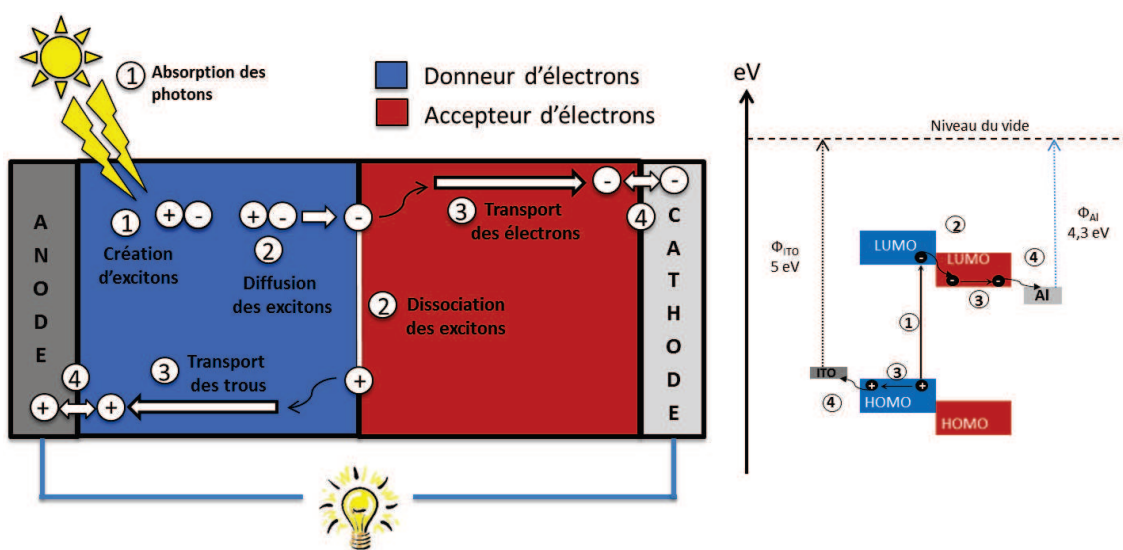


Figure 4 : schéma du processus photovoltaïque dans une cellule solaire organique.

2.1. Absorption des photons et génération des excitons

Pour une bonne efficacité de photogénération d'excitons, les matériaux de la couche active doivent présenter un spectre d'absorption qui recouvre le maximum du spectre solaire. En effet, par absorption de photons suffisamment énergétiques, une transition électronique est rendue possible pour les électrons (e^-) de la bande HOMO vers la bande LUMO du matériau qui absorbe (le matériau D dans la plupart des cas). Cette transition entraîne l'apparition d'un exciton formé d'une paire électron-trou (e^-h^+), liée par les forces de Coulomb. Du fait de la faible constante diélectrique des matériaux SCO ($\epsilon_r \approx 2-4$), l'énergie de liaison de l'exciton est trop élevée⁹ (0,3-1 eV) pour que celui-ci soit dissocié en charges libres par simple agitation thermique.¹⁰ Pour être dissocié, cet exciton va devoir rejoindre une interface D/A qui permettra l'extraction de l'électron vers la LUMO d'une molécule à caractère accepteur d'électrons. La différence d'énergie entre les deux LUMO doit être supérieure aux forces de Coulomb, que l'on estime à environ 0,3 eV. Les explications ci-dessus sont basées sur une photogénération de charge au niveau du composé donneur, le

processus inverse, basé sur l'absorption du composé accepteur est également valable et nécessite cette fois une différence d'énergie des niveaux HOMO d'environ 0.3 eV.

2.2. Diffusion et dissociation des excitons

Nous avons vu que l'énergie de liaison de l'exciton est trop grande pour qu'il se dissocie par le simple apport d'énergie dû à l'agitation thermique. De ce fait, l'exciton doit diffuser rapidement à travers le matériau D vers une interface D/A pour y être dissocié. Il faut ici prendre en compte plusieurs paramètres afin de comprendre ce processus.

La durée de vie d'un exciton dans un SCO est de l'ordre de 10^{-6} μ s,¹¹ durant lequel l'exciton diffuse de façon aléatoire au sein du matériau D (qui a absorbé le photon) pour rejoindre une interface avec le matériau A. Le mécanisme par lequel l'exciton atteint l'interface n'est pas bien défini. On ne sait pas si le mécanisme prépondérant est la diffusion ou le transfert d'énergie. Dans tous les cas la longueur de diffusion (L_D) de l'exciton ne représente qu'une dizaine de nanomètre.^{12,13}

Une fois à l'interface, si la différence entre l'énergie de la LUMO du matériau D et la LUMO du matériau A est plus élevée que l'énergie de liaison de l'exciton ($> 0,3$ eV), alors ce dernier pourra se dissocier par le transfert d'un électron de la LUMO(D) vers la LUMO(A). On a ainsi un e^- et un h^+ dissociés qui se trouvent respectivement dans la LUMO(A) et la HOMO(D), c'est ce que l'on appelle l'état à transfert de charge.

Le mécanisme de transfert de charges est en compétition avec la recombinaison des excitons. Plusieurs mécanismes de recombinaison, que nous verrons plus loin, peuvent intervenir et diminuer la quantité de charges extraites aux électrodes. Une fois l'exciton dissocié, l'étape suivante est le transport des porteurs de charges libres aux électrodes.

2.3. Transport des charges

Afin de diminuer l'accumulation des charges libres aux interfaces D/A et ainsi minimiser les phénomènes de recombinaison, il est essentiel de transporter rapidement ces charges vers les électrodes pour les extraire. Leur déplacement est principalement influencé par le champ électrique interne, orienté de la cathode vers l'anode, qui est créé par la différence de travail d'extraction des deux électrodes. Dû au relatif désordre des matériaux organiques, un certain nombre d'états localisés se forment dans la bande interdite et jouent le rôle de piège lorsqu'une charge tombe dans un de ces états. La mobilité des transporteurs de charge est alors définie comme une mobilité moyenne dépendant de la mobilité des porteurs de charges libres en fonction du temps, comme décrit dans la relation (2).¹⁴

$$\mu = \mu_0 \frac{t_L}{t_L + t_p} \quad (2)$$

μ = mobilité moyenne

μ_0 = mobilité des porteurs libres

t_L = durée de vie moyenne des porteurs libres

t_p = durée de vie moyenne des porteurs piégés

Un bon équilibre entre la mobilité des trous et celle des électrons au sein de la couche active est nécessaire afin d'éviter le phénomène de charge d'espace qui a pour conséquence d'écranter le champ électrique interne.¹⁵ Dans une cellule solaire organique classique constituée d'une couche active d'une centaine de nanomètre d'épaisseur, une mobilité de l'ordre de 10^{-3} - 10^{-4} $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ est suffisante pour extraire les charges efficacement.

2.4. Collecte des charges

Une fois les charges acheminées vers les électrodes, elles sont collectées et distribuées au circuit extérieur. Pour une collecte efficace, la barrière énergétique à franchir par les porteurs doit être la plus faible possible. La qualité du contact (phénomène d'impureté, rugosité de surface, couches d'interface dont on donnera quelques exemples dans la suite de ce manuscrit...) entre la couche active et les électrodes peut très fortement influencer cette étape.

2.5. Caractéristiques électriques des cellules solaires organiques

La mesure des propriétés électriques d'une cellule solaire organique (ou non) est réalisée à l'aide d'un montage constitué d'un simulateur solaire permettant de reproduire le rayonnement lumineux provenant du soleil. Le courant extrait de la cellule solaire est mesuré en fonction de la tension appliquée à ses bornes dans l'obscurité et en présence de lumière. Ainsi, il est possible de représenter ces caractéristiques au travers d'une courbe (Intensité-Potentiel) I-V comme sur la figure 5, et d'en tirer certaines caractéristiques électriques de la cellule.¹⁶

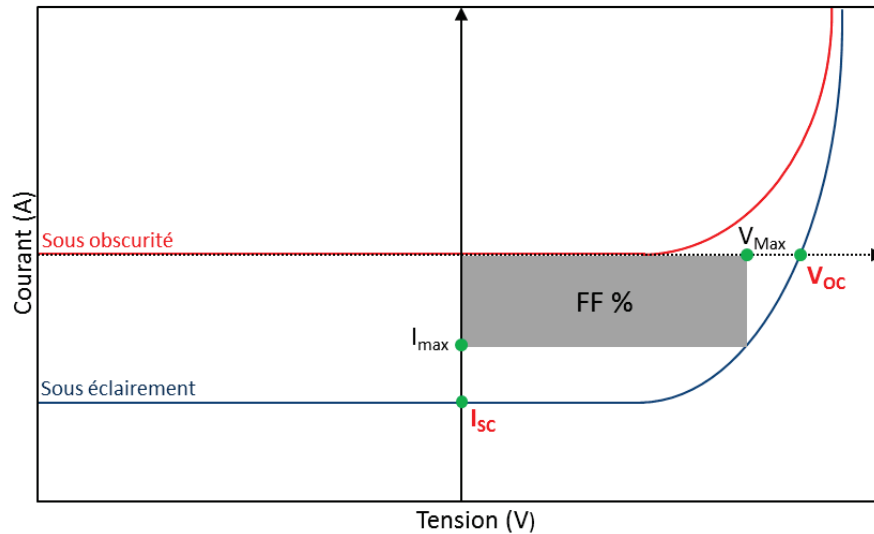


Figure 5 : caractéristiques I-V d'une cellule solaire organique sous obscurité et sous lumière.

Dans l'obscurité, la cellule se comporte comme une diode avec un courant très faible pour des tensions négatives (appelé courant de saturation) et présente 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 délivrée par la cellule est maximale au point de fonctionnement pour lequel le produit $I.V$ est le plus grand. Ce point définit le paramètre de Facteur de Forme (ou Fill-Factor) (FF) qui rend compte de la qualité de redressement de la diode. A partir des paramètres ainsi obtenus il est possible de calculer le rendement de conversion photovoltaïque η donné par la relation (3).

$$\eta = \frac{V_{OC} \cdot I_{SC} \cdot FF}{P_{in}} \quad (3)$$

- Le rendement conversion énergétique de la cellule η : exprimé en %, il représente la performance de la cellule solaire et traduit le pourcentage de puissance lumineuse incidente convertie en puissance électrique.
- La tension de circuit ouvert ou V_{OC} (V) : ce paramètre correspond à la tension mesurée aux bornes de la cellule sous illumination lorsqu'aucun courant ne circule. Scharber et al.¹⁷ ont montré qu'elle est en première approximation, équivalente à la valeur de E_{GI} ($E_{LUMO(A)} - E_{HOMO(D)}$). Mais on sait que la qualité des interfaces avec les électrodes, l'état de la morphologie de la couche active et plus généralement la recombinaison des porteurs de charges ont également une grande influence sur la valeur de cette tension.¹⁸

- Le courant de court-circuit ou I_{sc} (A) : il représente le courant délivré par la cellule sous illumination lorsque la tension appliquée à ses bornes est nulle. Ce paramètre va dépendre fortement des
- propriétés d'absorption de la couche active (et donc du nombre d'électrons photogénérés), de l'efficacité du transport des charges (donc de la mobilité des porteurs et de la morphologie de la couche active), et enfin de la qualité de la collecte des charges aux électrodes.
- Le facteur de forme ou FF (%) : ce paramètre permet d'évaluer la qualité du dispositif au travers de l'allure de la courbe I-V. Le FF est égal au rapport de la puissance électrique maximale effective sur la puissance maximale théorique de la cellule, l'expression du FF est donnée dans la relation (4).

$$FF = \frac{P_{max}}{V_{OC} \cdot I_{SC}} = \frac{I_{max} \cdot V_{max}}{V_{OC} \cdot I_{SC}} \quad (4)$$

P_{max} (W.m⁻²): Puissance maximale pouvant être délivrée par la cellule

I_{max} (A): Courant maximal

V_{max} (V): Tension maximale

Plus le facteur de forme est élevé, plus la caractéristique de la cellule se rapproche de celle d'une source idéale de courant I_{sc} . Comme nous pouvons le voir dans la relation (4), FF est relié à V_{oc} et à I_{sc} et va donc dépendre de l'ensemble des paramètres affectant ces derniers.

- La puissance incidente P_{in} (W.m⁻²) : c'est la puissance de la source lumineuse émise par le simulateur. Pour des mesures calibrées, elle est de 100 mW.cm⁻² et correspond à la puissance solaire reçue à travers l'atmosphère terrestre sous un angle d'incidence de 48,2° (spectre AM1.5G).

Un autre paramètre important de l'OPV est l'EQE (rendement quantique externe). Il correspond au rapport entre le nombre d'électrons collectés et le nombre de photons incidents en fonction d'une longueur d'onde donnée. L'EQE se calcule à partir de l'équation (5).

$$EQE = \frac{h \cdot J_{sc} \cdot c}{q \cdot G \cdot \lambda} = 1,24 \frac{J_{sc}}{G \cdot \lambda} \quad (5)$$

J_{sc} (mA.cm⁻²) : densité de courant de court-circuit

λ (μm) : longueur d'onde considérée

G (W.cm⁻²) : puissance lumineuse reçue par l'échantillon à la longueur d'onde λ

q (C) : charge élémentaire

h (J.s) : constante de Planck

c ($m.s^{-1}$) : célérité de la lumière

Notons que $G/(hc/\lambda)$ représente le nombre de photons incidents par unité de temps à la longueur d'onde λ et J_{sc}/q représente le nombre d'électrons collectés par unité de temps à la longueur d'onde λ , en supposant que l'intensité photo-générée est égale à l'intensité de court-circuit.

Dans cette partie, nous avons vu les principales caractéristiques électriques d'une cellule solaire organique et les paramètres ayant une influence sur ces propriétés électriques. Nous allons par la suite aborder les principaux verrous qui limitent les performances de la cellule.

2.6. Les principaux verrous d'une cellule solaire organique

Bien que l'OPV soit une technologie assez récente, de nombreuses avancées dans le domaine ont permis de faire évoluer les méthodes de mise en œuvre des cellules en même temps que la nature des matériaux utilisés dans la couche active pour atteindre aujourd'hui des rendements de conversion supérieurs à 10%. Néanmoins, un certain nombre de facteurs freinent encore le développement et la commercialisation de cette technologie. Nous verrons dans ce chapitre certains verrous tels que la limite du spectre d'absorption des matériaux, la faible mobilité de porteurs des charges, le manque de contrôle de la morphologie de la couche active et la faible durée de vie des cellules.

2.6.1. Limite du spectre d'absorption

Une des limites qui apparaît dès la première étape de fonctionnement de la cellule est le trop faible recouvrement spectral des composés organiques constituant la couche active avec le spectre solaire. Comme il est schématisé sur la figure 6, le rayonnement solaire possède un spectre très large allant de 300 à 2500 nm. La très grande majorité des SCO possèdent des spectres d'absorption dans le visible et parfois dans le proche IR avec des coefficients d'extinctions molaires compris entre 10^4 et 10^5 $L.mol^{-1}.cm^{-1}$. Malgré cela, si nous prenons comme exemple un matériau comme le P3HT (poly(3-hexylthiophène)) qui possède une bande interdite de 1,9 eV correspondant à une longueur d'onde maximale d'absorption de 650 nm (équation (1)), il n'absorbera au maximum que 23% des photons solaires incidents. Un matériau qui possède une énergie de bande interdite E_g de 1,4 eV, qui correspond à une longueur d'onde maximale d'absorption de 950 nm, pourra collecter au maximum environ 51% des photons (figure 6).

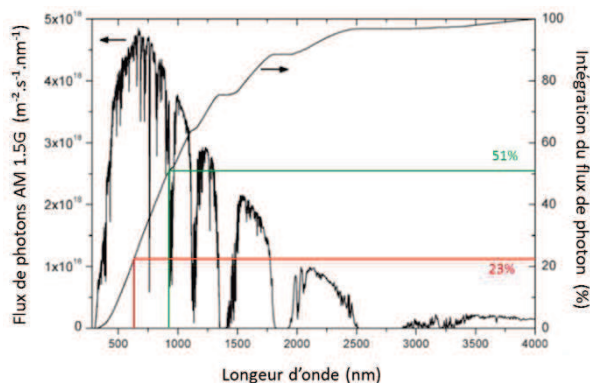


Figure 6 : spectre d'émission du soleil dans les conditions AM 1.5G.

La diminution de la bande interdite des SCO permet donc d'augmenter la quantité de photons absorbés, (à condition de garder une largeur spectrale d'absorption importante), permettant au final d'améliorer les performances des cellules solaires organiques. Ceci est vrai dans les limites fixées par Queisser pour des cellules solaires à homo-jonction, à savoir jusqu'à une énergie de bande interdite de l'ordre de 1,1 eV, considérée comme optimale.¹⁹ A partir d'un matériau donné, correspondant à un diagramme d'énergie fixé, la diminution de la bande interdite peut s'obtenir de trois façons : par abaissement du niveau LUMO (augmentation de l'affinité électronique), par augmentation du niveau HOMO (diminution du potentiel d'ionisation) ou par les deux actions conjointes. Cependant, il est nécessaire de porter une attention particulière à la modification de ces niveaux d'énergie. En effet si l'on considère un travail d'ingénierie sur le matériau donneur d'électrons (cas le plus courant dans la littérature), un abaissement du niveau LUMO trop prononcé peut mener à la diminution (voir l'annulation) du phénomène de dissociation de l'exciton à l'interface D/A (cf. chapitre 2.2). Inversement, un niveau HOMO moins profond entraîne une diminution de la valeur de V_{oc} (cf. chapitre 2.5). Ce travail d'ingénierie est donc à pratiquer avec précaution. Il existe cependant quelques règles d'ingénierie (macro-) moléculaire et nous allons voir dans la suite, quels sont les moyens utilisés par les chimistes pour diminuer la valeur de la bande interdite des matériaux organiques.

2.6.1.1. Diminution de la largeur de bande interdite des matériaux organiques

a. La structure quinoïdale

En 1984 une étude de Wudl sur le poly(isothianaphtène) (PITN) montre qu'il est possible de diminuer E_g par l'augmentation du caractère quinoïdal du thiophène. Les systèmes polyaromatiques tels que le polythiophène présentent la particularité d'avoir un état fondamental non-dégénéré avec une structure aromatique et une structure quinoïde (figure 7).²⁰

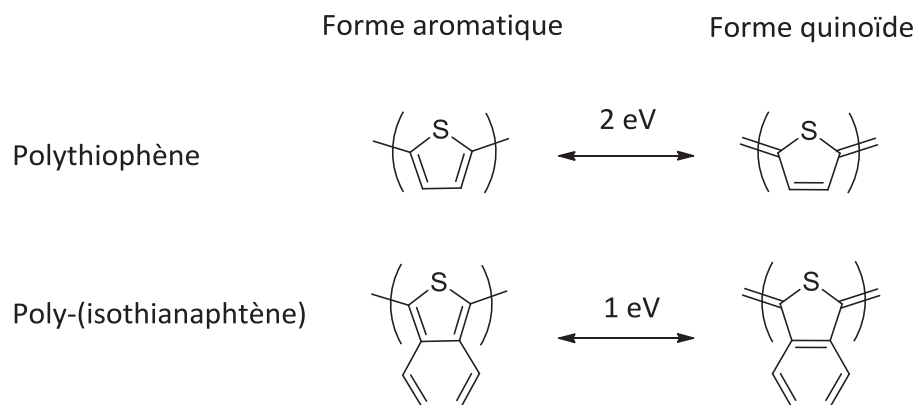


Figure 7 : exemple de stabilisation de la structure quinoïdale dans les dérivés de polythiophène.

Bien que la forme aromatique soit énergétiquement plus stable, les résultats théoriques ont montrés que la forme quinoïdale présentait un gap E_g plus faible. L'énergie de résonance du benzène (152 kJ.mol^{-1}) étant plus grande que celle du thiophène (122 kJ.mol^{-1}), la fusion du cycle benzénique et du noyau thiophène dans le cas du PITN, contribue à stabiliser la forme quinoïdale du cycle thiophène du PITN à l'état fondamental. La valeur de la bande interdite E_g passe ainsi de 2 eV pour le polythiophène à 1 eV pour le PITN.

b. L'alternance d'unités donneur et accepteur d'électrons (effet push-pull)

En 1996, Brocks et *al.*²¹ ont mis en évidence par des calculs théoriques, une diminution de la bande interdite par hybridation des niveaux énergétique sur une série de polymère à base de squaraine. En effet, en combinant un motif accepteur d'électron (a) à base de squaraine avec des motifs donneur d'électrons (d), ils sont montrés que la bande interdite du motif conjugué ainsi obtenu est le produit d'une hybridation des niveaux énergétique (HOMO (d) et LUMO (a)) (figure 8). Par extension du monomère au polymère, des hybridations supplémentaires se rajoutent et conduisent à un polymère avec une petite largeur de bande interdite.

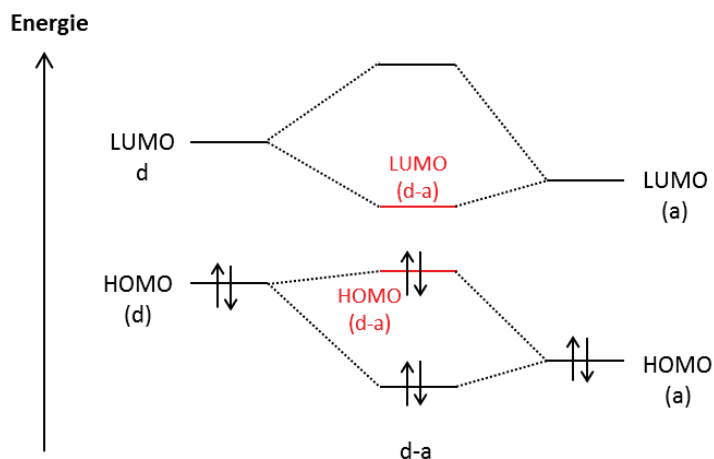


Figure 8 : hybridation des niveaux énergétiques dans un matériau de type d-a.

Nous pouvons voir sur la figure 9 quelques exemples de motifs donneurs et accepteurs, couramment utilisés en optoélectronique. Par la combinaison de ces unités entre elles, il est possible de synthétiser une très grande variété de matériaux SCO (polymère ou molécule) possédant chacun une largeur de bande interdite différente et pouvant ainsi recouvrir des gammes variées du spectre visible.

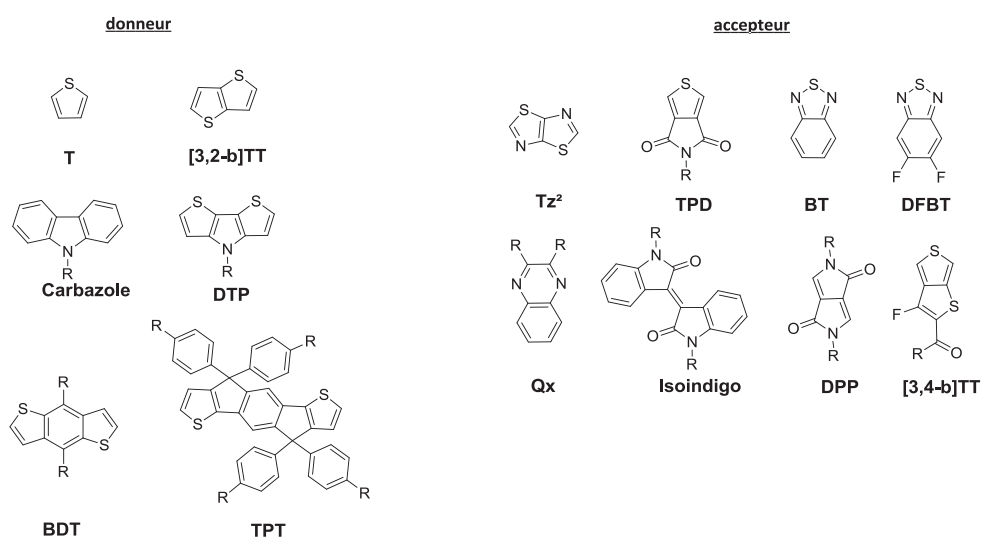


Figure 9 : quelques exemples de motifs donneur et accepteur d'électrons.

c. La planéité du squelette carboné

Un autre moyen de diminuer la valeur d' E_g consiste à introduire des motifs plans au système conjugué de manière à favoriser les recouvrements entre orbitales p_z le long du squelette carboné (figure 10) et d'améliorer par conséquent la délocalisation électronique.

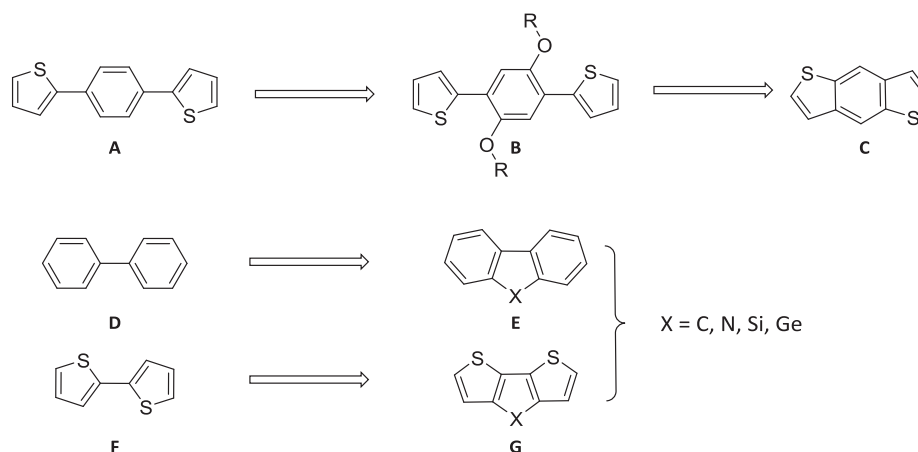


Figure 10 : exemples de motif plan.

Il existe différentes manières d'augmenter le caractère plan d'un motif. Une façon consiste à créer des interactions supramoléculaires de type liaison hydrogène ou interaction de Van der Waals. Cette idée est schématisée dans la figure 10, lors du passage de la molécule **A** vers **B** dans laquelle l'introduction des chaînes alkoxy engendre une planéité par interaction soufre-oxygène. Une plus grande rigidité encore peut être obtenue par la fusion des cycles aromatiques, comme représentée dans la molécule **C**, dans laquelle les unités thiophènes sont fusionnées avec le cycle benzénique. Une autre voie consiste à créer un pont covalent entre les cycles aromatiques par l'intermédiaire d'un hétéroatome ou d'un carbone sp^3 . Ainsi le caractère plan d'un motif biphenyl ou bithiophène peut être renforcé par la création d'un pont entre les deux unités aromatiques comme dans l'exemple des molécules **E** et **G**.

En plus d'avoir un effet sur la valeur de la bande interdite, le caractère plan d'un motif va avoir également un effet sur les propriétés d'organisation et d'interactions des molécules les unes avec les autres, ce qui aura également un impact sur les propriétés de transport de charges.

2.6.2. Limite du transport des charges

Nous avons évoqué que dans les SCO il existe deux types de transport de charges, le transport intramoléculaire et le transport intermoléculaire. Dans les matériaux organiques une mobilité des trous de l'ordre de 10^{-3} - 10^{-4} $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ apparaît suffisante pour le bon fonctionnement d'une cellule. Néanmoins si le matériau présente une anisotropie d'organisation, il faut s'assurer que cette mobilité de charges s'effectue

dans la bonne direction (soit perpendiculaire au plan du substrat). Une seconde condition importante au bon fonctionnement du dispositif repose sur l'équilibre des mobilités entre trous et électrons. Dans le cas opposé, une zone de charge d'espace se crée au sein de la couche active et écrante partiellement le champ électrique interne, diminuant de fait les mobilités de charges. L'efficacité du transport de charges dépend d'un certain nombre de paramètres dont :

- la structure chimique des matériaux
- la pureté des matériaux
- l'organisation des molécules au sein des domaines D et A (empilement π , cristallinité...)
- l'organisation entre les domaines D/A et la qualité des interfaces avec les électrodes.

S'il apparaît difficile de maîtriser les deux derniers points à priori, il existe des leviers évidents sur lesquels jouer pour assurer la pureté des matériaux. Concernant structure chimique, on connaît assez bien sa relation à l'organisation des matériaux. En effet, la littérature regorge d'exemples de motifs SCO conçus pour favoriser un bon transport de charges. C'est en particulier le cas des motifs plans dont on a parlé plus haut. Mais la nature de leur organisation en mélange avec un second matériau, à caractère accepteur d'électrons entre autre, est presque imprévisible.

2.6.3. Contrôle de la morphologie de la couche active

Le contrôle de la morphologie de la couche active est primordial pour le bon fonctionnement de la cellule solaire. Comme nous l'avons vu plus haut (Chap. 1.2), l'exciton photogénéré étant fortement localisé et son énergie de cohésion étant très forte, sa dissociation en charges libres ne peut avoir lieu qu'au niveau d'une interface D/A. Il est donc nécessaire que la paire e^-h^+ générée (le plus souvent dans le matériau D) puisse diffuser vers une interface avec le matériau A. Par ailleurs, les charges libres ainsi obtenues doivent ensuite pouvoir être transportées rapidement jusqu'à leurs électrodes respectives, pour être évacuées dans le circuit. Ces deux points impliquent que la couche active doit présenter une morphologie adéquate. Concrètement, il est d'abord nécessaire que la taille de chaque domaine (D et A) ne soit ni trop grande ni trop petite, idéalement inférieure à deux fois la longueur de diffusion de l'exciton ($L_D \approx 10$ nm) pour permettre à l'exciton de rejoindre une interface D/A. Il faut ensuite que les domaines D et A de la couche active présentent des chemins de percolation continus jusqu'aux électrodes. Comme nous le verrons plus loin, différentes morphologies de couches actives sont envisageables, qui peuvent être obtenus par différents procédés et qui peuvent donner lieu à différentes structuration. Jusqu'à présent, la morphologie la plus efficace est l'hétérojonction en volume. Le procédé le plus courant qui consiste à déposer la couche active sous forme d'un mélange immiscible des deux matériaux (D et A) ne permet cependant pas de

contrôler finement l'organisation. La couche active est le plus souvent obtenue après dépôt en solution d'un mélange des deux composés D et A, immiscibles entre eux. Bien que ce procédé ne permette pas de contrôler finement l'organisation des matériaux, il existe quelques moyens d'action permettant de jouer sur la structuration du mélange. Dans le chapitre 1.3, nous décrivons quelque uns de ces moyens d'action permettant d'optimiser la morphologie de la couche active.

2.6.4. Stabilité de la cellule solaire

Un autre verrou majeur est la stabilité des cellules solaires. Les cellules solaires organiques sont sensibles aux effets de la température qui peuvent à terme engendrer une modification de la morphologie de la couche active ainsi qu'une dégradation des matériaux. De plus, des facteurs comme l'humidité, l'oxygène et les impuretés peuvent occasionner des dégradations de la couche active et des électrodes. Il est essentiel que les cellules solaires destinées à une éventuelle commercialisation possèdent les qualités nécessaires pour une efficacité durable dans le temps. L'encapsulation est un moyen efficace pour protéger les cellules solaires de l'environnement extérieur et permet d'augmenter leur durée de vie à plusieurs milliers d'heures. Différentes voies sont également en cours d'étude pour stabiliser les morphologies de couches actives, via le recours de liaisons faibles stabilisantes (ex. liaisons hydrogène) dans les matériaux, ou encore par le biais d'une réticulation d'un des deux composants après dépôt.²²

2.7. Structure des cellules solaires

Comme nous l'avons déjà mentionné, une cellule solaire organique est composée d'une couche active organique placée entre deux électrodes. On parle de structure « directe » lorsque la cellule est illuminée du côté de l'anode transparente et de structure « inverse », lorsque l'illumination se fait via la cathode (transparente). L'élaboration d'une cellule solaire organique en structure « directe », comme schématisée sur la figure 11, est réalisée en plusieurs étapes. Le substrat est une plaque de verre (ou un film de polymère flexible transparent) recouverte d'une couche conductrice transparente (l'anode), qui est le plus souvent constituée d'oxyde d'étain et d'indium (ITO). Sur cet oxyde transparent conducteur est généralement déposé une couche d'interface bloqueuse d'électron (ou conductrice de trous) qui a pour but d'augmenter le travail d'extraction des charges de la couche active vers l'électrode et de diminuer la rugosité de surface de l'électrode transparente. La couche active est ensuite déposée par voie humide ou par évaporation. Enfin sur le dessus de la couche active est évaporée une cathode métallique avec parfois entre les deux une couche de bloqueuse de trou (ou conducteur d'électrons).

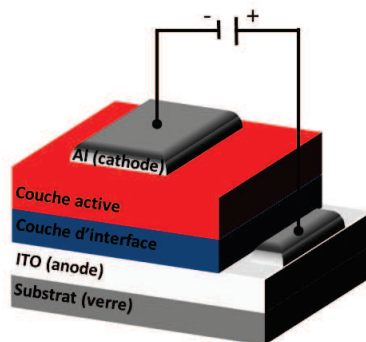


Figure 11 : structure générale d'une cellule solaire organique d'architecture standard.

En fonction de la structure de la couche active il est possible de classer les cellules solaires organiques en trois catégories (figure 12) :

- les hétérojonctions planes : les composés D et A sont déposés l'un après l'autre pour former deux couches superposées (structure bicouche). Il en résulte une interface D/A unique et plane.
- Les hétérojonctions à réseaux interpénétrés ou Bulk HeteroJunction (BHJ) : la couche active est déposée sous forme d'un mélange physique des composés D et A. Le matériau obtenu est constitué d'un réseau interpénétré de D et A conduisant à une très grande interface D/A non définie.
- Les hétérojonctions à réseaux interdigités : la couche active est organisée de manière à former un réseau de canaux (cylindres ou de lamelles) alternés de D et A, orientés perpendiculairement au substrat. Cette configuration est considérée comme idéale.

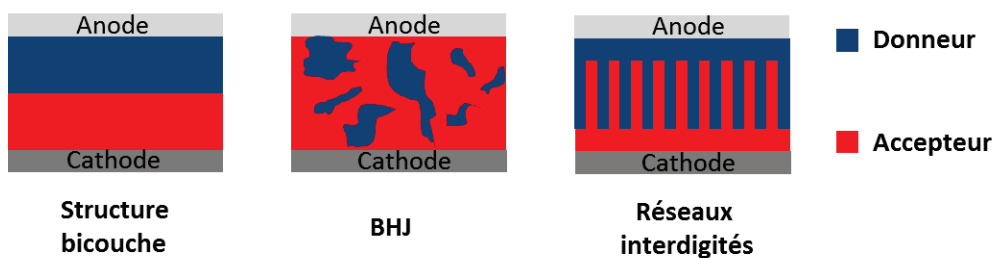


Figure 12 : structure des cellules solaires en fonction de la morphologie de la couche active.

Nous allons dans la suite décrire plus en détail ces différentes morphologies de couches actives, et plus particulièrement la structure BHJ qui est actuellement la plus étudiée et qui offre les meilleurs résultats. La structure BHJ constitue la structure de base des cellules photovoltaïques développées dans cette thèse.

2.7.1. La Structure bicouche

La première cellule solaire efficace a été obtenue par Tang et al. en 1986 à partir d'une structure bicouche avec comme matériau donneur une phtalocyanine de cuivre (CuPc) et comme matériau accepteur le 3,4,9,10-pérylènetetracarboxylique-bis-benzimidazole (PTCBI). Cette structure ITO/CuPc/PTCBI/Ag a

permis d'atteindre un rendement de conversion photovoltaïque d'environ 1%.²³ Cette bonne efficacité s'explique par le taux de dissociation élevé des excitons à l'interface D/A. Néanmoins ce type de structure présente des rendements de conversions faibles¹⁰ par la faute d'une faible capacité d'absorption des couches minces et de la surface limitée des interfaces D/A. En effet, la durée de vie de l'exciton est très courte et la longueur de diffusion de l'exciton correspondante L_D est d'environ 10 nm.^{24,25} Cela veut dire que pour que les excitons puissent rejoindre l'interface D/A, l'épaisseur de la couche active ne doit pas être supérieure à 20 nm dans une telle structure, ce qui est très limitant pour l'absorption des photons. Néanmoins dans le cas des semi-conducteurs moléculaires il est possible d'obtenir des systèmes en bicouches voir en triple jonctions avec une très grande efficacité grâce à l'optimisation des épaisseurs des différentes couches actives et à l'utilisation de colorants possédant de très forts coefficients d'extinction molaire. C'est ainsi que l'entreprise Heliatek a présenté en 2013 une cellule tandem triple jonctions avec un rendement record de 12%.²⁶

Cependant, afin d'augmenter la surface de l'interface D/A les chercheurs se sont tournés vers la morphologie à réseaux interpénétrés (BHJ).

2.7.2. La structure BHJ

Dans une cellule de type BHJ, les composés D et A se ségrègent pour former des réseaux interpénétrés bi-continus. La formation de ces réseaux interpénétrés nécessite d'une part la séparation de phase des matériaux, et d'autre part il faut que chacun des deux composants présente des chemins de percolation vers les électrodes.

C'est en 1992 que S.N. Sariciftci et ses co-auteurs mettent en évidence le transfert électronique photo-induit d'un polymère (MEH-PPV) vers le fullerène C_{60} .²⁷ Dans la même période, Yoshino *et al.* démontrent le même phénomène à partir de l'observation de l'augmentation de la photoconductivité dans un mélange de polythiophène et de fullerène C_{60} .²⁸ Suite à ces résultats, A.J. Heeger et S.N. Sariciftci déposent un brevet sur la structure de type BHJ. En 1995, s'ensuivent deux importantes publications, la première basée sur le travail de A.J. Heeger, montre l'efficacité de la BHJ dans un mélange MEH-PPV/ C_{60} avec un rendement de conversion photovoltaïque de 2,9 %.²⁹ Dans la seconde, R.H Friend *et al.* démontrent l'efficacité de l'interpénétration des réseaux D et A dans un mélange MEH-PPV/CN-PPV (le CN-PPV faisant alors office d'accepteur d'électrons).³⁰ Depuis, de nombreux travaux ont été développés dans ce domaine afin de mettre au point des mélanges sur de nouveaux matériaux D et A. En 2003, S.N. Sariciftci *et al.* montrent qu'il est possible d'obtenir de meilleures performances que le MEH-PPV en utilisant le polymère P3HT en combinaison avec le $PC_{61}BM$. Un rendement de conversion de 3,5% est atteint grâce à une valeur de E_g plus petite pour le P3HT (1,9 eV au lieu de 2,3 eV pour le MEH-PPV),³¹ synonyme de meilleure capacité

d'absorption. Suite à ces travaux de nombreuses équipes à travers le monde se sont penchées sur l'étude du mélange P3HT/PC₆₁BM, devenu référence, et ont permis de mettre en évidence et comprendre les paramètres influençant l'efficacité des cellules solaires de structure BHJ,. Parmi les paramètres les plus importants, on peut citer :

- la régiorégularité du polymère³²
- la masse molaire du polymère³³
- la nature du solvant
- l'architecture de la cellule³⁴
- la morphologie de la couche active³⁵
- le ratio D/A

Une des raisons pour laquelle le P3HT a été largement étudié provient de l'optimisation de sa synthèse par McCullough et *al.*^{36,37} et Rieke et *al.*³⁸ via la méthode de polymérisation par métathèse de Grignard. Cette technique permet d'obtenir facilement un polymère ayant une régiorégularité élevée et une polydispersité faible. Ainsi ces dix dernières années, les rendements de conversion obtenues avec le P3HT n'ont cessés d'augmenter (3,5% en 2003 à 7,5% en 2012)^{32,35,39-41} au fur et à mesure de la compréhension du système et de l'optimisation des différents paramètres chimiques et physiques. Néanmoins, le P3HT possède comme inconvénient une valeur de bande interdite élevée, ce qui limite son absorption du spectre solaire. C'est dans cette optique que de nombreux travaux ont été menés par la suite pour rechercher d'autres matériaux possédants une valeur de bande interdite plus petite. Comme nous l'avons vu précédemment, il est possible de diminuer la valeur de la bande interdite en jouant sur l'alternance d'unités à caractère donneur et accepteur d'électrons, en stabilisant la forme quinoïde ou encore en augmentant la planéité des molécules. Depuis, une multitude de matériaux D, surtout des polymères, ont été mis au point et permettent aujourd'hui d'atteindre des rendements de conversion supérieurs à 7% dans des cellules de type BHJ. On peut voir dans la figure 13 un échantillon de polymères les plus efficaces actuellement dans le domaine de l'OPV dans des structures BHJ constituée d'une seule couche photoactive D/A.

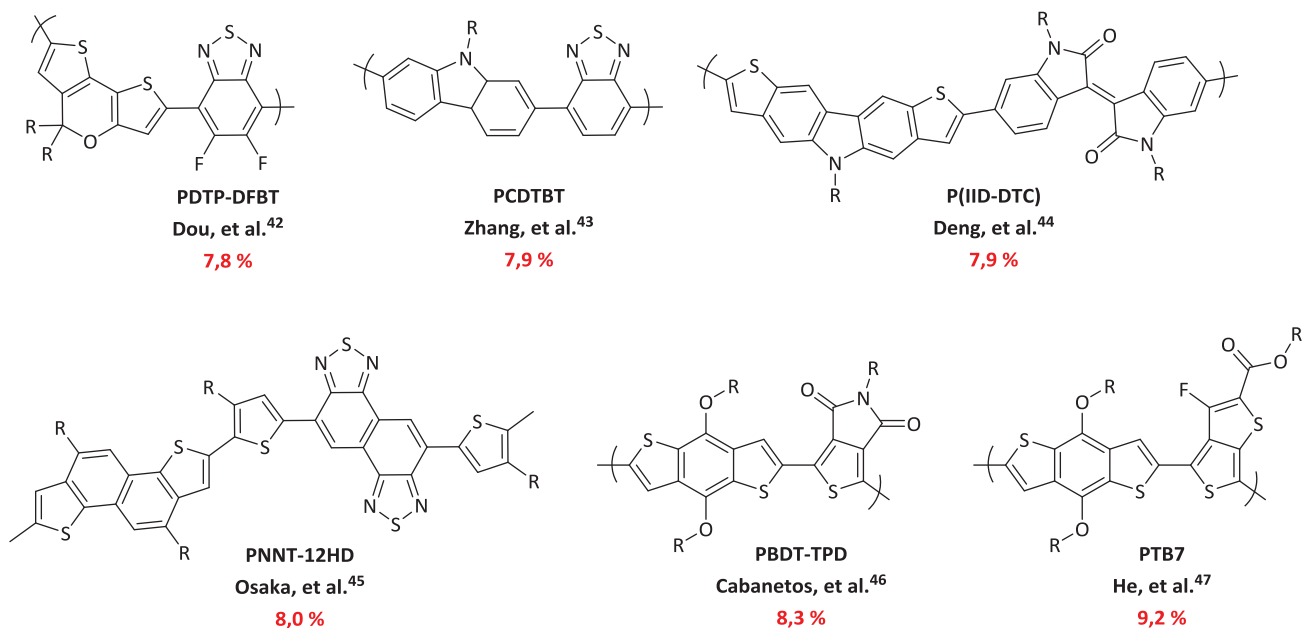


Figure 13 : exemples de polymères de type D parmi les plus efficaces en BHJ.⁴²⁻⁴⁷

Initiées en 2005, les recherches sur les semi-conducteurs moléculaires ont rapidement permis d'atteindre des résultats comparables aux polymères. Cette classe de SCO présente un certain nombre d'avantages par rapport aux polymères, notamment une plus grande reproductibilité dans la synthèse, une modification plus fine de la structure chimique et une purification plus poussée des molécules qui permettent une meilleure compréhension des relations structure-propriétés.⁴⁸⁻⁵¹ Les rendements de photoconversion qui étaient longtemps limités à 1-3% du fait des faibles photocourants et facteurs de forme, ont pu être largement dépassés ces dernières années par l'utilisation de nouveaux chromophores tels que le dikétopyrrolopyrrole (DPP), le borondipyrométhène (BODIPY) et l'indigo. Nguyen et *al.* furent ainsi parmi les premiers à démontrer l'efficacité des semi-conducteurs moléculaires à partir du composé DPP(TBFu)₂ (figure 14). Associé à du PC₇₁BM, ce composé leur a permis d'atteindre un rendement de conversion record, à l'époque de 4,4%,⁵² notamment grâce à une valeur de V_{oc} élevée (0,92 V) et un bon *FF* (49%). Par la suite, plusieurs équipes ont développé d'autres matériaux qui ont permis de faire progresser les rendements de conversion au-delà de 8%.^{53,54}

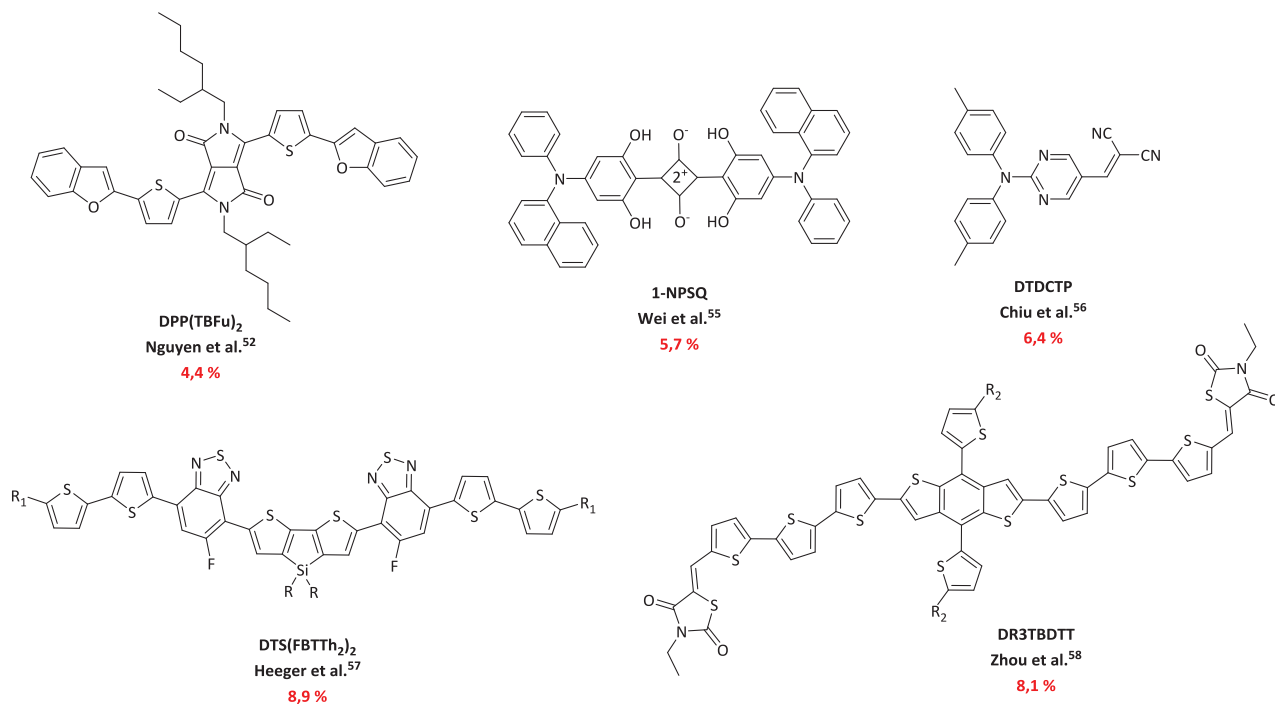


Figure 14 : exemples de semi-conducteurs moléculaires parmi les plus efficaces en BHJ.^{52,55-58}

2.7.3. La structure à réseau interdigité

Une hétérojonction à réseau interdigité correspond à une couche active qui présente une structuration des domaines D et A en réseau alterné D/A, orienté perpendiculairement aux électrodes. Une telle structuration peut être obtenue à partir de l'auto-assemblage de (macro)molécules associant les deux composantes D et A de manière covalente et qui se ségrègent par incompatibilité chimique. De ce fait, on peut alors parler d'une cellule solaire organique à couche active mono-composante. De nombreux exemples de systèmes moléculaires uniques D-A ont été publiés dans la littérature pour des applications photovoltaïques. Cependant, très peu conduisent à une structuration idéale, et plus rares encore sont ceux qui conduisent à un effet photovoltaïque significatif. En effet, il est très difficile de combiner dans le même système une bonne morphologie de la couche active avec une absorption adéquate et un transport de charges efficace. Les systèmes D-A publiés dans la littérature présentent des architectures et des structures chimiques variées. Cependant, le bloc accepteur est représenté en grande majorité par un dérivé du fullerène (PC₆₁BM, PC₇₁BM) ou du perylène diimide (PDI). Ces matériaux peuvent être classés en 3 familles :

- les systèmes π -conjugués à doubles câbles
- les copolymères à blocs
- les diades moléculaires

Nous donnerons ici (figure 15) un seul exemple par famille afin de mieux identifier la structure de ces composés.

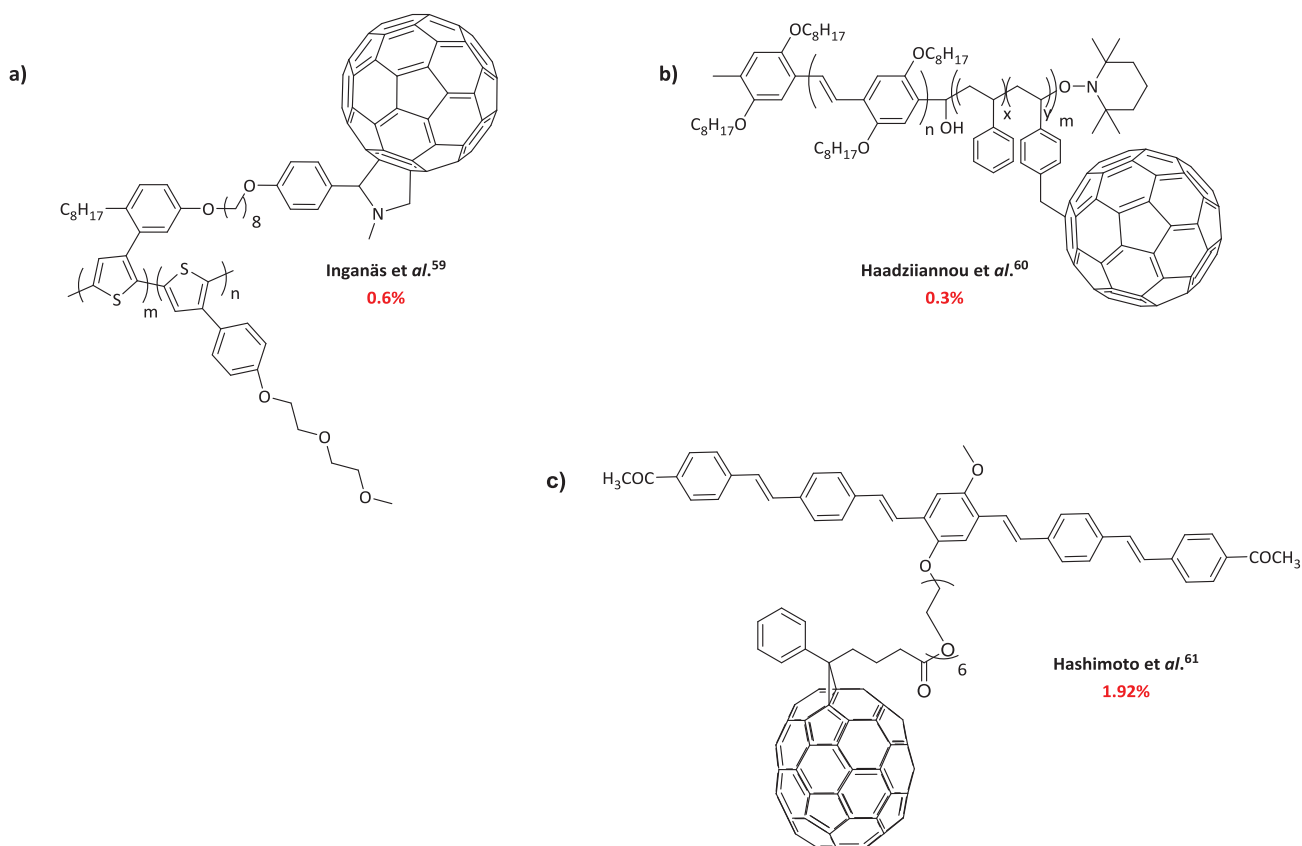


Figure 15 : exemples de (macro)molécules D-A utilisées dans les réseaux interdigités : a) système π -conjugué à double câbles, b) copolymère à blocs, c) diade moléculaire.⁵⁹⁻⁶¹

En résumé, si la structure BHJ n'apparaît pas théoriquement comme le meilleur système, elle reste aujourd'hui la structure la plus simple à réaliser et finalement l'une des plus efficaces lorsque l'on s'attache à déposer les matériaux par voie soluble. C'est pourquoi les exemples de la littérature discutés ci-dessous, qui concernent l'optimisation de matériaux SCO pour application OPV, sont tous basés sur l'utilisation d'une telle structure.

3. Exemples d'optimisation d'une cellule solaire organique : de la structure (macro-) moléculaire au dispositif

Nous avons pris le parti dans ce manuscrit de ne pas réaliser une liste exhaustive des matériaux efficaces en OPV. Ils sont bien trop nombreux et les redites seraient inévitables. En contrepartie, nous nous proposons de concentrer notre intérêt sur deux exemples de matériaux qui aujourd'hui représentent chacun à peu près l'état de l'art du photovoltaïque organique dans leur domaine respectif. Il s'agit de commenter un exemple de matériau polymère et un exemple de matériau moléculaire. Nous verrons au travers des publications parues pour ces deux matériaux, le cheminement des chercheurs afin d'optimiser ces matériaux et les dispositifs dans lesquels ils sont mis en œuvre.

3.1. Exemple d'un semi-conducteur moléculaire donneur : Le p-DTS(FBTTh₂)₂

En 2012, A.J. Heeger et *al.* publient les résultats photovoltaïques du 5,5'-bis((4-(7-hexylthiophen-2yl)-[1,2,5]thiadiazolo[3,4-c]pyridine)-3,3'-di-2ethylhexylsylene-2,2'-bithiophene ou p-DTS(PTTh₂)₂ dont la structure est présentée dans la figure 16.⁶²

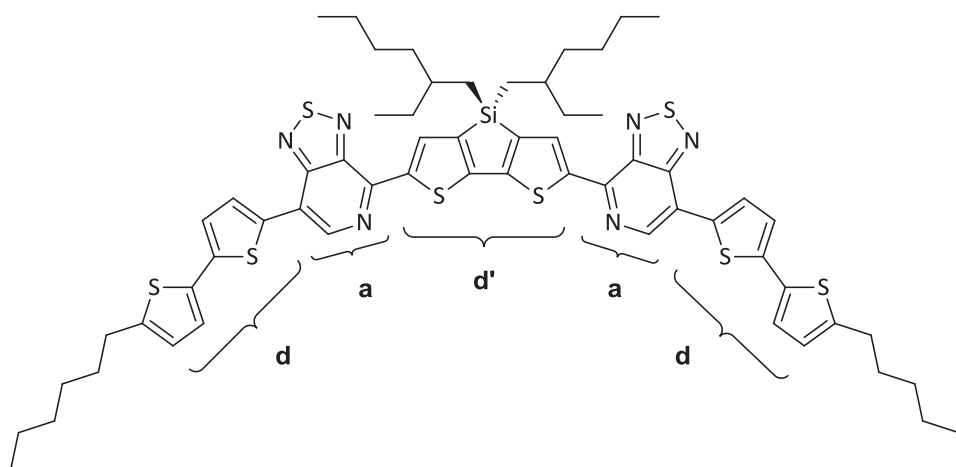


Figure 16 : structure du p-DTS(PTTh₂)₂.

Le DTS(PTTh₂)₂ est un semi-conducteur moléculaire dont la structure est basée sur l'alternance d'unités riches et pauvres en électrons (ou donneur d et accepteur a) (effet push-pull). Elle est construite selon le schéma d-a-d'-a-d où (d) représente les unités dithiophène (Th₂), (a) le pyridinethiadiazole (PT), et (d') le dithienosilole (DTS). Le PT est un bon accepteur d'électrons (ou accepteur fort) dû à une affinité électronique élevée (potentiel de réduction faible) qui confère au matériau une LUMO profonde en énergie. Le DTS et une unité à forte densité électronique qui lui confère un caractère donneur fort. Ceci aura pour conséquence un fort transfert de charge entre ces deux motifs. La présence de l'atome de silicium permet à la fois

d'améliorer la conjugaison du cœur aromatique (hyperconjugaison) et d'introduire des chaînes alkyles qui vont apporter de la solubilité au matériau. Enfin, le dithiophène est un groupement à caractère donneur d'électrons qui va permettre d'élargir la conjugaison le long de la chaîne. Ce matériau possède une forte absorption entre 600 et 800 nm avec une énergie de gap optique E_g de 1,5 eV. Les niveaux HOMO et LUMO se situent respectivement à -5,2 eV et -3,6 eV. De plus, ce matériau présente une très bonne mobilité de trous de $0,1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, mesuré en transistor à effet de champ. Les niveaux d'énergie HOMO et LUMO confèrent au p-DTS(PTTh₂)₂ un caractère donneur d'électrons en comparaison d'un accepteur standard tel que le PC₇₀BM. Il a ainsi été utilisé comme matériau donneur dans une structure BHJ d'architecture ITO/MoOx/ p-DTS(PTTh₂)₂:PC₇₁BM/Al. Un premier rendement de conversion de 3,6% a été obtenu pour une couche active déposée à partir d'une solution de p-DTS(PTTh₂)₂:PC₇₀BM de ratio 7:3 dans le chlorobenzène. L'ajout de diiodooctane (DIO) à 0,25% (% v/v) comme additif (le rôle de l'additif sera discuté plus en détail dans la suite) entraîne une diminution de la taille des nano-domaines (15-20 nm au lieu de 20-30 nm sans DIO). Cet effet a pour conséquence une augmentation de la densité de courant de court-circuit J_{sc} et du FF qui passent respectivement de 11,4 à 14,4 mA.cm⁻² et de 39,4 à 59,3%. En conséquence, le PCE évolue de 3,6% pour atteindre un rendement record à l'époque pour les semi-conducteurs moléculaire, de 6,7%.

A la suite de ce résultat, de nombreuses publications basées sur l'étude du DTS(PTTh₂)₂ sont apparues au cours de ces deux dernières années. Nous allons voir dans la suite de ce chapitre une illustration de quelques modifications apportées aussi bien sur la structure chimique de cette molécule, sur sa méthode de mise en œuvre ou encore sur le dispositif photovoltaïque permettant d'améliorer ses performances photovoltaïques en structure BHJ.

3.1.1. Influence de la nature chimique

Suite à ces premiers résultats conduisant au rendement de 6.7%, le composé p-DTS(PTTh₂)₂ (figure 16) a fait l'objet d'une étude par G.C. Bazan et *al.* sur l'influence de la modification chimique au niveau des groupements latéraux (d) et du cœur central (d') entourant les motifs PT électro-attracteurs, sur les propriétés optiques, électroniques et thermiques.⁶³ Dans le but de mieux comprendre les changements apportés sur la structure de la molécule, ces derniers ont été regroupés et numérotés dans la figure 17.

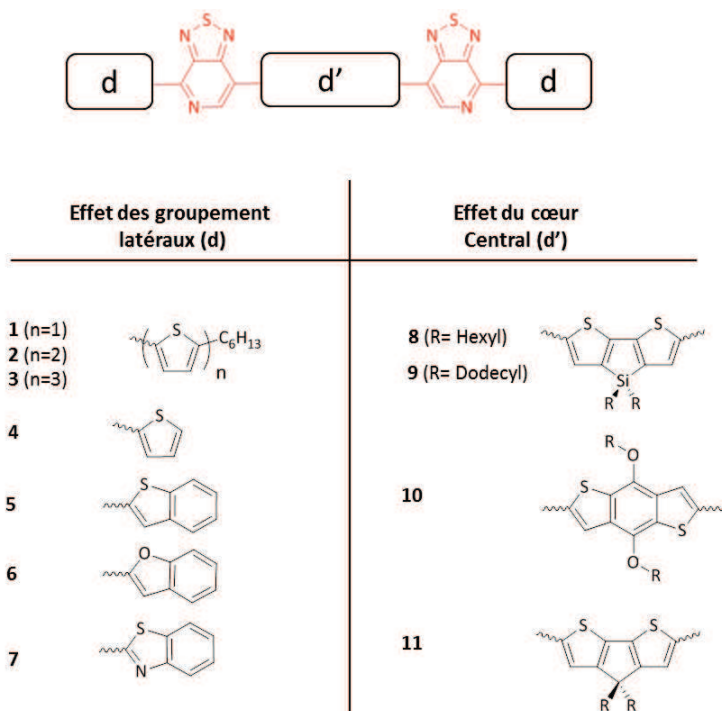


Figure 17 : modifications apportées sur les groupements latéraux (d) et sur le cœur central (d') du DTS(PTTh₂)₂.

Nous commencerons tout d'abord par décrire les effets dus aux changements des groupements latéraux (d). La modification la plus simple consiste à augmenter le nombre d'unités thiophène aux extrémités (molécules de **1** à **3**) qui a pour effet d'augmenter la longueur de conjugaison. Cela se traduit par un décalage bathochrome des spectres d'absorption en UV-visible (figure 18). Un décalage vers le rouge de 40 nm est enregistré lors du passage de **1** à **2** alors qu'il est de seulement 8 nm lors du passage de **2** à **3**. Ceci s'explique par le fait qu'au-delà de 10 à 12 unités aromatiques, l'allongement de la chaîne n'a plus d'influence sur la longueur de conjugaison effective.

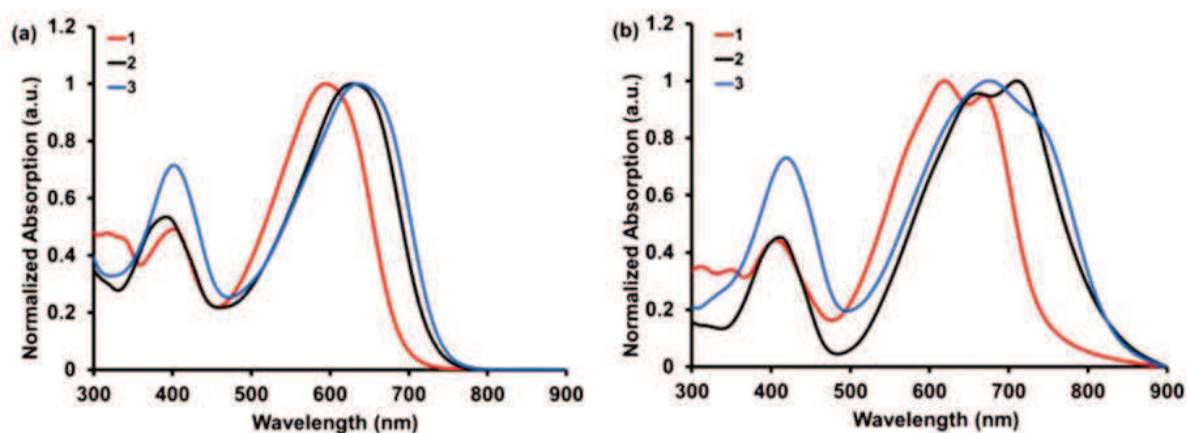


Figure 18 : spectre d'absorption UV-visible en solution (a) et en film (b) des composés 1, 2 et 3.

Lors du passage des spectres d'absorption en solution vers les spectres obtenus en film (figure 18 b), on observe un décalage vers les grande longueurs d'onde de 70 nm pour **1**, de 88 nm pour **2** et 80 nm pour **3** avec l'apparition de structures vibroniques pour les bandes d'absorptions aux grandes longueurs d'ondes. Ces structures vibroniques traduisent des échanges électroniques et des interactions de type dipôle-dipôle à l'état solide. Les niveaux énergétiques HOMO et LUMO calculés par voltampérométrie cyclique donnent des valeurs allant de -5,20 eV à -5,07 eV pour la HOMO lorsque l'on passe de **1** à **3**. Cette augmentation du niveau HOMO est due à l'augmentation de la conjugaison et de la densité électronique par l'apport des thiophènes qui facilite l'oxydation de la molécule. Pour la LUMO, l'évolution n'est pas linéaire à l'augmentation du nombre des thiophènes. En effet, lors du passage de **1** à **2** la LUMO baisse de 0,14 eV ; du fait d'une meilleure délocalisation électronique, alors que l'ajout d'un thiophène supplémentaire dans la molécule **3** augmente la LUMO de 0,06 eV dû à l'augmentation de la densité électronique. Cette dernière augmentation reste cependant négligeable car du même ordre de grandeur que l'incertitude liée à l'extraction des niveaux HOMO et LUMO par voltampérométrie cyclique. Le remplacement dans **4** du thiophène par d'autres groupements moins électro-donneur comme le benzothiophène (**5**), le benzofurane (**6**) ou le benzothiazole (**7**) a pour conséquence une augmentation de la conjugaison qui se traduit par un décalage vers les grandes longueurs d'onde du spectre d'absorption. La diminution du band-gap n'est pas intuitive au premier abord. L'examen des niveaux énergétiques HOMO et LUMO permet d'observer une diminution concomitante de ces deux niveaux, qui est cependant plus marquée dans le cas de la LUMO. Ainsi, lors du passage de **4** vers **7** les niveaux HOMO et LUMO baissent respectivement de -5,20 eV à -5,42 eV et de -3,47 eV à -3,75 eV. Les auteurs expliquent ces évolutions par l'augmentation de l'affinité électronique apportée par ces nouveaux groupements latéraux (d) pour les molécules **5** à **7**.

Nous allons maintenant voir l'effet des changements apportés sur le cœur central (d'), avec dans un premier temps la modification des chaînes alkyles sur le DTS (**8** et **9**), puis le remplacement de ce dernier par d'autres groupements électro-donneur (**10** et **11**). En comparaison à la molécule de base, le remplacement sur le motif DTS des chaînes ramifiées 2-éthylhexyles (**2**) par des chaînes linéaires hexyles (**8**) et dodécyles (**9**) n'entraînent aucune modification des niveaux HOMO et LUMO ni des propriétés optiques mesurées en solution. Par contre, une différence est observée dans les spectres d'absorption à l'état solide où les composés **8** et **9** présentent des spectres légèrement décalés vers le rouge avec l'apparition de structures vibroniques mieux définies. Cet effet est directement lié à la nature des chaînes linéaires qui engendrent moins de gênes stériques et donc permettent un meilleur recouvrement π (ou π -stacking) des molécules. Le caractère plus ou moins électro-donneur du cœur central (d') a également un impact sur les propriétés optoélectroniques. Ainsi, le niveau HOMO de la molécule est d'autant plus élevé que le potentiel d'ionisation de (d') augmente, comme illustré sur la séquence de molécules **11**, **1** et **10** (-4,82 eV, -4,87 eV, -5,09 eV). Par comparaison au composé **1**, les spectres d'absorption en solution des composés **10** et **11** présentent un

décalage bathochrome (figure 19). Le composé 1 qui possède une absorption en solution décalé vers le rouge par rapport au composé 11, possède à l'état solide un maximum d'absorption (λ_{max}) et un gap optique (E_g) identique à ce dernier, ce qui s'explique ici par une tendance beaucoup plus cristalline du dithiényosilole comparé au cyclopentadithiophène. Le composé 10 présente de nombreuses structures vibroniques dues au caractère très plan du benzodithiophène, qui aide certainement à l'organisation en film mince.

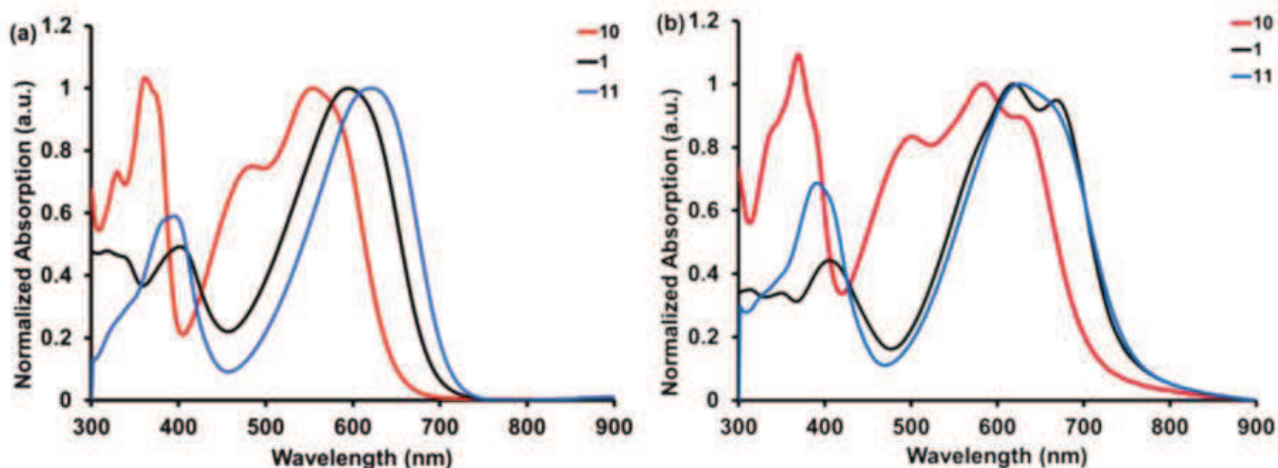


Figure 19 : spectres d'absorption UV-visible en solution (a) et en film (b) des composés 1, 10 et 11.

L'ensemble des résultats que nous venons de voir témoignent d'ores et déjà de l'importance de la structure chimique du motif central (d') et des groupements latéraux (d) sur les propriétés électroniques et structurales du système. Comme nous le confirmerons plus tard, un changement même minime sur une molécule peut engendrer des variations significatives des propriétés qui ne sont pas toujours prévisibles et qui ne peuvent être vérifiés qu'expérimentalement.

Une autre étude par G.C Bazan et *al.* en 2012 a mis en évidence une chute des performances dans le temps, qui a été attribuée à une protonation possible de l'atome d'azote du motif électroattracteur PT lorsqu'il est en contact avec le PEDOT:PSS au caractère acide.⁶⁴ Pour résoudre ce problème tout en gardant l'asymétrie du motif PT, un nouveau motif électroattracteur, le fluorobenzo[c][1,2,5]thiadiazole (FBT) a été introduit (figure 20).

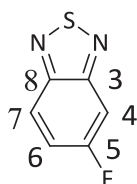


Figure 20: Structure du FBT.

L'atome de fluor apporte un effet électroattracteur similaire à celui de l'atome d'azote, sans être un site potentiel de protonation.^{65,66} En outre, il permet de conserver l'asymétrie du motif PT initial et par conséquent une réactivité différente des positions 4 et 7, facilitant ainsi la synthèse de la molécule p-DTS(FBTTh₂)₂. Le remplacement du PT par le FBT permet de décaler significativement le spectre d'absorption vers le rouge de 55 nm, et d'obtenir des niveaux HOMO et LUMO situés respectivement à -5,12 eV et -3,34 eV. L'utilisation de ce nouveaux matériau p-DTS(FBTTh₂)₂ dans une cellule solaire standard de type BHJ dont la structure est ITO/PEDOT:PSS/DTS(FBTTh₂)₂:PC₇₁BM/Ca/Al, a permis aux auteurs d'améliorer la stabilité de la cellule tout en obtenant un rendement de conversion de 7% (avec un V_{OC} de 809 mV, une J_{SC} de 12,8 mA.cm⁻² et un FF de 68%). Ce résultat est obtenu par l'utilisation d'un mélange p-DTS(FBTTh₂)₂:PC₇₁BM avec un ratio 6:4 et l'ajout de 0,4% de DIO (v/v) après un recuit thermique à 130°C. Il est intéressant de noter que l'absence de traitement thermique et de l'ajout de DIO limitent le rendement à 5,5 et 1,8%, respectivement.

3.1.2. Influence de la symétrie de la molécule

La régioisométrie des molécules est un paramètre important dans les performances photovoltaïques, comme la démontré l'étude de G.C. Bazan et *al.* sur les isomères du p-DTS(PTTh₂)₂.⁶⁷ En effet, en fonction de l'orientation du motif PT, les propriétés structurales de la molécule changent et affectent son comportement à l'état solide tant à l'état pur qu'en mélange avec le PCBM. L'étude de G.C. Bazan et *al.* a porté sur quatre dérivés du DTS(PTTh₂)₂ Pour les trois premiers, l'étude se focalise sur l'isométrie de position du motif PT, en positions distal (les azotes tournés vers les groupements latéraux d), en positions proximal (les azotes tournés vers le motif central d') ou en position distal-proximal (un azote tourné vers le cœur d' et l'autre tourné vers d). Enfin pour le dernier composé, l'étude porte sur l'effet du remplacement du PT par un motif symétrique, le benzo[c][1,2,5]thiadiazole standard (figure 21).

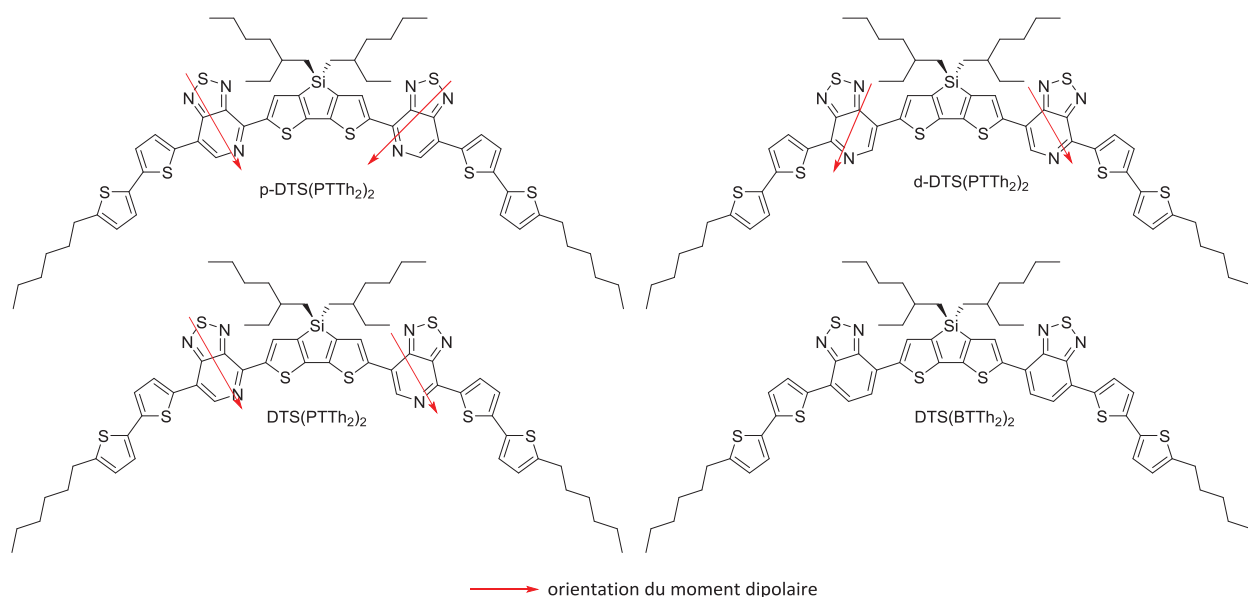


Figure 21 : molécules étudiées pour déterminer les effets de la symétrie.

| | HOMO (eV) | LUMO (eV) | Eg (eV) | μ ($\text{cm}^{-2} \cdot \text{V} \cdot \text{s}^{-1}$) | PCE % |
|---|--------------|--------------|------------|--|----------|
| p-DTS(PTTh₂)₂ | -5,22 | -3,72 | 1,50 | 0,20 | 6,7 |
| d- DTS(PTTh₂)₂ | -5,26 | -3,76 | 1,50 | 0,07 | 5,6 |
| d-pDTS(PTTh₂)₂ | -5,30 | -3,78 | 1,52 | 0,05 | 3,2 |
| DTS(BTTh₂)₂ | -5,15 | -3,57 | 1,58 | 0,01 | 0,2 |

Tableau 1 : valeurs énergétiques et de mobilités de trous pour les composés de la figure 22.

L'étude théorique du moment dipolaire (valeur et orientation) du motif électro attracteur (figure 21) dans ces molécules montre que le DTS(BTTh₂)₂ présente une grande variation du moment dipolaire en fonction de la conformation moléculaire considérée dans le modèle théorique, contrairement aux trois autres molécules à base de PT pour lesquelles les paramètres du moment dipolaire ne varient que très légèrement. En outre, les auteurs observent une stabilisation de la structure des molécules à base de PT, due à des interactions soufre-azote. Cette faible variation de moment dipolaire associée à des conformations stabilisées tend à favoriser l'auto-organisation de ces molécules à l'état solide en comparaison du modèle utilisant le BT. En effet, les études par GIWAXS montrent que le DTS(BTTh₂)₂ présente la moins bonne organisation en film mince. Ainsi, aucun domaine de cristallisation n'est observé par HR-TEM, ce qui d'après les auteurs, explique la mauvaise séparation de phases des domaines D et A en mélange avec le PCBM. Ceci empêche de fait la création efficace de chemin de percolation et explique le mauvais rendement de conversion obtenu, de seulement 0,2%. Dans le cas des isomères, les motifs symétriques p-DTS(PTTh₂)₂ et d-DTS(PTTh₂)₂ montrent des domaines cristallins en GIWAXS bien définis de tailles respectivement de 15-25 nm et 20-30 nm. Le motif

asymétrique présente quant à lui une moins bonne organisation avec des domaines plus hétérogènes, de l'ordre de 25-50 nm. La meilleure organisation des isomères symétriques expliquent leurs performances supérieures en OPV (6,7% et 5,6%), par rapport au système asymétrique (3,2%). Cette étude démontre que lors de l'optimisation d'une structure chimique, il est non seulement nécessaire de porter attention à la nature des unités chimiques et à la position des chaînes solubilisantes, mais qu'une étude plus approfondie des interactions faibles affectant la conformation et la capacité des molécules à s'auto-assembler, est également utile et source d'informations.

3.1.3. Influence de la pureté du matériau

G.C Bazan et *al.*⁶⁸ ont mis en évidence un sous-produit de la réaction lors de la dernière étape de synthèse du DTS(PTTh₂)₂. Ce sous-produit est issu de l'échange brome-méthyle du triméthylstannyl porté par le bithiophène avec le brome du PT (schéma 1). Ils ont montré que la présence de moins de 1% de ce sous-produit dans le composé final affecte négativement les propriétés photovoltaïques des cellules. En effet lorsque la couche active des cellules solaires est déposée à partir d'une solution de DTS(PTTh₂)₂ contenant moins de 1% de cette impureté, les caractéristiques électriques chutent de plus de 50%. Le rendement de conversion passe ainsi de 6,5% à 3 %. Cet effet est dû notamment à une chute du *FF* et de la *J*_{SC}. De plus, la mobilité des trous chute de 0,12 cm².V⁻¹.cm⁻¹ à 0,04 cm².V⁻¹.cm⁻¹ ce qui témoigne certainement d'une désorganisation du réseau cristallin causé par l'impureté.

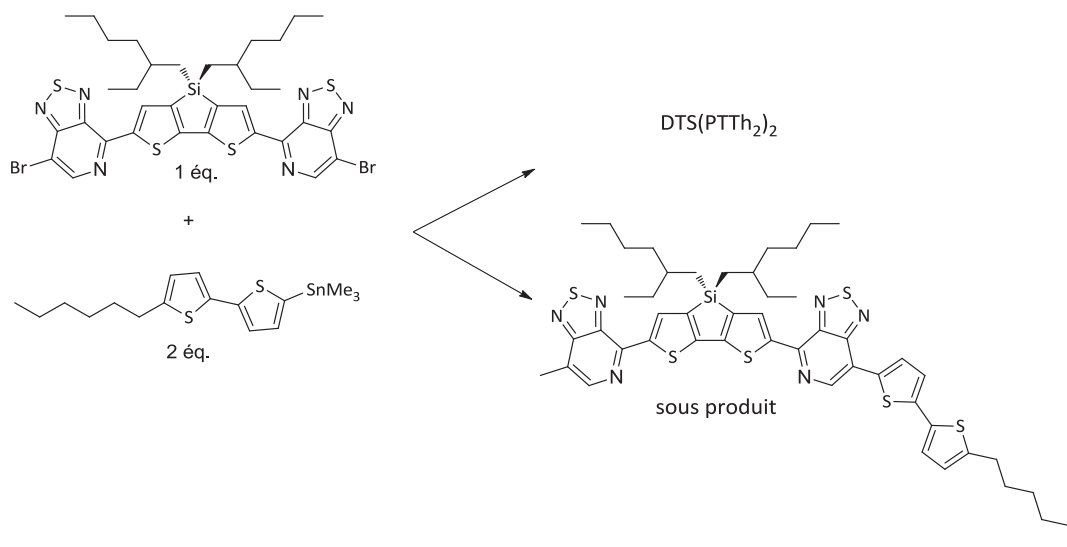


Schéma 0-1 : formation du sous-produit lors de la dernière étape de synthèse du DTS(PTTh₂)₂.

Cette étude met en évidence l'importance d'obtenir des matériaux les plus purs possible. En effet, une impureté, même à l'état de trace, peut à la fois engendrer des perturbations dans l'organisation moléculaire et agir comme piège pour les charges, conduisant ainsi à réduire les performances photovoltaïques de la cellule.

3.1.4. Influence de l'additif sur la morphologie de la couche active

Récemment, l'utilisation d'additifs dans les solvants a été introduite dans le domaine du photovoltaïque organique pour améliorer les performances des cellules solaires.⁶⁹⁻⁷¹ Cette technique est très utile dans les cellules utilisant des structures de type BHJ. En effet, elle permet le contrôle de la morphologie des matériaux lorsque le recuit thermique est inefficace, non souhaitable ou plus simplement en complément de celui-ci. L'additif possède généralement un pouvoir solubilisant spécifique du dérivé de fullerène et un haut point d'ébullition. Cette combinaison de propriétés lui permet de s'évaporer plus lentement que le solvant de dépôt apportant ainsi une certaine mobilité structurale au fullerène. Il peut ainsi se réorganiser sensiblement lors de l'étape de dépôt à la tournette (ou spin-coating) ce qui facilite son processus de cristallisation, ainsi que celui du matériau donneur si celui-ci est à minima semi-cristallin.^{70,72} Il est généralement utilisé en petite quantité. Nous pouvons voir dans la figure 22 certains des additifs les plus courants en OPV.

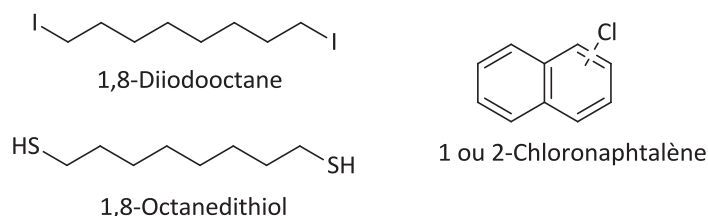


Figure 22 : exemples d'additifs les plus courants en OPV.

A.J Heeger et *al.* ont démontré dans plusieurs de leurs études sur le DTS(PTTh₂)₂ puis sur le DTS(FBTTh₂)₂, l'effet positif de l'ajout d'additif et plus particulièrement du DIO sur les performances photovoltaïques.^{62,73-75} Dans le tableau 2 nous pouvons voir une amélioration de l'ordre de 50% des propriétés de photoconversion du DTS(PTTh₂)₂ lorsque seulement 0,25 % en volume de DIO est ajouté à la solution avant le dépôt de la couche active. Cette évolution est expliquée ici par le fait que le DIO permet une meilleure séparation de phase associée à une meilleure cristallinité du matériau donneur (observée par DRX).⁷⁵

| | DIO (%) (v/v) | V_{oc} (mV) | J_{sc} ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) | FF (%) | PCE (%) |
|---------------------------------------|---------------------|------------------|--|-----------|-------------|
| DTS(PTTh ₂) ₂ | 0% | 800 | 12,5 | 45,2 | 4,52 |
| | 0,25% | 780 | 14,4 | 59,3 | 6,7 |
| DTS(FBTTh ₂) ₂ | 0% ^(a) | 809 | 13,1 | 59 | 6,25 |
| | 0,4% ^(b) | 786 | 14,2 | 72 | 8,03 |
| | 0,8% ^(c) | 773 | 7,6 | 57 | 3,32 |

Tableau 2 : influence de l'ajout de DIO sur les performances photovoltaïques du DTS(PTTh₂)₂ et du DTS(FBTTh₂)₂.

Dans une autre étude réalisée en 2014, A.J Heeger et *al.* ont montré les effets du DIO sur le mélange DTS(FBTTh₂)₂:PC₇₁BM. Nous pouvons voir dans le tableau 2 que les performances optimales (PCE de 8,03%) de ce mélange sont obtenues dans le cas d'un mélange utilisant 0,4% de DIO. Lorsque la quantité d'additif est doublée, les propriétés électriques chutent, avec notamment une baisse de moitié de la J_{sc} et une baisse de FF . Cette chute est due à une sur-agrégation du matériau donneur qui donne lieu à une ségrégation de phase trop importante.

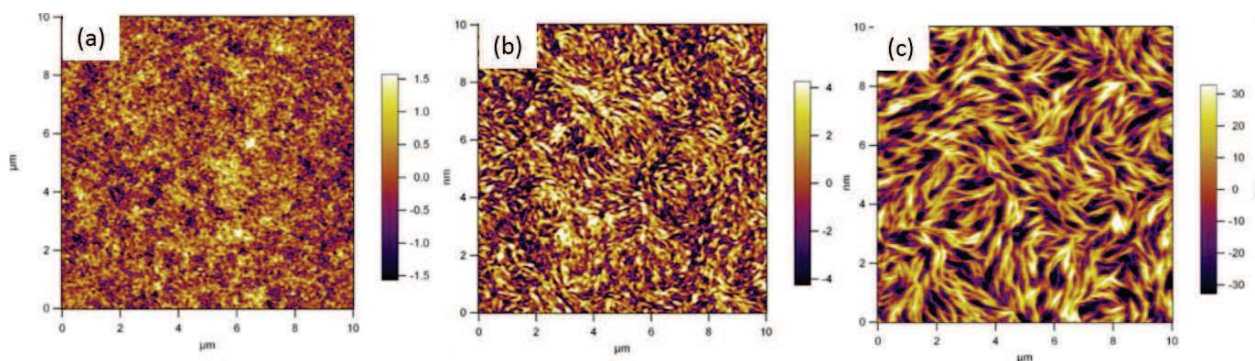


Figure 23 : images AFM des morphologies de mélanges DTS(FBTTh₂)₂:PC₇₁BM à différents ratios de DIO. ^b

La figure 23c, correspondant à l'image AFM du mélange avec 0,8% de DIO, met en évidence cette macro-séparation de phase avec création de grands domaines cristallins. Cela réduit à la fois la taille des interfaces et les chemins de percolation pour les porteurs vers les électrodes, qui a pour effet la chute des mobilités des électrons. Même si on observe une mobilité accrue des trous due à la grande cristallinité observée par l'ajout de 0,8% de DIO (tableau 3), la trop grande taille des domaines minimise la surface des interfaces D/A et donc diminue l'efficacité de la dissociation des excitons, ce qui a pour conséquence une chute de la J_{sc} . De même, le FF diminue à cause du déséquilibre créé entre la mobilité des trous et celle des électrons, ce qui concourt à la création de zones de charges d'espace qui écrantent le champ électrique interne.

^b Les images AFM de la figure 23 ont été tirées à partir de la publication *Advanced Energy Materials* **2014**, 4, 1301469.

| DIO (%) (v/v) | μ_{h^+} ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) | μ_{e^-} ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) |
|------------------|--|--|
| 0% | $2,38 \cdot 10^{-4}$ | $1,37 \cdot 10^{-3}$ |
| 0,4% | $1,25 \cdot 10^{-3}$ | $1,07 \cdot 10^{-3}$ |
| 0,8% | $4,10 \cdot 10^{-3}$ | $2,58 \cdot 10^{-4}$ |

Tableau 3 : valeurs des mobilités de trous et d'électrons dans le mélange DTS(FBTTh₂)₂:PC₇₁BM.

Les auteurs ont également étudié l'impact de ces modifications morphologiques sur les phénomènes de recombinaison. La séparation de phase observée dans le cas de l'utilisation de 0,8% de DIO entraîne un plus grand taux de recombinaison de porteurs de type bi-moléculaire. Tout ceci contribue à la baisse de la J_{sc} et du FF . Le mélange utilisant un ratio de 0,4% de DIO offre la meilleure morphologie (figure 23b) avec une séparation de phase et des tailles de domaines donneur et accepteur optimales, permettant à la fois la création de chemins de percolation et le respect d'une taille d'interface suffisante pour la dissociation des excitons. Ceci a pour effet de fournir un bon équilibre entre la mobilité des trous et des électrons et de diminuer les recombinaisons de type mono-moléculaire et bi-moléculaire. Par conséquent, on observe dans ce cas une augmentation de la J_{sc} et du FF .

Cette étude met en évidence l'extrême sensibilité des additifs de structuration sur les performances photovoltaïques.

3.1.5. Optimisation du dispositif

Afin de mieux comprendre l'influence de l'architecture des dispositifs sur les propriétés électriques, il est nécessaire ici de rappeler certaines notions sur les phénomènes de recombinaison des porteurs de charges qui ont lieu dans les cellules solaires organiques. La recombinaison est en compétition avec la collecte des charges aux électrodes et elle est très souvent à l'origine des faibles rendements obtenus dans certains dispositifs. Dans une cellule solaire organique, la recombinaison des porteurs de charges augmente lorsque l'on se rapproche du V_{oc} . Ceci est dû au fait que le champ électrique interne diminue à l'approche du V_{oc} et diminue donc de fait le transport des charges vers les électrodes. Les mécanismes de recombinaisons sont caractérisés selon deux ordres, les recombinaisons du premier et du second ordre. La recombinaison du premier ordre est proportionnelle à la concentration des porteurs de charges libres. Elle est souvent caractérisée par une cellule dont le facteur de forme change peu en fonction de l'intensité lumineuse. La recombinaison de second ordre est proportionnelle au carré de la concentration des porteurs libres et est caractérisée par une cellule solaire dont le facteur de forme diminue lorsque l'intensité lumineuse augmente.

Il est possible de définir quatre types de recombinaison, schématisées dans la figure 24 : la recombinaison géminée, la recombinaison des porteurs libres, la recombinaison par piégeage et la recombinaison par diffusion inverse.

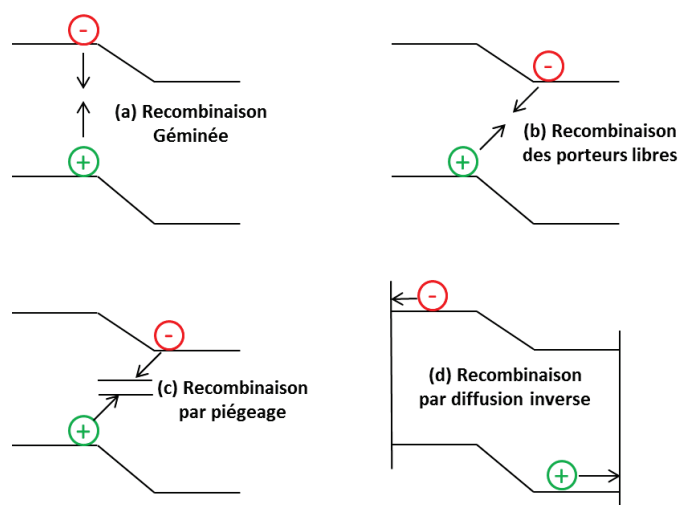


Figure 24: Schéma représentant les différents types de recombinaison.

La recombinaison géminée est du premier ordre. Elle est par définition la recombinaison d'un électron et d'un trou issus du même exciton et intervient lorsque les espèces chargées se recombinaison avant la dissociation des électrons et des trous en espèces libres.⁷⁶ La recombinaison géminée est surtout probable à l'interface D/A lorsque l'électron et le trou forment un état à transfert de charge, c'est-à-dire lorsque l'électron et le trou sont respectivement sur A et D, mais suffisamment proches l'un de l'autre pour que la force d'attraction Coulombienne ne soit pas négligeable. La recombinaison des porteurs libres est du second ordre Elle intervient entre les électrons et les trous lorsque ces derniers sont dissociés.⁷⁷ Ce type de recombinaison peut être identifié par sa dépendance en fonction de l'intensité lumineuse. La recombinaison par piégeage qui est du second ordre, peut avoir lieu entre un trou mobile et un électron piégé ou à l'inverse entre un électron mobile et un trou piégé.⁷⁸ Elle intervient lorsque des charges sont piégées par des impuretés dans le matériau ou que des charges se retrouvent dans des états dits « profonds » et se recombinaison avec des porteurs libres.^{79,80} La recombinaison par diffusion inverse intervient lorsqu'un exciton se forme près d'une électrode et qu'il diffuse dans le sens inverse du champ électrique interne pour se recombinaison.⁸¹

3.1.5.1. Utilisation de la structure inverse

La structure standard, souvent présentée comme sur la figure 11, consiste en la superposition d'une électrode transparente (dans la très grande majorité des cas une couche d'ITO) pour la collecte des trous (anode) sur laquelle est déposée la couche active et pour finir une électrode métallique réfléchissante pour

la collecte des électrons (cathode). Dans la structure inverse, le rôle des électrodes change et donc les électrons sont collectés par l'électrode transparente (qui devient alors une cathode) et les trous par l'électrode métallique réfléchissante (anode). Ceci implique que le travail d'extraction de l'électrode métallique doit être assez élevé pour l'ajuster à l'orbitale HOMO du matériau D et de même, le travail d'extraction de l'ITO doit être assez bas pour l'ajuster à la LUMO du matériau A. Si le choix est assez vaste pour la sélection de l'électrode métallique (Au ou Ag par exemple) cela est plus délicat dans le cas de l'électrode transparente. En effet, l'ITO présentant un travail d'extraction élevé, la diminution de ce travail d'extraction permettant de collecter efficacement les électrons, nécessite l'ajout de couches supplémentaires telles que des couches minces d'oxyde métallique conducteurs d'électrons⁸² (bloqueurs de trous) comme le ZnO⁸³ et le TiOx⁸⁴ ou encore de fines couches de polymères isolants présentant un dipôle de surface comme le Polyéthylèneimine ethoxylé (PEIE, figure 25).⁸⁵ Le PEIE est un polymère à caractère isolant qui ne doit pas être considéré comme une couche d'injection de charges mais plutôt comme un matériau permettant de modifier l'énergie de surface.⁸⁶

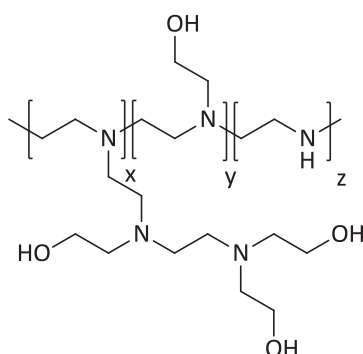


Figure 25 : structure chimique du PEIE.

En 2013, Heeger et *al.* ont mis en évidence que la superposition des couches ITO/PEIE décrites ci-dessus permettaient d'améliorer significativement le fonctionnement du dispositif. Leur étude est basée sur une cellule solaire de structure inverse dont l'architecture est représentée dans la figure 26, pour laquelle la couche active est constituée d'un mélange du matériau donneur DTS(FBTTh₂)₂ et de l'accepteur PC₇₀BM.⁸⁷

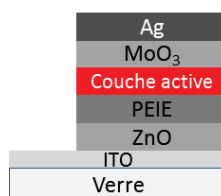


Figure 26 : schéma de la cellule à structure inverse utilisée par Heeger *et al.* pour le mélange DTS(FBTTh₂)₂:PC₇₀BM.

Le mode de préparation de cette structure inverse est réalisé à partir d'un dépôt successif de couches sur l'ITO, comme suit :

- une couche mince de ZnO d'une épaisseur d'environ 30 nm, préparée par voie sol-gel,
- une couche de 10 nm d'épaisseur de PEIE pour permettre d'abaisser le travail d'extraction du ZnO
- la couche active
- une couche mince de MoO₃ jouant le rôle de conducteur de trous (bloqueur d'électrons)
- une anode métallique d'argent

Le ZnO synthétisé par voie sol-gel présente une bande de valence de -7,7 eV permettant ainsi de bloquer les trous à la cathode. En outre, sa bande de conduction située à -4,5 eV est assez basse pour collecter les électrons en provenance du PC₇₁BM (LUMO à -4,2 eV). L'ajout de la couche de PEIE permet encore d'abaisser le travail d'extraction du ZnO en ramenant sa bande de conduction à -3,8 eV par la création d'un moment dipolaire à l'interface avec le ZnO. Ce moment dipolaire est dû aux groupements amines contenus dans le PEIE.

De même, lorsque le PEIE est déposé directement sur l'ITO le travail d'extraction de ce dernier passe de -5,1 eV à -4,1 eV. Ainsi, grâce à une telle structure le rendement de conversion photovoltaïque pour un mélange DTS(FBTTh₂)₂:PC₇₁BM est de 7,88%, du fait notamment à une forte augmentation de la J_{sc} et du FF (tableau 4). Cette valeur est obtenue sans DIO et doit donc être comparée au PCE de 6,25 % obtenu en structure standard (ITO/PEDOT-PSS/Couche Active/Al) présentée dans le tableau 2.

| Couche d'interface | V_{oc} (mV) | J_{sc} (mA.cm ⁻²) | FF (%) | PCE (%) |
|--------------------|---------------|---------------------------------|--------|-------------|
| ZnO | 722 | 14.5 | 60 | 6.29 |
| PEIE | 768 | 12.6 | 54 | 5.18 |
| ZnO+PEIE | 773 | 15.2 | 67 | 7.88 |

Tableau 4 : résultats photovoltaïques obtenus pour le mélange DTS(FBTTh₂)₂:PC₇₀BM en structure inverse.

L'utilisation combinée du ZnO et du PEIE en comparaison à l'utilisation uniquement du ZnO, permet de diminuer le phénomène de recombinaison par piégeage. Ceci est vérifié par l'analyse des courbes de tension en fonction de l'intensité lumineuse. En effet, dans les cellules solaire de type BHJ, en l'absence de recombinaison assistée par pièges (figure 24 c), on s'attend à une dépendance linéaire de V_{oc} en fonction du logarithme de l'intensité lumineuse avec une pente en kT/q (avec k : constante de Boltzmann, T : température en Kelvin, q : charge élémentaire) (figure 27).^{88,89}

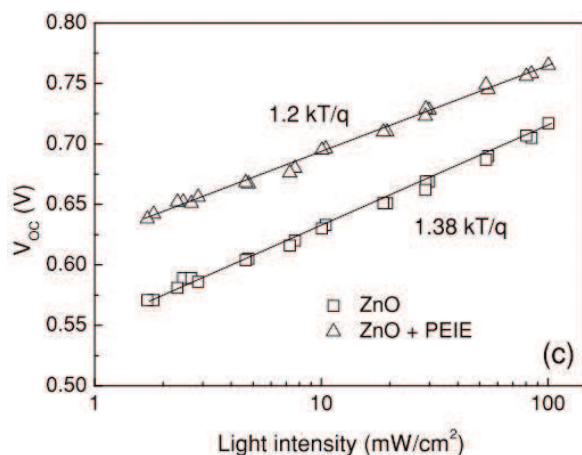


Figure 27 : courbes de tension en fonction de l'intensité lumineuse pour le mélange DTS(FBTTh₂)₂:PC₇₀BM.

On peut voir que la cellule utilisant seulement la couche de ZnO présente une pente qui s'écarte davantage de kT/q ($1,38 kT/q$) comparativement à la cellule utilisant le ZnO+PEIE ($1,2 kT/q$), en fonction du logarithme de l'intensité lumineuse. Par ailleurs, les cellules de structure inverse montrent des durées de vie nettement améliorées par rapport à celles des cellules standards. En effet, une cellule standard d'architecture ITO/PEDOT:PSS/DTS(FBTTh₂)₂:PC₇₁BM/Al présente une dégradation rapide du PCE qui chute de 6,17% à 2,39% après une heure d'illumination sous atmosphère ordinaire et jusqu'à 0,37% au bout de quatre heures. A titre de comparaison, la même couche active en cellule à structure inverse ne montre qu'une diminution du PCE de 1% après 168 h d'illumination, en passant de 7,88% à 6,96%.

3.1.5.2. Optimisation de la couche d'interface entre la couche active et la cathode dans une structure standard

Dans une étude publiée en 2013, A.J Heeger et *al.* ont mis en évidence les effets de l'épaisseur de la couche d'interface de calcium (Ca) au niveau de la cathode, à la fois sur les phénomènes de recombinaisons et les propriétés photovoltaïques.⁹⁰ Ces études ont été réalisées sur le matériau donneur DTS(FBTTh₂)₂ en mélange avec le PC₇₁BM, pour une architecture de cellule standard schématisée dans la figure 28.

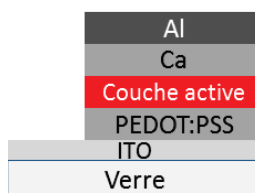


Figure 28 : structure de la cellule utilisant une interface de Ca à la cathode.

Cette étude nous montre que le rendement de conversion photovoltaïque de la cellule augmente lorsque l'épaisseur de la couche de Ca augmente ; ce rendement passant de 5,79% à 8,01% pour une épaisseur de

couche de Ca allant de 0 nm à 20 nm (tableau 5). Au-delà de 20 nm, le PCE diminue, dû notamment à une chute du FF . Le rendement optimal obtenu pour une épaisseur de Ca de 20 nm s'explique par une diminution de la résistance série et une augmentation de la résistance parallèle (augmentation du FF et de la J_{sc}).

| Epaisseur du Ca | V_{oc} (mV) | J_{sc} (mA.cm ⁻²) | FF (%) | PCE (%) | R_s (Ω.cm ⁻²) | R_{sh} (kΩ.cm ⁻²) |
|-----------------|------------------|------------------------------------|-----------|------------|--------------------------------|------------------------------------|
| 0 nm | 770 | 13.4 | 56.1 | 5.79 | 10.0 | 0.5 |
| 10 nm | 776 | 13.9 | 64.6 | 7.01 | 6.7 | 0.7 |
| 20 nm | 775 | 14.2 | 72.8 | 8.01 | 1.8 | 2.0 |

Tableau 5 : résultats photovoltaïques pour le mélange DTS(FBTTh₂)₂:PC₇₀BM en fonction de l'épaisseur de Ca.

Par l'analyse des courbes de tensions en fonction de l'intensité lumineuse, on constate que les cellules non optimisées (0 nm et 10 nm de Ca) présentent des mécanismes de recombinaisons de type bi-moléculaires, pour des conditions de courant de court-circuit (important champ électrique interne) jusqu'aux conditions de circuit ouvert (faible champ électrique interne). Aux tensions de circuit ouvert par ailleurs, ces deux cellules présentent également un phénomène de recombinaison assistée par piégeage. En ce qui concerne la cellule optimisée avec 20 nm de Ca, le type de recombinaison évolue de mono-moléculaire aux alentours du courant de court-circuit, à bi-moléculaire à l'approche du V_{oc} ce qui se traduit par une forte augmentation du FF (73%).

Dans une autre étude réalisée en 2013, A.J Heeger et *al.*⁵⁷ ont utilisé une couche d'interface à base de barium (Ba) avec la cathode en aluminium. En utilisant différentes épaisseurs de Ba, ils ont montré que les meilleures performances photovoltaïques sont obtenues pour une épaisseur en Ba de 20 nm permettant d'atteindre un PCE de 8,57%.

| Epaisseur du Ba | V_{oc} (mV) | J_{sc} (mA.cm ⁻²) | FF (%) | PCE (%) | R_s (Ω.cm ⁻²) | R_{sh} (kΩ.cm ⁻²) |
|-----------------|------------------|------------------------------------|-----------|------------|--------------------------------|------------------------------------|
| 0 nm | 776 | 13.51 | 56.0 | 5.86 | 10.0 | 0.5 |
| 10 nm | 772 | 13.40 | 75.1 | 7.78 | 0.9 | 5.0 |
| 20 nm | 773 | 14.96 | 74.2 | 8.57 | 1.2 | 10.6 |
| 30 nm | 768 | 15.43 | 68.8 | 8.13 | 1.7 | 2.9 |

Tableau 6 : résultats photovoltaïques pour le mélange DTS(FBTTh₂)₂:PC₇₀BM en fonction de l'épaisseur de Ba.

Les effets de l'augmentation attribuée à l'insertion de l'interface de Ba sont identiques à celle du Ca, avec une diminution de la résistance série et une augmentation de la résistance parallèle qui conduisent à l'obtention d'un très FF élevé de 74,2% et à une très bonne J_{sc} de près de 15 mA.cm⁻².

Ces deux études successives mettent en évidence que l'optimisation d'un matériau SCO ne peut être découplé d'une optimisation du dispositif et en particulier des couches d'interfaces qui le composent.

3.1.5.3. Influence de la résistance carrée de l'ITO

En couche mince, l'ITO présente la particularité d'offrir une bonne transparence optique et une conductivité électrique élevée. Afin de déterminer les effets de la résistance de l'ITO sur les propriétés photovoltaïques, A.J Heeger et *al.* ont réalisés une étude en mettant au point différentes cellules solaires à partir d'ITO dont la résistance carrée varie de 5 Ω/\square à 40 Ω/\square .⁹¹ Cette étude a été réalisée à partir d'une cellule d'architecture standard, identique à celle schématisée en figure 28 et d'un mélange DTS(FBTTh₂)₂:PC₇₀BM pour la couche active. La résistance carrée de l'ITO étant directement reliée à son épaisseur, différentes épaisseurs d'ITO (100-450 nm) ont été déposées afin d'obtenir des résistances de couche allant de 5 à 40 Ω/\square . Les épaisseurs des autres couches constituantes de la cellule sont de 30 nm pour la couche de PEDOT:PSS, 100 nm pour la couche active, 20 nm pour la couche de Ca et enfin 80 nm pour l'électrode métallique d'aluminium. Les résultats ainsi obtenus en fonction de la résistance carrée de l'ITO sont présentés dans le tableau 5. On observe que le rendement de conversion photovoltaïque augmente progressivement de 5,94% à 7,58% lorsque la résistance de l'ITO diminue de 40 à 20 Ω/\square et atteint un maximum de 8,24% avec une résistance de 5 Ω/\square . Cette évolution du PCE est notamment due à une légère augmentation de la J_{sc} et une forte augmentation du FF accompagnées d'une diminution de la résistance série et d'une augmentation de la résistance parallèle.

| Résistance de l'ITO | V_{oc} (mV) | J_{sc} (mA.cm ⁻²) | FF (%) | PCE (%) | R_s (Ω .cm ⁻²) | R_{sh} (k Ω .cm ⁻²) |
|---------------------|---------------|---------------------------------|--------|---------|--------------------------------------|--|
| 40 Ω/\square | 797 | 13.54 | 55.0 | 5.94 | 13.09 | 0.44 |
| 20 Ω/\square | 784 | 14.33 | 67.5 | 7.58 | 2.7 | 1.27 |
| 5 Ω/\square | 773 | 14.74 | 72.4 | 8.24 | 0.9 | 1.47 |

Tableau 7 : résultats photovoltaïques pour le mélange DTS(FBTTh₂)₂:PC₇₀BM en fonction de la résistance carrée de l'ITO.

Cette étude démontre l'importance de la qualité des électrodes et éventuellement des couches d'interface qui la compose.

3.1.5.4. Influence de l'insertion d'un espaceur optique à l'interface couche active-cathode

Il a été démontré que l'absorption de la lumière dans la couche active peut être améliorée en modifiant la distribution spatiale du champ électromagnétique associé à la lumière à l'intérieur d'une cellule.⁹²⁻⁹⁵ L'énergie lumineuse dissipée au sein de la cellule est proportionnelle au champ électrique associé à la lumière au carré. La cellule photovoltaïque sera donc d'autant plus efficace que le maximum d'énergie lumineuse dissipée sera situé dans la couche active. En raison de l'interférence optique entre la lumière incidente et la lumière réfléchie, l'énergie lumineuse dissipée est nulle à la surface de l'électrode métallique (figure 29). L'insertion d'un espaceur optique entre la couche active et l'électrode métallique permet de placer la couche active dans une région favorable de dissipation d'énergie lumineuse (figure 29).

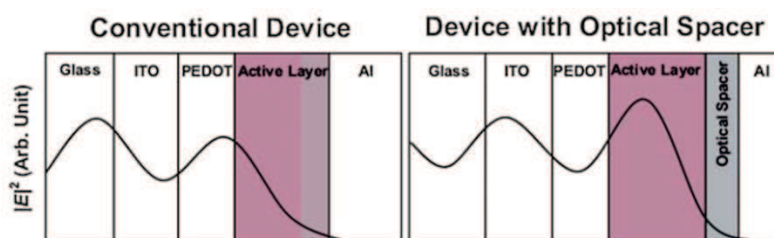


Figure 29 : représentation schématisée de l'effet d'un espaceur optique sur la distribution de l'énergie lumineuse dissipée.^c

Heeger et *al.* ont utilisé cette technique en 2013 pour augmenter le rendement de conversion photovoltaïque dans une cellule solaire de structure standard avec comme couche active un mélange DTS(FBTTh₂)₂:PC₇₁BM (figure 30).⁹⁶

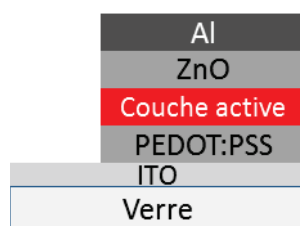


Figure 30 : architecture de la cellule utilisée avec un espaceur optique de ZnO.

L'épaisseur optimale de l'espaceur optique peut être déduite par simulation numérique. Dans cette étude, les meilleurs résultats numériques ont conduit à une épaisseur optimale de ZnO de 25 nm, pour une épaisseur de couche active préalablement optimisée de 100 nm. En pratique, la couche de ZnO a été

^c L'image de la figure 29 a été tirée de la publication J. Journal of Materials Chemistry 2010, 20, 2499-2512.

déposée par voie chimique, en utilisant les méthodes mises au point par Weller et al.⁹⁷ et Janssen et al.⁹⁸ L'insertion d'une couche de 25 nm de ZnO à l'interface entre la couche active et la cathode a permis de confirmer l'amélioration du PCE qui augmente de 6,02% à 8,94% (tableau 8), du fait notamment de l'augmentation de la J_{sc} et du FF qui passent respectivement de 13,4 à 15,5 mA.cm⁻² et de 56,5 à 72,4 %.

| | V_{oc} (mV) | J_{sc} (mA.cm ⁻²) | FF (%) | PCE (%) |
|-----------------|------------------|------------------------------------|-----------|------------|
| Sans ZnO | 795 | 13.4 | 56.5 | 6.02 |
| Avec ZnO | 799 | 15.5 | 72.4 | 8.94 |

Tableau 8 : résultats photovoltaïques pour le mélange DTS(FBTTh₂)₂:PC₇₀BM avec et sans espaceur optique.

D'une manière générale, la mesure de différents paramètres (EQE, IQE, probabilité de collecte des charges, J_{sc} et V_{oc}) en fonction de l'intensité lumineuse, ont permis aux auteurs de mettre en évidence le rôle positif de l'espaceur de ZnO sur trois phénomènes suivants i) la collecte des charges ii) le blocage plus efficace des trous à la cathode et enfin iii) la diminution de la recombinaison des porteurs de charges.

Dans cette partie 3.1, nous venons de voir différents moyens d'action possibles, tant au niveau de la structure chimique que du dispositif, permettant d'optimiser les performances photovoltaïques d'un système moléculaire. Ces moyens d'action ont été illustrés à partir du composé moléculaire donneur modèle ; le p-DTS(FBTTh₂)₂. Les optimisations successives réalisées sur le composé DTS(FBTTh₂)₂, lui ont permis, jusqu'à très récemment encore, d'apparaître comme le matériau de référence dans le domaine de l'OPV à base de système moléculaire. Fin 2014, il a été supplanté par un nouveau matériau, à base de DR3TSBDT, qui a conduit au rendement de conversion (certifié) record de 9.93% par l'équipe de Y. Chen et al.⁹⁹

Dans la partie suivante, nous allons maintenant nous intéresser à l'optimisation des performances photovoltaïques, dans le cas cette fois-ci, de matériaux polymères. Plus spécifiquement, nous allons illustrer cette partie par des exemples d'optimisations d'une famille de polymères qui ont conduit au matériau PTB7. Ce polymère détient encore à l'heure actuelle le record de rendement conversion photovoltaïque dans une cellule simple jonction en BHJ.

3.2. Exemple d'un polymère semi-conducteur donneur : Le PTB7

En 2009, Luping Yu et *al.* ont présenté un polymère semi-conducteur D basé sur l'approche consistant à favoriser la forme quinoïdale des motifs conjugués.¹⁰⁰ Ce polymère nommé **PTB1** (figure 31) est constitué de thiéno-[3,4-*b*]-thiophène (TT) comme unité à caractère pro-quinoïdale et de benzodithiophène (BDT) comme unité donneur à caractère donneur d'électrons conventionnelle. La fusion de deux unités thiophènes (de telle façon que les deux unités ne puissent pas se retrouver en même temps sous la forme aromatique) permet au thiéno-[3,4-*b*]-thiophène de favoriser la forme quinoïdale du thiophène participant à la délocalisation et ainsi de diminuer la valeur de la bande interdite des polymères. En outre, l'introduction d'une fonction ester en position 2 rend la molécule plus stable à l'oxydation et permet de greffer une chaîne alkyle solubilisante.¹⁰¹⁻¹⁰³ Le BDT qui est une unité à caractère donneur, possède une structure très plane et permet l'introduction de deux chaînes latérales au bénéfice de la solubilité du polymère.

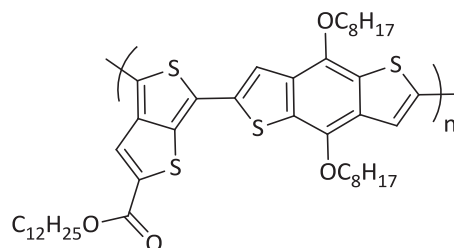


Figure 31 : structure chimique du polymère PTB1.

Ce polymère présente une absorption élevée entre 500 nm et 800 nm avec une valeur de E_g de 1,6 eV, les niveaux HOMO et LUMO calculés se situent respectivement à -4,90 eV et -3,20 eV, la mobilité obtenue par mesure en SCLC (Space Charge Limited Current diode) affiche une valeur d'environ $4,5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. En utilisant le **PTB1** en mélange avec le PC₇₁BM dans une cellule solaire (ITO/PEDOT:PSS/PTB1:PC₇₁BM/Ca/Al), a permis l'obtention à l'époque d'un très bon rendement de conversion de 5,6 % avec une J_{SC} de 15,0 mA.cm⁻² et un FF de 63,3 %.

Ce polymère présente néanmoins l'inconvénient de présenter une HOMO trop élevée qui limite la valeur du V_{OC} en mélange avec le PC₇₁BM à 560 mV. C'est dans le but de diminuer la HOMO du **PTB1** que Yu et *al.* ont réalisé une série d'études sur la structure de ce polymère en effectuant un certain nombre de modifications chimiques par ingénierie moléculaire sur les deux motifs du squelette polymère. Après avoir discuté ce travail d'optimisation macromoléculaire, nous nous concentrerons sur les optimisations apportées aux dispositifs pour encore augmenter les performances de photo-conversion de cette famille de polymères.

3.2.1. Influence des groupements fonctionnels sur les niveaux HOMO et LUMO du PTB1

A la suite de la première publication sur le PTB1, Yu et *al.* ont réalisé une série de modifications sur la base de ce polymère en effectuant des changements sur la nature des chaînes alkyles portées par le TT et le BDT.¹⁰⁴ En effet, la longue chaîne alkyle portée par la fonction ester semble réduire la miscibilité du polymère avec le PCBM et engendrer une mauvaise interpénétration des domaines D/A.¹⁰⁵ Pour résoudre ce problème, les auteurs entreprennent une étude sur l'influence de la diminution de taille des chaînes alkyles, via l'utilisation notamment des chaînes octane et 2-éthylhexyle. Par ailleurs, dans le but d'abaisser le niveau HOMO du polymère, ces mêmes auteurs choisissent de remplacer les chaînes alkoxy du BDT par des chaînes alkyles moins électro-donneurs. Une diminution supplémentaire de la HOMO est finalement obtenue en introduisant un atome de fluor électro-attracteur sur la position 3 du TT, qui a pour effet d'abaisser à la fois les niveaux HOMO et LUMO. Les nouveaux polymères ainsi synthétisés (**PTB2-PTB6**) sont représentés dans la figure 32.

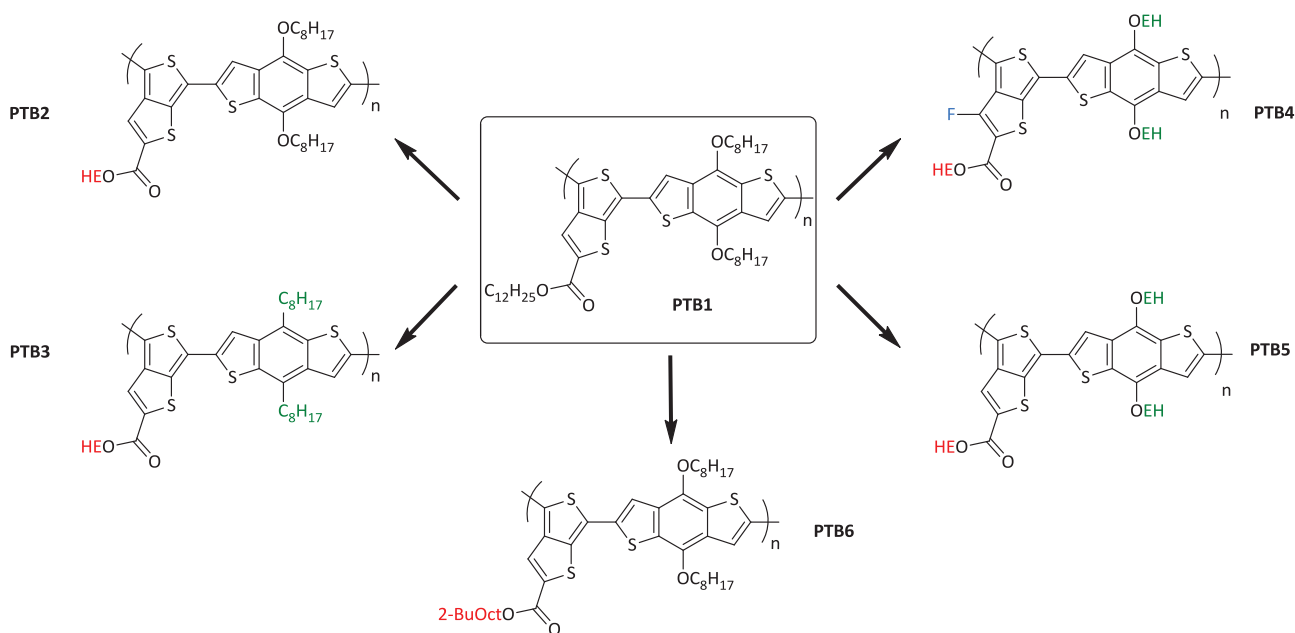


Figure 32 : structures des polymères synthétisés sur la base du PTB1.

Les premières caractérisations par spectroscopie d'absorption UV-vis (figure 33) mettent en évidence une absorption similaire pour l'ensemble des polymères, avec une valeur de E_g qui ne varie que très peu, entre 1,58 eV et 1,63 eV. Ces résultats montrent que les modifications chimiques apportées aux polymères n'ont pas d'influence significative sur les propriétés d'absorption UV-vis.

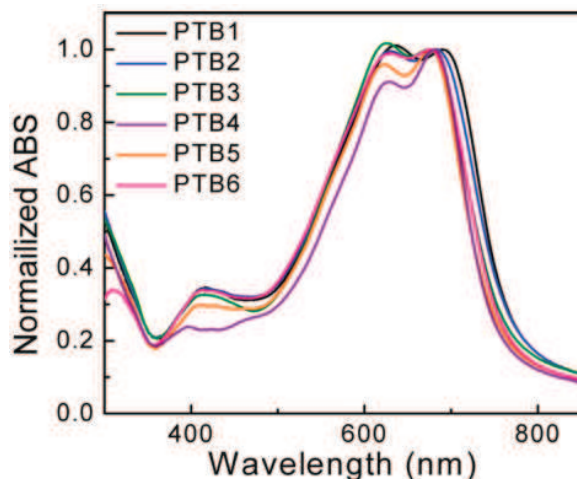


Figure 33 : spectre d'absorption UV-visible en films des polymères PTB1 à PTB7.

Les faibles variations de E_g que l'on peut distinguer sont attribuées aux différentes masses moléculaires des polymères qui s'échelonnent entre 19,3 kDa de 25 kDa. Malgré ces faibles variations de E_g cependant, nous pouvons voir sur le diagramme énergétique (figure 34), représentant les niveaux HOMO et LUMO des polymères PTB1 à PTB6, deux effets majeurs des modifications chimiques effectuées sur les polymères de la série PTBn. Premièrement, la substitution de la chaîne alkoxy du BDT (**PTB3**) par une chaîne alkyle (**PTB2**) entraîne une diminution simultanée des niveaux HOMO et LUMO. Deuxièmement, l'introduction du fluor électro-attracteur sur le motif TT (**PTB4**) conduit également à une diminution des niveaux HOMO et LUMO, plaçant ainsi la HOMO du PTB4 à -5,12 eV, à comparer à la valeur de -5,01 eV de l'homologue non fluoré (**PTB5**). L'effet cumulatif des deux modifications (substitution de la chaîne alkoxy par alkyle et l'introduction du fluor) n'a pas été publié dans l'étude. Outre une diminution importante de la LUMO, il devrait aussi très vraisemblablement conduire à un trop grand abaissement de la LUMO, contre-productif du point de vue de la dynamique de dissociation des excitons.

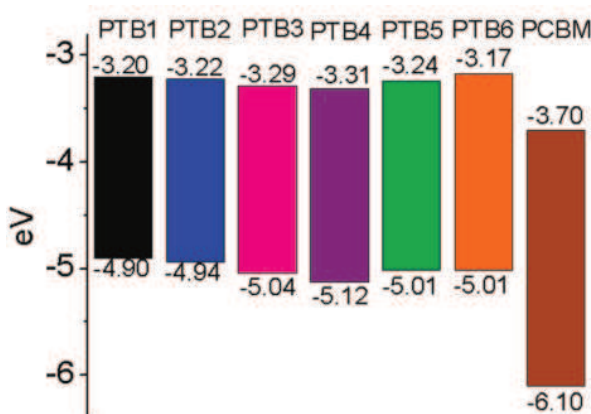


Figure 34 : diagramme énergétique des niveaux HOMO-LUMO pour les polymères PTB1 à PTB6.

Les chaînes et groupements périphériques affectent également les mesures de mobilité. En effet, la gêne stérique apportée par la chaîne ramifiée sur l'ester dans **PTB6** lui confère la plus faible mobilité ($2,6 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) en comparaison aux autres polymères de la famille. Par ailleurs, l'effet des chaînes alkoxy est supérieur à celles des chaînes alkyles, comme en témoigne les valeurs de mobilité plus élevées pour **PTB3** ($7,1 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) par rapport au **PTB2** ($4,0 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). Enfin, les plus fortes valeurs de mobilités sont mesurées pour le polymère fluoré **PTB4** ($7,7 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), qui s'explique selon les auteurs, par un meilleur empilement intermoléculaire dû aux interactions entre les fluors. Les premiers résultats photovoltaïques sur ces polymères sont obtenus en mélange avec le PC₆₁BM (solubilisation dans le 1,2-dichlorobenzène) dans un ratio de 1:1. L'architecture de la cellule utilisée est représentée dans la figure 35.

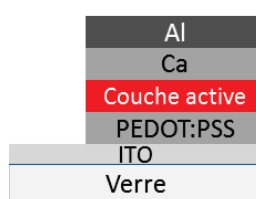


Figure 35 : structure de la cellule solaire utilisée dans l'étude de polymère PTB1-PTB6.

La première observation (tableau 9) montre effectivement une augmentation du V_{oc} en accord avec l'évolution des niveaux HOMO reportés dans la figure 34 ; les valeurs les plus élevées étant mesurées pour **PTB3** (740 mV) et **PTB4** (760 mV). Le PCE plus élevé pour **PTB3** comparé à celui du **PTB2** s'explique par l'effet concomitant d'un meilleur V_{oc} et J_{sc} (ce dernier augmente dans le même sens que la mobilité). De façon plus surprenante, les trois polymères **PTB4**, **PTB5** et **PTB6** présentent des J_{sc} et des PCE relativement faibles. Ces valeurs sont expliquées par les auteurs, à la suite d'analyses d'images TEM, comme le résultat d'une mauvaise morphologie en mélange avec le PCBM, avec des domaines D/A trop larges.

| | DIO (%) | V_{oc} (mV) | J_{sc} ($\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$) | FF (%) | PCE (%) |
|-------------|---------|---------------|---|--------|---------|
| PTB1 | - | 580 | 12.5 | 65.4 | 4.76 |
| PTB2 | - | 600 | 12.8 | 66.3 | 5.10 |
| PTB3 | - | 740 | 13.1 | 56.8 | 5.53 |
| PTB4 | - | 760 | 9.2 | 44.5 | 3.10 |
| PTB5 | - | 680 | 10.3 | 43.1 | 3.02 |
| PTB6 | - | 620 | 7.7 | 47.0 | 2.26 |
| PTB3 | 3% | 720 | 13.9 | 58.5 | 5.85 |
| PTB4 | 3% | 740 | 13.0 | 61.4 | 6.10 |
| PTB5 | 3% | 660 | 10.7 | 58.0 | 4.10 |

Tableau 9 : résultats photovoltaïques obtenus pour PTB1-PTB6 en mélange avec le PC₆₁BM.

A nouveau pour cette série de polymère, l'ajout de DIO (3 % v/v) comme additif permet d'améliorer la morphologie de la couche active (i.e meilleure interpénétration des domaines D/A) ce qui conduit à une amélioration très significative des performances des polymères. Les meilleures performances sont atteintes comme attendues, pour **PTB4**, avec un PCE de 6,10%.

Dans une seconde étude publiée en 2009, G. Li et *al.*⁶⁵ étudient la modulation du niveau des orbitales frontières du **PTB5** par la modification des groupements fonctionnels portés par le motif TT. Pour cela, ils ont remplacé la fonction ester par une fonction cétone (moins électro-donneur) d'un côté et introduit un atome de fluor (électroattracteur) de l'autre.

Le **PTB5** est ici renommé **PBDTTT-E** (comme pour poly-benzodithiophène thiénothiophène-Ester), le polymère avec la fonction cétone est appelé **PBDTTT-C** (C comme cétone) et le polymère avec la fonction ester et l'atome de fluor **PBDTTT-CF** (CF comme cétone-fluor). Leurs structures sont représentées dans la figure 36.

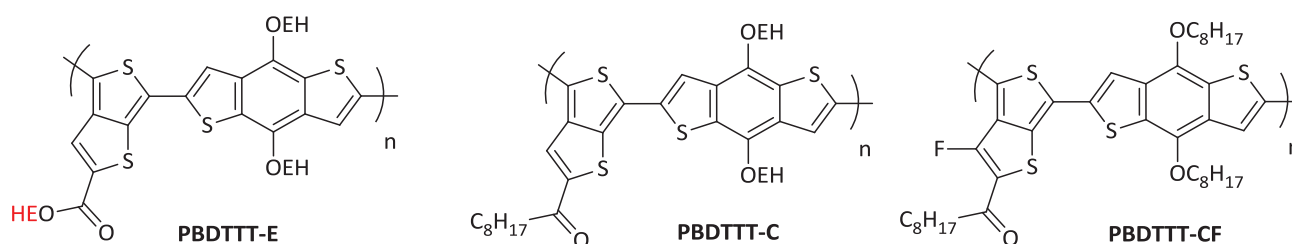


Figure 36 : modifications apportées sur la base du polymère PTB5 (PBDTTT-E).

Cette étude montre ainsi que le remplacement de la fonction ester par une fonction cétone (éventuellement accompagné de l'introduction du fluor) a pour effet d'augmenter l'affinité électronique du TT, ce qui a pour conséquence d'abaisser les niveaux HOMO et LUMO des polymères **PBDTTT-C** et **PBDTTT-CF**. La HOMO évolue ainsi de -5,01, -5,12 à -5,22 eV et la LUMO de -3,24, -3,35 à -3,45 eV pour, respectivement, **PBDTTT-E**, **PBDTTT-C** et **PBDTTT-CF**. Les résultats photovoltaïques obtenus pour ces trois polymères vont dans le sens des modifications apportées. Ainsi le V_{oc} passe respectivement de 620, 700 à 760 mV et les rendements de conversions photovoltaïques augmentent de 4,8 % pour **PBDTTT-E**, 6,3 % pour **PBDTTT-C** à 7,4 % pour **PBDTTT-CF**, ce qui constituait un record à l'époque.

En utilisant les connaissances acquises sur la série des polymères **PTB1** à **PTB6** et **PBDTTT-E**, C et CF, Yu et *al.* publient en 2010 la structure du polymère **PTB7** (figure 37) qui contient des chaînes 2-éthylhexyloxy sur le BDT et 2-éthylhexyl sur la fonction ester du TT ainsi qu'un groupe fluor.¹⁰⁶

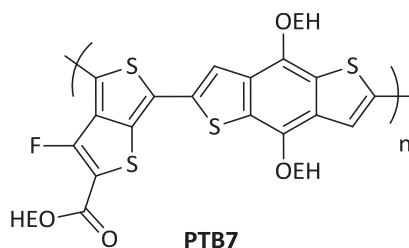


Figure 37 : structure du PTB7.

Ainsi, en utilisant le **PTB7** en mélange avec le PC₇₁BM dans une cellule à architecture standard, comme présentée dans la figure 36, Yu et *al.* obtiennent un rendement de conversion de 7,4%. Le PC₇₁BM est utilisé ici préférentiellement car le **PTB7** présente une absorption relativement faible entre 300 nm et 500 nm. Ce trou d'absorption est ici rempli par l'absorption du PC₇₁BM. Les premières mesures réalisées dans l'*o*-DCB sans et avec DIO conduisent à un PCE respectivement de 6,22% et 7,18%. En remplaçant l'*o*-DCB par le chlorobenzène (CBz), les rendements passent respectivement à 3,92% à 7,40%. L'évolution positive du PCE dans le cas de l'utilisation d'un additif est expliquée par de légères augmentations de la J_{SC} et du FF dues notamment à une morphologie plus adéquate avec une meilleure miscibilité des deux domaines (cf image TEM Figure 38).

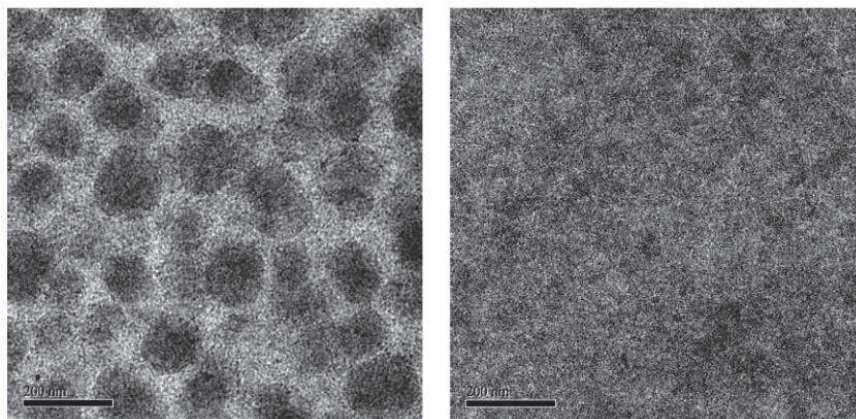


Figure 38 : images TEM de la couche active déposée dans le CBz sans DIO (gauche) et avec DIO (droite).

Cette étude montre clairement l'interdépendance forte qui existe entre les paramètres structuraux et les propriétés optoélectroniques et structurales dans les matériaux polymères SCO. Si ce travail d'optimisation permet de mettre en avant certaines lignes directrices, il reste difficile d'extraire des règles générales d'une telle étude puisque chaque polymère est sensiblement différent et que l'impact d'une modification dans cette famille de matériaux peut être très différent dans une autre série de polymères. Il n'en est pas moins

qu'il existe un certain nombre de moyen d'action accessibles au chimiste pour l'optimisation des matériaux permettant d'améliorer les performances photovoltaïques.

3.2.2. Optimisation du dispositif

3.2.2.1. Influence de l'utilisation d'une couche d'interface à la cathode

Comme nous l'avons vu dans le cas du semi-conducteur moléculaire, l'insertion d'une couche d'interface à la cathode permet d'améliorer les propriétés électriques d'une cellule solaire. C'est dans ce but que Cao et *al.*¹⁰⁷ ont publiés en 2011 l'utilisation du PFN (poly [(9,9-bis(3'-(N,N-diméthylamino)propyl)-2,7-fluorène)-alt-2,7-(9,9-dioctylfluorène)]) comme couche bloqueuse de trous (meilleure extraction des électrons) à l'interface avec la cathode. Les polyélectrolytes comme le PFN sont des polymères solubles dans les mélanges eau/alcool qui permettent de modifier le travail d'extraction des électrodes de façon similaire au PEIE présenté auparavant.¹⁰⁷⁻¹⁰⁹ Ainsi par l'introduction du PFN entre la couche active et la cathode en aluminium dans une cellule standard dont l'architecture est représentée dans la figure 39, Cao et *al.* ont significativement amélioré le rendement de conversion du **PTB7** en mélange avec le PC₇₀BM, de 7,4% à 8,4%. Le PFN a pour effet d'augmenter le champ électrique interne de la cellule, de diminuer les phénomènes de recombinaisons, et d'augmenter la mobilité des transporteurs de charges. Par conséquent, il en résulte une augmentation simultanée du V_{OC} , de la J_{SC} et du FF qui passent respectivement de 740 à 756 mV, de 14,50 à 15,75 mA.cm⁻² et de 68,97 à 70,15%.

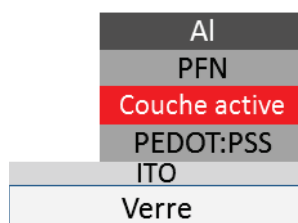


Figure 39 : architecture de la cellule utilisant une interface de PFN à la cathode.

3.2.2.2. Influence de la structure inverse

En 2012, Cao et *al.* utilisent une cellule à architecture inverse (figure 40) avec un mélange PTB7:PC₇₁BM. Ils utilisent dans cette cellule le PFN comme couche d'interface avec l'ITO afin de diminuer le travail d'extraction de ce dernier et ainsi de rendre possible l'extraction des électrons. Grâce à ce changement d'architecture, le rendement de conversion photovoltaïque du **PTB7** passe de 8,4% (architecture standard) à 9,2%, avec une augmentation de la J_{SC} qui passe de 15,4 à 17,46 mA.cm⁻².

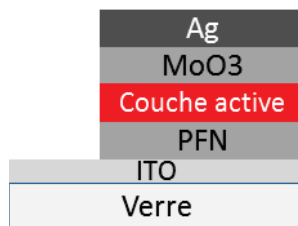


Figure 40 : structure de la cellule inverse utilisée pour le mélange PTB7:PC₇₀BM.

Ce résultat reste actuellement le rendement conversion le plus élevé publié pour un polymère dans une structure BHJ d'une cellule solaire simple jonction.

3.3. Conclusion

Nous avons pu voir au travers des études menées à la fois sur les matériaux moléculaires et polymères, le cheminement suivi par les chercheurs pour optimiser les performances d'une cellule solaire. Ces optimisations sont apportées tant au niveau de la chimie que de la physique du dispositif. Ceci implique que les deux communautés doivent travailler conjointement pour l'amélioration des performances de la cellule. Le chimiste améliore et modifie si besoin, la structure du motif de base afin d'optimiser l'absorption, les niveaux énergétiques, la mise en œuvre du film et la stabilité du matériau. Le physicien ajuste et choisit en fonction des propriétés des molécules et parfois à partir des premiers résultats électriques obtenus, l'architecture de la cellule, la nature des interfaces avec la couche active et le choix des électrodes. Même si les chimistes et les physiciens disposent d'une certaine palette d'actions leurs permettant d'optimiser la chaîne de préparation des dispositifs, il reste un certain nombre de paramètres difficile à maîtriser, notamment la morphologie du mélange. En effet, un matériau qui présente tous les prérequis pour afficher un haut rendement de conversion (fort coefficient d'absorption et largeur de bande interdite optimale, niveaux HOMO et LUMO ajustés par rapport à l'accepteur d'électrons, mobilité des trous élevée, bonnes propriétés de mise en œuvre) peut ne pas fonctionner efficacement dans une cellule solaire, si son comportement en mélange avec le matériau accepteur ne permet pas d'obtenir la bonne morphologie (taille des domaines D/A, création des chemins de percolation, équilibre entre la mobilité h^+/e^-).

Dans ce troisième paragraphe nous avons illustré les moyens d'action physico-chimique permettant d'optimiser les performances photovoltaïques de systèmes moléculaires et polymères. Dans le travail de thèse que nous allons maintenant présenter, nous nous inspirerons de ces méthodes d'optimisation pour synthétiser de nouvelles séries de matériaux à caractère donneur d'électrons sur la base de deux systèmes de référence, l'un de type polymère, l'autre de type moléculaire, tous deux issus du laboratoire.

4. Objectifs de la thèse

L'objectif de la thèse consiste à développer des matériaux organiques efficaces pour le photovoltaïque organique. Le travail est basé sur l'optimisation de semi-conducteurs organiques à caractère donneur d'électrons pour la préparation d'hétérojonction volumique (via des procédés par voie humide), en association avec un dérivé de fullerène classique (PCBM) comme matériau à caractère accepteur d'électron. Plus particulièrement, il s'agit de réaliser une étude d'optimisation systématique de deux matériaux de référence issus des laboratoires LIPHT/ICPEES, qui ont déjà conduit à des performances photovoltaïques très intéressantes. Le premier est un matériau polymère développé dans le cadre de la thèse de Laure Biniek (PPBZT²-CEH β) ; le deuxième un matériau moléculaire issu du travail de thèse de T. Bura (DPP(TTAT)₂) (figure 41). Pour ce travail d'optimisation, nous nous sommes inspirés d'exemples de la littérature, tels que ceux décrits dans ce chapitre introductif, et nous avons suivi une démarche rigoureuse et systématique en ciblant les paramètres les plus pertinents à faire varier.

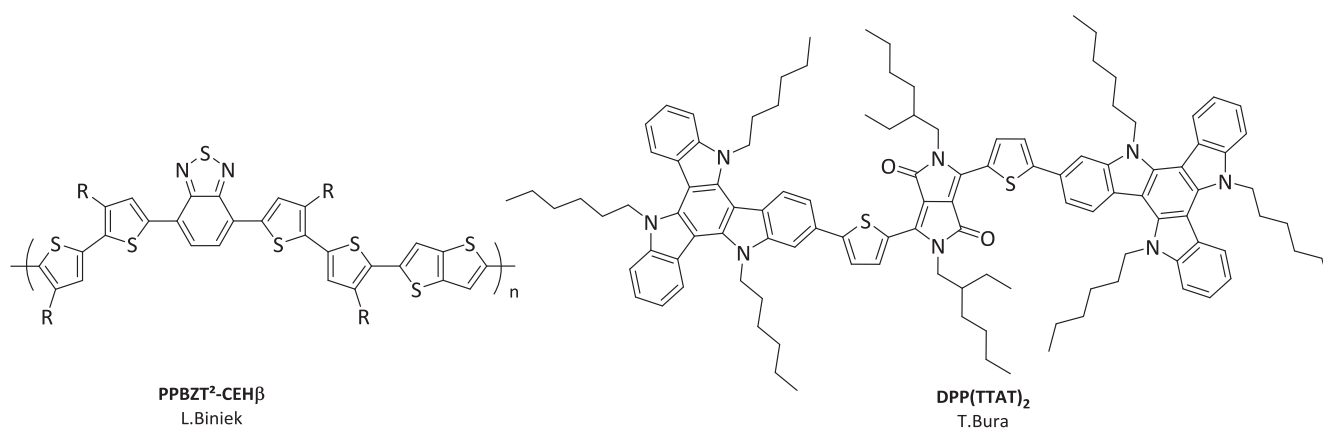


Figure 41 : molécules issues des travaux de L. Biniek et T.Bura.

L'objectif que nous nous sommes fixé pour le polymère **PPBZT²-CEH β** est double. Il vise tout d'abord l'amélioration de la capacité d'absorption du spectre solaire du matériau en considérant la substitution du motif électro attracteur 2,1,3-benzothiadiazole (BZ), par d'autres motifs de plus forte affinité électronique, le thiadiazolo[3,4-c]pyridine (PTD) ou le thieno[3,4-c]thiadiazole (TTz), dans le but de diminuer le bandgap des polymères et par la même d'atteindre des densités de courants (J_{sc}) importants. Il vise ensuite la diminution de la HOMO du matériau via l'incorporation d'un motif électro-attracteur faible, comme le Thieno[3,4-c]pyrrole-dione (TPD), dont l'utilisation dans de nombreux exemples de la littérature permet d'obtenir des valeurs de V_{oc} élevées, très souvent supérieures à 800 mV.

Concernant le semi-conducteur moléculaire **DPP(TTAT)₂**, nous nous proposons de chercher à mieux comprendre la relation structure-propriétés pour ce système relativement simple et de structure chimique

parfaitement définie. Pour cela, nous avons choisi d'apporter des modifications chimiques systématiques et bien ciblées sur la molécule de base, et de suivre leur influence sur l'ensemble des propriétés (optiques, électrochimiques, morphologiques, transport de charge...) qui régissent les performances photovoltaïques du matériau. L'étude s'est ainsi principalement focalisée sur i) l'effet de la substitution du motif central dikétopyrrolopyrrole (DPP) par d'autres motifs plus ou moins électro-accepteurs, ii) l'effet de la présence ou non de chaînes alkyles sur le motif central, et iii) l'effet de la nature ramifiée ou linéaire des chaînes alkyles greffées sur les unités triazatruxènes (TAT) terminales.

Chapitre 2 : Polymères donneurs d'électrons

Sommaire

| | |
|--|-----------|
| Polymères donneurs d'électrons | 69 |
| 1. Introduction..... | 69 |
| 2. Du Benzothiadiazole au Pyridinوثiadiazole (PTD) | 71 |
| 2.1. Synthèse du PT ² PTD-TT..... | 72 |
| 2.2. Propriétés optiques, électrochimiques et morphologiques du PT ² PTD-TT..... | 77 |
| 2.2.1. Propriétés d'absorption du PT ² PTD-TT..... | 79 |
| 2.2.2. Propriétés électrochimiques du PT ² PTD-TT..... | 81 |
| 2.2.3. Propriétés morphologiques du PT ² PTD-TT | 82 |
| 2.3. Propriétés de transport de charges et propriétés photovoltaïques du PT ² PTD-TT..... | 85 |
| 2.3.1. Propriétés de transport de charge | 85 |
| 2.3.2. Propriétés photovoltaïques du PT ² PTD-TT | 86 |
| 2.4. Conclusion | 89 |
| 3. Du Benzothiadiazole au Thienothiadiazole (TTz) | 90 |
| 3.1. Synthèse du PT ² TTz-TT..... | 90 |
| 3.2. Propriétés optiques et électrochimiques du PT ² TTz-TT | 92 |
| 3.2.1. Propriétés d'absorption du PT ² PTD-TT..... | 92 |
| 3.2.2. Propriétés électrochimiques du PT ² TTz-TT..... | 95 |
| 3.3. Conclusion | 96 |
| 4. Du Benzothiadiazole au Thienopyrroledione (TPD) | 96 |
| 4.1. Synthèse des polymères à base de TPD | 99 |
| 4.2. Propriétés optiques et électrochimiques des polymères à base de TPD | 104 |
| 4.2.1. Propriétés d'absorption du PT ² PTD-TT..... | 104 |
| 4.2.2. Propriétés électrochimiques des polymères à base de TPD | 109 |
| 4.3. Propriétés de transports de charges et photovoltaïques des polymères à base de TPD..... | 111 |
| 4.3.1. Propriétés de transport de charges..... | 111 |
| 4.3.2. Propriétés photovoltaïques du PT ² TPD-DTP (EH)..... | 113 |
| 4.4. Conclusion | 115 |
| 5. Conclusion | 115 |

Chapitre 2 : Polymères donneurs d'électrons

1. Introduction

Le travail décrit dans ce chapitre s'inscrit dans la continuité du travail de thèse de L. Biniek^d effectué au sein du laboratoire d'ingénierie des polymères pour les hautes technologies (LIPHT, appelé désormais ICPEES). En effet nous allons nous baser, pour concevoir les polymères décrits dans le chapitre suivant, sur la structure du polymère **PPBZT²-CEH β** (schéma 2) étudié par L. Biniek durant son doctorat. Ce matériau constituait jusqu'alors le polymère organique π -conjugué issu du laboratoire, le plus performant en terme de conversion photovoltaïque. Il est formé de la polycondensation alternée de deux co-monomères. Le premier co-monomère est un pentamère constitué d'un motif central à caractère électro-attracteur, le benzo[2,1,3]thiadiazole (BZ), entouré de part et d'autre de bithiophènes à caractère électro-donneur. Le second co-monomère est un motif thiéno[3,2-*b*]thiophène à caractère également électro-donneur.

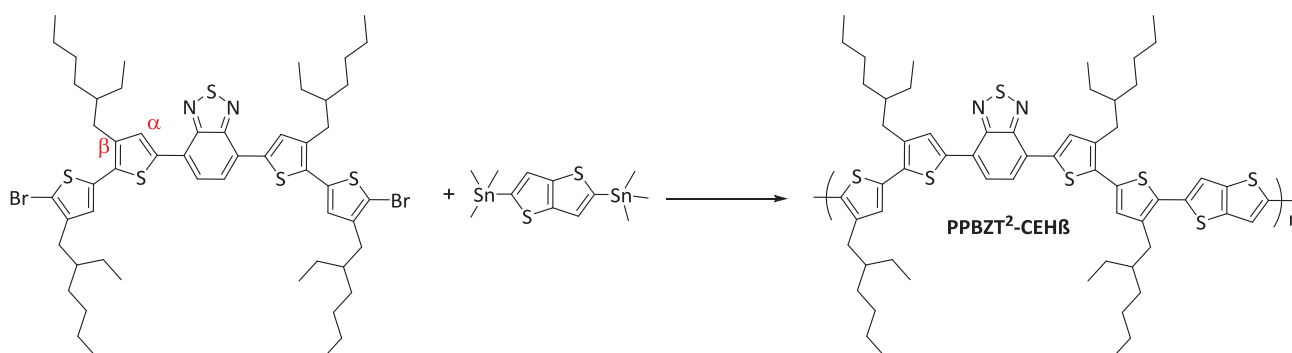


Schéma 2 : schéma réactionnel général pour l'obtention du polymère **PPBZT²-CEH β** à partir des deux co-monomères, développé par L. Biniek dans son travail de thèse.

La structure du polymère **PPBZT²-CEH β** est le fruit d'un long travail d'optimisation dans l'assemblage d'unités chimiques conduisant aux meilleures propriétés optoélectroniques, d'organisation et finalement des propriétés photovoltaïques. Le benzothiadiazole est un motif électro-attracteur largement utilisé dans la synthèse de polymères alternés D/A efficaces en BHJ et a donc été logiquement retenu à l'époque pour le développement de cette nouvelle famille.¹¹⁰⁻¹¹⁷ L'unité thiéno[3,2-*b*]thiophène a été choisi pour son caractère plan, susceptible d'améliorer les propriétés de π -stacking du polymère final et par conséquent ses propriétés de transport de charges. Enfin, le choix des unités thiophènes porteurs de chaînes ramifiées

^d Thèse soutenue le 13/12/2010

de type éthylhexyle en position β , a été motivé par de nombreuses observations faites au laboratoire.¹¹⁸ En effet, par comparaison avec des polymères portant différentes natures de chaînes (linéaire ou ramifiée) dans différentes positions, il a été conclu que la nature, la position et la densité de ces chaînes le long de la chaîne conjuguée avait un impact crucial sur les propriétés optoélectroniques et morphologiques de ces matériaux. **PPBZT²-CEH β** est alors apparu comme le meilleur candidat puisqu'en comparaison au **PTBZT²-CEH β** (figure 42) dont la structure paraissait déjà bien optimisée, ce polymère présentait une meilleure solubilité, liée à un plus grand nombre de chaînes alkyles dans le motif de répétition. Cette plus grande solubilité a induit une augmentation de la masse molaire, associée à une amélioration du transport de charges. En conséquence, un meilleur rendement de conversion a été obtenu en cellule solaire, notamment grâce à une nette amélioration de la densité de court-circuit J_{sc} mesurée.

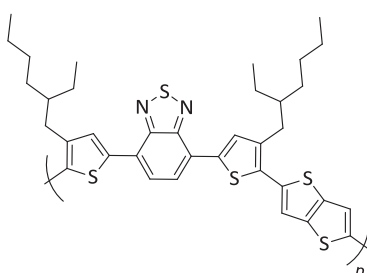


Figure 42 : motif du polymère PTBZT²-CEH β .

Pour conclure sur ce matériau modèle, il possède un niveau HOMO qui se situe à -5,4 eV et une LUMO à -3,8 eV avec une valeur de gap électrochimique E_g de 1,6 eV. Son utilisation en mélange avec le PC₆₀BM au sein de la couche active d'une cellule standard, dont l'architecture était la suivante : ITO/PEDOT:PSS/couche active/Ca/Al, a permis d'obtenir un rendement de conversion de 3,7% avec $V_{oc} = 660$ mV, $J_{sc} = 10,7$ mA.cm⁻² et $FF = 52\%$. Si le PCE global apparaît aujourd'hui peu élevé, il constituait à l'époque de ce travail (2010) une valeur significative. Nous avons vu dans le chapitre précédent que les chimistes disposent de moyens d'action pour optimiser l'architecture (macro)moléculaire dans le but d'améliorer les propriétés optoélectroniques et les performances OPV. C'est cet exercice appliqué au design de nouveaux polymères que nous allons commenter dans la suite de ce chapitre.

Sur la base de ces premiers résultats, nous avons entrepris dans le cadre de ma thèse d'optimiser la structure chimique du polymère **PPBZT²-CEH β** , en cherchant à substituer l'unité benzothiadiazole par d'autres unités à caractère électro-attracteur. Ces modifications ont pour objectifs, d'une part de réduire la valeur de bande interdite afin d'augmenter la quantité de photons absorbés (augmentation de la J_{sc}) et d'autre part de diminuer le niveau HOMO du polymère afin d'augmenter la valeur du V_{oc} . Notre choix s'est porté sur trois motifs avec des caractères électro-accepteurs plus ou moins forts (figure 43).

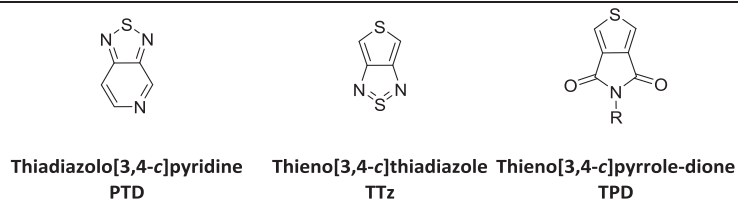


Figure 43 : structure des motifs électro-attracteurs envisagés en remplacement du benzothiadiazole.

Nous allons dans la suite de ce chapitre détailler la synthèse des différents matériaux et présenter leurs propriétés optiques et électroniques. Dans la mesure où les performances photovoltaïques auront été mesurées, nous présenterons et commenterons les résultats obtenus. Toutes les caractérisations photovoltaïques et de transports de charges sur ces polymères ont été réalisées par Olzhas Ibraikulov qui effectue sa thèse au laboratoire ICube au sein de l'équipe Matériaux pour Composants Électroniques et Photovoltaïques (MaCEPV).

2. Du Benzothiadiazole au Pyridinothiadiazole (PTD)

Le benzo[2,1,3]thiadiazole (BZ) est un accepteur fort, bien connu dans la littérature pour favoriser la forme quinoïdale. Comme mentionné dans le chapitre 1, une façon d'augmenter les performances d'une cellule solaire organique consiste à diminuer la valeur de la bande interdite des matériaux afin d'augmenter l'absorption des photons. Une autre méthode consiste à abaisser le niveau HOMO du matériau donneur afin d'augmenter la V_{oc} . Cette dernière a été choisie dans un premier temps. Elle a consisté à substituer l'unité benzothiadiazole (BZ) dans le **PPBzT²-CEH¹⁶** par le motif pyridal[2,1,3]thiadiazole, également appelé pyridinothiadiazole (PTD) (schéma 43). En effet, le PTD est un motif à caractère accepteur d'électrons plus fort que BZ et a tendance à diminuer logiquement la LUMO des matériaux mais aussi leur HOMO. Leclerc M. et *al.* ont ainsi mis en évidence une diminution du band-gap avec stabilisation simultanée des niveaux d'énergie HOMO et LUMO lors du remplacement de BZ par PTD.¹¹⁹ Il est intéressant de noter que le même effet a été observé par W. You et *al.* lors de la substitution de BZ par un autre motif à fort caractère accepteur d'électrons, le fluorobenzothiadiazole (FBZ), qui a conduit à une augmentation de PCE de 5,0% à 7,2%.¹¹⁷

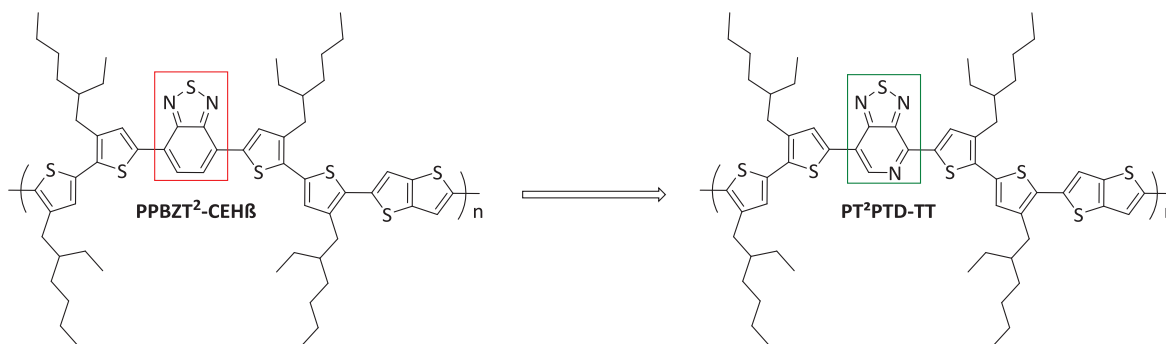


Schéma 3 : substitution du motif BZ par PTD dans le PPBzT2-CEHß.

Nous allons à présent décrire la stratégie de synthèse utilisée pour l'obtention du polymère cible **PT²PTD-TT**.

2.1. Synthèse du PT²PTD-TT

La synthèse du PT²PTD-TT commence par la préparation du motif électro-attracteur PTD lui-même (schéma 4). Ce dernier est obtenu selon la procédure décrite dans la littérature. Une première étape consiste à dibromer le 3,4-diaminopyridine (**1**) commercial en position α des amines. Cette réaction est menée par ajout progressif de dibrome (Br_2) dans une solution de 3,4-diaminopyridine dans l'acide bromhydrique (HBr).¹²⁰

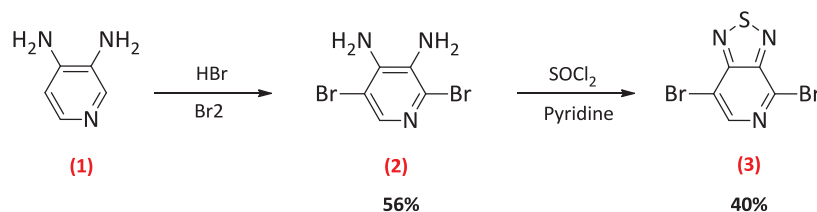


Schéma 4 : synthèse du dibromo PTD.

Après purification, le composé dibromé (**2**) est mis en jeu dans une réaction de cyclisation avec du chlorure de thionyle (SOCl_2) en présence de pyridine. Le contrôle de la température de réaction est crucial à cette étape. En effet, l'ajout du SOCl_2 doit se faire à une température proche de 0°C . La présence de l'hétéroatome d'azote sur la pyridine augmente la réactivité de la position 4 du PTD, puisque l'azote dans le motif pyridine a un effet *ortho*- et *para*-orienteur. La plus grande réactivité de cette position rend possible une substitution du brome par du chlore lors de l'ajout du SOCl_2 (schéma 4). Cette modification n'est pas problématique dans notre cas car, même si la réactivité du chlore est inférieure à celle du brome, cela n'empêche pas la réalisation du couplage croisé symétrique, mais diminue seulement un peu les rendements de réaction. Une

autre substitution possible et plus problématique du brome peut avoir lieu lors de la recristallisation dans le méthanol (MeOH) du dibromo PTD **(3)**. En effet une recristallisation à chaud peut entraîner une substitution du brome par une fonction méthoxy (MeO) du méthanol. C'est pourquoi il est nécessaire d'apporter une attention particulière à la température de la solution lors de la solubilisation du matériau à purifier.

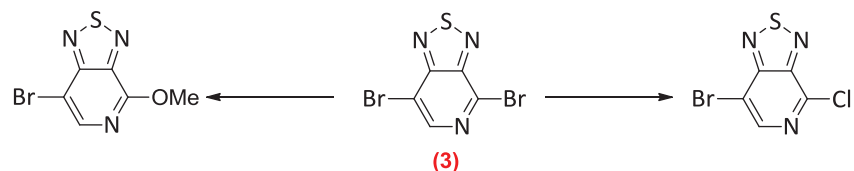


Schéma 5 : substitution du brome par le chlore ou une fonction méthoxy dans le PTD.

Le dibromo PTD **(3)** ainsi obtenu, est purifié, puis utilisé dans la synthèse du trimère thiophène-pyridinotiadiazole-thiophène PTD(TEH)₂ (schéma 6). La formation du trimère nécessite la synthèse préalable du (4-(2-éthylhexyl)thiophène-2-yl)triméthylstannane. Ce dernier est obtenu suivant la réaction du schéma 6.

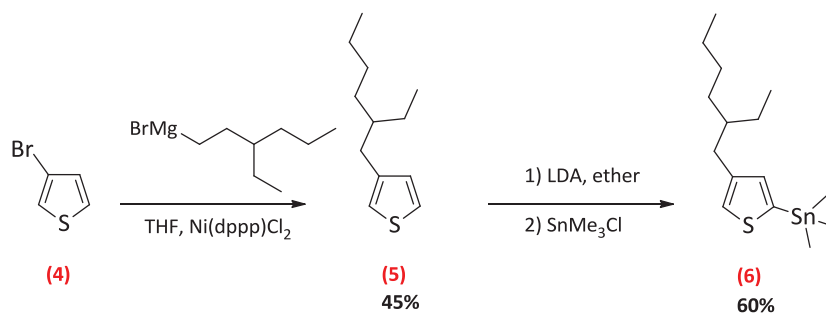


Schéma 6 : synthèse (4-(2-éthylhexyl)thiophène-2-yl)triméthylstannane.

La première étape réside dans la préparation du 3-(2-éthylhexyl)thiophène **(5)**. Elle consiste à greffer une chaîne alkyle sur un 3-bromothiophène commercial par un couplage croisé de type Kumada. Nous avons tout d'abord synthétisé le réactif de Grignard du 1-bromo-2-éthylhexyle que nous avons transféré par la suite dans une solution de THF contenant le dérivé 3-bromothiophène **(4)** en présence de catalyseur au nickel. Le produit obtenu a été purifié par distillation sous vide avec un rendement de 45%. Ce dernier a été ensuite utilisé dans une réaction de stannilation afin de synthétiser le dérivé (4-(2-éthylhexyl)thiophène-2-yl)triméthylstannane **(6)**. Afin d'activer sélectivement la position 2 du thiophène, il est nécessaire d'utiliser un dérivé lithié (un complexe de diisopropylamide de lithium LDA) plus encombré et moins nucléophile que le *n*-butyllithium (*n*-BuLi). Ainsi, une déprotonation sélective de la position 2 permet d'obtenir le carbanion qui va pouvoir réagir avec le chlorure d'étain pour former le composé **(6)**. Malgré une plus grande toxicité des dérivés stannilés et une purification sur colonne chromatographique quasi impossible, le choix

de leur utilisation est justifié par une plus grande réactivité de ces composés dans les couplages catalysés au palladium.

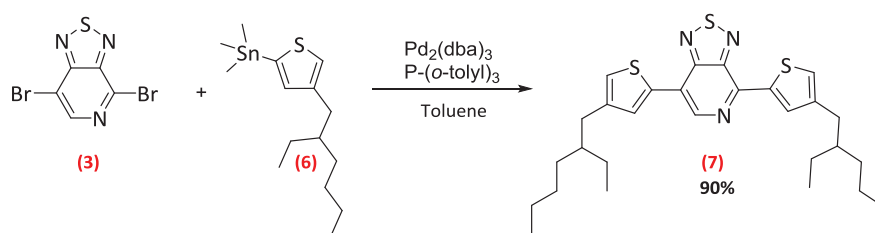


Schéma 7 : synthèse du trimère PTD(TEH).

Les composés (3) et (6) ainsi préparés sont mis en réaction dans un couplage croisé de Stille (schéma 7) pour former le trimère (7). Le couple catalyseur/ligand utilisé ici (tris(dibenzylidèneacétone)dipalladium (0) Pd₂(dba)₃ et tri(o-tolyl)posphine (P-(o-tolyl)₃)) est particulièrement efficace pour les couplages de Stille.¹²¹ La sensibilité à l'oxygène du catalyseur nécessite néanmoins une atmosphère inerte et un dégazage maximal du solvant de réaction par de l'argon. D'un point de vue théorique, le couplage de Stille se déroule en trois étapes (schéma 8) :

- L'addition oxydante du palladium (0) entre le carbone est l'halogène
- La transmétallation : échange de ligand entre les centres métalliques Pd-Sn
- L'élimination réductrice : formation de la liaison carbone-carbone et retour à un palladium (0)

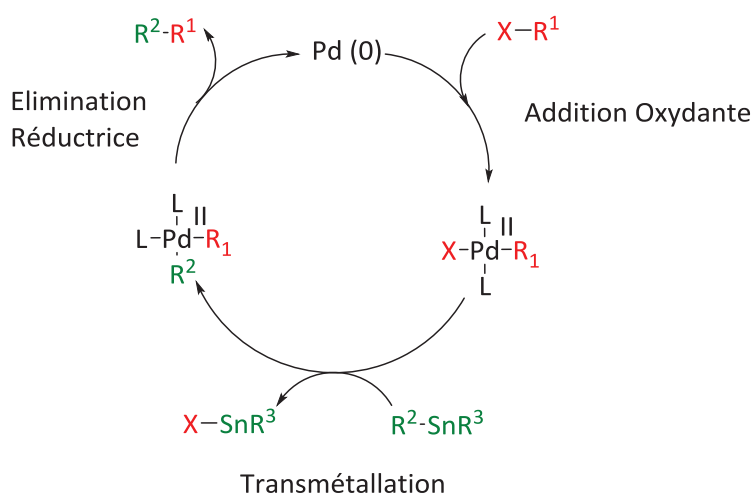


Schéma 8 : représentation simplifiée du cycle catalytique du couplage de Stille.

Le trimère **(7)** est ainsi obtenu après purification sous forme d'une poudre orange sombre. Ce dernier est ensuite placé dans un mélange chloroforme/diméthylformamide (CHCl₃-DMF) pour une dibromation des positions 2 des thiophènes par ajout progressif de N-bromosuccinimide (NBS) (schéma 9). Le suivi de la réaction par chromatographie sur couche mince (CCM) est très important car l'utilisation d'accepteur très fort comme le PTD rend possible la bromation des autres positions disponibles des thiophènes. Le trimère dibromé **(8)** obtenu est engagé à nouveau dans un couplage de Stille avec le thiophène **(6)** et permet d'obtenir le pentamère **(9)** sous la forme d'une huile visqueuse de couleur rouge sombre. Ce dernier est une dernière fois dibromé dans les mêmes conditions que le trimère **(7)** pour obtenir le pentamère dibromé PTD(TEH)₄ **(10)**.

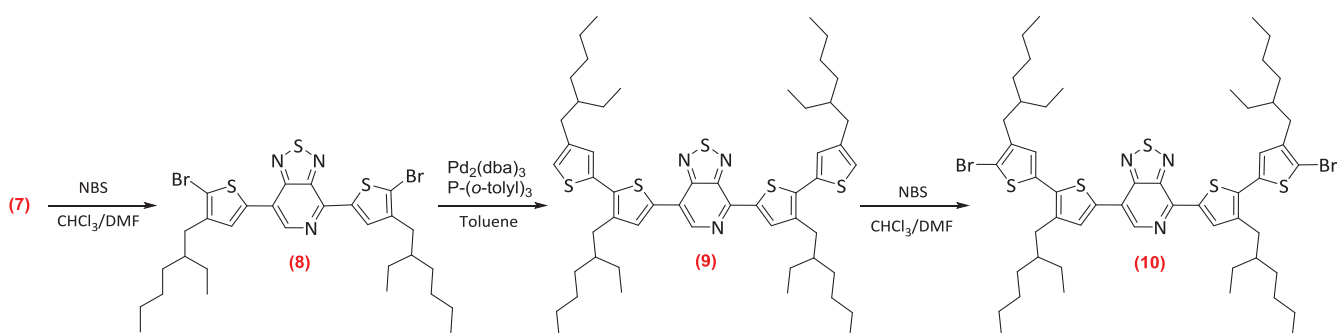


Schéma 9 : synthèse du pentamère dibromé PTD(TEH)₄.

A partir de l'obtention du composé **(10)** la pureté des matériaux devient primordiale. En effet, la dernière étape (schéma 10) qui consiste en la copolymérisation du pentamère **(10)** et du dérivé 2,5-bis(triméthylstannyl)thiéo[3,2-b]thiophène **(11)** nécessite une attention toute particulière à différents niveaux.

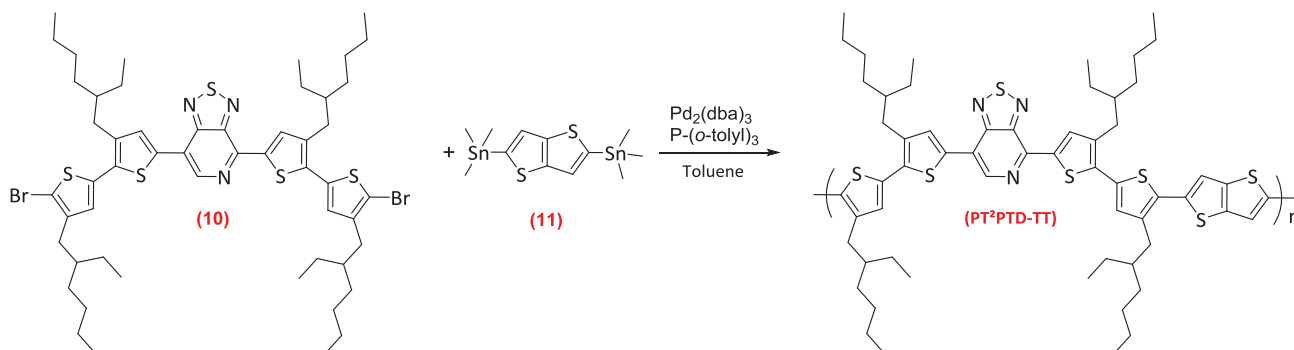


Schéma 10 : synthèse du polymère PT²PTD-TT.

En effet, pour obtenir un polymère de haute masse molaire et une polydispersité faible, il faut que les réactifs mis en jeu présentent une grande pureté afin de respecter au plus près la stœchiométrie des deux réactifs. Pour cela, ces derniers sont purifiés deux fois sur colonne chromatographique ou par un double processus de recristallisation quand cela est possible. Pour contrôler la stœchiométrie des réactifs, il est également nécessaire d'être très précis lors des pesées de chaque réactif. Enfin, la durée de polymérisation doit être optimisée afin d'obtenir un polymère possédant une haute masse molaire, mais qui reste suffisamment soluble pour permettre la mise en œuvre de films homogènes par voie humide. Une fois la polymérisation terminée, il est nécessaire de purifier et fractionner le polymère. Ce fractionnement est réalisé par différence de solubilité, sur la base du principe que les polymères de plus hautes masses molaires sont solubles dans les solvants ayant le plus fort pouvoir solubilisant. Pour cela, nous utilisons un montage de Soxhlet dans lequel différents solvants sont introduit successivement. Ces solvants sont ajoutés dans un ordre de pouvoir solubilisant croissant (MeOH < acétone < cyclohexane < CHCl₃ < chlorobenzène) qui permettent d'extraire progressivement les polymères de plus hautes masses molaires. Cette étape de fractionnement est très importante. Il est reconnu en effet que les propriétés de transport de charges en particulier, sont très dépendantes des masses molaires et des indices de polymolécularité (I_p). A ce propos, M.D. McGehee et *al.* ont montré que dans les polymères semi-conducteurs de hautes masses molaires, la présence d'impuretés organiques de faible masse molaire (monomères n'ayant pas réagi, oligomères...) peut engendrer au cours du temps une perte d'efficacité des cellules solaires.¹²² Cette perte se traduit par l'apparition d'une courbe (I-V) sous illumination présentant une forme en « S » (S-shape, figure 44a). Une telle forme de courbes (I-V), principalement dans les quadrants 3 et 4 (I négatif), est expliquée par la présence d'une barrière d'extraction aux électrodes générée par la diffusion (au cours du temps) des impuretés vers l'interface avec la cathode. Une seconde purification plus fine des matériaux permet d'éviter cet effet indésirable (figure 44b).

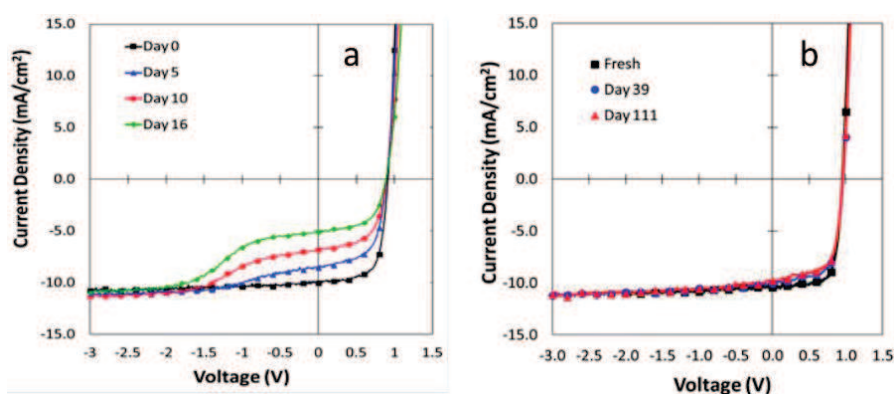


Figure 44 : courbe (I-V) sous illumination d'un polymère de haute masse molaire pollué par la présence de chaînes de bas poids moléculaire a) et sans la présence de ces courtes chaînes b).

Lors de nos fractionnements, nous récupérons dans la fraction « chlorobenzène » un polymère de **PT²PTD-TT** de fortes masses et de solubilité suffisante. Les caractéristiques du polymère mesurées par chromatographie d'exclusion stérique (CES) (calibration PS), donnent une masse de 49 000 g.mol⁻¹ et un indice de polymolécularité de 4,1. L'ensemble des composés synthétisés ont été caractérisés par RMN du proton et du carbone (¹H, ¹³C), le détail des modes opératoires pour chaque composé synthétisé est disponible en partie annexe.

Dans la suite de ce paragraphe, nous allons présenter les propriétés optiques, électrochimiques et morphologiques du **PT²PTD-TT** pour les comparer à celles du polymère **PPBZT²-CEH β** dans le but de comprendre et d'expliquer l'effet du remplacement du benzothiadiazole par le pyridinotiadiazole.

2.2. Propriétés optiques, électrochimiques et morphologiques du **PT²PTD-TT**

Avant de présenter les résultats expérimentaux obtenus pour le **PT²PTD-TT**, nous allons tout d'abord discuter d'une étude théorique réalisée en parallèle par P. Lévêque (laboratoire ICube). L'objectif de cette modélisation consiste à prédire et confirmer les tendances d'évolution des niveaux d'énergie HOMO et LUMO lors du remplacement de BZ par PTD ainsi que la distribution spatiale (le long de la chaîne conjuguée) des nuages électroniques dans les orbitales frontières. Ce travail a été réalisé en utilisant la méthode de calcul DFT (density functional theory) avec la fonctionnelle B3LYP/6-311+G* dans le vide. Afin de garder un temps de calcul raisonnable, l'étude a été effectuée sur la base des trimères T-PTD-T et T-BZ-T, en remplaçant les chaînes éthylehexyles branchées sur les thiophènes par des chaînes méthyles. Même si la DFT seule ne permet pas de donner des valeurs précises des niveaux énergétiques, elle permet cependant d'anticiper le sens de leur évolution due aux modifications apportées.

Les résultats des calculs ainsi réalisés sont présentés dans le tableau 10.


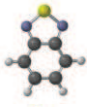
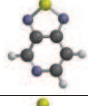
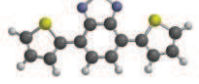
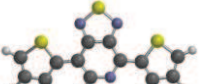
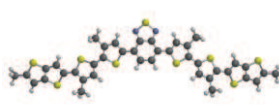
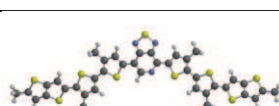
| Synthons | HOMO (eV) | LUMO (eV) | |
|--|---------------------------------|-----------|------|
|  | T | -6,3 | -0,2 |
|  | BZ | -6,6 | -2,3 |
|  | PTD | -7,1 | -2,8 |
|  | T-BZ-T | -5,3 | -2,6 |
|  | T-PTD-T | -5,5 | -2,9 |
|  | PPBZT ² -CEH β | -4,7 | -2,7 |
|  | PT ² PTD-TT | -4,7 | -2,9 |

Tableau 10 : niveaux d'énergie HOMO et LUMO calculés par DFT des motifs à base de PTD et de Bz.

Nous pouvons voir d'après les résultats du tableau 10, une différence d'énergie de plus de 2 eV entre les niveaux LUMO du thiophène (T) et ceux du BZ et du PTD. Ce large écart entraîne une très faible hybridation des orbitales LUMO du T avec les orbitales LUMO du BZ et du PTD et par conséquent les valeurs des orbitales LUMO pour les trimères T-BZ-T et T-PTD-T se retrouvent très proche des valeurs de LUMO des motifs BZ et PTD. La même tendance est observée lorsqu'on passe aux pentamères ou encore au motif de répétition incluant le thiénothiophène (TT). D'un autre côté, le plus faible écart entre les niveaux HOMO du T et ceux du BZ et du PTD (respectivement 0,3 eV et 0,8 eV) suggère une hybridation plus prononcée. L'hybridation de la HOMO du T avec la HOMO du PTD étant légèrement moins importante que dans le cas du BZ, un niveau HOMO du trimère T-PTD-T un peu plus profond peut être attendu en comparaison du cas T-BZ-T (-5,5 eV pour T-PTD-T, contre -5,3 eV pour le T-BZ-T). En supplément des valeurs théoriques, la modélisation par DFT donne accès à la distribution spatiale des orbitales HOMO et LUMO sur le trimère T-PTD-T. La HOMO est totalement délocalisée sur l'ensemble du trimère tandis que la LUMO est plutôt localisée sur le motif accepteur PTD.



Figure 45 : représentation spatiale des niveaux HOMO (gauche) et LUMO (droite) sur T-PTD-T.

Ces tendances se retrouvent sur le polymère calculé par DFT en considérant une molécule plus grande que le co-monomère et en fixant les angles à chaque extrémité de la molécule afin de mimer la rigidité du polymère (tableau 10 et figure 46).

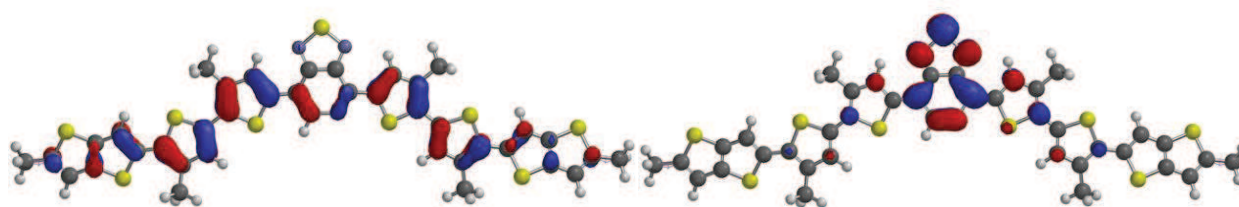


Figure 46 : représentation spatiale des niveaux HOMO (gauche) et LUMO (droite) sur PT²PTD-TT.

La déstabilisation des niveaux HOMO dans les motifs de répétition complets est due à la présence du TT et des deux thiophènes supplémentaires qui accroissent la densité électronique en comparaison aux simples trimères et augmentent la délocalisation des électrons le long de la chaîne. Finalement, grâce à ces calculs de DFT nous pouvons prédire que le remplacement du BZ dans le **PPBZT²-CEH β** par le PTD devrait avoir pour conséquences un abaissement du band gap (par diminution de la LUMO principalement) et une stabilisation du niveau HOMO de notre nouveau polymère **PT²PTD-TT**. Il est donc possible de s'attendre à un décalage de l'absorption vers les plus grandes longueurs d'onde en spectroscopie UV-visible, qui peut se traduire par une augmentation de la J_{SC} , associée à un V_{OC} susceptible d'augmenter également.

Nous allons à présent discuter des résultats expérimentaux obtenus par spectrométrie d'absorption UV-visible et par cyclovoltammétrie.

2.2.1. Propriétés d'absorption du PT²PTD-TT

Nous avons réalisé la mesure du spectre d'absorption UV-visible en solution et en film mince de notre polymère (figure 47). Pour la mesure en solution, le **PT²PTD-TT** a été solubilisé dans le 1,2-dichlorobenzène (*o*-DCB) à une concentration massique de l'ordre de $2,5 \cdot 10^{-2}$ à $3,0 \cdot 10^{-2}$ mg.mL⁻¹. La mesure

sur film mince a été effectuée après dépôt à la tournette d'une solution de **PT²PTD-TT** concentrée (environ 4 à 5 mg.mL⁻¹) sur une lame de verre.

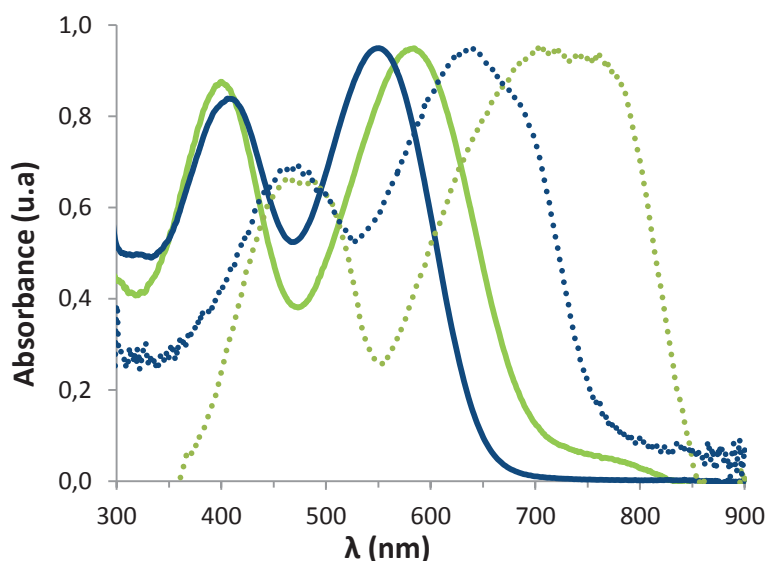


Figure 47 : Spectres d'absorption UV-visible en solution (trait plein) dans l'*o*-DCB et en film (pointillés) du PPBZT²-CEHß (bleu) et du PT²PTD-TT (vert).

Nous pouvons distinguer pour les deux polymères **PPBZT²-CEHß** et **PT²PTD-TT** deux bandes d'absorption. Ce phénomène est caractéristique des polymères à faible bande interdite, qui présentent une alternance d'unités à caractère donneur et accepteur d'électrons.¹²³ La bande d'absorption à plus haute énergie (aux alentours de 400 nm en solution) est attribuée aux transitions de type π - π^* (HOMO→LUMO+1) alors que la bande de plus basse énergie (aux alentours de 580 nm en solution) est probablement le résultat du transfert de charge interne (également appelée bande ICT pour internal charge transfer) entre les unités donneur et accepteur (d-a) d'électron (HOMO→LUMO). Les résultats expérimentaux confirment cette interprétation. En effet, nous pouvons voir que le remplacement du BZ par le PTD n'affecte quasiment pas la bande à haute énergie, confirmant que cette transition est principalement due à la nature des motifs donneurs d'électrons. Au contraire, un décalage bathochrome d'environ 30 nm en solution est observé pour la bande d'absorption ICT, caractéristique des transitions HOMO→LUMO. Ce décalage correspond à une différence en énergie de 0,16 eV entre **PPBZT²-CEHß** et **PT²PTD-TT**, qui est d'ailleurs en accord avec la tendance calculée par DFT (-0,2 eV). Pour les deux polymères, un important décalage bathochrome est observé lors du passage de la solution vers le film. Ce décalage est plus important dans le cas du **PT²PTD-TT** et permet de mesurer un gap optique (E_g^{opt}) de 1,46 eV, contre 1,62 eV pour **PPBZT²-CEHß**. Il est intéressant de noter un élargissement important de la bande à transfert de charge avec l'apparition d'un léger épaulement également présent dans la bande à plus haute énergie. L'apparition de cet épaulement peut être due à des transitions vibroniques qui traduisent une certaine organisation au sein du matériau à l'état solide.

Nous pouvons voir au travers des propriétés d'absorption que le remplacement du BZ par le PTD a effectivement pour effet de diminuer la largeur de bande interdite mais qu'il permet aussi d'élargir le domaine d'absorption de la bande à transfert de charge d'environ 30 nm. Ce dernier point met en évidence une organisation structurale supérieure en phase solide du **PT²PTD-TT** par rapport au **PPBZT²-CEH β** .

Dans la suite de ce paragraphe, nous allons présenter les résultats obtenus en électrochimie dans le but de déterminer les valeurs des niveaux HOMO et LUMO de notre polymère à base de PTD.

2.2.2. Propriétés électrochimiques du PT²PTD-TT

Du fait de la faible solubilité du **PT²PTD-TT** dans le dichlorométhane, la mesure par cyclovoltampérométrie cyclique des potentiels d'oxydation et de réduction a été réalisée en film mince dans l'acétonitrile. La mesure est effectuée de l'oxydation vers la réduction avec une vitesse de balayage de 20 mV.s⁻¹. Les valeurs des potentiels redox sont déterminées à partir de la mesure aux seuils des pics correspondants. Les niveaux énergétiques HOMO et LUMO sont ensuite calculés à partir des équations suivantes :

$$E_{HOMO} = E_{ox}^{onset} + 4,78eV$$

$$E_{LUMO} = E_{red}^{onset} + 4,78 eV$$

- E_{HOMO} : niveau d'énergie de la HOMO
- E_{LUMO} : niveau d'énergie de la LUMO
- E_{ox}^{onset} : potentiel d'oxydation
- E_{red}^{onset} : potentiel de réduction

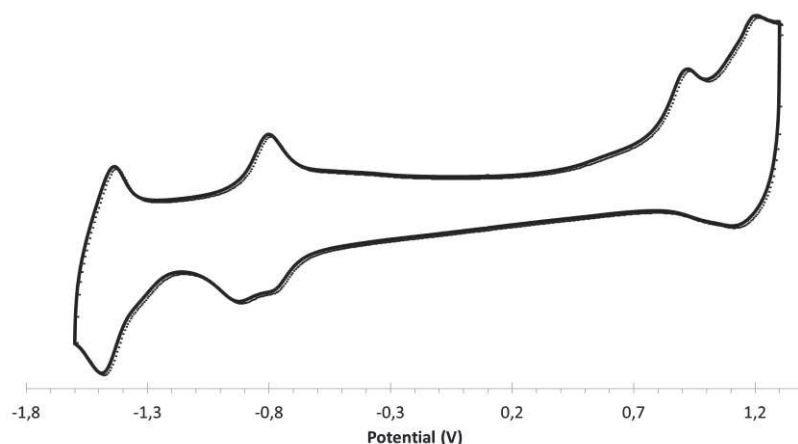


Figure 48 : voltampérométrie cyclique du PT²PTD-TT obtenu après calibrage par rapport à l'ECS.

Le voltamérogramme du **PT²PTD-TT** (figure 48) présente une vague d'oxydation et deux vagues de réduction quasi-réversibles. La vague d'oxydation apparaît pour un potentiel de +0,70 V et la vague de réduction pour un potentiel de réduction de -0,67 V, ce qui correspond respectivement à une HOMO de -5,48 eV et une LUMO de -4,11 eV. Par soucis d'homogénéité avec les mesures du **PPBZT²-CEH β** cependant, nous prendrons en considération la valeur de la LUMO calculée à partir du gap optique (déterminé en film mince) qui conduit à la valeur LUMO = -4,02 eV. Il est important de garder à l'esprit que les niveaux d'énergies calculées sont des valeurs expérimentales qui dépendent fortement d'un certain nombre de paramètres, notamment la vitesse de balayage en potentiels et l'épaisseur du film déposé sur l'électrode de travail en platine. En conséquence, la marge d'erreur est assez importante et est estimée à environ 0,1 eV. Afin de mieux visualiser et simplifier la comparaison entre **PPBZT²-CEH β** et **PT²PTD-TT**, leurs caractéristiques optiques et électrochimiques ont été rassemblées dans le tableau 11.

| | Mw (g.mol ⁻¹) | I _p | HOMO (eV) | LUMO _(elec) /LUMO _(opt) (eV) | E _g (elec)/ E _g (opt) (eV) |
|--|------------------------------|----------------|--------------|---|---|
| PPBZT²-CEHβ | 12 000 | 1,5 | -5,4 | - / -3,8 | - / 1,6 |
| PT²PTD-TT | 49 000 | 4,1 | -5,5 | -4,1 / -4,0 | 1,4 / 1,5 |

Tableau 11 : tableau récapitulatif des caractéristiques optiques et électrochimiques du **PT²PTD-TT**.

L'examen des valeurs du tableau 11 permet de constater que le remplacement de BZ par PTD entraîne un léger abaissement du niveau HOMO du **PT²PTD-TT** et induit en même temps une diminution de la bande interdite d'environ 0,16 eV. Ceci est en accord avec les résultats préliminaires obtenus par DFT et les observations expérimentales issues de la littérature.

2.2.3. Propriétés morphologiques du **PT²PTD-TT**

Dans le but de déterminer l'organisation du **PT²PTD-TT** à l'état pur et en mélange avec le PCBM, des mesures de diffraction des rayons X aux grands angles (ou GIWAXS pour Grazing Incidence Wide-Angle X-ray Scattering) ainsi que des observations par AFM (Atomic Force Microscopie) ont été réalisées. Pour l'étude GIWAXS, des films minces du polymère ont été déposés sur des substrats de silicium préalablement recouverts d'une couche de PEDOT:PSS. L'effet du traitement thermique sur l'organisation du polymère a pu être étudié à partir de mesures effectuées avant et après recuit à 150°C durant 15 minutes. Les clichés ainsi obtenus sont présentés dans la figure 49.

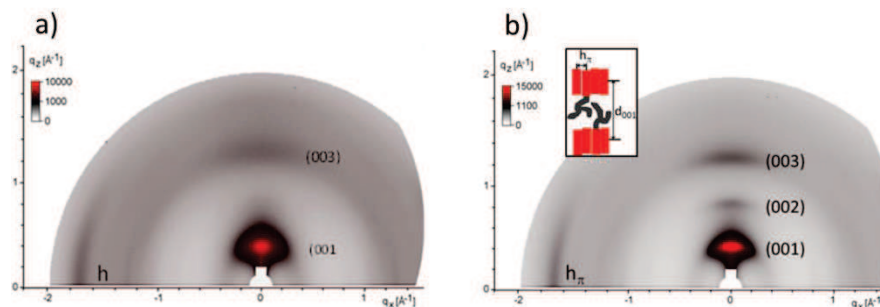


Figure 49 : clichés GIWAXS du PT²PTD-TT a) avant recuit et b) après recuit (Les rectangles rouges dans l'insert indiquent la section transverse des chaînes polymère)

L'étude des clichés de diffraction permet de mettre en évidence une organisation du **PT²PTD-TT** sous forme de lamelles, constituées d'une alternance de zones rigides (squelette aromatique du polymère) et de parties plus molles (chaînes alkyles). On en déduit une épaisseur lamellaire d'environ 15 Å ainsi qu'une distance inter-lamellaire de 3,8 Å ; cette dernière correspond à la distance entre deux plans de π -stacking et s'établit dans le plan du substrat. Le recuit thermique a pour effet de diminuer le désordre énergétique et d'augmenter la portée des lamelles à grande distance, comme en témoigne la présence des tâches de diffraction jusqu'au troisième ordre.

Par ailleurs, dans la perspective d'étudier le comportement du polymère en mélange avec le PCBM, nous avons effectué une observation de la morphologie du mélange par microscopie à force atomique (AFM). Pour cela, un film du mélange PT²PTD-TT:PC₇₀BM a été déposé par spin-coating sur un substrat verre/ITO/PEDOT:PSS. Les images obtenues avant et après recuit sont représentées dans la figure 50.

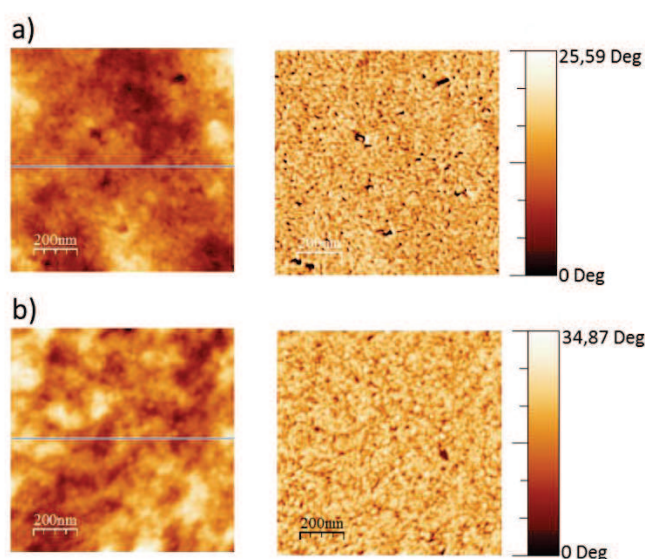


Figure 50 : images topographiques (gauche) et de phase (droite) obtenues par AFM à partir du mélange PT²PTD-TT:PC₇₀BM avant (haut) et après recuit (bas).

Les images des films obtenues par AFM présentent une rugosité de surface relativement faible, comprise entre 8 et 10 nm. L'observation de ces images nous indique que le mélange PT²PTD-TT:PC₇₀BM présente, avant et après recuit, une morphologie granuleuse avec des domaines de taille nanométrique et une absence de macro-séparation de phase détectable.

A partir de ces données morphologiques, on peut d'ores et déjà émettre des commentaires concernant le comportement futur du polymère PT²PTD-TT du point de vue du photovoltaïque organique. Ainsi, l'étude GIWAXS nous apprend que ce polymère a tendance à s'organiser (au moins sur des substrats de silicium) de manière à présenter une direction de π -stacking dans le plan du substrat (figure 51a). Si cette tendance est généralisable à la plupart des substrats (autre que le silicium), cette orientation de π -stacking n'est pas favorable pour l'OPV, qui requiert un transport de charge principalement dans la direction perpendiculaire au substrat. (figure 51b).

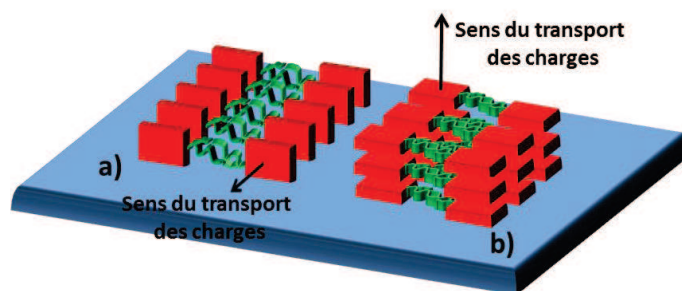


Figure 51 : exemple d'orientation des plans de π -stacking sur un substrat : a) dans le plan b) perpendiculaire au plan.

Une telle orientation (π -stacking parallèlement au substrat) devrait également être détectable dans le cadre d'une étude du transport de charges impliquant deux types de dispositifs, le transistor organique à effet de champ (OFET) et la diode à courants limités par la charge d'espace ou SCLC (Space Charge Limited Current). En effet, ces deux techniques sont connues pour sonder la mobilité de charges dans deux directions différentes, respectivement dans le plan et perpendiculairement au plan du substrat.

Enfin, les images AFM montrent une bonne homogénéité du mélange PT²PTD-TT:PC₇₀BM, sans problème de macro-séparation de phase. Cette situation, en supposant une bonne mobilité des trous et des électrons, apparaît idéale pour un bon fonctionnement en photovoltaïque organique.

Nous allons dans la suite présenter les propriétés de transports de charges et photovoltaïques du polymère PT²PTD-TT. Les résultats seront ensuite discutés et corrélés avec les résultats des propriétés optiques, électroniques et morphologiques.

2.3. Propriétés de transport de charges et propriétés photovoltaïques du PT²PTD-TT

2.3.1. Propriétés de transport de charge

Nous avons réalisé une étude sur le transport de charges dans le polymère **PT²PTD-TT** avant et après recuit par OFET et SCLC. La combinaison de ces deux méthodes permet de renseigner sur l'anisotropie du matériau et le degré de désordre énergétique. En effet, la mesure par OFET est basée sur un transport de charges dans la direction parallèle au substrat, alors que celle par SCLC est basée dans la direction perpendiculaire au substrat (cf. annexe). Les valeurs de mobilités obtenues par OFET et SCLC (en régime linéaire) pour le polymère **PT²PTD-TT** pur et en mélange avec le PC₇₀BM sont données dans le tableau 12, ainsi que celles correspondant au polymère **PPBZT²-CEH β** pour comparaison.

| | Mn (g.mol ⁻¹) | $\mu_{h(FET)}$ (cm ² .V ⁻¹ .s ⁻¹) | $\mu_{e(FET)}$ (cm ² .V ⁻¹ .s ⁻¹) | $\mu_{h(SCLC)}$ (cm ² .V ⁻¹ .s ⁻¹) |
|---|------------------------------|--|--|---|
| PPBZT ² -CEH β | 12 000 | 2,0.10 ⁻³ | - | 2,0.10 ⁻⁵ |
| PT ² PTD-TT | 49 000 | 7,0.10 ⁻³ | - | 2,2.10 ⁻⁵ |
| PT ² PTD-TT: PC ₇₀ BM | | 1,4.10 ⁻³ | 1.10 ⁻³ | 8,0.10 ⁻⁵ |

Tableau 12 : valeurs des mobilités des trous (μ_h) et des électrons (μ_e) mesurées par OFET et SCLC pour PT²PTD-TT et PT²PTD-TT:PC₇₀BM.

La première analyse du tableau 3, nous révèle des valeurs de mobilités de deux ordres de grandeurs inférieures pour les mesures par SCLC que par OFET. Une telle diminution de la mobilité des porteurs de charges en régime SCLC est classique. En effet, la concentration en porteurs de charges est beaucoup plus importante lors de mesures OFET que lors de mesures SCLC et la mobilité des porteurs augmente fortement avec la concentration de porteurs (cf. annexe). Cette différence de mobilités peut aussi traduire l'existence d'une forte anisotropie de charges, comme nous le verrons plus loin.

En se basant sur les mesures par OFET, nous constatons que la mobilité des trous est trois fois plus élevée dans **PT²PTD-TT** que dans **PPBZT²-CEH β** . Cette différence peut s'expliquer en partie par les plus grandes masses molaires de notre nouveau polymère. De manière intéressante, si la mobilité des trous dans le mélange **PT²PTD-TT:PC₇₀BM** est légèrement diminuée par rapport à celle du polymère pur, elle est parfaitement équilibrée vis à vis de la mobilité des électrons dans le mélange. Ce résultat est très positif puisqu'un déséquilibre trop prononcé des mobilités des porteurs de charge dans le film mince nuit à l'extraction des porteurs de charges dans un dispositif photovoltaïque.

Comme nous l'avons mentionné plus haut, la grande différence des valeurs de mobilité mesurées par SCLC et OFET peut traduire l'existence d'une forte anisotropie dans le transport de charges. A la lecture des clichés de diffractions obtenus en GIWAXS, cette seconde hypothèse est tout à fait plausible. En effet, l'orientation du π -stacking dans notre polymère semble s'établir préférentiellement dans le plan du substrat, ce qui n'est pas idéal pour l'extraction des charges par les électrodes (pour la mesure par SCLC) et peut expliquer en partie la faible mobilité de trous comparée à celle obtenue par OFET. L'augmentation de la mobilité de trous mesurée en SCLC pour le mélange **PT²PTD-TT:PC₇₀BM** semble confirmer indirectement cette hypothèse. En effet, la présence du PC₇₀BM devrait augmenter le désordre énergétique et de fait diminuer légèrement l'anisotropie du transport de charges.

Nous pouvons voir ici la difficulté liée à l'interprétation des résultats lorsqu'on cherche à étudier la relation structure/propriétés dans un matériau complexe. En effet, le simple changement de méthode de mesure d'une donnée aussi standard que la mobilité de charges peut donner lieu à des valeurs très différentes et par conséquent à des interprétations variables du comportement ou des propriétés d'un matériau. Reste qu'il apparaît extrêmement difficile de prédire une tendance sur les propriétés d'un matériau lors de sa conception et que la multiplication des méthodes d'analyse est parfois nécessaire pour extraire une information complète.

Nous allons maintenant présenter les propriétés photovoltaïques du **PT²PTD-TT** dans une cellule solaire organique et tenter de relier les résultats ainsi obtenus à ceux des autres propriétés..

2.3.2. Propriétés photovoltaïques du PT²PTD-TT

L'étude photovoltaïque sur notre polymère **PT²PTD-TT** a été réalisée sur la base de cellules à architecture standard, c'est-à-dire avec une illumination du côté de l'anode (figure 52). Afin de déterminer les conditions optimales, nous avons procédé par étape dans le but d'optimiser chaque paramètre. A partir d'une concentration en polymère à 5 mg.mL⁻¹, nous avons cherché dans un premier temps le meilleur ratio avec le PCBM (C₆₀ et C₇₀). Une fois le meilleur ratio déterminé, nous avons optimisé le choix du solvant qui conduit aux films les plus homogènes possibles. Les films les plus homogènes ont été obtenus avec le mélange de solvants *o*-DCB:CHCl₃ avec un ratio volumique de 2:1. L'optimisation de ces conditions a été obtenue dans une cellule à architecture standard schématisée sur la figure 52.

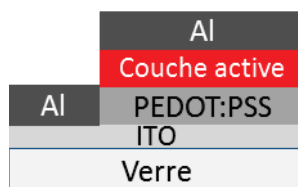


Figure 52 : Architecture standard de la cellule utilisée pour l'optimisation des conditions.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau 13. Les meilleures performances sont obtenues avec le PC₇₀BM dans un ratio 1:1, qui conduisent à un rendement de conversion maximal de 3,74 %.

| | Ratio D/A | V _{oc} (mV) | J _{sc} (mA.cm ⁻²) | FF (%) | PCE (%) |
|--|--------------|-------------------------|---|-------------|-------------|
| PT ² PTD-TT:PC ₆₀ BM | 1:0.7 | 609 | 8,03 | 44,1 | 2,14 |
| | 1:1 | 600 | 8,90 | 45,5 | 2,40 |
| | 1:1.5 | 590 | 8,02 | 42,2 | 2,01 |
| PT ² PTD-TT:PC ₇₀ BM | 1:0.7 | 620 | 8,96 | 47,5 | 2,70 |
| | 1:1 | 615 | 12,30 | 49,1 | 3,74 |
| | 1:1.5 | 613 | 10,70 | 47,0 | 3,08 |

Tableau 13 : résultats photovoltaïques du PT²PTD-TT en fonction du ratio en PC₆₀BM et PC₇₀BM.

En comparant les valeurs du tableau 13 avec celles issues de l'étude du **PPBZT²-CEH₃**, nous observons une augmentation de la J_{sc} dans le cas du nouveau polymère (12,3 mA.cm⁻² contre 10,7 mA.cm⁻²). Cette évolution peut être attribuée à la diminution du band-gap et à l'utilisation du PC₇₀BM, puisque ce dernier présente (contrairement au PC₆₀BM) une absorption dans le visible qui contribue également au photo-courant généré. Afin d'optimiser encore les performances, nous avons travaillé sur l'amélioration du dispositif en modifiant la nature de la cathode. Nous avons d'abord modifié le travail d'extraction de l'aluminium par insertion d'une fine couche de calcium (Ca/Al), puis nous avons remplacé cette sous-couche qui joue le rôle d'espaceur optique, par une couche de TiOx (cf. chapitre 1 § 3.1.5.4).¹¹⁰ L'architecture des cellules ainsi formées est représentée dans la figure 12. Les résultats obtenus à partir de ces deux structures sont reportés dans le tableau 14.

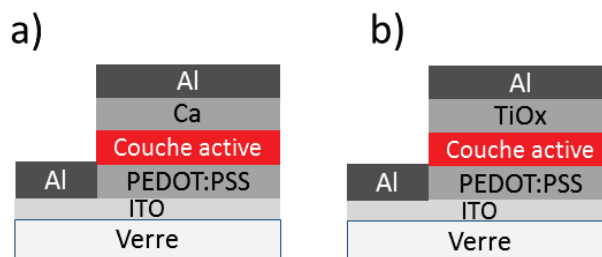


Figure 53 : architecture des cellules utilisant une interface de a) Ca et de b) TiOx.

Nous pouvons voir que l'insertion de Ca à l'interface avec la cathode amène peu de variations dans les résultats photovoltaïques, puisqu'on ne mesure qu'une augmentation de seulement 0,2% du PCE.

| | Cathode | V_{oc} (mV) | J_{sc} ($mA.cm^{-2}$) | FF (%) | PCE (%) |
|--|----------------|------------------|------------------------------|-------------|------------|
| PPBZT²-CEHβ:PC₆₀BM | Ca/Al | 660 | 10.7 | 52 | 3,7 |
| PT²PTD-TT:PC₇₀BM | Ca/Al | 620 | 12.5 | 50 | 3,9 |
| | TiOx/Al | 650 | 15.8 | 43.9 | 4,5 |

Tableau 14 : résultats photovoltaïques obtenus pour le mélange PT²PTD-TT:PC₇₀BM après insertion d'une interface à la cathode.

L'insertion de l'espaceur optique (TiOx) a un effet plus marqué et permet d'améliorer significativement le rendement de conversion pour atteindre 4,5%. Cette augmentation du PCE est ici due à l'augmentation de l'énergie lumineuse qui accède à la couche active en utilisant un espaceur optique d'épaisseur optimisée. Il se traduit par une augmentation significative du J_{sc} . Au travers de tous ces résultats, nous constatons que le V_{oc} reste sensiblement identique à celui du **PPBZT²-CEH β** malgré les résultats de DFT et d'électrochimie qui suggéraient une légère diminution de la HOMO et donc une augmentation possible de la V_{oc} . Pour une raison inconnue, cette évolution positive n'a pas lieu. Pour conclure, les performances photovoltaïques obtenues pour le polymère **PT²PTD-TT** sont tout à fait honorables. Les travaux d'optimisation qui ont été effectués à partir du polymère de base (**PPBZT²-CEH β**), tant au niveau de son design moléculaire que du dispositif, ont permis d'améliorer significativement les rendements pour atteindre 4.5%.

2.4. Conclusion

Dans la première partie de ce chapitre, nous avons présenté une tentative d'optimisation d'un polymère semi-conducteur synthétisé au laboratoire (thèse de L. Biniek, 2010), en suivant une démarche analogue à celles décrites dans les exemples du chapitre 1. En effet, à la façon du PTB7 (chapitre 1 § 3.2), nous avons adopté une stratégie qui vise, à partir d'un matériau connu et étudié au laboratoire (le **PPBZT²-CEH β**), à optimiser sa structure chimique afin d'augmenter ses performances photovoltaïques. En premier lieu, il s'agit d'identifier ses faiblesses. Concernant le **PPBZT²-CEH β** , un gain pouvait être attendu en décalant le spectre d'absorption vers les plus grandes longueurs d'ondes (pour améliorer la densité de courant de court-circuit J_{SC}) ainsi qu'en stabilisant la HOMO (pour améliorer la tension de circuit ouvert V_{OC}). L'exercice peut apparaître périlleux puisque cela revient à simultanément abaisser le niveau HOMO et diminuer la largeur de bande interdite. On peut dire que la stratégie suivie, consistant à remplacer le motif électro-attracteur (benzothiadiazole) du **PPBZT²-CEH β** par une unité au caractère électro-attracteur plus marqué, le pyridinothiadiazole a partiellement fonctionné. En effet, si nous avons réussi à diminuer légèrement le band-gap (ce qui s'est traduit par une augmentation de la J_{SC}), nous n'avons pas réussi à augmenter le V_{OC} malgré la légère stabilisation du niveau HOMO. En définitive, si le PCE final du polymère **PT²PTD-TT** augmente significativement en comparaison au **PPBZT²-CEH β** initial, c'est en grande partie dû à une ingénierie fine du dispositif, avec l'utilisation d'une cathode en aluminium couplée à un espaceur optique à base de TiOx qui entraîne une augmentation considérablement de la J_{SC} . Une étude structurale du polymère en couche mince montre qu'une des limitations possibles de ce polymère proviennent de l'orientation préférentielle du π -stacking dans le plan du substrat. Cette particularité génère une forte anisotropie du transport de charges dans une direction qui n'est pas optimale pour le fonctionnement du dispositif OPV. Ces phénomènes d'orientation ne sont malheureusement pas prévisibles lors de la conception du matériau. Ceci est d'autant plus regrettable qu'en reportant les caractéristiques optoélectroniques de notre polymère dans l'abaque empirique proposée par M.C. Scharber et *al.*¹²⁴ il est possible d'atteindre avec ce polymère **PT²PTD-TT** un rendement de conversion théorique de 10%.

Dans la continuité de nos travaux d'optimisation des polymères, nous avons poursuivi notre démarche d'amélioration de l'absorption et de l'abaissement de la HOMO du polymère, par la modification du motif électro-attracteur. Ainsi, dans le paragraphe suivant, nous allons présenter l'utilisation de l'unité thiéno[3,4-c]thiadiazole (TTz). Après avoir décrit la synthèse de ce motif, nous discuterons des propriétés du polymère apportées par ce nouveau motif dans l'objectif de son utilisation en photovoltaïque organique.

3. Du Benzothiadiazole au Thienothiadiazole (TTz)

Toujours dans le but d'améliorer l'absorption tout en réduisant le band-gap du **PPBZT²-CEH β** , nous avons choisi cette fois-ci d'utiliser un autre motif, le thienothiadiazole (schéma 11), dont le caractère électro-accepteur est similaire à celui du PTD. Ce motif, encore peu utilisé dans le domaine du photovoltaïque organique, est connu pour réduire fortement le band-gap des matériaux dans lesquels il est inclu.¹²⁵⁻¹²⁹

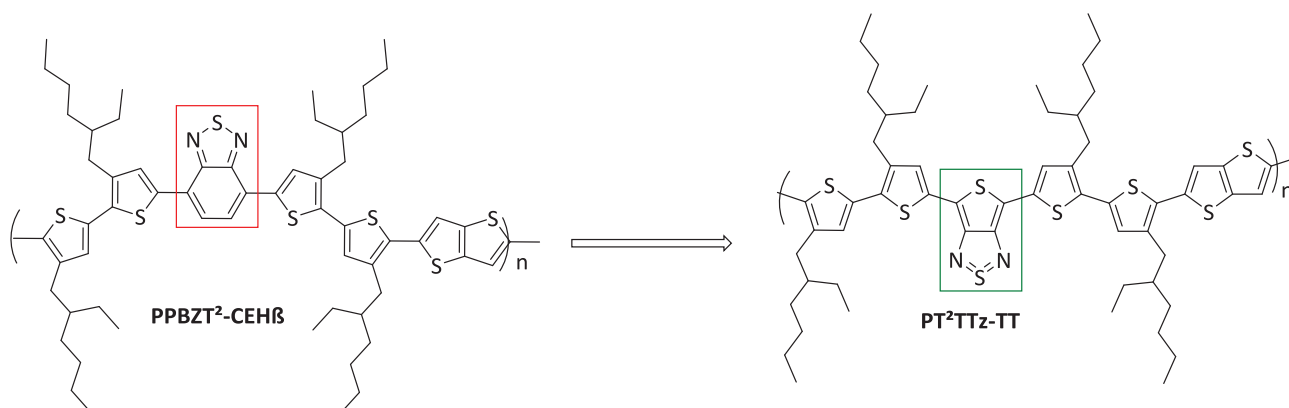


Schéma 11 : remplacement du BZ dans le **PPBZT²-CEH β** par du TTz.

Dans la suite de ce paragraphe, nous discuterons de la singularité synthétique du motif TTz concernant la formation du cycle « a posteriori », ainsi que des propriétés optiques et électrochimiques du polymère final **PT²TTz-TT**. Nous discuterons également de la pertinence de l'insertion du motif TTz dans ce polymère pour son utilisation en photovoltaïque organique.

3.1. Synthèse du PT²TTz-TT

Le thienothiadiazole (TTz) est un motif particulier du point de vue de sa synthèse. Contrairement aux autres motifs accepteurs standards discutés dans ce manuscrit, il n'est pas possible d'obtenir le motif TTz isolé. En effet, ce dernier est formé après couplage du 2,5-dibromo-3,4-dinitrothiophène (**12**) sur les substrats choisis (du thiophène alkylé (**6**) dans notre cas). Suite à ce couplage, une réduction des fonctions nitro du trimère (**13**) en diamine dans le composé (**14**) est d'abord effectuée avant de former le cycle par l'utilisation du *N*-Thionylaniline. On obtient ainsi un trimère à base de TTz, (noté TTz(TEH)₂ (**15**)) dans le schéma 12).

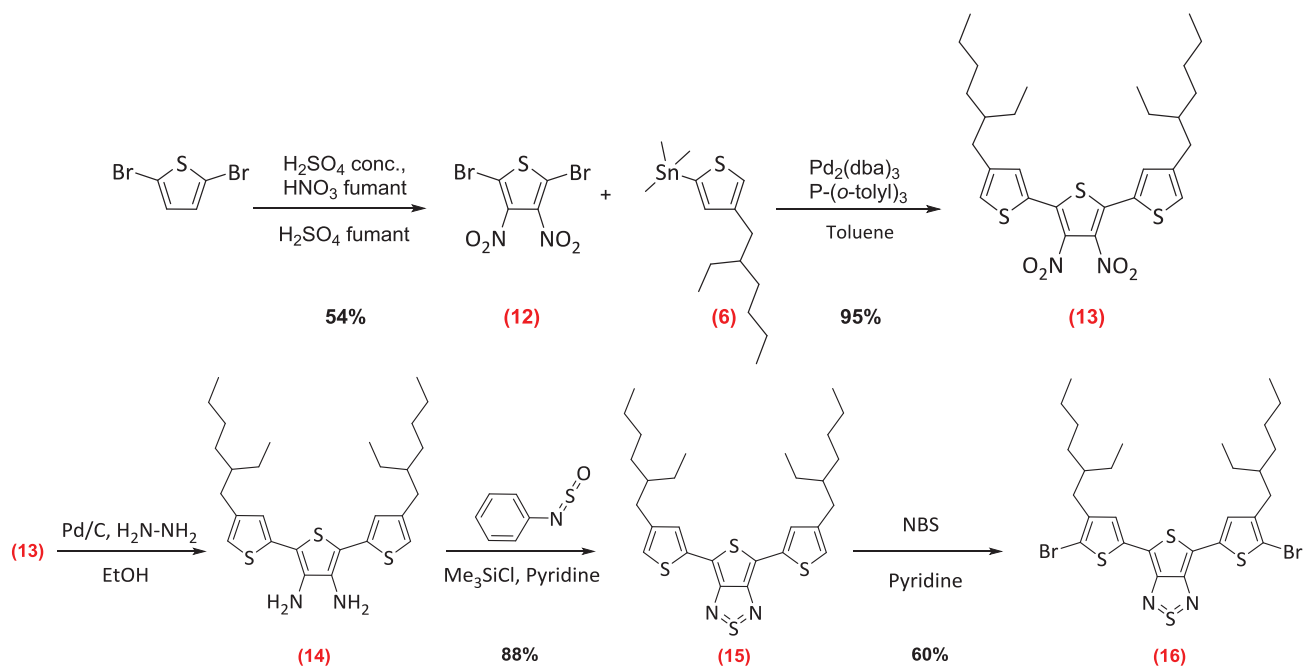


Schéma 12 : synthèse du trimère TTz(TEH)₂.

Le trimère (15) ainsi obtenu est engagé dans la pyridine dans une réaction de dibromation sur les positions 2 des thiophènes. Le suivi de la réaction par CCM est particulièrement important car le caractère très accepteur du TTz rend possible la bromation parasite des positions 4.

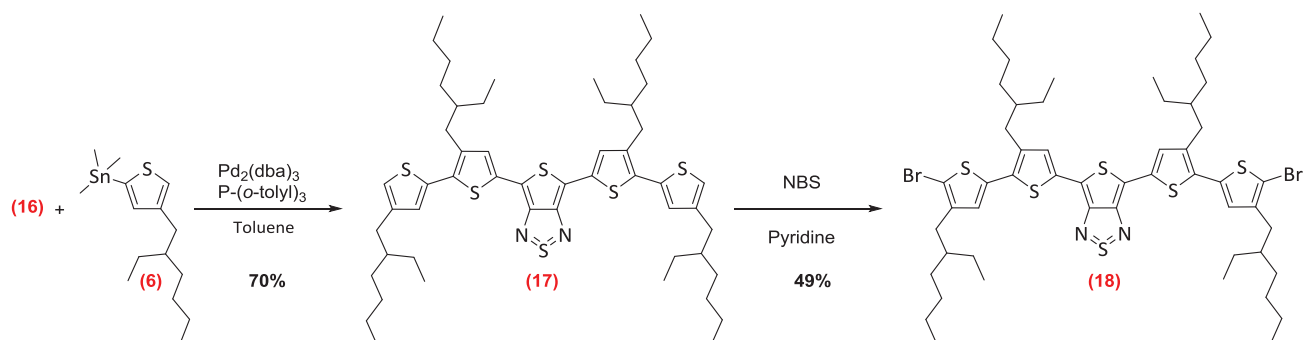


Schéma 13 : synthèse du pentamère TTz(TEH)₄.

Comme pour la synthèse du **PT²PTD-TT**, le pentamère (17) est obtenu après un second couplage de Stille entre le trimère dibromé (16) et le 4-(2-éthylhexyl)thiophèn-2-yl)triméthylstannane (6). Ce pentamère est également dibromé dans les mêmes conditions que le trimère (15) afin d'obtenir le pentamère dibromé (18) (schéma 13). Après une double purification du composé (18) sur colonne chromatographique, ce dernier est engagé dans la réaction de polycondensation avec le distannyl thiéno[3,2-*b*]thiophène (11) afin d'obtenir le polymère **PT²TTz-TT** (schéma 14).

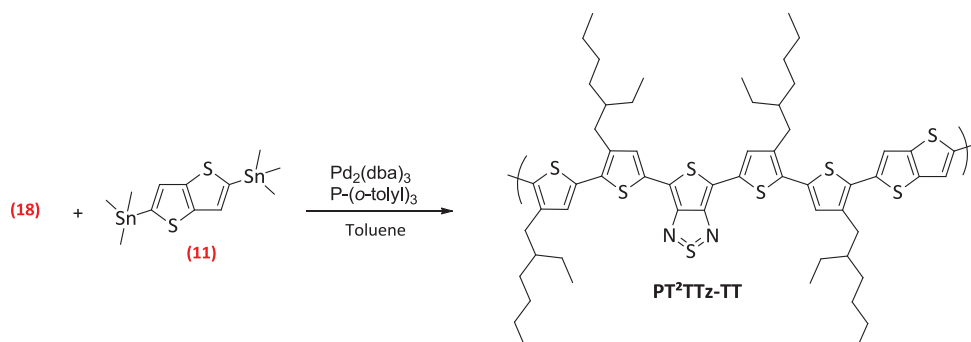


Schéma 14 : synthèse du PT²TTz-TT.

Les caractéristiques du polymère récupéré dans la fraction « CHCl₃ » ont été analysées par chromatographie d'exclusion stérique pour conduire à une masse $M = 6300 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et un indice de polymolécularité $I_p = 3,6$. Ces paramètres sont plutôt décevants, en particulier la masse molaire qui est faible en comparaison avec les polymères précédemment synthétisés.

Les propriétés spectroscopiques et électrochimiques de ce nouveau polymère **PT²TTz-TT** sont décrites dans la partie suivante.

3.2. Propriétés optiques et électrochimiques du PT²TTz-TT

3.2.1. Propriétés d'absorption du PT²PTD-TT

Nous avons réalisé la mesure du spectre d'absorption UV-visible du **PT²TTz-TT** en solution dans l'*o*-DCB ainsi qu'en film (figure 54). Le film mince a été obtenu par spin-coating sur une lame de verre, à partir d'une solution de **PT²PTD-TT** dans l'*o*-DCB. Comme pour les polymères précédents, le **PT²TTz-TT** présente deux bandes d'absorption caractéristiques. La nature de ce phénomène a été décrite dans le paragraphe 2.2.1. Une première bande d'absorption à haute énergie (maximum d'absorption à environ 450 nm) est attribuée aux transitions de type $\pi\text{-}\pi^*$, alors que la seconde bande de plus basse énergie (maximum d'absorption à environ 750 nm) est caractéristique du transfert de charge interne entre les unités donneur et accepteur (d-a) d'électrons. Un élargissement de la bande d'absorption est observé lors du passage de la solution vers le film. Cet élargissement qui s'étend au-delà de 950 nm permet de mesurer un gap optique (E_g^{opt}) de 1,26 eV pour **PT²TTz-TT** (pour un seuil d'absorption à 980 nm) contre 1,62 eV pour **PPBZT²-CEH β** et 1,46 eV pour **PT²PTD-TT** (figure 55). Par rapport au polymère de départ, l'insertion du motif TTZ a donc permis d'abaisser la largeur de bande interdite du polymère de 0,36 V, en comparaison au 0,20 V obtenu par l'insertion du motif PTD.

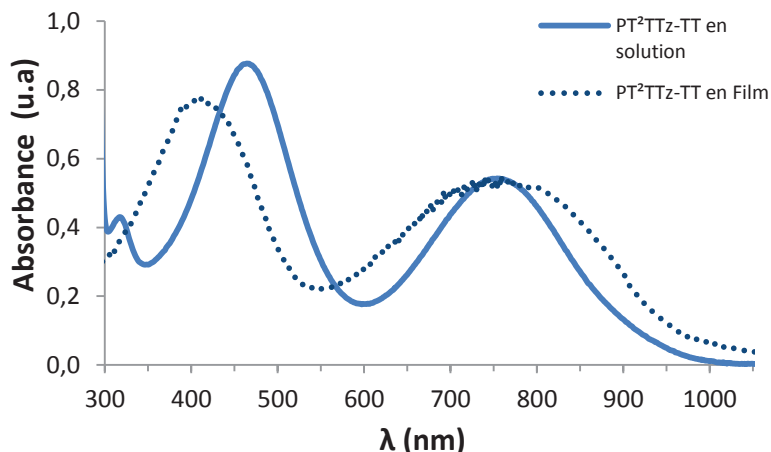


Figure 54 : spectre d'absorption UV-visible du PT²TTz-TT en solution (trait plein) dans l'*o*-DCB et en film (pointillés).

Ces résultats témoignent de l'influence du motif électro-attracteur sur l'évolution de la bande interdite de nos polymères. Le remplacement du motif BZ ou PTD, par le motif TTz entraîne une diminution très importante du bandgap (optique) pour atteindre une valeur particulièrement faible de 1,26 eV pour le polymère **PT²TTz-TT**. Si nous estimons la capacité théorique de collecte des photons (par rapport au spectre d'émission solaire), nous obtenons une capacité maximale de collecte de 53% pour le polymère **PT²TTz-TT** contre 48% et 43% respectivement pour les polymères **PT²PTD-TT** et **PPBZT²-CEH β** . Ce résultat est très prometteur si l'on considère que la J_{sc} dépend de la quantité de photons absorbés.

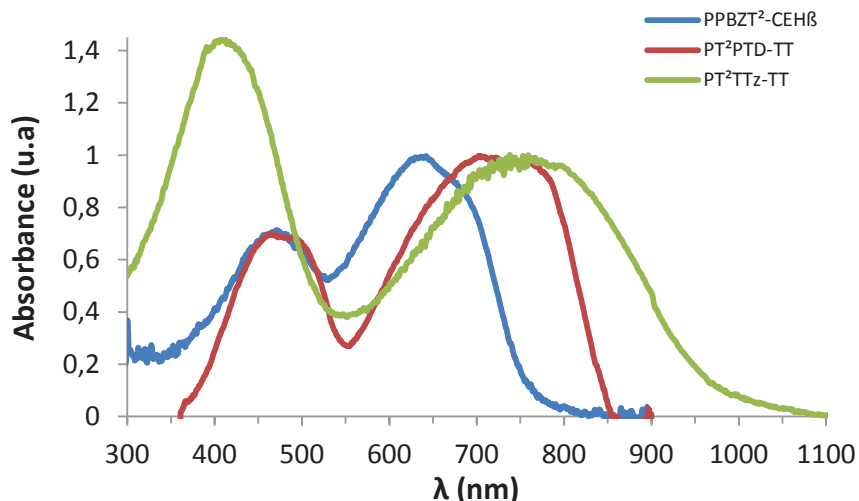


Figure 55 : spectre d'absorption UV-visible en film du PPBZT²-CEH β (bleu), PT²PTD-TT (rouge) et du PT²TTz-TT (vert).

La diminution de la largeur de bande interdite observée s'explique par le phénomène d'hybridation des orbitales moléculaires discuté précédemment (chapitre 1 § 2.6.1). L'utilisation de calculs par DFT permet d'expliquer qualitativement la diminution importante du band-gap du **PT²TTz-TT** en comparaison de celle

des deux autres polymères. Nous constatons (Tableau 15) que le TTz possède une HOMO bien plus haute en énergie que le BZ, le PTD et même que le thiophène (-6,0 eV contre respectivement -6,6 eV, -7,7 eV et -6,3 eV). Ainsi, on peut s'attendre à ce que l'orbitale HOMO résultante de l'hybridation des niveaux HOMO_(TTz) et HOMO_(T) dans le trimère T-TTz-T soit plus haute en énergie que dans le cas du Bz et du PTD, ce qui est effectivement vérifié par les calculs de DFT.





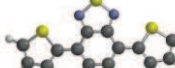
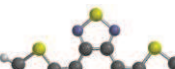

| Synthons | | HOMO (eV) | LUMO (eV) |
|---|---------|-----------|-----------|
|  | T | -6,3 | -0,2 |
|  | BZ | -6,6 | -2,3 |
|  | PTD | -7,1 | -2,8 |
|  | TTz | -6,0 | -2,7 |
|  | T-BZ-T | -5,3 | -2,6 |
|  | T-PTD-T | -5,5 | -2,9 |
|  | T-TTz-T | -4,9 | -3,0 |

Tableau 15 : résultats des niveaux énergétiques obtenus par DFT pour des motifs à base de TTz, PTD et Bz.

Il apparaît donc très probable que le nouveau polymère à base de TTz possède une HOMO plus haute en énergie en comparaison aux précédents polymères. Cet effet devrait entraîner dans une hétérojonction volumique avec le PCBM, une baisse de la V_{oc} du système.

Les calculs laissent également apparaître une légère stabilisation de la LUMO du trimère final. Cette stabilisation résulte probablement de la faible affinité électronique du TTz, qui permet une meilleure hybridation des LUMO lorsque l'on couple ce TTz au thiophène.

Par analyse électrochimique, nous allons maintenant suivre l'influence réelle du remplacement du BZ par le TTz sur les niveaux d'énergie HOMO et LUMO de notre nouveau polymère **PT²TTz-TT**.

3.2.2. Propriétés électrochimiques du PT²TTz-TT

Les conditions de mesure des potentiels rédox de notre polymère sont identiques à celles du PT²PTD-TT présentées dans le paragraphe 2.2.2. D'après nos résultats, le potentiel de réduction du polymère PT²TTz-TT se situe à environ -0,9 V ce qui correspond à une orbitale LUMO à environs -3,9 eV. Pour l'oxydation, nous observons une seul vague non réversible autour de 0,8 V qui correspondrait à un potentiel d'oxydation de -5,6 eV. Cette valeur correspond à un gap électrochimique de 1,7 eV, donc à une valeur très éloignée de celle obtenue par mesure optique (1,3 eV). Par ailleurs, par comparaison avec les calculs théoriques et les exemples de la littérature des systèmes utilisant le TTz comme motif accepteur,¹³⁰⁻¹³² cette valeur de potentiel d'oxydation semble trop élevé, c'est pourquoi nous estimons que la mesure électrochimique ne reflète pas la réalité. Nous pensons qu'il s'agit d'un problème de mesure lié à la faible stabilité de notre polymère vis-à-vis de l'oxydation. En effet, le cyclovoltampérogramme évolue à chaque cycle d'oxydation de façon importante. En plus d'un potentiel d'oxydation inférieur au seuil d'oxydation à l'air, les doubles liaisons S=N sont susceptibles de s'oxyder facilement. En définitive pour ce cas particulier, nous avons déterminé la valeur du niveau HOMO en soustrayant la valeur de la bande interdite optique à l'énergie du niveau LUMO_(calc) ($E_{\text{HOMO}} = E_{\text{LUMO}} - E_g$), pour obtenir une valeur de HOMO de -5,1 eV.

| | Mw (g.mol ⁻¹) | I _p | HOMO (eV) | LUMO _(elec) /LUMO _(calc) (eV) | E _{g(opt)} (eV) |
|---------------------------------|------------------------------|----------------|--------------|--|-----------------------------|
| PPBZT ² -CEH β | 12 000 | 1,5 | -5,4 | - / -3,8 | 1,6 |
| PT ² PTD-TT | 49 000 | 4,1 | -5,5 | -4,1 / -4,0 | 1,5 |
| PT ² TTz-TT | 6 260 | 3,6 | -5,1 | -3,9/ - | 1,3 |

Tableau 16 : caractéristiques optiques et électrochimiques du PT²TTz-TT.

En comparaison aux polymères PT²PTD-TT et PPBZT²-CEH β (Tableau 16), nous pouvons voir que le niveau HOMO du nouveau polymère PT²TTz-TT est bien plus haut en énergie de respectivement 0,36 eV et 0,30 eV. A la vue de ces résultats, il est très probable que l'utilisation du PT²TTz-TT comme polymère donneur d'électrons en mélange avec du PCBM ne permette pas d'obtenir des résultats intéressants en photovoltaïque organique. En effet, la trop haute énergie du niveau HOMO est susceptible d'entraîner une V_{oc} faible et donc un rendement de conversion photovoltaïque très limité. En prenant en compte la faible stabilité de ce polymère et son niveau HOMO trop haut nous n'avons pas jugé intéressant de poursuivre l'étude photovoltaïque sur ce matériau.

3.3. Conclusion

Nous avons décrit dans ce paragraphe la synthèse du **PT²TTz-TT** qui contient le thiénothiadiazole (TTz) comme motif électro-attracteur fort en remplacement du benzothiadiazole (BZ) dans le **PPBZT²-CEH β** . Le TTz a été choisi dans le but de diminuer la valeur de la bande interdite, d'améliorer l'absorption et de photogénérer ainsi une plus grande quantité de courant. Cet objectif est en partie atteint si l'on considère les résultats en spectroscopie UV-visible qui montrent que notre nouveau polymère absorbe sur une large gamme de longueurs d'ondes décalée vers le proche infrarouge. Le gap optique de notre polymère se trouve de fait fortement réduit avec une valeur de 1,3 eV, ce qui est très favorable pour une augmentation de la J_{SC} . Malheureusement, les résultats de DFT et d'électrochimie nous révèlent que la diminution du gap optique s'obtient essentiellement par une forte augmentation du niveau HOMO de notre polymère (-5,1 eV) due au potentiel d'ionisation élevé du TTz. Cette augmentation du niveau HOMO dans notre polymère s'avère problématique pour l'obtention d'une V_{OC} élevée dans une cellule solaire. Par ailleurs, les analyses électrochimiques laissent entrevoir une instabilité à l'oxydation de notre polymère qui diminue son intérêt pour une application en cellule solaire. Pour toutes ces raisons, nous avons choisi de ne pas réaliser d'études photovoltaïques sur la base du **PT²TTz-TT**. Ce niveau élevé de la HOMO est regrettable car le potentiel d'absorption de ce matériau semble particulièrement prometteur. Une alternative à ce polymère à base TTz consiste à utiliser un motif électro-donneur moins fort que le thiophène de manière à diminuer le niveau HOMO tout en gardant une valeur de E_g faible. Cependant, on touche ici aux limites des matériaux semi-conducteurs organiques à très faible gap pour l'application OPV. Trouver le compromis entre un niveau HOMO profond pour atteindre une V_{OC} élevée, et un niveau LUMO pas trop profond pour respecter les 0,3 eV de décalage avec le niveau LUMO de l'accepteur (nécessaires pour assurer une bonne dissociation des excitons), est un exercice délicat lorsqu'on réduit le domaine de la bande interdite en deçà de 1,4 eV.

La suite de ce chapitre est dédiée à l'évaluation d'un troisième motif électro-attracteur, le thiéno pyrroledione (TPD).

4. Du Benzothiadiazole au Thiéno pyrroledione (TPD)

Dans une cellule solaire organique, outre la J_{SC} , le rendement de conversion photovoltaïque est souvent limité par un V_{OC} faible (≤ 600 mV) qui découle de la trop faible différence d'énergie entre la HOMO du donneur (D) et la LUMO de l'accepteur (A).¹⁷ Par conséquent, les matériaux ayant une HOMO profonde sont plus aptes à fournir des valeurs de V_{OC} élevées et donc d'améliorer le PCE. Comme on l'a vu auparavant dans les matériaux à base d'alternance donneur-accepteur (d-a), si le niveau LUMO est souvent le reflet du niveau

LUMO du motif électro-accepteur (a), le niveau HOMO est principalement déterminé par le groupement électro-donneur (d). De fait, la plupart du temps, le niveau HOMO d'un polymère (d-a) est ajusté par modification de l'unité à caractère électro-donneur. Cependant, l'hybridation des orbitales HOMO entre les unités donneur et accepteur est souvent meilleure que celle des niveaux LUMO. Il est donc possible de jouer également sur la nature du motif électro-accepteur pour moduler sensiblement ce niveau HOMO. Le Thiéno-pyrroledione (TPD), motif à caractère électro-accepteur faible, est connu pour fournir aux matériaux semi-conducteurs organiques des niveaux HOMO profonds. Ce motif a été utilisé pour la première fois dans un polymère donneur accepteur par Q.T. Zhang et J.M. Tour en 1997¹³³ et en photovoltaïque organique par M. Leclerc et al. en 2012.¹³⁴ Les polymères à base de TPD publiés dans la littérature présentent très souvent des niveaux HOMO profonds. La figure 56 présente quelques exemples de polymères à base TPD et présentant à la fois des HOMO profondes et des V_{oc} élevées.¹³⁵

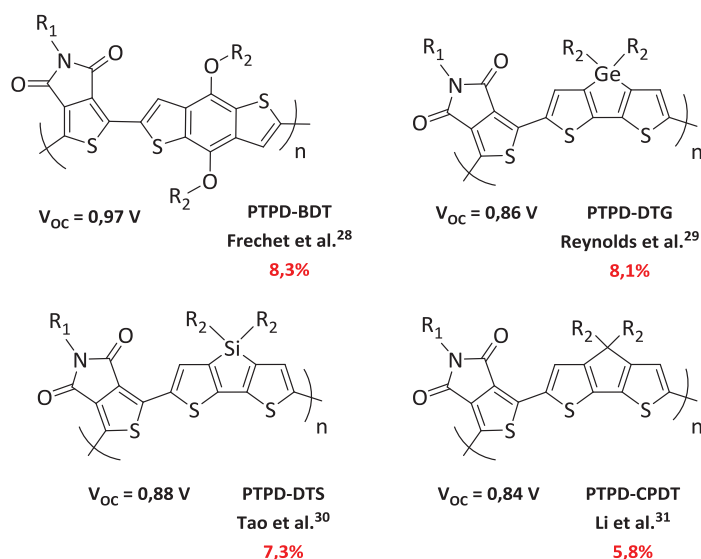


Figure 56 : exemples de polymère à base de TPD et leurs V_{oc} .^{47,136-138}

Un autre avantage du motif TPD décrit dans la littérature, est sa capacité à améliorer l'interaction entre les chaînes de polymère, ceci grâce à une structure relativement compacte, symétrique et plane qui conduit à une meilleure mobilité des porteurs de charges.¹³⁸ En tenant compte de ces propriétés nous avons continué à jouer sur la nature du groupement électro-accepteur du polymère de base **PPBZT²-CEH β** , en incorporant cette fois le motif TPD. Pour des questions de solubilité discutées dans le paragraphe 2, le **PPBZT²-CEH β** est construit sur la base d'un pentamère utilisant 4 unités thiophènes alkylées. La possibilité de greffer une chaîne alkyle sur le TPD nous a incités à simplifier le design macromoléculaire et la chimie associée en revenant à une base de trimère incluant deux unités thiophènes alkylées. On se retrouve ainsi dans une configuration plus proche du **PTBZT²-CEH β** initial (cf figure 42). Pour une question d'homogénéité avec la série

de polymère étudié ($\text{PT}^2\text{PTD-TT}$, $\text{PT}^2\text{TTz-TT}$ et $\text{PPBZT}^2\text{-CEH}\beta$), nous avons toutefois utilisés dans un premier temps le thiéno[3,2-*b*]thiophène (TT) comme co-monomère, créant ainsi un lien avec cette série. Avec cette nouvelle série à base de TPD, nous sommes allés encore plus loin en faisant également varier la nature du co-monomère électro-donneur dans le but de faire varier son potentiel d'ionisation. Nous avons ainsi étudié trois nouveaux motifs électro-donneurs : le carbazole (CBZ), le benzodithiophène (BDT) et le dithiénopyrrole (DTP) qui présentent un caractère électro-donneur croissant. En définitive, nous avons entrepris la synthèse d'une série de polymères à base de TPD dans lequel nous avons fait varier la nature du co-monomère (figure 57).

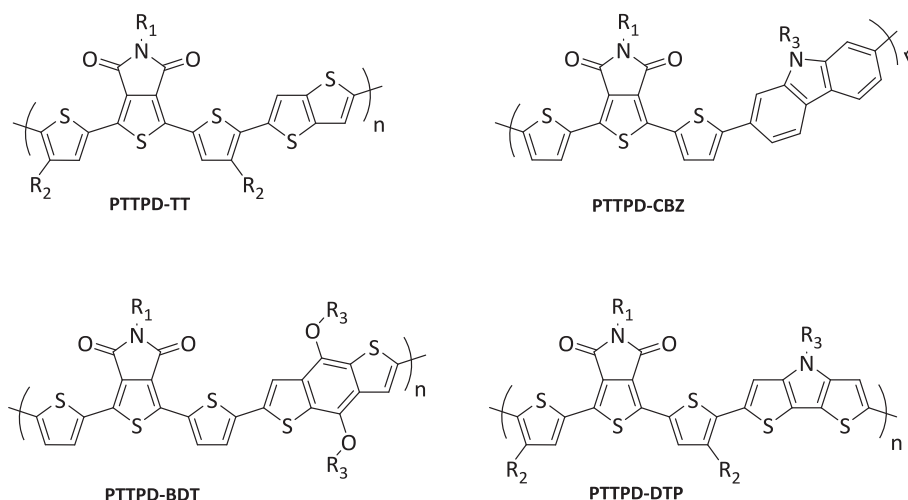


Figure 57 : structure des polymères cibles à base de TPD.

Connaissant l'influence des chaînes alkyles sur les propriétés des polymères semi-conducteurs organiques, nous avons choisi d'utiliser deux sortes de chaînes alkyles différentes sur les unités thiophènes de part et d'autre du motif TPD : une chaîne 2-éthylhexyle ramifiée et une chaîne octyle linéaire. Le choix de la nature et du nombre de chaînes sur nos polymères a été dicté par la nature du co-monomère électro-donneur et en particulier, par son aptitude à porter ou non des chaînes alkyles. Par exemple, dans le cas du TT qui ne possède aucune chaîne solubilisante, nous avons fait varier la nature des chaînes ramifiée et linéaire R_1 et R_2 sur les thiophènes. Dans le cas du carbazole, nous avons greffé sur ce dernier une chaîne ramifiée heptadécane très longue qui apporte beaucoup de solubilité. De fait, nous avons jugé inutile de mettre des chaînes alkyles sur les thiophènes du trimère. Pour le BDT qui possède deux chaînes alkyles, nous n'avons également pas estimé nécessaire d'encombrer plus fortement le squelette conjugué en utilisant des thiophènes alkylés. Enfin, le DTP ne possédant qu'une seule chaîne (comme le carbazole), nous avons choisi de garder les chaînes alkyles de nature différentes sur les thiophènes. Dans la suite de ce paragraphe, nous allons décrire la synthèse du DTP et des différents co-monomères qui nous ont permis d'obtenir les polymères cibles de la figure 57. Ensuite nous discuterons des propriétés optiques et électrochimiques de

ces polymères ainsi que des propriétés photovoltaïques et de transport de charges dans le cas où ces propriétés ont été étudiées.

4.1. Synthèse des polymères à base de TPD

Pour la synthèse du TPD nous avons choisis d'utiliser la méthode de synthèse décrite par M. Leclerc et al.¹³⁹ Dans cette voie de synthèse (schéma 15), la première étape consiste à débromer les positions 2 et 5 du tetrabromothiophène (**19**) en présence de zinc dans une solution aqueuse d'acide acétique. Le 3,4-dibromothiophène (**20**) ainsi obtenu est engagé dans une réaction de substitution nucléophile en présence de ferrocyanure de potassium et d'iodure de cuivre pour conduire au 3,4-dicyanothiophène (**21**). Les fonctions cyano sont ensuite hydrolysées en acide carboxylique dans une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium en présence d'éthylène glycol. Le diacide (**22**) obtenu est ensuite déshydraté dans l'anhydride acétique pour former l'anhydride 3,4-thiophenedicarboxylique. Le TPD est obtenue après substitution nucléophile d'une amine, en l'occurrence ici du 2-éthylhexylamine ou de l'octylamine, sur l'anhydride (**23**). Les TPD (**24**) et (**25**) sont finalement dibromés à l'aide de NBS en milieu acide dans un mélange d'acide sulfurique et d'acide trifluoroacétique pour obtenir les versions dibromo TPD (**26**) et (**27**).

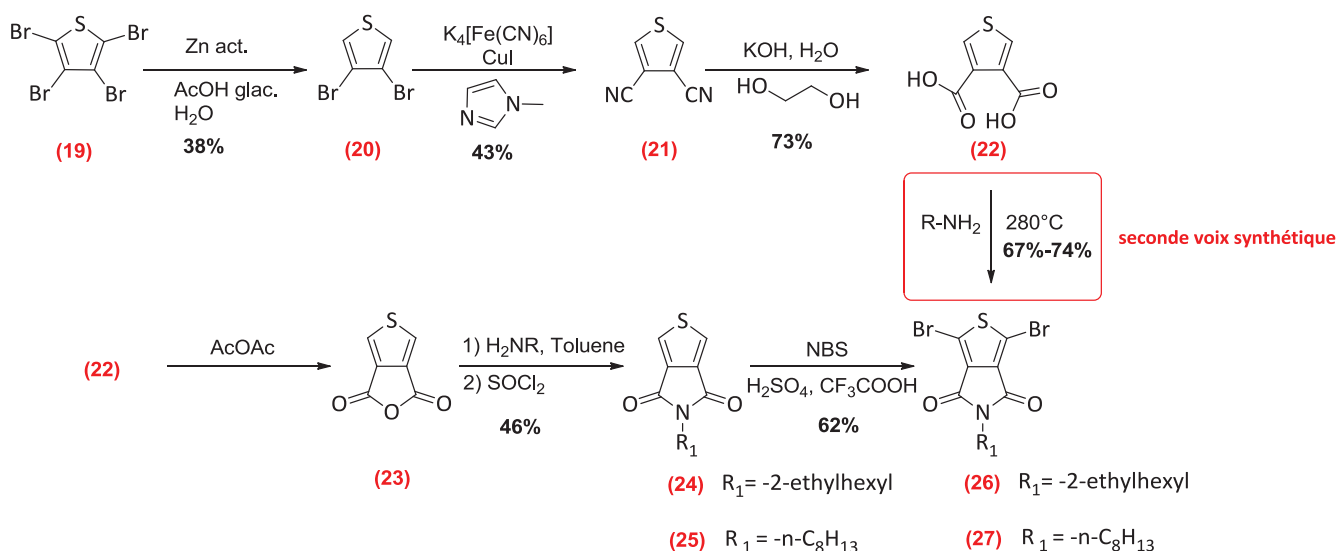


Schéma 15 : voies de synthèses du TPD.

Une autre méthode de synthèse plus rapide a également été mise au point par M. Leclerc et al.¹⁴⁰ à partir du diacide (**22**). Le chauffage à haute température (environ 280°C) du composé (**22**) en présence d'une alkylamine permet aux auteurs d'obtenir en une seule étape le TPD avec un rendement moyen de 70%.

Cette méthode présente l'avantage de réduire considérablement le nombre d'étapes de synthèse et ainsi de réduire le coût de fabrication si l'on prend en compte le prix d'achat du tetrabromothiophène (**19**) (25 g pour 127 €) et du diacide (**22**) (25 g pour 244 €). Une fois les dibromo TPD(EH) (**26**) et TPD(C₈) (**27**) obtenus, ils sont engagés dans des réactions de couplage de Stille (schéma 16) avec le (4-(2-éthylhexyl)thiophène-2-yl)triméthylstannane et (4-octylthiophène-2-yl)stannane afin d'obtenir quatre nouveaux trimères (**28**), (**29**), (**30**) et (**31**). Ces trimères sont ensuite dibromés par du NBS pour obtenir respectivement les composés (**32**), (**33**), (**34**) et (**35**). Ces derniers sont rigoureusement purifiés deux fois par passage sur colonne chromatographique de silice avant d'être engagés dans les réactions de polymérisation (schéma 20) avec les co-monomères électro-attracteurs.

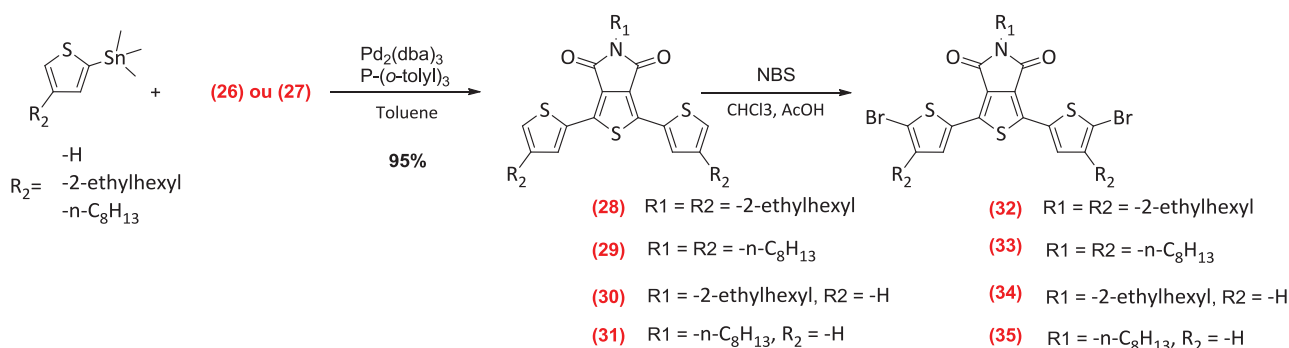


Schéma 16 : voie de synthèse des trimères Th-TPD-Th.

Parallèlement à la synthèse des trimères de TPD, nous avons entrepris la synthèse des différents co-monomères électro-attracteurs. Le premier co-monomère synthétisé est le dérivé carbazole CBZ (schéma 17). Nous avons commencé par préparer le 2,7-dibromocarbazole (**38**). La synthèse commence par une nitration du 4,4'-dibromodiphenyl (**36**) commercial avec de l'acide nitrique fumant dans l'acide acétique glaciale.¹⁴¹ Le composé nitré (**37**) ainsi obtenu est mis en réaction dans l'*o*-DCB avec la triphénylphosphine pour obtenir le 2,7 dibromocarbazole (**38**).¹⁴² Cette fermeture de cycle a été mise au point par J.I.G Cadogan pour la synthèse de composés hétéroaromatiques par réduction des fonctions nitro avec une phosphine.¹⁴³

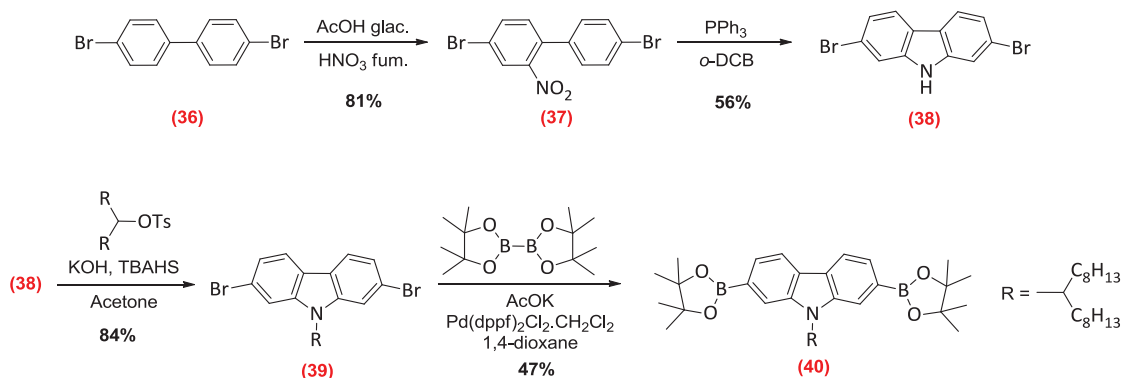


Schéma 17 : voie de synthèse du carbazole (CBZ).

Le dibromo carbazole (**38**) est ensuite alkylé avec l'heptadecan-9-yl-4-méthylbenzènesulfonate dans l'acétone en présence d'hydroxyde de potassium et d'hydrogénosulfate de tétrabutylammonium.¹¹⁵ Le dibromo carbazole (**39**) fait ensuite l'objet d'une réaction de borylation de Miyaura pour conduire au bis-dioxoborolane (**40**) qui sera finalement utilisé comme co-monomère avec les trimères (**34**) et (**35**) (schéma 20).¹⁴⁴

Le second co-monomère synthétisé est le BDT. Sa synthèse a été réalisée selon le mode opératoire décrit par M. Leclerc *et al.*¹³⁹ dont la première étape consiste à former le chlorure d'acyle (**42**) à partir de l'acide 3-thiophénecarboxylique (**41**) commercial (schéma 18). Le chlorure d'acyle est ensuite engagé dans une réaction de substitution nucléophile pour former la carboxamine (**43**). L'action du *n*-butyllithium sur la position 2 du thiophène entraîne une condensation de deux composés (**43**) pour former le benzodithiophène-dione (**44**).

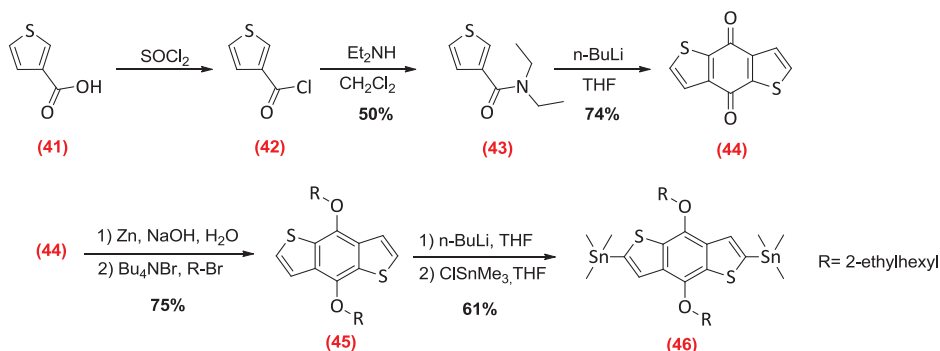


Schéma 18 : voie de synthèse du benzodithiophène (BDT).

Les deux fonctions cétone du composé **(44)** sont ensuite réduites en fonctions alcoolate et alkylées in situ par le bromo-2-éthylhexyle. Le benzodithiophène (BDT) **(45)** ainsi obtenu est distannylé avec du chlorure de triméthylstannyle pour fournir le composé **(46)**, qui sera utilisé à son tour comme co-monomère dans la réaction de polymérisation avec le trimère **(34)** (schéma 20).

Enfin, le dernier co-monomère que nous avons synthétisé est le dithiénopyrrole (DTP) **(48)**. Celui-ci est obtenu après une distannylation (schéma 19) du composé commercial **(47)** dans les mêmes conditions que pour le BDT **(46)**.

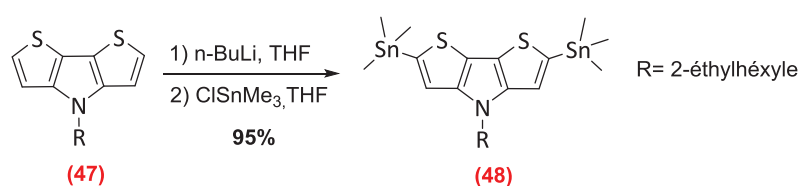


Schéma 19 : voie de synthèse du dithiénopyrrole (DTP).

Une fois tous les co-monomères synthétisés, ils sont, dans le cas où cela reste possible, purifiés par recristallisation comme pour le distannyl thiéno[3,2-*b*]thiophène **(11)**, le distannyl benzodithiophène **(46)** et le bis-dioxaborolane carbazole **(40)**. Les conditions de polymérisation sont ensuite fixées par rapport au type de couplage mis en œuvre : une réaction de Suzuki dans le cas du carbazole et une réaction de Stille dans le cas des co-monomères distannylés. Le temps de polymérisation est défini par l'observation de la prise en masse du milieu réactionnel. Elle dure typiquement 1 heure à 1 heure et demie pour la réaction de Stille, plus de 24 heures pour la réaction de Suzuki. Six nouveaux polymères à base de TPD ont ainsi été synthétisés (schéma 20). Deux polymères ont été obtenus par couplage du distannyl thiéno[3,2-*b*]thiophène **(11)**, **PT²TPD-TT(EH)** et **PT²TPD-TT(C₈)**. Le thiénothiophène ne portant aucune chaîne alkyle, nous avons décidé de le polymériser avec les trimères **(32)** et **(33)** qui portent respectivement des chaînes éthylhexyles et octyles (R₁ et R₂). A partir du carbazole **(40)**, nous avons également obtenus deux polymères, le **PT²TPD-CBZ(EH)** et **PT²TPD-CBZ(C₈)**. Du fait de la présence d'une longue chaîne ramifiée heptadécane sur le CBZ, nous avons ici jugé suffisant d'utiliser les trimères **(34)** et **(35)** comme co-monomères, dans lesquels seule l'unité centrale TPD porte une chaîne alkyle R₁, respectivement de nature éthylhexyle et octyle.

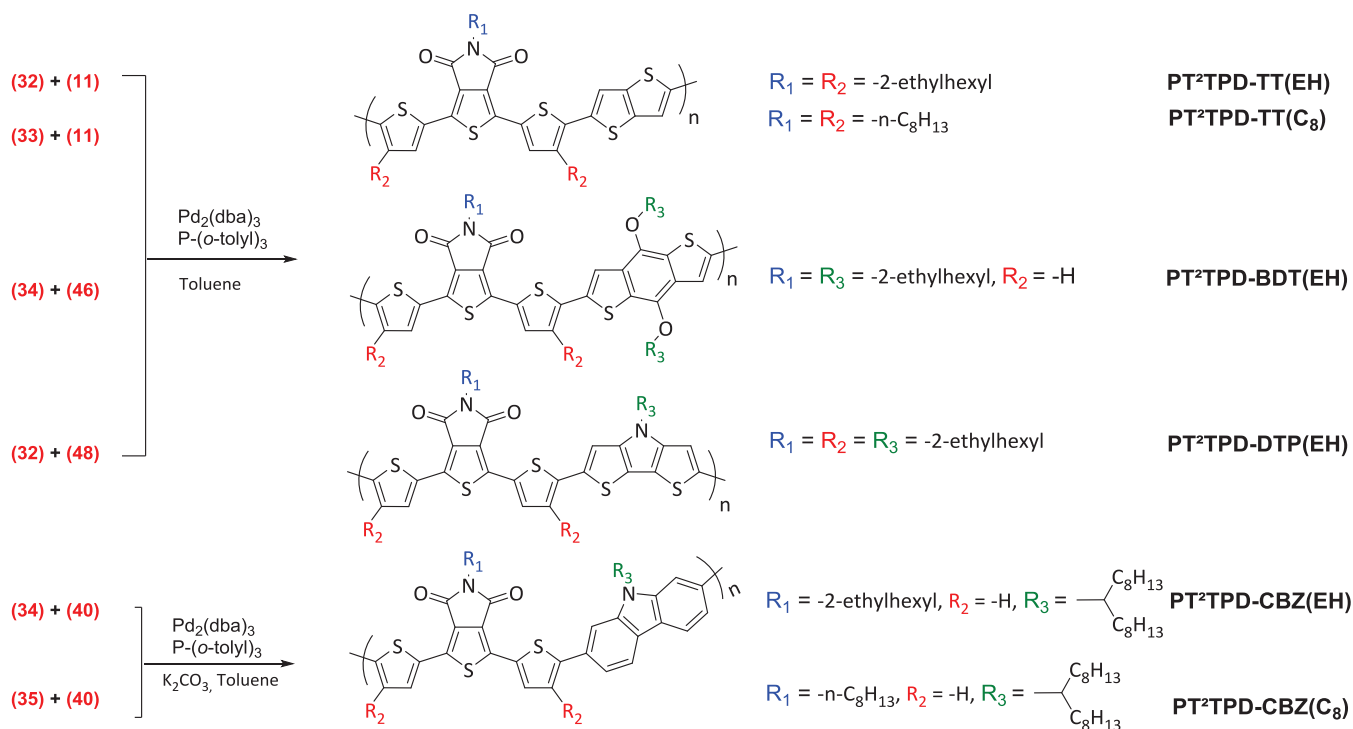


Schéma 20 : récapitulatif des polymères synthétisés à base de TPD.

En ce qui concerne le motif BDT (**46**) contenant les chaînes éthylhexyles, nous avons utilisé le trimère (**34**) avec respectivement $R_1 =$ éthylhexyl et $R_2 = \text{H}$, pour obtenir le polymère **PT²TPD-BDT(EH)**. Enfin à partir du DTP (**48**) et du trimère (**32**), il a fallu introduire des chaînes alkyles (éthylhexyl) sur les trois positions R_1, R_2 et R_3 pour obtenir un polymère suffisamment soluble, le **PT²TPD-DTP(EH)**. Nous pouvons voir qu'un seul exemple a été synthétisé pour les polymères à base de BDT et de DTP. Ceci est dû au fait que certains de ces matériaux ont été publiés dans la littérature^{145,146} sous une forme ou un autre (figure 58) au cours de ce travail de thèse, ce qui nous a poussé à ne pas passer trop de temps sur ces synthèses. La comparaison des propriétés de nos polymères avec ceux de la littérature sera effectuée dans la suite du rapport.

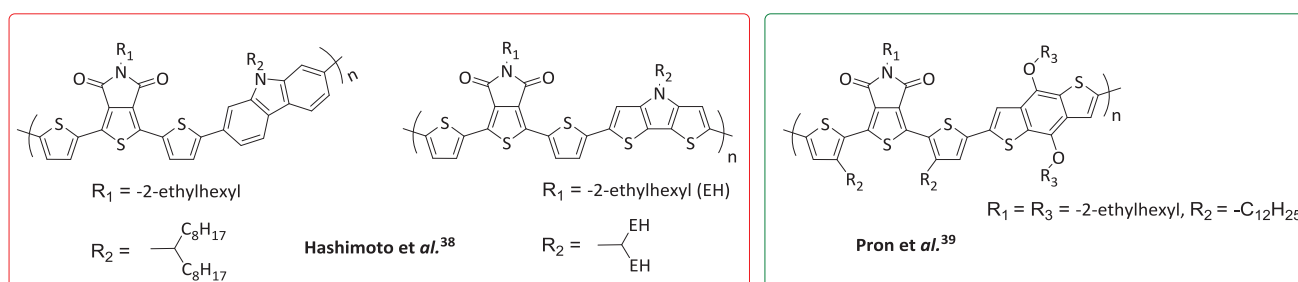


Figure 58 : structures des polymères semblables ayant été publiés par d'autres groupes.

Le tableau 17 ci-dessous rassemble les masses molaires de nos polymères mesurées par SEC à 150°C dans le trichlorobenzène avec une calibration conventionnelle au polystyrène.

| | Mn (g.mol ⁻¹) | M _w (g.mol ⁻¹) | I _p |
|--|------------------------------|--|----------------|
| PT ² TPD-TT(EH) | 13 000 | 21 000 | 1,6 |
| PT ² TPD-TT(C ₈) | 15 000 | 33 000 | 2,2 |
| PT ² TPD-BDT(EH) | 6 000 | 13 000 | 2,2 |
| PT ² TPD-DTPEH) | 20 000 | 27 000 | 1,3 |
| PT ² TPD-CBZ(EH) | 1 000 | 3 000 | 3,0 |
| PT ² TPD-CBZ(C ₈) | 6 000 | 10 00 | 1,7 |

Tableau 17 : résultats SEC des polymères à base de TPD.

Les masses de nos polymères dépendent fortement du type de polymérisation utilisé. Le couplage de Stille conduit à des masses molaires moyennes en poids (M_w) supérieures à 20 000 g.mol⁻¹, à comparer à la gamme de masses comprises 3 000 et 10 000 g.mol⁻¹ pour le couplage de Suzuki. Ce résultat s'explique par la plus faible réactivité des fonctions pinacolborane par rapport au triméthylstannyle, qui entraîne aussi des temps de polymérisation différents. De plus hautes masses molaires devraient cependant pouvoir être obtenus dans le cas du couplage de Suzuki, en optimisant notamment le couple catalyseur/ligand, la base ou encore la nature du solvant.

Nous allons à présent discuter des propriétés d'absorption et électrochimiques des polymères à base de TPD que nous avons synthétisés.

4.2. Propriétés optiques et électrochimiques des polymères à base de TPD

4.2.1. Propriétés d'absorption du PT²PTD-TT

Nous allons dans un premier temps nous intéresser aux propriétés d'absorption de la série **PT²TPD-TT**, incluant le co-monomère thiénothiophène (figure 57). La première observation du comportement des polymères **PT²TPD-TT(EH)** et **PT²TPD-TT(C₈)** est l'absence de transition π-π* (HOMO→LUMO+1). Ce phénomène peut s'expliquer par une LUMO+1 trop haute en énergie qui rendrait la transition π-π* impossible, ou encore par une LUMO+1 au même niveau énergétique que la LUMO qui se traduirait par une absorption confondue avec la bande ICT. Afin de vérifier ces deux hypothèses nous avons calculé les valeurs

théoriques des orbitales moléculaires du trimère T-TPD-T (Tableau 18). Les résultats semblent valider la deuxième hypothèse, puisque l'on constate que la différence d'énergie entre les valeurs de la LUMO+1 et de la LUMO est très faible pour le trimère T-TPD-T (0,3 eV), à comparer à celle du trimère T-BZ-T (1,5 eV).

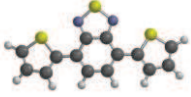
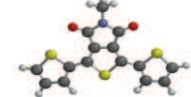
| Synthons | | HOMO (eV) | LUMO (eV) | LUMO+1 (eV) |
|---|---------|-----------|-----------|-------------|
|  | T-BZ-T | -5,3 | -2,6 | -1,1 |
|  | T-TPD-T | -5,6 | -2,2 | -1,9 |

Tableau 18 : résultats DFT pour les trimère T-BZ-T et T-TPD-T.

Ce faible écart entre la LUMO+1 et la LUMO permet donc d'expliquer l'apparition d'une seule bande d'absorption en spectroscopie UV-visible.

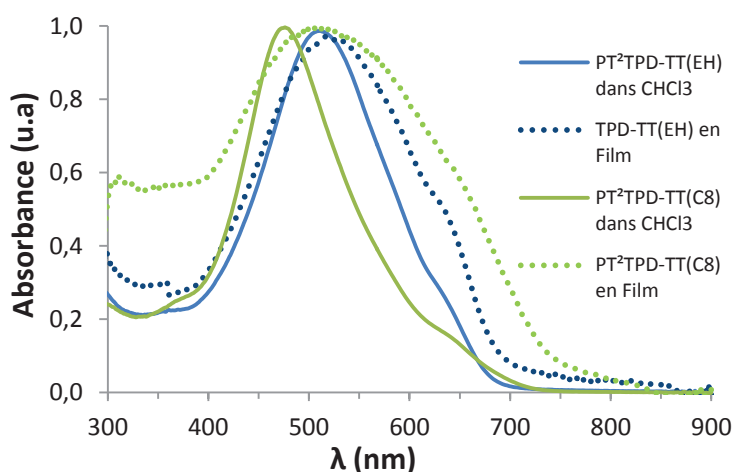


Figure 59 : spectres d'absorption UV-vis des polymères $PT^2TPD-TT(EH)$ (bleu) et $PT^2TPD-TT(C_8)$ (vert) en solution (trait plein) et en film (pointillés).

Les spectres d'absorption en solution nous révèlent également un décalage bathochrome lors du passage de $PT^2TPD-TT(C_8)$ à $PT^2TPD-TT(EH)$, avec un maximum d'absorption passant respectivement de 478 à 514 nm. Cette différence d'absorption est surprenante et difficile à interpréter. Ce même décalage est observable également à l'état solide, mais trouve facilement une explication : les polymères présentent de meilleures interactions intermoléculaires lorsqu'ils sont fonctionnalisés par des chaînes octyles linéaires, plutôt que par des chaînes ramifiées encombrantes de type éthylhexyles. En conséquence, les band-gaps optiques mesurés pour nos deux polymères sont différents et donnent des valeurs de 1,8 eV pour $PT^2TPD-TT(EH)$ et 1,7 eV pour $PT^2TPD-TT(C_8)$.

Par rapport au polymère initial à base BZ (**PPBzT²-CEH₂**, figure 1), on constate que la substitution du motif BZ par le TPD a permis d'élargir sensiblement la valeur de la bande interdite. Il s'agit de l'effet direct de l'affinité électronique, qui est meilleure pour le TPD que pour le BZ.

Suivant cette tendance, lorsque l'on affaiblit le caractère électro-donneur du co-monomère par remplacement du thiénothiophène (TT) par du carbazole (CBZ) (figure 60), nous observons un décalage globalement hypsochrome des bandes d'absorption des polymères correspondants, **PT²TPD-CBZ(EH)** et **PT²TPD-CBZ(C8)**.

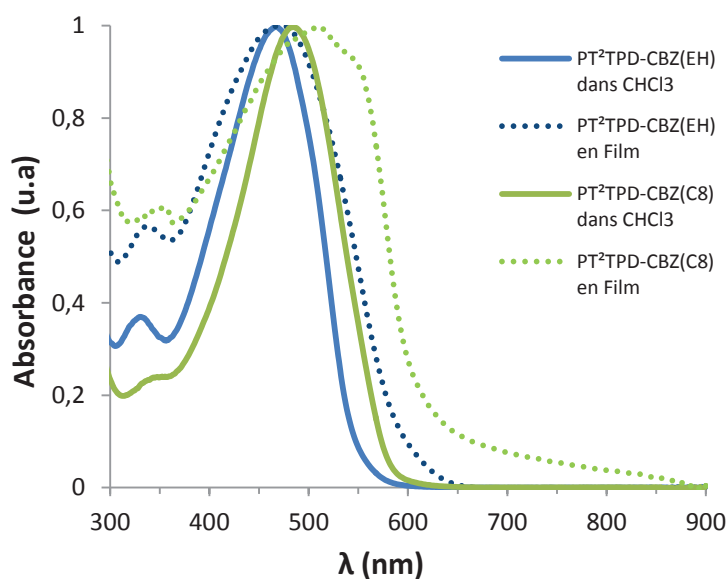


Figure 60 : spectres d'absorption UV-vis des polymères PT²TPD-CBZ(EH) (bleu) et PT²TPD-CBZ(C8) (vert) en solution (trait plein) et en film mince (pointillés).

Ainsi les maxima d'absorption en solution se retrouvent respectivement à 467 et 484 nm. Cet écart entre la version EH et C8 des polymères à base CBZ peut être attribué à la masse molaire plus élevée du polymère à base de chaînes linéaires, ce qui peut sensiblement diminuer sa solubilité et engendrer une éventuelle agrégation en solution. De même, lors du passage de la solution au film nous observons un déplacement bathochrome de l'absorption respectivement de 3 et 26 nm avec des band-gaps optiques mesurés respectivement à 2,1 et 2,0 eV. L'apparition d'un épaulement vers 550 nm à l'état solide dans le cas du **PT²TPD-CBZ(C8)** traduit une plus grande organisation de ce polymère en comparaison à sa version EH. Il est surprenant que la seule chaîne linéaire sur le TPD soit responsable de cette différence alors même qu'une longue chaîne ramifiée encombre l'unité carbazole dans les deux cas. Il s'agit certainement ici aussi du reflet de la plus haute masse molaire de la version à chaînes linéaires.

Concernant le motif BDT, il est connu pour présenter un caractère plan qui améliore généralement l'organisation des polymères. Le spectre d'absorption de notre polymère **PT²TPD-BDT(EH)** en solution (figure

61) présentent deux épaulements vers 420 et 590 nm qui traduisent l'apparition de structures vibroniques. Cet effet s'intensifie à l'état solide avec un décalage bathochrome du maximum d'absorption de 510 à 530 nm, ce qui permet de mesurer un band gap optique de 1,8 eV pour ce polymère. Le décalage bathochrome observé laisse à penser effectivement d'une bonne structuration du polymère à l'état solide.

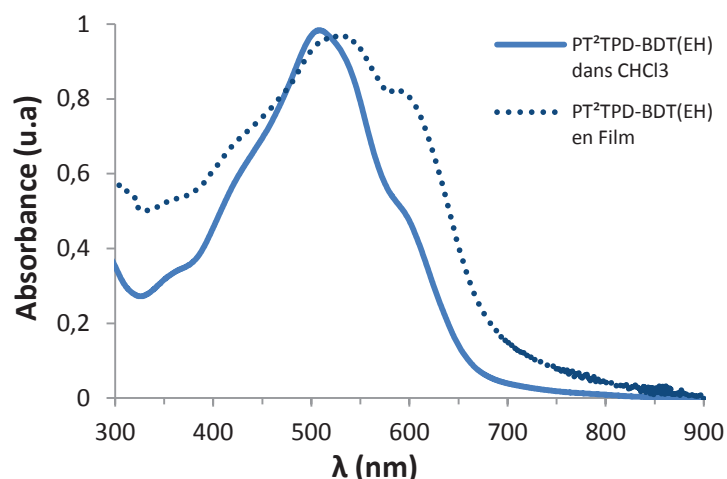


Figure 61 : spectres d'absorption UV-vis du PT²TPD-BDT(EH) en solution (trait plein) et en film (pointillés).

Enfin, l'utilisation d'un co-monomère électro-donneur particulièrement fort comme le dithiénopyrrole (DTP) a un effet significatif sur les propriétés d'absorption du polymère **PT²TPD-DTP(EH)** (figure 62). Nous observons, en solution comme en film mince, un décalage des longueurs d'ondes d'absorption vers le rouge avec respectivement un maximum d'absorption à 550 et 600 nm. Il est intéressant de noter qu'un band gap optique de 1,6 eV, identique à celui du polymère de référence **PPBzT²-CEH₂** est mesuré.

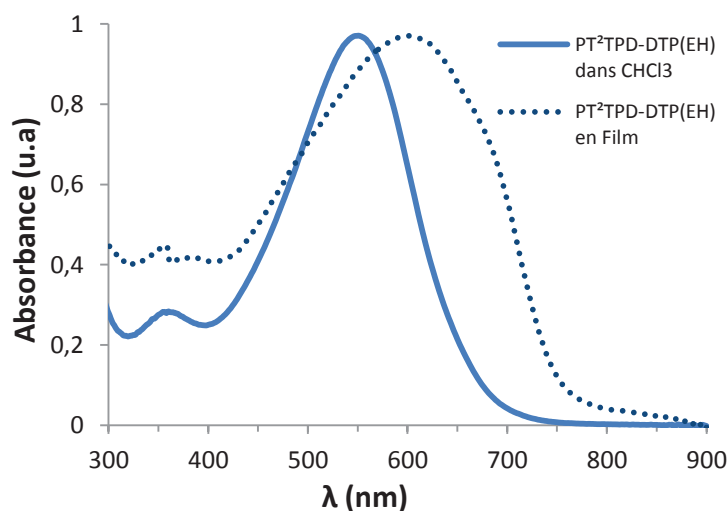


Figure 62 : spectres d'absorption UV-vis du PT²TPD-DTP(EH) en solution (trait plein) et en film (pointillés).

En se focalisant sur un seul type de chaîne, de type éthylehexyle (EH) par exemple, et en superposant les spectres d'absorption des polymères correspondants (figure 63), nous constatons plus clairement l'effet de la substitution des différents motifs électro-donneurs sur les propriétés d'absorption de nos polymères. On observe ainsi, en solution comme à l'état solide, un décalage vers les grandes longueurs d'onde à mesure que caractère donneur du co-monomère augmente. Nous pouvons ainsi classer ces motifs dans l'ordre croissant de leur potentiel d'ionisation : carbazole < thiénothiophène ≤ benzodithiophène < dithiényrrole.

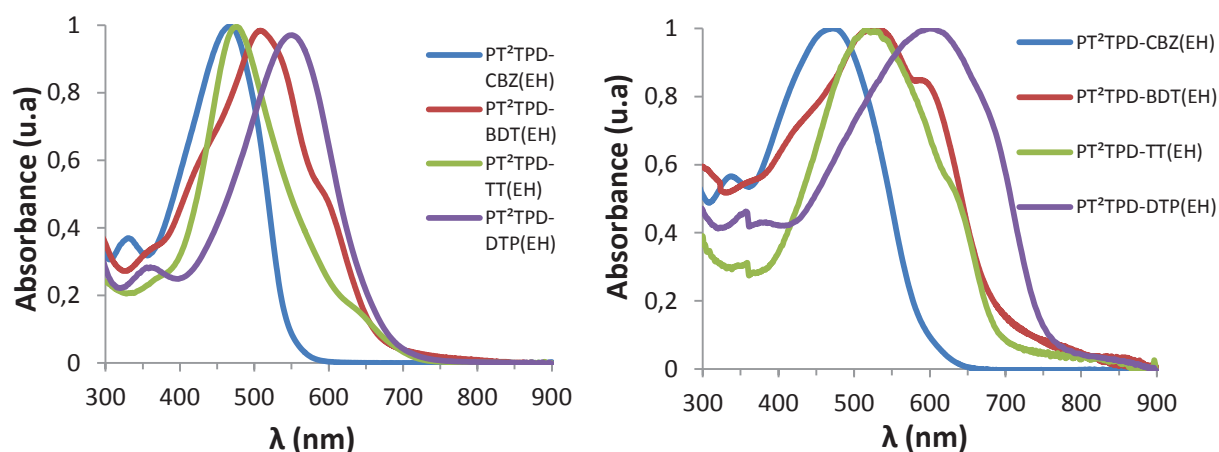


Figure 63 : Spectres d'absorption UV-vis en solution (gauche) et en film (droite) des polymères à base de TPD(EH).

Toutes les propriétés d'absorption en solution et en film des polymères à base de TPD sont regroupées dans le tableau 19.

| | Solution | | Film | |
|-----------------------------|-----------------------|-----------------------|-------------------------|------------------------------------|
| | λ _{max} (nm) | λ _{max} (nm) | λ _{onset} (nm) | E _g ^{opt} (eV) |
| PPBZT ² -CEHβ | 410, 550 | 470, 640 | 765 | 1,6 |
| PT ² TPD-CBZ(EH) | 467 | 470 | 590 | 2,1 |
| PT ² TPD-TT(EH) | 514 | 526 | 695 | 1,8 |
| PT ² TPD-BDT(EH) | 510 | 530 | 695 | 1,8 |
| PT ² TPD-DTP(EH) | 550 | 600 | 755 | 1,6 |
| PT ² TPD-CBZ(C8) | 484 | 510 | 610 | 2,0 |
| PT ² TPD-TT(C8) | 478 | 515 | 745 | 1,7 |

Tableau 19 : résultats d'analyses spectroscopiques UV-visible en solution et en film des polymères à base de TPD.

Pour résumer les observations réalisées en spectroscopie d'absorption UV-visible, nous constatons que la substitution du motif électro-attracteur BZ du polymère initial (PPBZT²-CEHβ) par le motif TPD (PT²TPD-TT(EH)) modifie sensiblement les propriétés d'absorption. Tout d'abord, le caractère plus faiblement

donneur du TPD a pour effet d'augmenter le gap optique de 1,6 pour le **PPBZT²-CEH β** à 1,8 eV pour l'analogue TPD **PT²TPD-TT(EH)**). Nous notons également un décalage vers les faibles longueurs d'onde du maximum d'absorption, de 640 à 526 nm à l'état solide, qui correspond à une différence considérable de 110 nm. Néanmoins, l'utilisation des chaînes octyles linéaires dans **PT²TPD-TT(C8)** permet certainement d'améliorer les interactions intermoléculaires à l'état solide, ce qui a pour conséquence d'étendre la gamme d'absorption pour conduire à band-gap optique de 1,7 eV, finalement très proche de celui du **PPBZT²-CEH β** initial. Nous constatons finalement qu'il est possible de modifier le band-gap optique de nos polymères en modulant le caractère plus ou moins donneur du co-monomère, ainsi que la nature des chaînes alkyles. Il semble en effet, que l'utilisation de chaînes octyles linéaires permette de diminuer systématiquement d'environ 0,1 eV le band-gap optique des polymères de la famille **PT²TPD-CBZ** (2,1 eV \rightarrow 2,0 eV) et **PT²TPD-TT** (1,8 \rightarrow 1,7 eV), en comparaison aux versions ramifiées.

Nous allons à présent étudier les propriétés électrochimiques de ces différents polymères à base de TPD.

4.2.2. Propriétés électrochimiques des polymères à base de TPD

Afin de déterminer les niveaux HOMO et LUMO et de comprendre leurs variations en fonction du motif électro-donneur, nous avons réalisé des mesures d'électrochimie sur film en se focalisant sur les polymères à chaînes ramifiées éthylehexyles. Les conditions de mesures sont identiques à celles décrites dans le paragraphe 2.2.2. Les voltampérogrammes enregistrés sont représentés sur la figure 64.

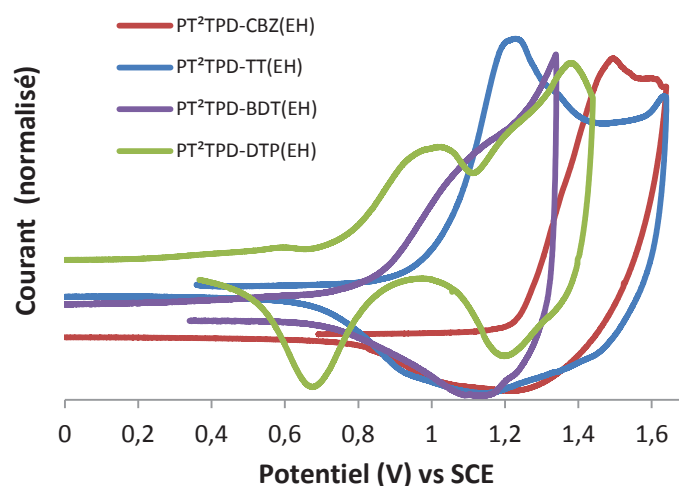


Figure 64 : voltampérogrammes aux potentiels positifs des polymères à base de TPD.

Il apparaît clairement que les potentiels d'oxydation de nos polymères diminuent lorsque le caractère électro-donneur du co-monomère augmente, suivant très fidèlement la tendance observée dans l'analyse des band-gaps optiques.

Ainsi, les potentiels d'oxydation mesurés pour les polymères **PT²TPD-CBZ(EH)**, **PT²TPD-BDT(EH)**, **PT²TPD-TT(EH)**, **PT²TPD-DTP(EH)** donnent respectivement les valeurs de 1,25 V, 0,95 V, 0,85 V et 0,75 V. Les valeurs de niveaux HOMO et LUMO calculés pour ces polymères sont rassemblés dans le tableau 20, ainsi que les valeurs correspondant aux autres polymères (**PPBZT²-CEH β** , **PT²PDT-TT** et **PT²TTz-TT**) pour comparaison. Dans le tableau 20, la valeur LUMO_(calc) a été calculée en additionnant la valeur de HOMO (mesurée par électrochimie) et la valeur d'énergie du band-gap optique ($E_{g(opt)}$).

| | Mw (g.mol ⁻¹) | I _p | HOMO (eV) | LUMO _(elec) /LUMO _(calc) (eV) | E _{g(opt)} (eV) |
|---------------------------------|------------------------------|----------------|--------------|--|-----------------------------|
| PPBZT ² -CEH β | 12 000 | 1,5 | -5,4 | - / -3,8 | 1,6 |
| PT ² PDT-TT | 49 000 | 4,1 | -5,5 | -4,1 / -4,0 | 1,5 |
| PT ² TTz-TT | 6 260 | 3,6 | -5,1 | -3,9 / - | 1,3 |
| PT ² TPD-CBZ(EH) | 3 000 | 3,0 | -6,0 | - / -3,9 | 2,1 |
| PT ² TPD-TT(EH) | 21 000 | 1,6 | -5,7 | - / -3,9 | 1,8 |
| PT ² TPD-BDT(EH) | 13 000 | 2,2 | -5,7 | - / -3,9 | 1,8 |
| PT ² TPD-DTP(EH) | 27 000 | 1,3 | -5,5 | - / -3,9 | 1,6 |

Tableau 20 : niveaux d'énergie des orbitales frontières des polymères à base de TPD mesurés par électrochimie.

L'analyse du tableau de résultats (tableau 20) met en évidence que l'utilisation du TPD comme motif électro-accepteur permet effectivement d'abaisser les niveaux HOMO de nos polymères. Si l'on compare le polymère à base thiéno-pyrroledione (TPD : **PT²TPD-TT(EH)**) avec ses analogues benzothiadiazole (BZ : **PPBZT²-CEH β**), thiadiazolopyridine (PTD : **PT²PDT-TT**) et thiénothiadiazole (TTz : **PT²TTz-TT**), nous observons une diminution du niveau HOMO respectivement de 0,4 eV, 0,3 eV et 0,7 eV. Cette diminution de la HOMO est accompagnée par une stabilisation du niveau LUMO de 0,1 eV en comparaison au **PPBZT²-CEH β** initial. Il est donc possible grâce au TPD de moduler le niveau HOMO de nos polymères tout en conservant une LUMO aux environs de -3,9 eV, compatible avec la dissociation efficace de l'exciton à l'interface polymère/PCBM. La combinaison du TPD et du carbazole, reconnues tous les deux pour stabiliser la HOMO, permet d'obtenir un polymère (**PT²TPD-CBZ(EH)**) avec une HOMO très profonde (-6,0 eV) et donc potentiellement une V_{oc} très élevée. Mais le caractère électro-accepteur modéré du TPD et le côté moyennement électro-donneur du CBZ conduisent à un gap optique élevé. En conséquence, la J_{sc} risque d'être limitée par la faible capacité d'absorption des photons solaires. L'utilisation du TT et du BDT qui sont tous deux des électro-donneurs plus

forts, permet de conserver une HOMO très profonde (-5,7 eV) avec un gap optique plus favorable (1,8 eV) pour une utilisation en cellule solaire. Ces deux matériaux (**PT²TPD-TT(EH)** et **PT²TPD-BDT(EH)**) peuvent théoriquement fournir en cellule solaire des V_{oc} et des J_{sc} élevés, dans le cas où leur mise en œuvre en film mince, leurs mobilités et leur comportement en mélange avec le PCBM seraient satisfaisants. Enfin, l'utilisation du DTP comme motif électro-donneur très fort dans le **PT²TPD-DTP(EH)**, remonte le niveau HOMO de notre polymère jusqu'à -5,5 eV avec un gap optique équivalent à celui du **PPBZT²-CEH β** (1,6 eV).

4.3. Propriétés de transports de charges et photovoltaïques des polymères à base de TPD

L'étude de ces propriétés est le fruit du travail de thèse d'O. Ibraikulov. Tous les polymères ont été testés en cellule solaire. Malheureusement, des premiers tests rapides ont vite démontré que tous les polymères ne méritaient pas une étude photovoltaïque approfondie. En effet, des rendements de conversion photovoltaïque inférieurs à 1% (entre 0,2 et 0,8%) ont été obtenus sur la plupart des matériaux. Ces faibles performances, dues probablement à une combinaison de masses molaires faibles, de propriétés de transport de charges limitées, de morphologies non optimales, de propriétés d'absorption moyennes ou encore à de mauvaises miscibilités avec le PCBM, sont certainement améliorables. Cependant, le temps à fournir pour ces optimisations apparaît trop long au regard de l'intérêt de l'étude et de l'opportunité de pouvoir les valoriser un jour. C'est pourquoi nous nous sommes focalisés dans la suite de ce travail sur les deux polymères aux résultats OPV préliminaires les plus intéressants : le **PT²TPD-DTP(EH)** et le **PT²TPD-CBZ(C8)**.

4.3.1. Propriétés de transport de charges.

Les premières mesures de mobilités sur **PT²TPD-CBZ(C₈)** et sur **PT²TPD-DTP(EH)** ont été réalisées à l'aide de transistors organiques à effet de champ de configuration bottom-gate/bottom-contact. Les valeurs de mobilités de trous ainsi extraites en régime linéaire sont respectivement de l'ordre de $1.10^{-2} \text{ cm}^2.V^{-1}.s^{-1}$ et $4.10^{-4} \text{ cm}^2.V^{-1}.s^{-1}$. Pour des raisons évidentes de temps, il a été décidé de donner, dans un premier temps, la priorité à l'étude plus approfondie du **PT²TPD-DTP(EH)** qui semble très prometteur comme vous allez le découvrir ci-dessous.

Lorsque l'on représente pour ce dernier, la valeur des mobilités de trous obtenus par OFET en fonction de la tension de grille appliquée (figure 65a), on constate que la mobilité varie très peu en fonction de la tension, et donc de la concentration en porteurs libres.

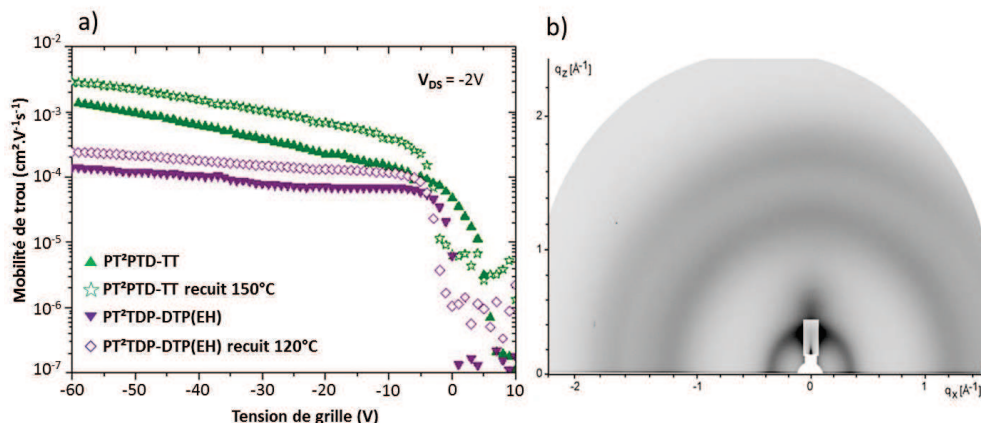


Figure 65 : a) représentation de la mobilité en fonction de la tension de grille appliquée et b) cliché de diffraction obtenu par GIWAXS pour le PT²TPD-DTP(EH).

La mobilité de trous élevée du **PT²TPD-DTP(EH)** est d'autant plus intéressante si l'on analyse le cliché de diffraction sur poudre (GIWAXS) obtenu pour ce polymère (figure 65b). En effet, on apprend que notre polymère présente un certain désordre structural du fait de l'absence de pics de diffraction et de la présence au contraire, d'anneaux de diffraction diffus qui reflètent le caractère amorphe et isotrope de notre polymère. En outre, plus surprenant encore est la mobilité verticale, mesurée par SCLC, qui conduit à une valeur identique à celle obtenue par OFET ($4.10^{-4} \text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$) (tableau 21). Ainsi, le **PT²TPD-DTP(EH)** est caractérisé par un désordre structural important, mais l'invariance de sa mobilité en fonction de la tension de grille (OFET) traduit un très faible désordre énergétique.¹⁴⁷ Les mobilités obtenues sont très proches, qu'elles soient mesurées dans le plan du substrat (OFET) ou perpendiculairement au substrat (SCLC), dans des régimes où la concentration de porteurs est très différente. Au contraire de ce polymère **PT²TPD-DTP(EH)**, le polymère **PT²PTD-TT** présente un caractère semi-cristallin avec un très fort désordre énergétique. Les mesures de mobilité en OFET et en SCLC sont très différentes, à la fois à cause de la dépendance de la mobilité en fonction de la concentration de porteurs libres mais probablement aussi à cause d'une forte anisotropie structurale.

| | $\mu_{h(\text{FET})}$ ($\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$) | $\mu_{h(\text{SCLC})}$ ($\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$) |
|----------------|--|---|
| PT²PTD-TT | 7.10^{-3} | 2.10^{-5} |
| PT²TPD-DTP(EH) | 4.10^{-4} | 4.10^{-4} |

Tableau 21 : mobilités mesurées par OFET et par SCLC pour PT²PTD-TT et PT²TPD-DTP(EH).

Un transport de charge indépendant du facteur orientationnel constitue un comportement très favorable du polymère **PT²TPD-DTP(EH)** pour son utilisation en cellule solaire. Néanmoins, il serait nécessaire d'effectuer la même étude en mélange avec le PCBM pour vérifier d'une part, si l'équilibre des mobilités de trous et d'électrons est respecté et d'autre part si cette isotropie de transport reste toujours présente dans le mélange.

Nous allons voir à présent les résultats photovoltaïques préliminaires obtenus à partir du polymère **PT²TPD-DTP(EH)**.

4.3.2. Propriétés photovoltaïques du PT²TPD-DTP (EH)

La caractérisation des propriétés photovoltaïques du **PT²TPD-DTP(EH)** a été réalisée à partir d'une cellule solaire à architecture standard (figure 66), incluant une couche d'interface de PEDOT:PSS entre l'anode et la couche active et une cathode en aluminium pur. Les meilleures performances ont été obtenues à partir d'une couche active composée du mélange **PT²TPD-DTP(EH)/PC₇₀BM** en ratio 1:1 dans un solvant composé d'un mélange 50/50 (v/v) de *o*-DCB/CHCl₃ avec une concentration de 10 mg.mL⁻¹ en polymère.

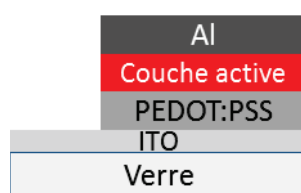


Figure 66 : architecture des cellules solaires utilisée pour la caractérisation du PT²TPD-DTP(EH).

La première analyse des résultats (tableau 22) nous montre que la V_{oc} obtenue à partir de notre polymère reste du même ordre de grandeur que celle mesurée avec le **PPBzT²-CEH β** et le **PT²PTD-TT**, ce qui est en accord avec les niveaux HOMO calculés en électrochimie, respectivement de -5,5 eV, -5,4 eV et -5,5 eV. Nous observons une augmentation systématique du V_{oc} après un recuit thermique de la cellule à 120°C, malheureusement celle-ci est accompagnée d'une diminution du FF et du J_{sc} ce qui entraîne inévitablement une baisse du rendement de conversion.

| | | Additif | Recuit thermique | V _{oc} (mV) | J _{sc} (mA.cm ⁻²) | FF (%) | PCE (%) |
|---|--------|---------|------------------|----------------------|--|-----------|------------|
| PT ² TPD-DTP(EH) : PC ₇₀ BM | 0% | - | - | 587 | 7,4 | 43 | 1,9 |
| | | 120°C | 120°C | 615 | 7,4 | 38 | 1,7 |
| | 2% DIO | - | - | 563 | 11,2 | 51 | 3,2 |
| | | 120°C | 120°C | 607 | 9,16 | 37 | 2,1 |

Tableau 22 : résultats photovoltaïques pour le mélange PT²TPD-DTP(EH)/PC₇₀BM.

Pour comprendre pleinement les effets du recuit thermique sur les performances de la cellule, il serait intéressant d'étudier l'évolution à la fois du transport de charge et de la morphologie du mélange polymère/PCBM (par AFM, notamment) avant et après recuit. D'après les courbes J-V (figure 67) correspondant aux cellules après recuit, nous constatons un léger croisement des courbes sous obscurité et sous lumière qui peut témoigner d'un problème d'extraction des charges à la cathode. Enfin, nous voyons que l'ajout de 2% de DIO comme additif permet d'augmenter considérablement le J_{sc} et le FF qui passent respectivement de 7,4 à 11,2 mA.cm⁻² et de 43 à 51%, avec un rendement de conversion correspondant qui évolue de 1,9 à 3,2%.

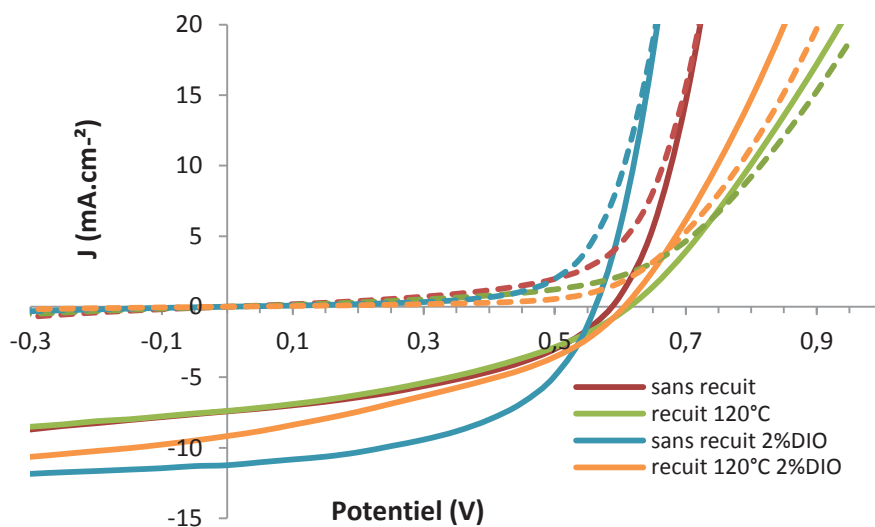


Figure 67 : Courbes J-V obtenues dans les meilleures conditions pour le mélange PT²TPD-DTP(EH)/PC₇₀BM.

Cette caractérisation des propriétés photovoltaïques constitue ici une étude préliminaire, il est donc difficile de conclure sur la base de ces premières mesures. Il est nécessaire d'effectuer des études supplémentaires concernant la morphologie et le transport de charges en mélange avec le PCBM notamment, pour pouvoir mieux interpréter le comportement de notre polymère. On peut cependant souligner que les propriétés d'isotropie de transport de charges observées dans ce matériau constituent déjà un comportement très

positif. L'optimisation du polymère **PT²TPD-DTP(EH)** mérite donc d'être poursuivie, tant au niveau de sa structure chimique que du dispositif, en vue de son utilisation dans une cellule solaire.

4.4. Conclusion

Dans cette dernière partie nous avons synthétisé une série de polymères à base de motif électro-attracteur thiéno-pyrroledione TPD, dans le but principalement de diminuer le niveau HOMO de nos matériaux. Etant donné l'apport en solubilité lié à la chaîne portée par le motif TPD, nous avons choisi de construire nos polymères sur la base d'un trimère T-TPD-T (avec T = thiophène), à la place du pentamère, et de le co-polymériser avec différents motifs électro-donneurs. Ainsi, en fonction du caractère plus ou moins électro-donneur des co-monomères et de la nature des chaînes alkyles, nous avons pu obtenir une largeur de bande interdite optique variable pour les polymères, comprise entre 2,1 et 1,6 eV. L'utilisation du TPD permet effectivement de diminuer les niveaux HOMO de nos polymères qui s'échelonnent de -5,5 à -6,0 eV en fonction du choix du co-monomère donneur, tout en conservant une LUMO aux alentours de -3,9 eV. Parmi ces matériaux à base de TPD, seuls **PT²TPD-CBZ(C8)** et **PT²TPD-DTP(EH)** ont fourni des résultats intéressants en termes de propriétés de transport de charges et de conversion photovoltaïque. En effet, les premières caractérisations par OFET ont montré pour **PT²TPD-CBZ(C8)** une très bonne mobilité des trous de l'ordre de $1.10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Il est nécessaire de compléter l'étude sur ce polymère par des caractérisations plus approfondies tant au niveau du transport de charges, de la morphologie que des propriétés photovoltaïques. Le polymère **PT²TPD-DTP(EH)** a été caractérisé par des mesures GIWAXS comme étant un matériau amorphe, mais qui possède des propriétés de transport de charges isotropes avec des valeurs de mobilité de trous quasi identiques en OFET et en SCLC, de l'ordre de $4.10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. De plus, les premières caractérisations en cellule solaire ont permis d'atteindre un rendement de conversion de 3,2% avec une cellule à architecture standard sans optimisation des interfaces. Pour conclure, ce polymère à base TPD constitue une bonne base de matériau pour faire l'objet d'une optimisation systématique en vue de son application en cellule solaire.

5. Conclusion du chapitre

Nous avons pu voir dans ce chapitre, différentes approches permettant de modifier les propriétés optiques électrochimiques et photovoltaïques d'un polymère de référence, le **PPBZT²-CEH β** . En remplaçant dans un premier temps le motif benzothiadiazole (BZ) de ce polymère par d'autres motifs électro-

accepteurs, nous avons cherché à diminuer le band gap de nos matériaux et/ou de diminuer le niveau HOMO, dans le but d'augmenter à la fois la quantité de courant photo-généré (J_{sc}) et la tension de circuit ouvert (V_{oc}). Dans cet objectif, nous avons suivi deux voies opposées : la première a consisté à utiliser des motifs accepteurs plus forts que le benzothiadiazole (BZ), c'est à dire le pyridinothiadiazole (PTD) et le thiénothiadiazole (TTz). La deuxième voie a consisté à utiliser un motif à plus faible affinité électronique, en l'occurrence le thiéno pyrroledione (TPD), réputé pour stabiliser le niveau HOMO des matériaux. En outre, concernant l'utilisation du TPD, nous avons également étendu l'étude à la modification de l'unité électro-donneur, en remplaçant le motif thiénothiophène (TT) initial par différentes unités aromatiques. Nous avons ainsi synthétisé huit nouveaux polymères de structures similaires et comparables au **PPBzT²-CEH β** pour étudier leurs propriétés optiques, électrochimiques et dans certain cas les propriétés structurales et photovoltaïques.

Toutes ces modifications avaient pour objectif de comprendre l'impact de la structure chimique sur les propriétés optoélectroniques et morphologiques de ces polymères pour augmenter au final l'efficacité du dispositif photovoltaïque organique.

Si l'étude n'est pas encore aboutie, puisqu'un certain nombre d'informations restent à extraire de la caractérisation fine de nos nouveaux polymères, on peut d'ores et déjà annoncer des résultats mitigés.

Chimiquement parlant, nous avons réussi à synthétiser les monomères et polymères visés. Nous avons surtout réussi à diminuer le band gap en stabilisant la HOMO et aussi à comprendre en grande partie l'impact des modifications réalisées sur les propriétés optoélectroniques et photovoltaïques de nos matériaux.

Au niveau des performances, les efforts fournis tant au niveau de la chimie que des dispositifs, n'ont malheureusement pas permis d'améliorer très significativement l'efficacité du polymère de référence. Les études que nous avons menées mettent bien en évidence qu'il ne suffit pas de réunir les bonnes propriétés optoélectroniques pour obtenir un bon rendement de conversion, encore faut-il que le polymère associé au matériau accepteur (ici le PCBM), conduise à une morphologie de film adéquat. Le **PT²PTD-TT** étudié dans la première partie de ce chapitre est un exemple révélateur de la difficulté de ce travail d'optimisation.

A première vue, le matériau **PT²PTD-TT** réunissait un certain nombre de critères nous permettant d'espérer une efficacité élevée, c'est-à-dire un band gap optique quasi idéal à 1,46 eV, une HOMO sensiblement plus profonde que le **PPBzT²-CEH β** , laissant présager une légère augmentation de la V_{oc} et une solubilité adéquate permettant sa mise en œuvre aisée sous forme de film mince. Concrètement cependant, ce polymère présente une organisation peu favorable avec une tendance à la formation de π -stacking dans une direction parallèle au substrat qui doit être une cause importante de la limitation des performances

photovoltaïques mesurées. La structuration d'un polymère en phase solide, surtout dans une configuration de mélange, reste bien évidemment un phénomène imprévisible. Ce résultat démontre bien la complexité du travail d'optimisation du rendement de conversion d'un matériau. Il consiste en un long travail hasardeux qui nécessite le recours à des techniques de synthèses contrôlées, des techniques de caractérisation poussées et multiples et enfin à l'élaboration de dispositifs d'architectures diverses

Notre travail décrit dans ce chapitre démontre que la patience et l'expérience permettent de progresser pas à pas, dans un domaine aussi complexe que sont les polymères semi-conducteurs organiques pour l'application photovoltaïque. En effet, si l'on considère la nature polydispense de ces objets et le fait que le laboratoire n'est pas équipé convenablement en techniques de chromatographie d'exclusion stérique permettant tout à la fois de caractériser finement les polymères mais aussi de les fractionner afin de récupérer les masses molaires les plus intéressantes, on peut aisément anticiper qu'une marge de progression importante est encore possible à condition d'avoir accès à de tels appareils.

Pour aller dans ce sens, nous allons montrer dans le chapitre suivant, consacré à l'étude de systèmes moléculaires, que la nature bien définie de ces matériaux est une aide précieuse pour la compréhension des relations structures/propriétés, pour la reproduction des résultats et finalement pour l'optimisation des performances des dispositifs photovoltaïques.

Chapitre 3: Semi-conducteurs moléculaires

Sommaire

| | |
|--|------------|
| Semi-conducteurs moléculaires | 125 |
| 1. Introduction..... | 125 |
| 1.1. Synthèse du TAT | 129 |
| 2. Du DDP alkylé aux chromophores nus | 131 |
| 2.1. Synthèse des matériaux..... | 132 |
| 2.1.1. Synthèse des cœurs centraux..... | 132 |
| 2.1.2. Synthèse des matériaux cibles à base de TAT | 133 |
| 2.2. Propriétés optiques, électrochimiques et structurales des matériaux à base de TAT en fonction du groupement électro-déficient | 134 |
| 2.2.1. Propriétés d'absorption..... | 134 |
| 2.2.2. Propriétés électrochimiques | 135 |
| 2.2.3. Propriétés structurales | 138 |
| 2.3. Propriétés de transports de charges et photovoltaïques..... | 140 |
| 2.3.1. Propriétés de transport de charges..... | 140 |
| 2.3.2. Propriétés photovoltaïque des matériaux à base de TAT | 141 |
| 2.4. Effets du remplacement des chaînes EH sur le TAT par des chaînes octyles linéaires | 148 |
| 2.4.1. Propriétés optiques | 148 |
| 2.4.2. Propriétés structurales | 150 |
| 2.4.3. Propriétés de transport de charges et photovoltaïques | 150 |
| 2.5. Conclusion | 152 |
| 3. Encombrement stérique des chromophores centraux | 152 |
| 3.1. Synthèse des matériaux à base de TAT avec des cœurs centraux encombrés | 154 |
| 3.1.1. Synthèse du Penta(EH)(TAT(C ₈)) ₂ | 154 |
| 3.1.2. Synthèse du Ladder(C ₈)(TAT(C ₈)) ₂ | 155 |
| 3.1.3. Synthèse des TPD(TAT(C ₈)) ₂ | 157 |
| 3.2. Propriétés optiques des matériaux possédant des cœurs centraux encombrés..... | 158 |
| 3.2.1. Spectres d'absorption UV-visible du Penta(EH)(TAT(C ₈)) ₂ | 158 |
| 3.2.2. Spectres d'absorption UV-visible du Ladder(C ₈)(TAT(C ₈)) ₂ | 159 |
| 3.2.3. Spectres d'absorption UV-visible des matériaux à base de TPD | 160 |
| 3.3. Propriétés électrochimiques des matériaux possédant des chromophores encombrés..... | 161 |
| 3.4. Propriétés structurales des matériaux possédants des chromophores encombrés..... | 162 |

| | | |
|--------|---|-----|
| 3.4.1. | Propriétés structurales du Ladder(C ₈)(TAT(C ₈)) ₂ | 162 |
| 3.4.2. | Propriétés structurales des matériaux à base de TPD..... | 163 |
| 3.5. | Propriétés photovoltaïques des matériaux possédants des chromophores encombrés..... | 167 |
| 3.5.1. | Propriétés photovoltaïques du Penta(EH)(TAT(C ₈)) ₂ | 167 |
| 3.5.2. | Propriétés photovoltaïques du Ladder(C ₈)(TAT(C ₈)) ₂ | 169 |
| 3.5.3. | Propriétés photovoltaïques des matériaux à base de TPD | 170 |
| 3.6. | Conclusion | 173 |
| 4. | Chromophore central à base de Bodipy (Bore-dipyrométhène)..... | 174 |
| 4.1. | Synthèse des molécules cibles à base de Bodipy | 178 |
| 4.1.1. | Synthèse de l’Ethynyl-Bod(TAT) ₂ | 178 |
| 4.1.2. | Synthèse du Vinyl-Bod(TAT) ₂ | 179 |
| 4.2. | Propriétés optiques, électrochimiques et structurales des matériaux à base de Bodipy comme chromophore central..... | 182 |
| 4.2.1. | Propriétés optiques | 182 |
| 4.2.2. | Propriétés électrochimiques | 183 |
| 4.2.3. | Propriétés structurales | 184 |
| 4.3. | Propriétés de transport de charges et photovoltaïques | 185 |
| 4.3.1. | Propriétés de transport de charges..... | 185 |
| 4.3.2. | Propriétés photovoltaïques..... | 185 |
| 4.4. | Conclusion | 187 |
| 5. | Le DPP-thiazole comme chromophore central | 188 |
| 5.1. | Synthèse du DPP(TzTAT) ₂ | 190 |
| 5.2. | Propriétés optiques, électrochimiques et structurales du DPP(TzTAT) ₂ | 191 |
| 5.2.1. | Propriétés optiques | 191 |
| 5.2.2. | Propriétés électrochimiques | 192 |
| 5.2.3. | Propriétés structurales | 192 |
| 5.3. | Propriétés de transport de charges et photovoltaïques | 194 |
| 5.3.1. | Propriétés de transport de charges..... | 194 |
| 5.3.2. | Propriétés photovoltaïques..... | 194 |
| 5.4. | Conclusion | 195 |
| | Conclusion | 196 |

Semi-conducteurs moléculaires

1. Introduction

Nous avons pu voir dans le chapitre 1 que, depuis quelques années, les matériaux organiques donneur d'électrons (D) composant la couche active des cellules solaires ne sont pas uniquement à base de polymères. Depuis 5 à 6 ans, d'énormes progrès ont été obtenus sur l'efficacité des semi-conducteurs moléculaires, également appelés « petites molécules », faisant de ces matériaux de bons candidats pour l'utilisation en dispositif photovoltaïque. Nous ne reviendrons pas ici sur toutes les raisons, déjà énumérées au chapitre 1, pour lesquelles l'utilisation de ces petites molécules est intéressante. Mais on peut néanmoins rappeler que la compréhension des relations liant l'architecture moléculaire et les propriétés électroniques est plus aisée dans cette classe de matériaux, du fait principalement du caractère monodisperse de ces objets.^{48,50,51,148-150} Cette précision n'est pas superflue dans la mesure où une grande partie des développements chimiques réalisés dans la suite de ce chapitre ont pour objectif de progresser dans la compréhension de cette relation.

Il est régulièrement admis dans les polymères semi-conducteurs que le transport de charges est extrêmement dépendant de la masse molaire des matériaux. Les chaînes polymères de petite taille présentent une moins bonne inter-connectivité entre elles ce qui diminue l'efficacité du transport de charges. Le transport de charges sur une distance de quelques nanomètres est principalement limité par les sauts de charges de macromolécule en macromolécule (transport intermoléculaire).^{151,152-154} Ce problème d'interconnexion entre molécules se retrouve évidemment dans les systèmes moléculaires pour lesquels le transport de charges s'effectue uniquement par saut intermoléculaire. Or, si les systèmes semi-conducteurs moléculaires sont souvent imaginés comme étant plus cristallins que les polymères, ce n'est pas exactement le cas lorsqu'on utilise des molécules de haut poids moléculaire ($> 1000 \text{ g.mol}^{-1}$), décorées de chaînes alkyles et déposées en solution. Dans une grande majorité de cas, la mobilité de charges est plutôt faible donnant lieu à une extraction de charges difficile, ce qui se traduit à l'échelle du dispositif par des densités de courant de court-circuit (J_{sc}) et des facteurs de forme (FF) faibles.

En partant de cette problématique, J.M. Fréchet et *al.* ont montré qu'il était possible de favoriser les interactions intermoléculaires dans une petite molécule afin de favoriser le transport de charges et donc d'améliorer le facteur de forme.¹⁵⁵ En effet, en ajoutant des unités pyrènes de part et d'autre d'un motif thiophène-DPP-thiophène (figure 68), les auteurs ont créé une plateforme qui permet aux molécules d'interagir entre elles efficacement par le biais du π -stacking des unités pyrènes. En effet, une représentation de cette organisation obtenue par diffraction des rayons X sur un monocristal de la molécule est montrée dans la figure 68.

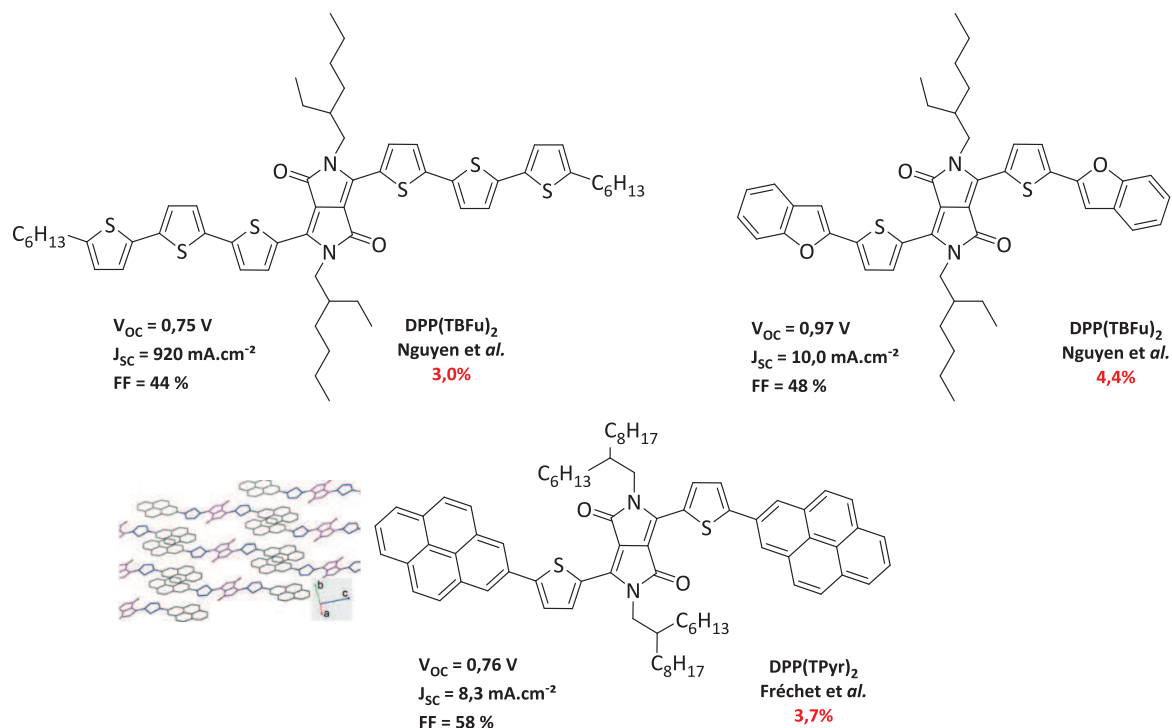


Figure 68 : matériaux à base de DPP synthétisés par Nguyen et al. et Fréchet et al.

Les pyrènes forment clairement une plateforme d'empilement qui favorise l'organisation des molécules créant ainsi un chemin pour le transport des charges. Cet effet est directement quantifié par une nette amélioration du *FF* qui avoisine les 60% qui, à l'époque de cette découverte, représentait l'une des meilleures valeurs mesurées dans le domaine des semi-conducteurs moléculaires. Ces molécules à plateforme pyrène conduisent ainsi à des rendements de conversion de 4,1%. Dans le modèle proposé par Fréchet, l'absence de chaîne alkyle sur les pyrènes nécessite l'utilisation de très longues chaînes alkyles ramifiées sur le cœur DPP. Ce type de chaîne apporte effectivement beaucoup de solubilité mais engendre inévitablement une gêne stérique qui atténue très probablement les interactions intermoléculaires des cœurs DPP.

En s'inspirant de cette étude, T. Bura et al. ont proposé à partir de 2011 l'utilisation du triazatruxène (TAT) (figure 69) comme plateforme d'empilement en bout de chaîne dans des motifs à base de DPP.¹⁵⁶

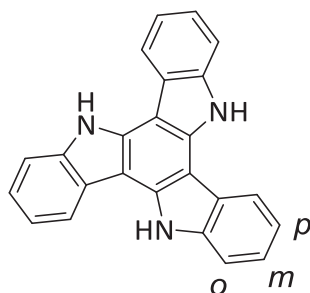


Figure 69 : structure du triazatruxène (TAT).

Plusieurs raisons justifient le choix du TAT. Le TAT peut être considéré comme la fusion de trois unités carbazole autour d'un cycle benzénique. Cela lui confère une grande planéité avec l'apparition d'une symétrie C_3 et un caractère électro-donneur proche du carbazole. En outre, la présence des hétéroatomes d'azote permet une triple alkylation du TAT et ainsi un apport en solubilité, sans perte de planéité. Enfin, comme le carbazole, il est possible de fonctionnaliser le TAT sur les positions *mé*ta (*m*) ou *para* (*p*) et ainsi de profiter de la différence de conjugaison et de géométrie apportée par ces deux positions.^e Dans la littérature le TAT est connu pour former des structures moléculaires auto-assemblées avec des propriétés de cristal liquide, présentant des mobilités de trous élevées jusqu'à des valeurs de $2 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.¹⁵⁷ Il est aussi possible de trouver quelques exemples de son utilisation pour des applications dans les diodes électroluminescentes^{158,159} et plus rarement en photovoltaïque organique.¹⁶⁰ Le cœur DPP a été choisi par souci de simplicité, puisque ce chromophore présente une très bonne absorption dans une gamme de longueurs d'ondes intéressante ainsi qu'une très bonne stabilité photochimique. D'ailleurs, outre le travail de Fréchet précédemment cité, il est intéressant de donner l'exemple de l'une des premières petites molécules de type D, reconnue pour son efficacité en photovoltaïque organique (figure 68) et qui a été présentée en 2009 par T.Q. Nguyen et *al.*¹⁶¹ Cette molécule est constituée d'un cœur central électro-attracteur à base de dikétopyrrolopyrrole (DPP) entourée de part et d'autre par des groupements donneurs thiophènes (T) et terminée, en bout de chaîne, par des fonctions benzofurane (BFu). L'utilisation du DPP était justifiée à l'époque par sa capacité à fournir des densités optiques élevées et par son affinité électronique bien ajustée aux niveaux énergétiques du PC₇₁BM. Le rôle des fonctions benzofurane en bout

^e n.b. Il est utile à cette étape de préciser que quelques jours avant l'envoi de ce manuscrit, une publication est parue dans *Organic Letters* (Ruiz, C.; Lopez Navarrete, J. T.; Ruiz Delgado, M. C.; Gomez-Lor, B. *Organic Letters* **2015**) précisant que la bromation directe du TAT nu par réaction du NBS donnait lieu à la synthèse de l'isomère *mé*ta du mono-bromoTAT et non de l'isomère *para* comme indiqué dans la littérature ainsi que dans les précédentes publications du groupe. Nous avons instantanément étudié la question en ré-analysant plus finement nos spectres RMN à la lumière de ce nouvel article. En outre, nous avons lancé la synthèse de l'isomère *para* du mono-bromoTAT par une méthode infaillible. Cette étude rapide nous a permis de confirmer notre erreur. En conséquence, le chapitre qui suit a été corrigé instantanément, ce qui explique la différence de régioisomères discutés ci-dessous avec ceux présentés dans les articles du groupe, qui seront corrigés rapidement.

de chaîne, consiste à renforcer la densité électronique du système tout en diminuant la HOMO du matériau afin d'augmenter la tension de circuit ouvert (V_{oc}) (par rapport à une version ultérieure basée sur l'utilisation d'une unité terthiophène en extrémité).¹⁶² Ainsi la V_{oc} passait de 0,75 V (version terthiophène) à 0,91 V (version benzofurane) pour un rendement de conversion qui évoluait respectivement de 3,0% à une valeur record à l'époque de 4,4%.

C'est donc dans cette logique, que Bura et *al.* ont publié en 2012 la structure d'une petite molécule **DPP(TTAT)₂** (figure 70) de type d-a-d, reposant sur un cœur thiophène-DPP-thiophène dont les extrémités sont terminées par des TAT.¹⁶³ Nous pouvons voir dans ces motifs que les unités TAT portent des chaînes hexyles linéaires, apportant de la solubilité au matériau tout en minimisant les gênes stériques pour un empilement efficace, ce qui permet, contrairement au modèle de Fréchet, d'utiliser des chaînes éthylhexyles sur le cœur DPP. Ainsi, T. Bura et *al.* ont obtenu un très bon résultat de 5,3% de rendement de conversion photovoltaïque avec une J_{sc} élevée de plus de 14 mA.cm⁻² et un facteur de forme identique à celui décrit par Fréchet, de l'ordre de 60%.

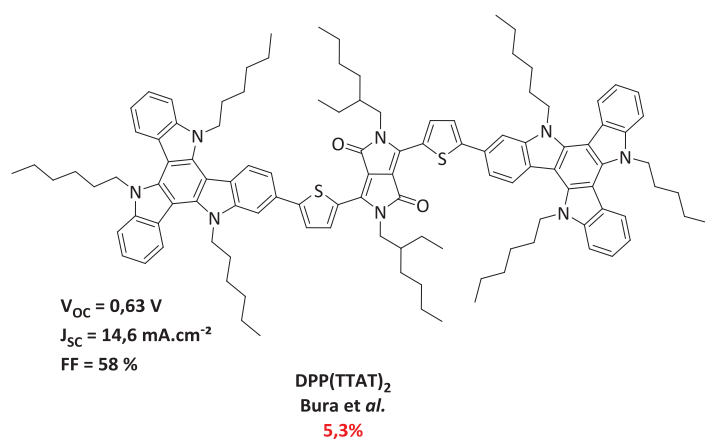


Figure 70 : structure du DPP(TTAT)₂.

Par similitude avec le **DPP(TPyr)₂** de Fréchet et *al.* nous voyons que l'utilisation du TAT comme plateforme de π -stacking permet effectivement de retrouver un FF élevé, ce qui traduit ici une certaine organisation au sein de la couche active et qui permet un transport de charges efficace avec une collecte de charges photo-générée importante et donc probablement aussi avec peu de recombinaison. De plus, la valeur relativement élevée de la J_{sc} démontre que la photo-génération de porteurs de charges libres à l'interface donneur/accepteur est efficace.

Etant donné l'efficacité de ce dérivé de TAT, nous avons décidé d'entreprendre une étude approfondie sur cette famille de matériaux. Pour cela, nous avons conservé la structure générale de la molécule, à savoir : un cœur conjugué que l'on appellera chromophore dans la suite de ce manuscrit (puisque c'est lui qui apporte principalement la propriété d'absorption) entouré de deux motifs TAT, utilisés comme plateforme de structuration. Evidemment, cette étude va nous amener à faire varier aussi bien les unités chromophores

que les chaînes alkyles avec une focalisation particulière sur celles portées par le motif TAT. Nous allons étudier, au travers de ces différents matériaux, l'influence de ces changements sur les propriétés électroniques, optiques, structurales et dans la mesure du possible photovoltaïques.

1.1. Synthèse du TAT

Ce synthon étant le fil d'Ariane de ce chapitre, nous allons d'abord décrire sa synthèse.

La molécule qui permet d'obtenir le précurseur oxindole du TAT est l'isatin (indole-2,3-dione) **(49)**. Cette molécule, peu coûteuse, se trouve sous la forme d'une poudre rouge-orangée et permet, par une réaction de Wolff-Kishner avec l'hydrazine dans le méthanol, d'obtenir l'hydrazone **(50)** (schéma 21). Ce dernier, après être isolé par une simple filtration, est engagé dans une solution d'éthanoate de sodium afin d'obtenir, après un traitement acide, l'oxindole (2,3-dihydro-1*H*-indol-2-one) **(51)**, précurseur du TAT.

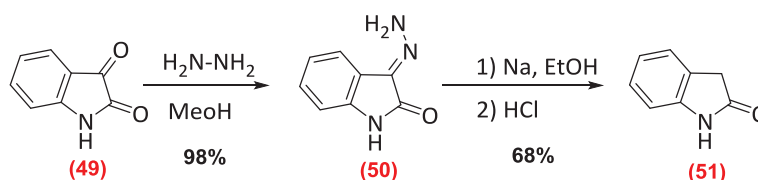


Schéma 21 : synthèse de l'oxindole, précurseur du TAT.

L'étape clé de la formation du TAT **(52)** consiste en la cyclotrimérisation symétrique de l'oxindole dans le trichlorure de phosphoryle (POCl₃) à 110°C (schéma 22). Cette réaction nécessite une vigilance particulière en début de réaction. En effet, au-delà de 70°C, se produit un dégagement gazeux de chlorure d'hydrogène de nature très corrosive. Après neutralisation par de l'hydroxyde de potassium (KOH) (réaction exothermique violente) et une purification sur colonne de chromatographie, le TAT est obtenu sous forme d'une poudre beige. Il est possible de voir dans certains modes opératoires l'utilisation de carbonate de sodium pour la neutralisation du milieu réactionnel. Cependant, même si ce dernier est une base plus douce que le KOH, il présente le désavantage de libérer du dioxyde de carbone, ce qui a tendance à rendre le milieu effervescent. Le rendement de conversion relativement faible pour cette réaction (15% à 40%) dépend fortement de la formation statistique du TAT et de l'attention apportée lors de l'extraction et de la purification du brut réactionnel.

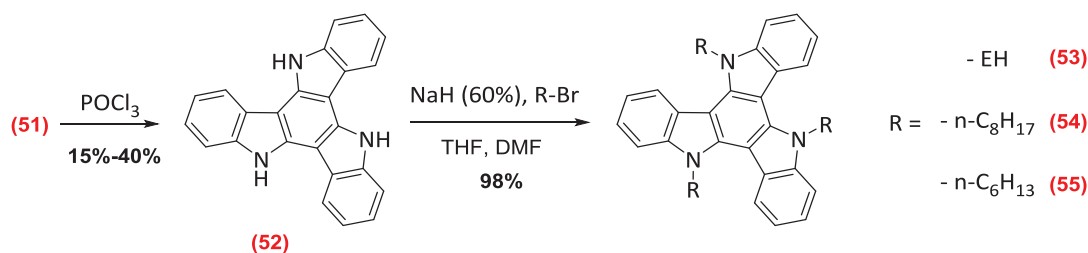


Schéma 22 : synthèse du TAT à partir de l'oxindole.

Parmi les sous-produits de la réaction, F. Wudl et *al.* ont montré qu'il se forme un sous-produit issu de la tetramérisation de l'oxindole (schéma 23), les auteurs ont de plus remarqué que la proportion entre le TAT et le sous-produit dépendait de la quantité de POCl₃ utilisée pour la réaction.¹⁶⁴ Un potentiel mécanisme réactionnel pour la formation du TAT et du sous-produit est donné dans le schéma 23.

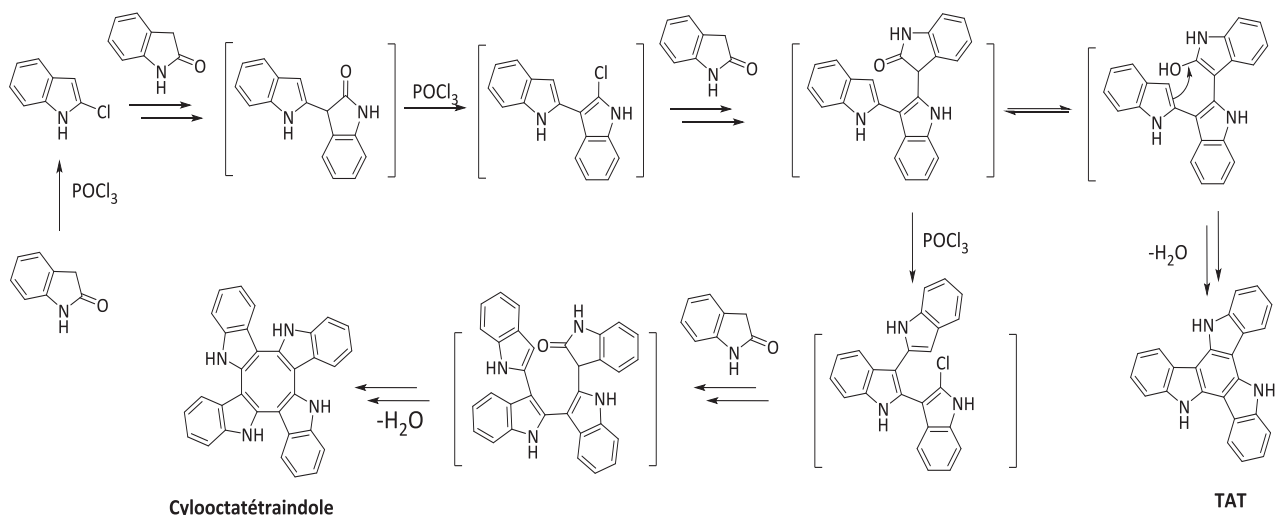


Schéma 23 : mécanisme de synthèse proposé par Wudl pour le TAT.

Le TAT ainsi obtenu est N-alkylé par du bromo-alcane dans un mélange THF/DMF en présence d'hydrure de sodium et conduit au TAT(alkyle) (53).

Il a été montré par B. Gomez-Lor et *al.*¹⁶⁵ que contrairement à la réactivité du carbazole, la bromation directe du TAT avec NBS dans le CHCl₃ (schéma 24) aboutit au mono bromo TAT (BrTAT(EH)) (54) avec le brome positionné en méta de l'azote. La bromation est contrôlée par CCM jusqu'à observer la disparition presque totale du réactif de départ et la formation d'un maximum de BrTAT(EH). Enfin le dérivé borylé (55) est obtenu par une réaction de borylation de Myaura¹⁴⁴ qui permet le couplage ultérieur (réaction de Suzuki) du TAT sur les chromophores centraux.

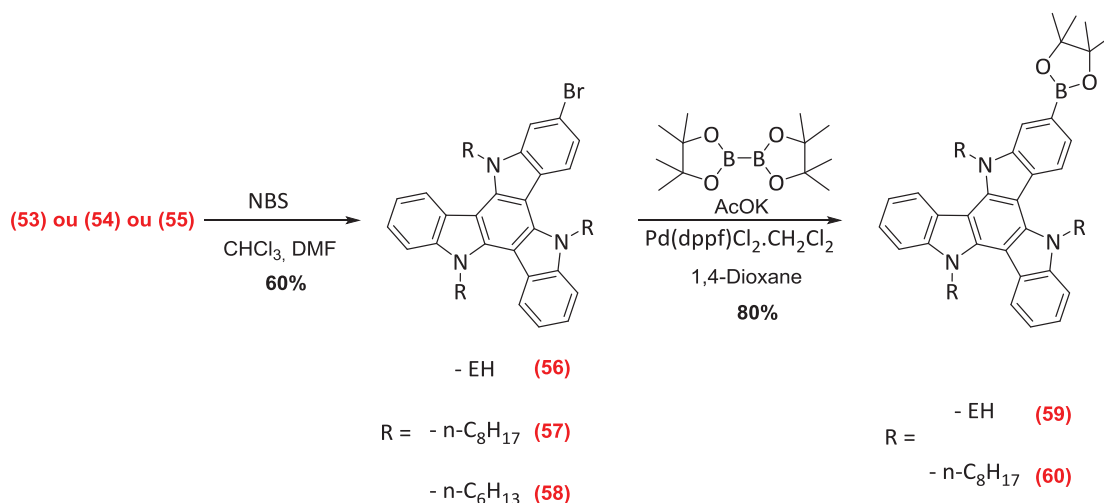


Schéma 24 : bromation et borylation du TAT(EH).

2. Du DDP alkylé aux chromophores nus

Dans la continuité du travail de T. Bura, nous avons souhaité pousser le plus loin possible l'idée de désencombrer le chromophore central en tirant profit de l'apport de solubilité des chaînes alkyles présentes sur les motifs TAT. Dans cet objectif, nous avons choisi de remplacer le DPP qui possède deux chaînes, par un chromophore ne portant aucune chaîne alkyle (soit un chromophore nu). En outre, afin de se donner une chance d'atteindre des performances photovoltaïques correctes, nous ne nous sommes pas limités à un seul dérivé. Nous avons choisi différents chromophores de structures proches pour être comparables, mais présentant des propriétés sensiblement différentes. Afin de simplifier l'étude, nous avons conservé l'architecture de base du type d-a-d, régulièrement utilisée au sein de notre laboratoire. Nous avons également conservé l'unité thiophène comme groupement donneur d'électrons (d) et nous avons choisi des chromophores possédant des caractères électro-attracteurs différents, tels que le benzothiadiazole (BZ), le pyridinethiadiazole (PTD) et le thiénothiadiazole (TTz) (schéma 25). De fait, les propriétés structurales des composés finaux devraient être plutôt semblables alors que l'on peut présager des propriétés optoélectroniques sensiblement différentes. Enfin, pour que nos matériaux finaux gardent une solubilité suffisante, les chaînes alkyles sur le TAT sont remplacées par des chaînes éthylhexyles.

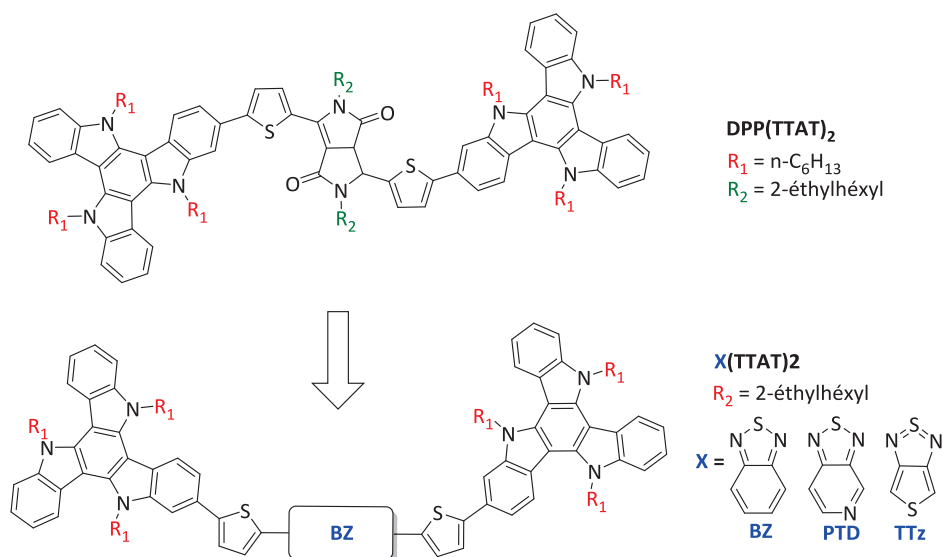


Schéma 25 : molécules cibles obtenues par remplacement du cœur DPP.

Nous verrons dans la suite de ce paragraphe les schémas synthétiques qui nous ont permis d'obtenir ces matériaux. Nous discuterons ensuite de leurs propriétés optiques et électrochimiques ainsi que leurs structures. Enfin nous discuterons des résultats physiques et photovoltaïques obtenus pour chacun des matériaux.

2.1. Synthèse des matériaux

2.1.1 Synthèse des cœurs centraux

Les chromophores centraux ont été synthétisés selon des procédures décrites dans la littérature, qui sont d'ailleurs similaires à celles employées dans le chapitre 2.^{66,129,166} Si le benzothiadiazole et le pyridinothiadiazole sont utilisés tels quels, le thiénylthiadiazole est cyclisé après formation du trimère avec les thiophènes. Ainsi le couplage croisé de Stille (schéma 26) entre le 2-triméthylstannylthiophène et les motifs **(61)**, **(3)** et **(12)** permet d'obtenir quantitativement les trimères **(62)**, **(63)** et **(64)**, à base respectivement de benzothiadiazole, de pyridinothiadiazole et du précurseur dinitro-thiophène du thiénylthiadiazole.

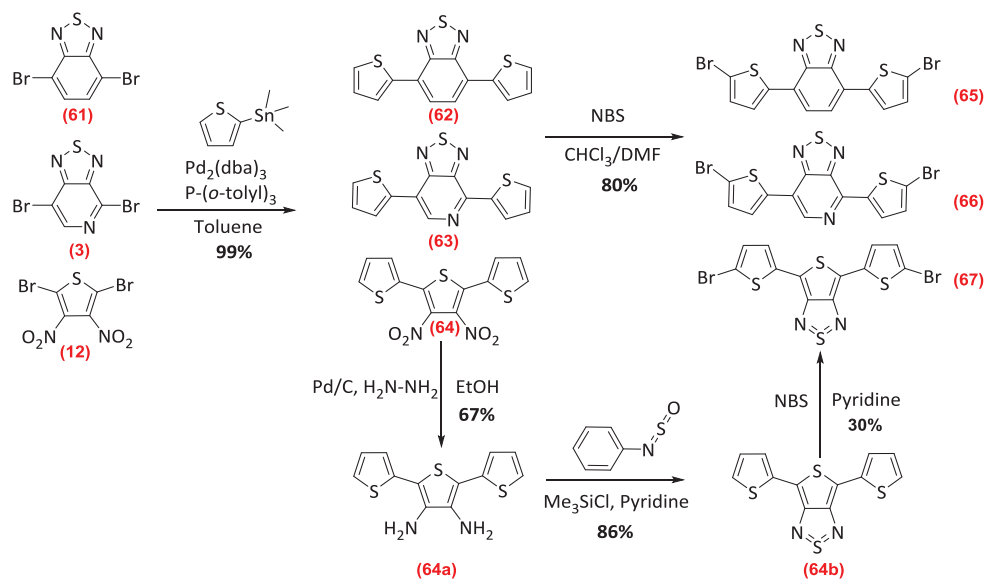


Schéma 26 : synthèse des chromophores centraux à base de BZ, PTD et TTz.

La bromation par NBS des trimères **(62)** et **(63)** donne directement les composés dibromés **(65)** et **(66)** avec des rendements de l'ordre de 80%. Le composé dibromé **(67)** est obtenu suite à la bromation par NBS dans la pyridine du trimère **(64b)**. Ce dernier est lui-même préalablement obtenu par réduction des fonctions nitro du composé **(64)** suivie d'une fermeture de cycle du composé **(64a)**. Du fait de la faible solubilité de ces trimères dibromés nus, leur purification a été réalisée par recristallisation dans le THF ou le toluène et non par chromatographie sur silice.

Nous allons décrire dans la suite la synthèse des molécules cibles obtenues à partir des chromophores centraux et de l'isomère *mé*ta du dérivé mono-bromo du TAT décrits plus haut.

2.1.2 Synthèse des matériaux cibles à base de TAT

Les matériaux cibles **BZ(TTAT)₂**, **PTD(TTAT)₂** et **TTz(TTAT)₂** ont tous été obtenus par un couplage de Suzuki (schéma 27) respectivement entre le dérivé borylé du TAT **(59)** et les trimères dibromés **(65)**, **(66)** et **(67)** présentés précédemment dans le schéma 26.

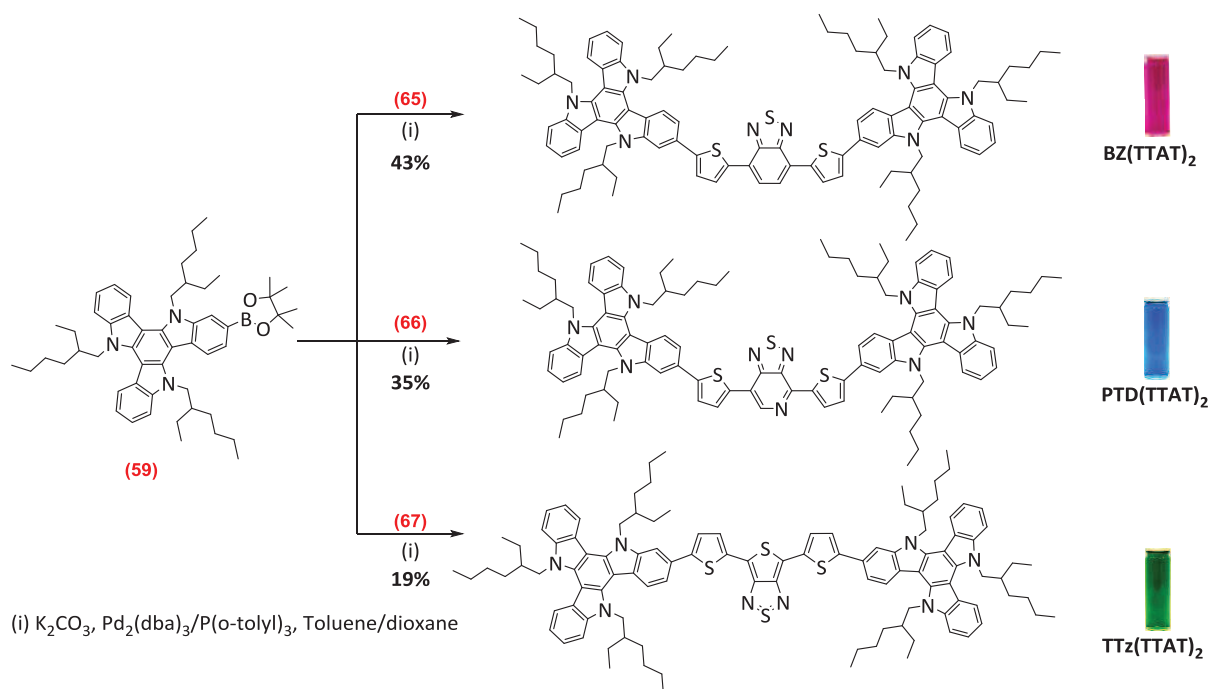


Schéma 27 : voies de synthèses des molécules cibles à base de TAT et des chromophores centraux sans chaînes alkyles.

Les purifications de ces matériaux par chromatographie sur colonne de silice se sont révélées très compliquées. En effet, un certain nombre de sous-produits possèdent une polarité très proche des produits désirés. Afin d'obtenir des matériaux de haute pureté, nous avons procédé systématiquement, après une ou deux purifications sur colonne de silice, à l'emploi de précipitations successives par le jeu de plusieurs solvants. Sur le schéma 27, est visualisée la couleur des matériaux finaux en solution. On observe aisément ainsi la variation de couleur obtenue qui s'étend du violet au vert, selon la nature du groupe électro-déficient présent. Cette évolution donne un premier aperçu des différences de propriétés optiques de ces molécules.

Nous allons à présent aborder les propriétés optiques, électrochimiques et structurales de ces matériaux.

2.2. Propriétés optiques, électrochimiques et structurales des matériaux à base de TAT en fonction du groupement électro-déficient

2.2.1. Propriétés d'absorption

Les spectres d'absorption des matériaux synthétisés à base de TAT avec les différents chromophores centraux sont donnés dans la figure 71. Les spectres en solution ont été réalisés dans $CHCl_3$, les spectres sur film ont été effectués à partir d'un dépôt à la tournette d'une solution de concentration $0,5 \text{ mg.mL}^{-1}$ sur une plaque en verre.

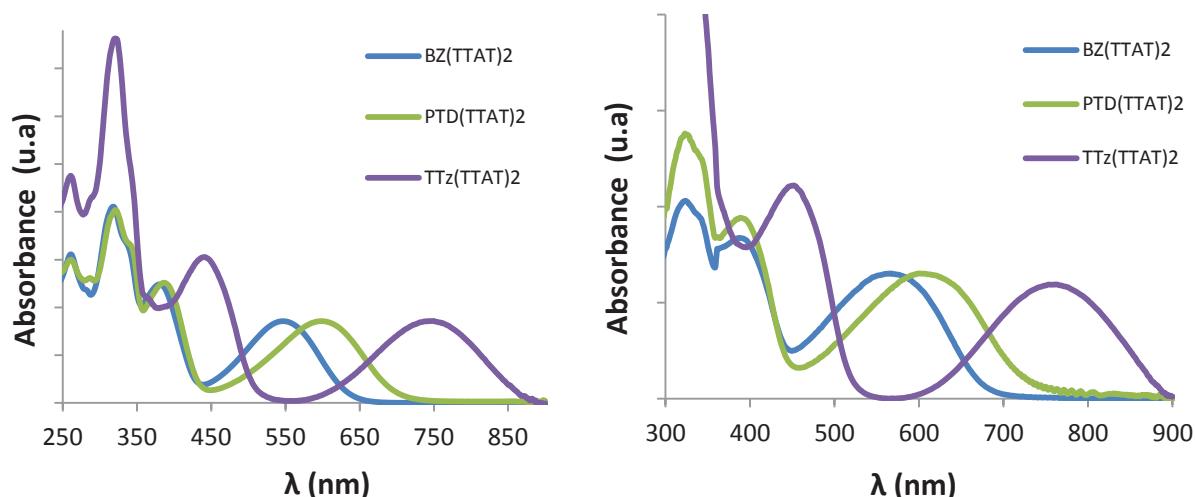


Figure 71 : spectres d'absorption UV-vis en solution (gauche) et en film (droit) des matériaux à base de TAT.

L'examen des spectres met en évidence trois maxima d'absorption, deux entre 300 et 500 nm et le dernier entre 500 et 900 nm correspondant aux transferts de charge interne (ICT). Cette dernière transition étant reliée directement à l'affinité électronique du groupement électro-déficient central, nous observons un décalage bathochrome avec l'augmentation de l'affinité électronique de ce motif. Ainsi, ce décalage est de plus en plus prononcé lorsque l'on passe du **BZ(TTAT)₂** au **PTD(TTAT)₂** puis au **TTz(TTAT)₂**. En comparaison des spectres en solution, tous les spectres d'absorption à l'état solide se déplacent vers les grandes longueurs de 20, 35 et 40 nm respectivement pour **TTz(TTAT)₂**, **PTD(TTAT)₂** et le **BZ(TTAT)₂**. Ce décalage bathochrome est la signature de l'augmentation des interactions intermoléculaires qui s'établissent à l'état solide.

Les valeurs de gaps optiques mesurées pour les quatre matériaux sont de 1,6 eV pour le **BZ(TTAT)₂**, 1,5 eV pour le **PTD(TTAT)₂** et 1,4 eV pour le **TTz(TTAT)₂**. La faible largeur de bande interdite de ce dernier en fait un bon candidat pour le photovoltaïque. En effet, cette valeur se trouve dans la gamme de valeurs de gap optimale calculée par Queisser et *al.* pour une cellule solaire à homojonction.¹⁶⁷ Nous pouvons voir au travers de ces quatre matériaux qu'en modulant le caractère plus ou moins électro-déficient du chromophore central, il est possible de couvrir la quasi-totalité du spectre de l'UV au visible.

Nous allons à présent voir quelles sont les influences apportées par le changement des cœurs centraux sur les propriétés électrochimiques et donc sur les niveaux HOMO et LUMO de nos matériaux.

2.2.2. Propriétés électrochimiques

Les niveaux HOMO et LUMO de nos composés ont été déterminés par voltampérométrie cyclique dans le dichlorométhane respectivement à partir des potentiels d'oxydation et de réduction. Le ferrocène et

le PC₇₁BM ont été utilisés comme références internes, aidant ainsi à la détermination des énergies des orbitales frontières. Les cyclovoltampérogrammes obtenus sont donnés dans la figure 72.

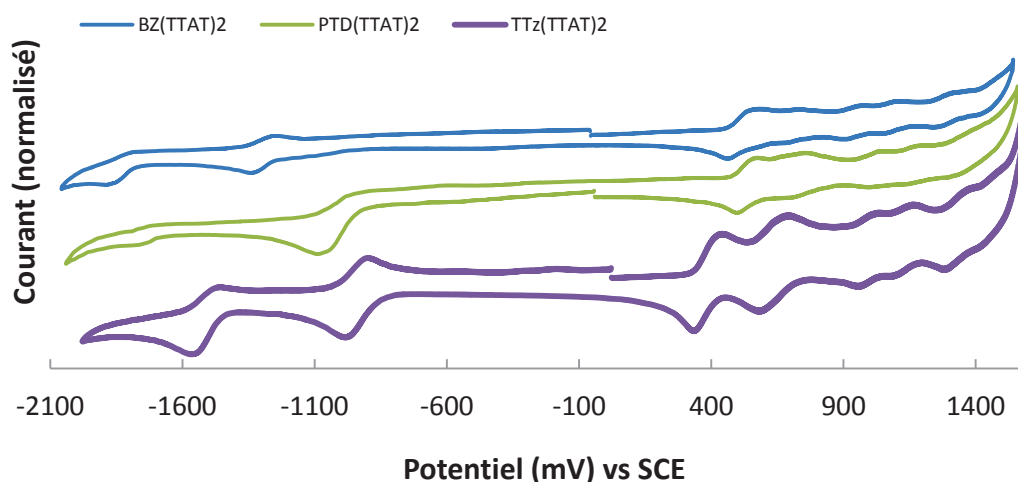


Figure 72 : cyclovoltampérogrammes des matériaux à base de TAT en fonction du chromophore central.

Dans la fenêtre de balayage choisie et aux potentiels négatifs (0 à -2,1 mV), le TAT ne présente aucune électro-activité. Les deux vagues de réduction systématiquement observées sont liées à la réduction des cœurs centraux. On observe par contre plusieurs vagues d'oxydation correspondant aux TAT et aux chromophores centraux. En effet, le TAT possède trois vagues d'oxydation mono-électroniques réversibles entre 0,4 et 1,4 V. Les cœurs centraux présentent pour leur part deux vagues d'oxydation mono-électroniques réversibles ou quasi-réversibles entre 0,3 V et 1,4 V. Les niveaux HOMO et LUMO sont représentés dans le diagramme énergétique de la figure 73.

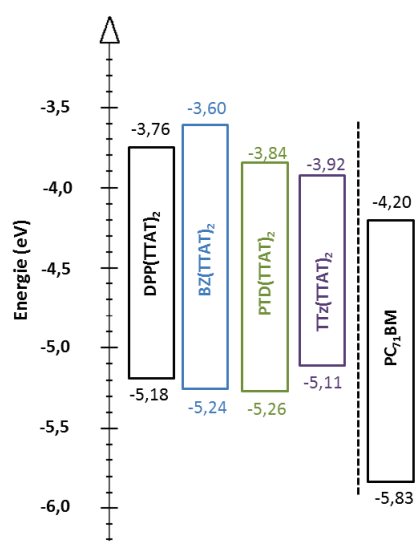


Figure 73 : diagramme des niveaux d'énergie pour les composés à base de TAT comparés au *p*-DPP(TTAT)₂ et au PC₇₁BM.

Nous constatons que les composés **BZ(TTAT)₂** et **PTD(TTAT)₂** présentent des niveaux HOMO très proches, aux alentours de -5,25 eV. Ceci est expliqué par le fait que le niveau HOMO semble être gouverné par la première oxydation du TAT qui a lieu avant celle des cœurs centraux et qui ne dépend vraisemblablement pas ou peu de ces derniers. Seul le composé **TTz(TTAT)₂** possède une HOMO plus élevée, à -5,11 eV. Cette augmentation de la HOMO est due au groupe thiénothiadiazole (TTz), connu pour présenter un faible potentiel d'ionisation. Son oxydation se produit donc avant celle du TAT. Pour tous les matériaux, les niveaux LUMO sont gouvernés par le caractère électroattracteur du groupe central. Plus ce dernier possède un caractère accepteur fort, plus la LUMO du matériau diminue.

Des calculs théoriques ont également été réalisés par DFT (Coll. P. Lévêque, ICube) afin de déterminer la distribution spatiale des orbitales moléculaires HOMO et LUMO (figure 74) au sein des matériaux.

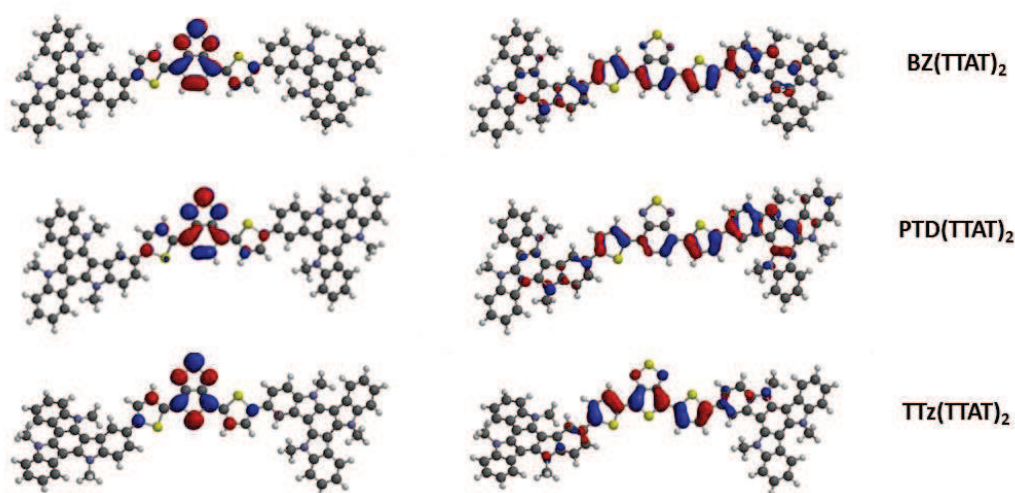


Figure 74 : représentations théorique de la distribution spatiale des orbitales HOMO (droite) et LUMO (gauche) dans les matériaux à base de TAT. On retrouve ici une erreur sur les régioisomères, puisque la version *para* est représentée à la place de version *méta*. La DFT n'a évidemment pas pu être corrigé avant envoi de ce manuscrit. Les modifications seront apportées dans la version définitive de la thèse. On peut néanmoins suspecter que ces résultats de DFT n'affecteront pas fondamentalement les conclusions.

Sur les représentations théoriques (figure 74), on observe une légère localisation des orbitales HOMO sur le TAT, tandis que la LUMO est strictement localisée sur les cœurs centraux. Si on examine les valeurs théoriques calculées (tableau 23) pour les orbitales HOMO et LUMO des unités TAT isolées d'un côté, et des chromophores de l'autre, nous constatons que la différence d'énergie entre les niveaux LUMO du TAT et des chromophores est trop grande (< 2,1 eV) pour conduire à une hybridation efficace entre ces deux unités. Ces calculs théoriques mettent ainsi en évidence la forte corrélation observée entre la LUMO de la molécule finale et l'affinité électronique du chromophore.

| Synthons | HOMO (eV) | LUMO (eV) |
|------------------------|-----------|-----------|
| TAT | -4,80 | -0,50 |
| T-BZ-T | -5,30 | -2,61 |
| T-PTD-T | -5,49 | -2,89 |
| T-TTz-T | -4,91 | -3,00 |
| BZ(TTAT) ₂ | -4,67 | -2,47 |
| PTD(TTAT) ₂ | -4,71 | -2,73 |
| TTz(TTAT) ₂ | -4,40 | -2,83 |

Tableau 23 : HOMO et LUMO calculés par DFT.

En ce qui concerne la HOMO, la différence d'énergie entre les HOMO du TAT et des chromophores est plus petite (comprise entre 0,11 eV et 0,69 eV), ce qui génère une hybridation plus importante. Cette dernière est plus particulièrement marquée entre le TAT et le cœur T-TTz-T ($\Delta E_{\text{HOMO}} = 0,11$ eV), expliquant ainsi la nette augmentation du niveau HOMO du **TTz(TTAT)₂** comparée aux autres molécules de la série. Ceci est cohérent avec les observations expérimentales déjà publiées, qui soulignent l'abaissement du potentiel d'oxydation lorsque le TTz est utilisé comme motif électro-attracteur.¹⁶⁸

Pour résumer, ces résultats nous montrent qu'en partant d'une structure construite sur la base d'un chromophore central substitué de part et d'autre par des unités TAT, il est possible de moduler l'absorption et les niveaux d'énergie par simple modification du groupement central électro-déficient. Par ailleurs, on observe que la modification du gap se fait principalement par la variation du niveau LUMO du motif électro-déficient (excepté dans le cas d'un motif à très fort caractère électro-déficient (TTz)), tout en conservant grâce à la présence du TAT, un niveau HOMO stable, aux environs de -5,25 eV. Cette dernière particularité est théoriquement très intéressante pour une utilisation en cellule solaire puisqu'elle devrait permettre de moduler la gamme de longueurs d'ondes d'absorption sans modifier la valeur de V_{oc} .

2.2.3. Propriétés structurales

Nous avons tout d'abord caractérisé le comportement thermique de nos matériaux par calorimétrie différentielle à balayage ou DSC (Differential Scanning Calorimetry) ; les thermogrammes ainsi obtenus sont donnés dans la figure 75. Le seul évènement thermique observable est une transition vitreuse qui révèle le caractère amorphe de nos matériaux. Les trois matériaux présentent une température de transition vitreuse (T_g) identique aux environs de 85°C.

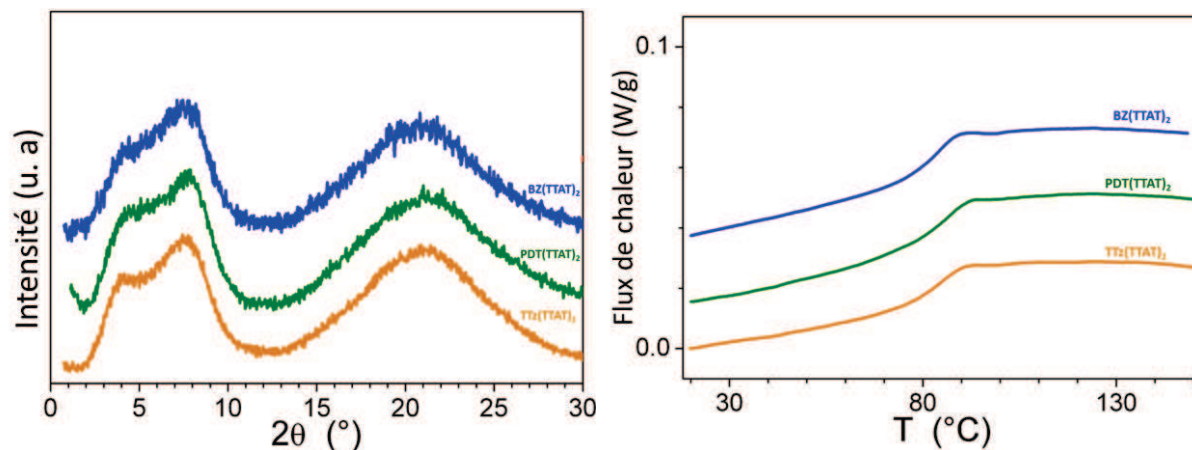


Figure 75 : clichés de diffraction RX sur poudre (gauche) et thermogrammes de DSC (droit) obtenus pour l'ensemble des molécules.

Pour confirmer le caractère amorphe, nous avons entrepris des mesures de diffusion des rayons X aux petits angles ou SAXS (Small Angle X-ray Scattering) (figure 75) sur poudre sur nos matériaux à température ambiante, après un recuit thermique préalable d'environ 2 heures à 110°C. Comme nous pouvons le voir, tous nos matériaux présentent les mêmes clichés. On n'observe pas de réflexion forte mais plutôt de larges bandes diffuses superposables d'un matériau à l'autre qui témoignent d'un caractère amorphe désorganisé.. Dans la région des grands angles, on distingue une large bande dont le maximum correspond à une distance de 4,4 Å ($2\theta \approx 20^\circ$) qui caractérise la distance moyenne entre les chaînes alkyles. L'absence d'un second maximum entre 3,5 et 3,8 Å confirme l'absence de π -stacking dans ces matériaux. En effet, le π -stacking est gêné par les chaînes éthylhexyles volumineuses, dont la section transverse dépasse largement la surface disponible pour un empilement face-à-face des TAT.¹⁶⁹ Dans la région des petits angles (figure 75), la présence des deux bandes de diffusion témoigne cependant d'une certaine persistance de ségrégation des noyaux rigides (aromatiques) par rapport aux parties molles (chaînes aliphatiques). Le volume important des chaînes alkyles les poussent à remplir l'espace disponible autour des parties rigides. Il en résulte un arrangement désordonné des segments conjugués qui conduit à des interfaces irrégulières avec les domaines aliphatiques. Il est raisonnable ici de supposer que les deux bandes systématiquement observées à environ 11-12 Å et 20-22 Å (longueur corrélée de 2 à 3 molécules) correspondent respectivement à une organisation à l'échelle locale des motifs TAT et des molécules entières (TAT-chromophore-TAT). Pour conclure sur la caractérisation structurale, même si les systèmes présentent un caractère amorphe, ils sont cependant le siège d'une ségrégation à une échelle locale : les chaînes aliphatiques se nano-ségrégent en périphérie des domaines formés par les segments aromatiques. Il n'y a donc pas de π -stacking fort de ces segments aromatiques mais seulement un ordre local qui peut être suffisant pour créer un chemin de conduction pour le transport de charges.

Afin de résumer toutes les propriétés optiques, électrochimiques et structurales, le tableau 24 reprend les propriétés essentielles de ces matériaux.

| Matériaux | λ_{\max} (sol., nm) | λ_{\max} (film, nm) | $E_g^{\text{opt.}}$ (eV) | HOMO (eV) | LUMO (eV) | $E_g^{\text{élec.}}$ (eV) | T_g (°C) |
|------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-----------------------------|--------------|--------------|------------------------------|---------------|
| BZ(TTAT) ₂ | 547 | 571 | 1,8 | -5,2 | -3,6 | 1,6 | 83 |
| PTD(TTAT) ₂ | 602 | 612 | 1,7 | -5,3 | -3,8 | 1,5 | 85 |
| TTz(TTAT) ₂ | 747 | 761 | 1,4 | -5,1 | -3,9 | 1,2 | 85 |

Tableau 24 : résumé des propriétés optiques, électrochimiques et structurales des composés à base de TAT.

Pour conclure, un scénario original semble se dessiner à partir des premiers résultats d'analyses optiques, électrochimiques et structurales. En effet, les propriétés optiques et la LUMO de ces molécules sont clairement gouvernées par la nature du chromophore central, tandis que le TAT utilisé comme plateforme en extrémité de molécule, semble gouverner d'une part, les propriétés structurales et d'autre part leurs niveaux HOMO (dépendant du premier potentiel d'oxydation du TAT). Ces niveaux HOMO plutôt profonds laissent présager d'une V_{oc} élevée.

Nous allons voir dans la suite, comment toutes ces propriétés affectent le transport de charge et les propriétés photovoltaïques dans nos matériaux.

2.3. Propriétés de transports de charges et photovoltaïques

2.3.1. Propriétés de transport de charges

Les propriétés de transport de charges dans nos matériaux à base de TAT ont été mesurées par transistor à effet de champ (FET) dans une configuration bottom gate-bottom contact (figure 76).



Figure 76 : architecture d'un transistor FET de type bottom gate-bottom contact.

Les valeurs de mobilités de trous ont été estimées en régime linéaire et en régime saturé. Ainsi, les valeurs de mobilités de trous (tableau 25) pour tous nos matériaux (à l'état pur) et sans recuit s'échelonnent de $1 \cdot 10^5$ à $8 \cdot 10^5 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Ces valeurs, proches les unes des autres confirment la similarité de structure observée ci-dessus.

| Matériaux | $\mu_{\text{rég. sat}}$ ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) | $\mu_{\text{rég. lin}}$ ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) |
|------------------------|--|--|
| BZ(TTAT) ₂ | $6 \cdot 10^{-5}$ | $4 \cdot 10^{-5}$ |
| PTD(TTAT) ₂ | $8 \cdot 10^{-5}$ | $6 \cdot 10^{-5}$ |
| TTz(TTAT) ₂ | $1 \cdot 10^{-5}$ | $1 \cdot 10^{-5}$ |

Tableau 25 : mobilités des trous obtenus par FET en régime saturé et linéaire pour les matériaux à base de TAT.

Après l'invariance des propriétés optiques et électrochimiques, on retrouve encore une forte similarité dans les propriétés de transport de charges, quelle que soit la position de greffage sur le TAT.

2.3.2. Propriétés photovoltaïque des matériaux à base de TAT

Les premières mesures photovoltaïques sur nos matériaux ont été réalisées à partir de cellules à architecture standard (figure 77). Dans cette configuration une couche de PEDOT:PSS (40 nm) est déposée à l'interface entre l'anode (ITO) et la couche active. Après dépôt à la tournette de cette dernière (70-80 nm), une électrode en aluminium (cathode) est évaporée sous vide.

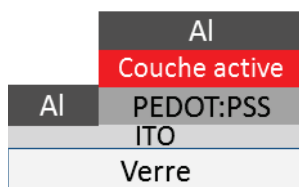


Figure 77 : architecture de la cellule standard utilisée.

Nous ne présenterons pas ici les résultats préliminaires obtenus durant les étapes d'optimisation qui nous ont permis de déterminer les meilleures conditions de mise en œuvre de la couche active. Néanmoins, il est intéressant de présenter ici la façon dont on a procédé pour définir les premières tendances concernant l'évolution des performances, tout particulièrement en fonction des ratios et des températures de post-traitement. En effet, nous avons généralement recours à une cellule standard utilisant le PEDOT:PSS et l'aluminium comme contacts. Cette structure simple nous permet d'évaluer les températures de recuit a priori optimales ainsi que les ratios sur lesquels se concentrer. En effet, les cellules photovoltaïques d'architecture classique (dans le cas spécifique d'une cathode en bicouche (Ca/Al)) ou encore d'architecture inverse se dégradent systématiquement sous l'effet du recuit thermique post-élaboration. Il est donc nécessaire de préciser au préalable les conditions optimales de recuit thermique afin de réaliser ce recuit avant le dépôt de l'électrode finale.

Le premier matériau à avoir été testé dans les conditions de la figure 77, est le **BZ(TTAT)₂**. C'est à partir de ce dernier que la première optimisation des conditions (solvant, concentration, additif, ratio etc...) a été réalisée. Les informations tirées des premières mesures ont permis de mettre en évidence quelques tendances. Les meilleures performances ont été obtenues pour une concentration optimale en matériau donneur (**BZ(TTAT)₂**) à 5 mg.mL⁻¹ dans le chlorobenzène, avec un ratio D/A de 1:3 (A = PC₇₁BM) et une température de post-recuit de 110°C pendant 10 min. Ce protocole préliminaire a permis d'obtenir un rendement de conversion photovoltaïque de 1,4 % avec une V_{OC} de 720 mV, une J_{SC} de 5,6 mA.cm⁻² et un FF de 37%. Nous pouvons observer sur les tracés J-V (figure 78) caractérisant ces propriétés électriques, un croisement des courbes obtenues sous obscurité et sous illumination. Ayant systématiquement remarqué cet effet en structure standard, nous avons émis l'hypothèse d'une ségrégation verticale défavorable dans la couche active (PCBM à l'interface avec l'anode par exemple) ou de la présence de résistances de contact entre les électrodes et la couche active.

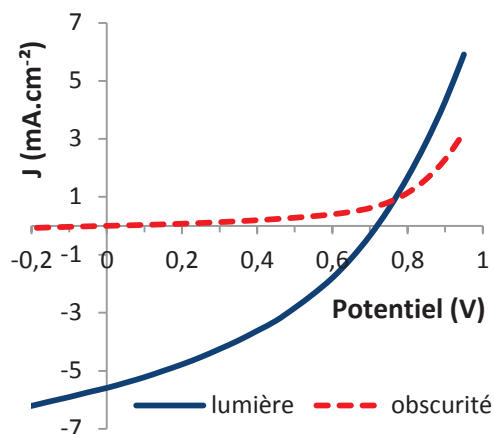


Figure 78 : courbes J-V obtenues dans une cellule standard pour le mélange BZ(TTAT)₂:PC₇₁BM en ratio 1:3.

Cette observation nous a conduits à remplacer l'architecture standard de notre cellule pour une structure inverse (figure 79). Dans cette configuration la couche d'interface déposée entre l'ITO (cathode) et la couche active est le PEIE¹⁷⁰ (épaisseur : 5 nm). Ce dernier a pour fonction de faciliter l'extraction des électrons. Enfin, à l'interface entre l'anode en argent et la couche active, est évaporée une couche de MoO₃ (épaisseur : 7 nm) qui permet d'extraire les trous et de bloquer les électrons.

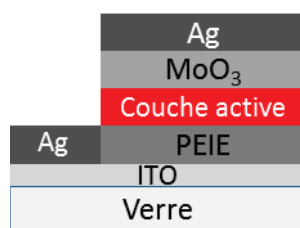


Figure 79 : architecture de la cellule inverse utilisée.

Dans cette nouvelle configuration inverse, on remarque que les courbes J-V obtenues sous obscurité et sous illumination ne se croisent plus (figure 80). Les propriétés électriques se retrouvent donc améliorées pour conduire à un rendement de conversion qui passe de 1,4 à 2,0% avec une augmentation de la V_{OC} jusqu'à 794 mV, de la J_{SC} à 5,9 mA.cm⁻² et un FF qui progresse jusqu'à 43%.

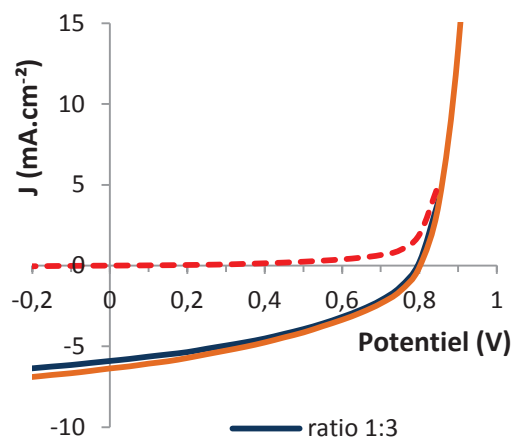


Figure 80 : courbes J-V obtenues dans une cellule inverse pour le mélange BZ(TTAT)₂:PC₇₁BM en ratio 1:3 et 1:4.

Nous constatons également que l'augmentation du ratio en PC₇₁BM permet d'augmenter légèrement les performances en comparaison au ratio 1:3, pour atteindre un rendement de 2,1% (V_{OC} = 802 mV, J_{SC} = 6,4 mA.cm⁻² et FF = 41%). En définitive, le travail d'optimisation progressif de la couche active pour atteindre les meilleures performances, a permis de retenir les conditions suivantes :

- Concentration en matériaux D à 5 mg.mL⁻¹
- Solvant chlorobenzène
- Ratio D/A de 1:5
- 0,6% en volume d'additif DIO
- Température de recuit de 110°C pendant 10 minutes.

Il s'avère que ces conditions optimales définies pour BZ(TTAT)₂ sont également les conditions optimales pour les 3 autres molécules de la série. La seule différence réside dans la température optimale de recuit du PTD(TTAT)₂ qui a été définie à 120°C (10 minutes).

Les résultats photovoltaïques ainsi obtenus pour tous nos matériaux sont donnés dans le tableau 26.

| Molécule | Ratio (D/A) | DIO (% vol.) | V _{oc} (mV) | J _{sc} (mA.cm ⁻²) | FF (%) | η (%) | Epaisseur (nm) |
|--|---------------|--------------|----------------------|--|--------|-------|----------------|
| DPP(TTAT) ₂ | 1 : 0,75 | 0 | 630 | 14,6 | 58 | 5,3 | |
| BZ(TTAT) ₂ | 1 : 5 | 0 | 820 | 8,0 | 41 | 2,7 | ~ 75 |
| | 1 : 5 | 0,6 | 800 | 8,1 | 45 | 2,9 | |
| PTD(TTAT) ₂ | 1 : 5 | 0 | 810 | 7,9 | 45 | 2,9 | ~ 70 |
| | 1 : 5 | 0,6 | 830 | 9,4 | 45 | 3,5 | |
| TTz(TTAT) ₂ | 1 : 5 | 0 | 510 | 3,3 | 29 | 0,5 | ~ 85 |
| | 1 : 5 | 0,6 | 550 | 2,2 | 29 | 0,4 | |
| BZ(TTAT) ₂ + PTD(TTAT) ₂ | 0,5 : 0,5 : 5 | 0,6 | 790 | 10,2 | 39 | 3,1 | |

Tableau 26 : résultats photovoltaïques des matériaux à base de TAT en mélange avec le PC₇₁BM en structure inverse avec et sans DIO.

Les courbes J-V correspondant aux meilleurs résultats sont données dans la figure 81.

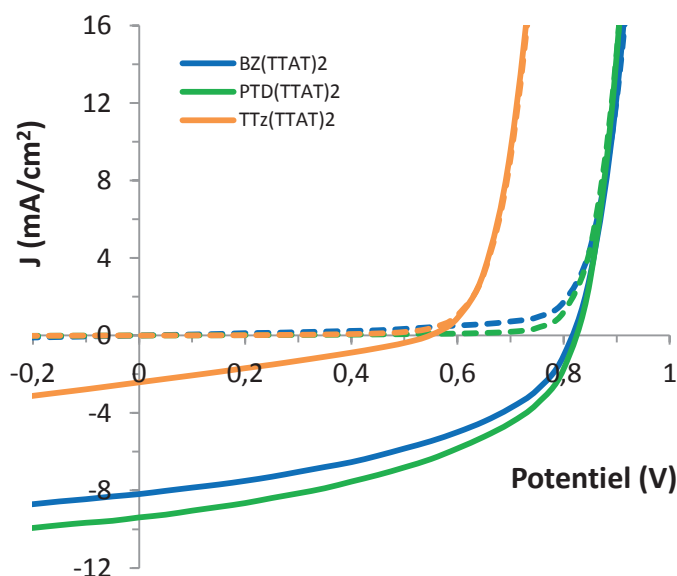


Figure 81 : courbes J-V des matériaux à base de TAT dans les meilleures conditions.

Comme nous venons de le voir, les meilleures conditions de mesures nécessitent (pour l'ensemble des molécules de la série) un ratio élevé en PC₇₁BM, pour obtenir une extraction efficace des électrons. Cette particularité peut traduire une intercalation du PC₇₁BM dans la structure moléculaire de nos matériaux. En effet, un certain nombre d'exemples de la littérature (essentiellement dans le domaine des systèmes polymères) mentionnent ce phénomène d'intercalation du PCBM, qui semblerait avoir lieu à proximité des groupements conjugués dépourvus de chaîne alkyle.¹⁷¹ Contrairement au DPP(TTAT)₂ de T. Bura et *al.* (figure 70) où le cœur DPP porte deux chaînes éthylhexyles, nos matériaux ne comportent aucune chaîne latérale

sur les chromophores centraux. Cette zone entre les deux TAT offre donc un espace disponible pour une éventuelle intercalation du PCBM (figure 82). Ce phénomène d'intercalation permettrait donc d'expliquer pourquoi la molécule **DPP(TTAT)₂** nécessite un ratio D/A de 1:0,75, alors que nos molécules requièrent un ratio beaucoup plus faible de 1:5.

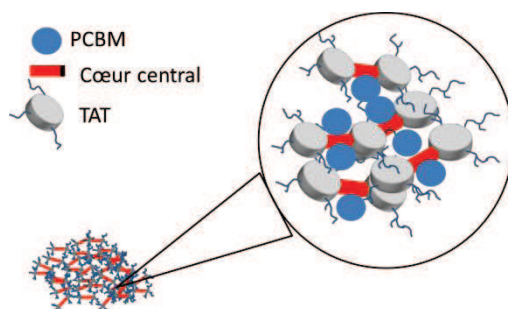


Figure 82 : représentation schématique d'une intercalation de PCBM dans les dérivés TAT.

En accord avec les résultats électrochimiques, la V_{OC} des molécules **BZ(TTAT)₂** et **p-PTD(TTAT)₂** est élevée, avec une valeur commune autour de 800 mV. Le FF est également du même ordre pour ces matériaux avec respectivement une valeur de 40 et 45% pour les deux derniers. Le rendement de conversion le plus élevé, 3,5% est obtenu pour le **PTD(TTAT)₂**. Ce rendement, supérieur de 20% à celui du **BZ(TTAT)₂**, est attribué à l'augmentation de la J_{SC} qui passe de 8,1 à 9,4 mA.cm⁻² (+ 16%). Cette différence est attribuée en partie au décalage bathochrome du spectre d'absorption du **PTD(TTAT)₂** par rapport au composé **BZ(TTAT)₂**. Dans la grande majorité des cas, les meilleures performances pour nos matériaux ont été obtenues par ajout d'un agent de structuration 1,8-diiodooctane (DIO) à raison de 0,6% (v/v).⁷³ On peut visualiser l'effet de cet additif sur les images AFM obtenues (figure 83), à partir des films du mélange **PTD(TTAT)₂:PC₇₁BM** avec et sans DIO.

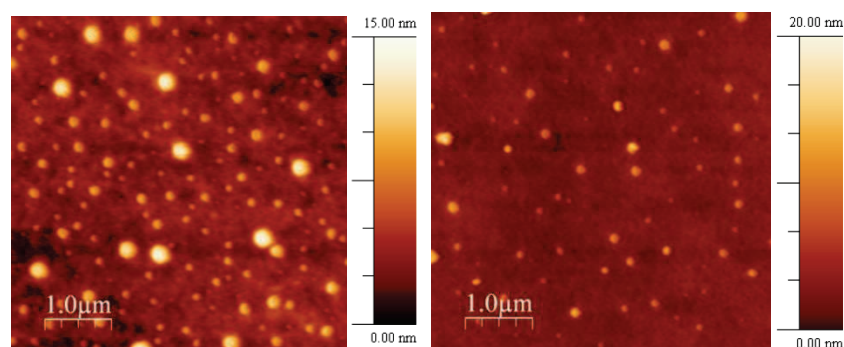


Figure 83 : images AFM du mélange **p-PTD(TTAT)₂:PC₇₁BM** sans (gauche) et avec DIO (droit) , après recuit à 120°C pendant 10 min.

Nous constatons ici que l'ajout de DIO permet de diminuer significativement la proportion de gros agrégats. Son action consiste donc à améliorer la morphologie du mélange pour conduire à des domaines D/A moins marqués et une rugosité de surface moins élevée.

Contrairement aux trois autres matériaux, le **TTz(TTAT)₂** est celui qui fournit les moins bonnes performances en cellule solaire. En effet et comme on pouvait le prédire, la HOMO plus haute de ce matériau conduit à une diminution de la V_{oc} d'environ 300 mV. La forte diminution du band gap ($E_g^{opt} = 1,4$ eV) n'induit aucune augmentation de la J_{sc} . Le faible FF de seulement 29% suggère une mauvaise extraction des charges, probablement due à un mauvais transport de charges et/ou à des problèmes de résistance de contact au niveau des électrodes. Un autre point qui peut contribuer au faible FF , réside dans la faible différence d'énergie entre la LUMO du matériau D et la LUMO du PC₇₁BM (< 0,3 eV), qui se trouve être au minimum du seuil admis pour une dissociation efficace des excitons.¹⁷²

A la lecture de ces premiers résultats, il semblerait que les matériaux qui fonctionnent correctement en cellule photovoltaïque, **BZ(TTAT)₂** et **PTD(TTAT)₂**, présentent des propriétés structurales semblables qui leur confèrent des comportements en mélange avec le PCBM comparables. Etant donné leur nature amorphe, leur conditions de fonctionnement en cellules identiques, et leur spectre d'absorption légèrement décalés, il nous est apparu intéressant de tenter la réalisation d'un mélange ternaire intégrant **BZ(TTAT)₂** et **PTD(TTAT)₂** (c-à-d deux matériaux donneurs) avec le PC₇₁BM. Les mélanges ternaires présentent l'avantage, dans le cas d'une compatibilité des morphologies, d'élargir la gamme de longueurs d'onde d'absorption de la couche active et de générer ainsi plus de photo-courant. Faute de temps, un seul mélange a été testé. Les conditions retenues sont identiques à celles des mélanges binaires initiaux. La proportion des matériaux donneurs entre eux est de 1:1 avec un ratio D/A de 1:5. Nous obtenons ainsi une cellule solaire avec une V_{oc} de 800 mV et un rendement conversion de 3,1%, intermédiaire entre celui des précurseurs **BZ(TTAT)₂** et **PTD(TTAT)₂** seuls. Néanmoins et comme on pouvait l'espérer, la J_{sc} augmente par rapport aux valeurs des précurseurs pour atteindre 10,2 mA.cm⁻². Cette augmentation est directement reliée aux propriétés d'absorption complémentaires de nos deux matériaux donneurs. Ceci se vérifie au travers du rendement quantique externe (ou External quantum Efficiency : EQE) de notre cellule (figure 84). Superposé à l'EQE de la cellule à base du mélange binaire **PTD(TTAT)₂**:PC₇₁BM, nous observons en effet que le EQE de la cellule ternaire est légèrement plus élevé entre 400 et 650 nm. Malheureusement, la diminution du FF de 45 à 39 %, s'oppose à l'amélioration du rendement de conversion photovoltaïque. Toutefois, ce résultat est issu d'une seule tentative et il est fort à parier qu'une optimisation du système nous permettrait d'augmenter le PCE dans le mélange ternaire.

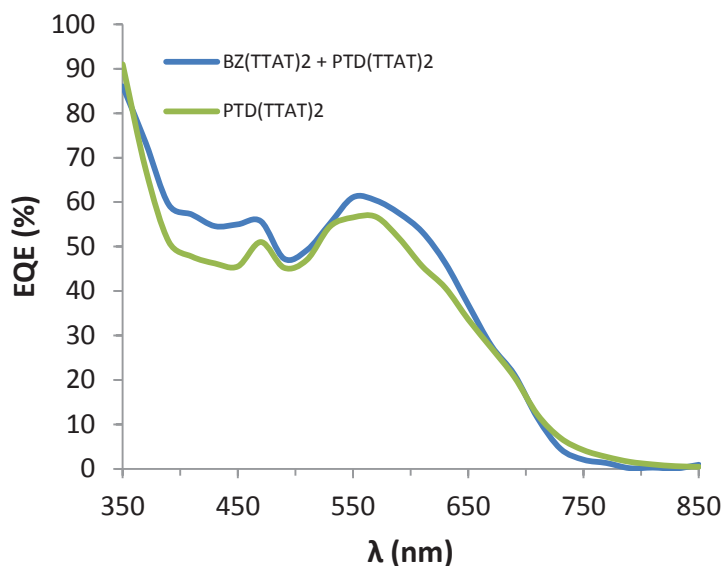


Figure 84 : spectres EQE mesurés pour les cellules solaires dont le matériau donneur dans la couche active est soit $\text{PTD}(\text{TTAT})_2$ soit un mélange $\text{BZ}(\text{TTAT})_2/\text{PTD}(\text{TTAT})_2$.

Pour finir sur le mélange ternaire, les résultats obtenus tendent à montrer que les deux matériaux donneurs présentent une bonne miscibilité entre eux, ce qui a été possible du fait de leur structure chimique très voisine et probablement aussi du fait de leur caractère amorphe. Ces résultats semblent également valider l'hypothèse que les molécules présentent une morphologie de film similaire en présence de PCBM. En définitive, ce travail préliminaire ouvre la voie à une optimisation des performances de la cellule basée sur le mélange de molécules amorphes aux propriétés d'absorption complémentaires. Pour conclure sur l'ensemble des matériaux de la série, il est possible de tirer deux observations majeures :

- D'une part, on observe pour tous nos matériaux, une similarité au niveau des propriétés physico-chimiques (thermiques et structurales) qui semblent être indépendantes de la nature du chromophore central, mais plutôt reliées au design général des molécules, à savoir l'utilisation d'un chromophore nu entouré par deux unités TAT à chaînes latérales éthylhexyles. Ce design confère à tous nos matériaux un caractère amorphe et un comportement identique en mélange avec le PCBM.
- D'autre part, les propriétés optoélectroniques et photovoltaïques sont plutôt gouvernées par la nature du cœur central et évoluent en fonction du caractère plus ou moins électro-attracteur de ce dernier. En particulier, le passage de l'unité BZ à l'unité PTD (affinité électronique accrue), entraîne uniquement un décalage bathochrome du spectre d'absorption par diminution du niveau LUMO.

Ces observations témoignent en quelque sorte d'un découplage des fonctions optoélectroniques et des fonctions morphologiques. Ce découplage apparaît extrêmement intéressant dès lors qu'il intervient dans une même famille de matériaux dans laquelle on peut avoir une complémentarité en terme de capacité d'absorption. Un mélange ternaire peut alors apparaître efficace pour optimiser le PCE des cellules photovoltaïques sans avoir recours à une approche plus complexe comme celle des cellules tandem. De

surcroît, ce système de mélange apparaît d'autant plus facile que les matériaux à combiner sont amorphes. A première vue, un matériau amorphe peut sembler moins efficace que son homologue cristallin, en particulier du point de vue des propriétés de transport de charges, ce qui n'est pas forcément évident compte tenu du fait que dans un matériau amorphe et contrairement aux cristaux, le transport des charges est indépendant de l'orientation. Cette question de comparaison des performances entre un matériau amorphe et cristallin mérite d'être approfondie, c'est ce que nous avons tenté de faire dans les prochaines parties de ce chapitre. Le caractère amorphe de nos matériaux est clairement relié à la présence de chaînes ramifiées sur les motifs TAT. Ces chaînes éthylhexyles apportent indéniablement beaucoup de solubilité mais gênent les interactions de π -stacking entre unités aromatiques et plus particulièrement entre les plateformes de TAT. Etant donné que la capacité d'empilement (intermoléculaire et intramoléculaire) d'un matériau semi-conducteur est très souvent reliée directement au transport des charges, nous avons envisagé de réduire la gêne stérique apportée par les chaînes ramifiées éthylhexyles en les remplaçant par des chaînes linéaires octyles.

Nous allons maintenant voir dans la suite de ce chapitre l'influence de la substitution des chaînes éthylhexyles par des chaînes octyles sur les propriétés des matériaux.

2.4. Effets du remplacement des chaînes EH sur le TAT par des chaînes octyles linéaires

2.4.1. Propriétés optiques

Pour étudier les effets du remplacement des chaînes aliphatiques sur le TAT nous nous sommes focalisés sur un seul matériau de la série ci-avant, le **BZ(TTAT)₂**. A partir duquel nous avons synthétisé la version à base de chaînes octyles linéaire (figure 85).

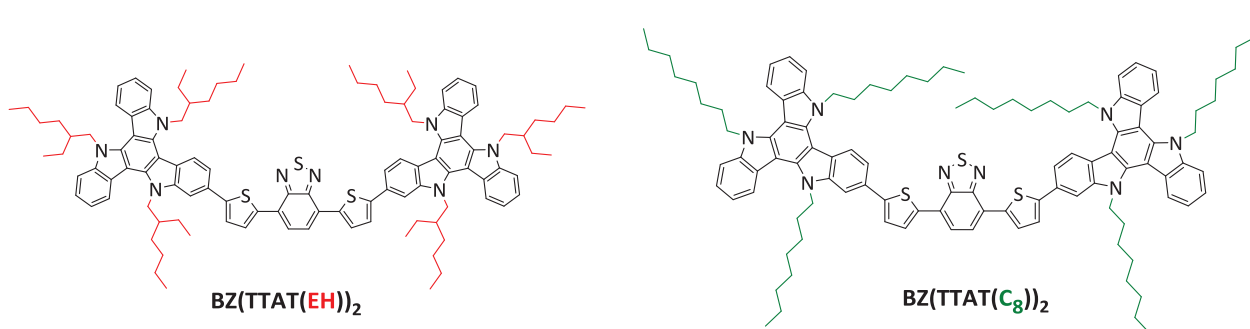


Figure 85 : structure du **BZ(TTAT(EH))₂** et de son homologue **BZ(TTAT(C₈))₂**.

La synthèse du matériau à chaînes octyles **BZ(TTAT(C₈))₂** est identique à celle de la version éthylhexyle, mise à part l'étape d'alkylation du TAT qui implique l'utilisation de *n*-bromooctane. Le matériau ainsi obtenu présente une solubilité légèrement plus faible que celle de la version éthylhexyle mais qui reste néanmoins

suffisante pour le mettre en œuvre sous forme de film mince. Nous avons réalisé des mesures d'absorption en solution et en film (figure 86) du **BZ(TTAT(C₈))₂** et les avons comparé au système initial **BZ(TTAT(EH))₂**.

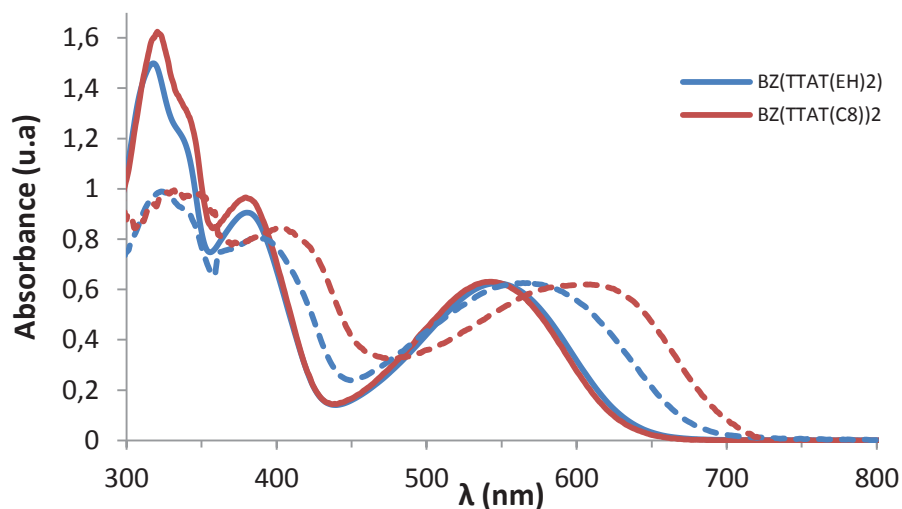


Figure 86 : spectres d'absorption UV-vis en solution (trait plein) et en film (pointillés) du *p*-BZ(TTAT(C₈))₂ et *p*-BZ(TTAT(EH))₂.

En solution, nous n'observons aucune différence des spectres d'absorption pour les deux matériaux ; les bandes se superposent parfaitement. Ce résultat montre que la nature de la chaîne n'influence pas les propriétés optiques de la molécule isolée (aucune torsion de chaîne conjuguée par exemple) et que la solubilité apportée par les chaînes linéaires octyles est suffisante pour éviter l'apparition d'agrégats. A l'état solide, nous observons pour le nouveau matériau à chaînes octyles un décalage bathochrome de 40 nm du maximum d'absorption par rapport au système éthylhexyles. Le gap optique mesuré à l'état solide passe ainsi de 1,8 à 1,7 eV. Ce décalage bathochrome du **BZ(TTAT(C₈))₂** sous-entend clairement une plus grande interaction intermoléculaire à l'état solide, en comparaison à la version éthylhexyles **BZ(TTAT(EH))₂**. En effet, la diminution de la gêne stérique autour du TAT doit permettre le rapprochement des unités TAT et renforcer ainsi les interactions de types π -stacking.

| Matériaux | λ_{\max} (sol., nm) | λ_{\max} (film, nm) | $E_g^{\text{opt.}}$ (eV) | HOMO ^a (eV) | LUMO ^a (eV) |
|--|--------------------------------|--------------------------------|-----------------------------|---------------------------|---------------------------|
| BZ(TTAT(EH))₂ | 547 | 571 | 1,8 | -5,2 | -3,6 |
| BZ(TTAT(C₈))₂ | 550 | 610 | 1,7 | -5,2 | -3,6 |

Tableau 27 : propriétés optoélectroniques du **BZ(TTAT(C₈))₂** en comparaison au **BZ(TTAT(EH))₂**. ^aMesures réalisées en solution

Ces premiers résultats témoignent déjà ici d'une plus grande tendance à l'empilement du **BZ(TTAT(C₈))₂** par rapport à la version à chaînes alkyles ramifiées. Cette particularité devra être confirmée par les analyses structurales par diffraction des rayons x décrits dans la partie suivante.

2.4.2. Propriétés structurales

L'analyse thermique du **BZ(TTAT(C₈))₂** par DSC met en évidence une température de transition vitreuse, T_g à 32°C. Cette dernière est plus basse d'environ 50°C par rapport au **BZ(TTAT(EH))₂** (T_g = 83°C). De plus, contrairement aux propriétés amorphes de tous nos autres matériaux à base de TAT, l'introduction des chaînes linéaire confère au **BZ(TTAT(C₈))₂** un caractère semi-cristallin à l'état initial qui présente deux phases cristallines K1 et K2 obtenues respectivement après recuit à 150°C et 100°C (figure 87).

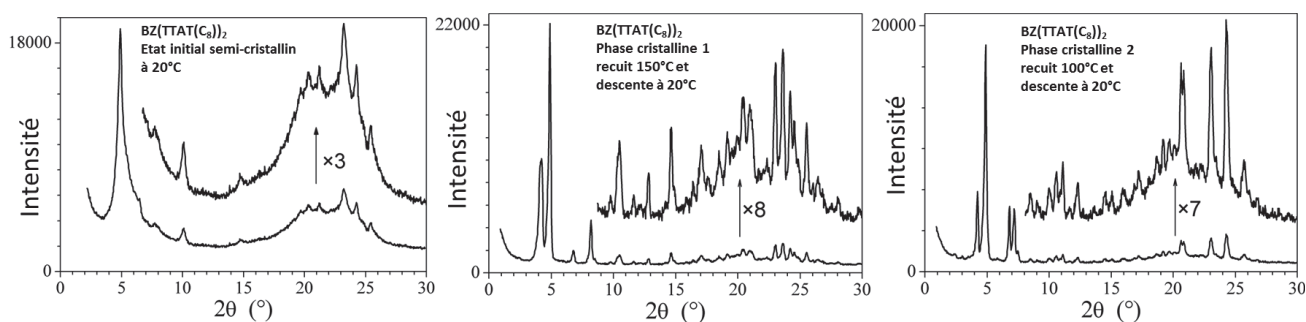


Figure 87 : clichés de diffractions obtenus par SAXS représentant les différents états du **p-BZ(TTAT(C₈))₂** : (gauche) état semi-cristallin, (milieu) phase cristalline 1, (droit) phase cristalline 2.

Nous voyons donc que la différence de propriétés optiques observées à l'état solide (c-à-d le décalage bathochrome du spectre d'absorption) peut être associée au caractère semi-cristallin du **BZ(TTAT(C₈))₂**. Ce caractère semi-cristallin permet d'expliquer le renforcement des interactions intermoléculaires des motifs aromatiques, plus vraisemblablement d'ailleurs au niveau des unités TAT.

D'après les propriétés morphologiques du **BZ(TTAT(C₈))₂**, on peut s'attendre d'une part à une amélioration du transport de charges et d'autre part à une différence de comportement en mélange avec le PCBM et donc à un impact sur les propriétés photovoltaïques.

2.4.3. Propriétés de transport de charges et photovoltaïques

Etant donné le caractère semi-cristallin du **p-BZ(TTAT(C₈))₂**, nous nous attendions à une amélioration des propriétés de transport de charges de ce matériau en comparaison à son homologue amorphe **p-BZ(TTAT(EH))₂**. La mesure de la mobilité de trous par OFET dans ce matériau ne valide cependant pas cette hypothèse : les mobilités restent étrangement similaires pour les deux matériaux (tableau 28).

| Matériaux | $\mu_{\text{rég. sat}}$ ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)* |
|--|---|
| BZ(TTAT(EH))₂ | 6.10⁻⁵ |
| BZ(TTAT(C₈))₂ | 7.10⁻⁵ |

Tableau 28 : mobilités des trous obtenus par FET en régime saturé pour *p*-BZ(TTAT(EH))₂ et *p*-BZ(TTAT(C₈))₂.

Evidemment, ces mesures ne constituent qu'un résultat partiel. Il aurait été intéressant de mesurer aussi la mobilité de charges par SCLC pour préciser la mobilité dans la direction perpendiculaire au plan du substrat. Cependant, si l'on se réfère aux résultats photovoltaïques obtenus, on peut émettre l'hypothèse que cette mesure n'aurait pas changé grand-chose à nos conclusions. cristallins (**BZ(TTAT(C₈))₂** et **PC₇₁BM**). En effet et contrairement à nos prévisions, les premières mesures photovoltaïques (tableau 29) nous ont très vite ramené à des conditions identiques à celles utilisées pour les matériaux amorphes. A savoir, une proportion élevée en PC₇₁BM (ratio de 1:5), un volume de 0,6% d'additif DIO, un recuit thermique de 110°C et l'utilisation d'une cellule solaire d'architecture inverse.

| Molécule | Ratio (D/A) | DIO (% vol.) | V _{oc} (mV) | J _{sc} (mA.cm ⁻²) | FF (%) | η (%) | Epaisseur (nm) |
|--|----------------|-----------------|-------------------------|---|-----------|----------|-------------------|
| BZ(TTAT(EH))₂ | 1 : 5 | 0,6 | 800 | 8,1 | 45 | 2,9 | ~ 75 |
| BZ(TTAT(C₈))₂ | 1 : 5 | 0,6 | 824 | 7,4 | 44 | 2,7 | |

Tableau 29 : résultats photovoltaïques obtenus pour *p*-BZ(TTAT(C₈))₂ comparés aux résultats obtenus avec *p*-BZ(TTAT(EH))₂.

Au-delà des rendements de conversion très semblables de 2,7 et 2,9%, pour respectivement **BZ(TTAT(C₈))₂** et **BZ(TTAT(EH))₂**, il est intéressant de noter que l'on observe une diminution de la J_{sc} pour la version à chaînes linéaires. Etrangement, on s'attendait au comportement inverse, puisque le léger décalage bathochrome mesuré en spectroscopie d'absorption aurait dû être favorable à la photo-génération de charges. Concernant le ratio D/A, on aurait aussi pu s'attendre à ce que le caractère cristallin de la version linéaire conduise à une ségrégation plus facile des matériaux D et A (**BZ(TTAT(C₈))₂** et **PC₇₁BM**) pour tendre vers un ratio optimal D/A plus équilibré. En définitive, il apparaît que dans cette série de molécules, la structure amorphe ou cristalline change peu les propriétés de transport de charges et photovoltaïques. Ceci apparaît surprenant lorsque l'on observe la variation d'absorption optique et le changement structural à l'état solide.

Cette invariance de propriétés nous pousse à émettre l'hypothèse que le facteur limitant, et peut être contrôlant, les performances photovoltaïques de cette série de molécules réside dans l'importante quantité de fullerène présente dans le mélange lorsqu'on se situe à un ratio de 1:5 en mélange avec du PC₇₁BM.

2.5. Conclusion

Quels que soient les matériaux étudiés dans cette partie, il semble que l'absence de chaînes alkyles sur le chromophore central soit responsable du très faible ratio D/A (proportion élevée en fullerène) nécessaire au fonctionnement « optimal » du dispositif, et donc probablement aussi des faibles performances photovoltaïques. En effet et comme nous l'avons déjà mentionné plus haut, nous pensons que dans ces matériaux, le volume disponible entre les deux TAT permet une intercalation du PCBM ce qui nécessite une quantité plus importante de ce dernier pour la création efficace de chemins de percolation des électrons. Or, à la lecture des paramètres extraits des cellules et en comparaison avec les valeurs obtenues précédemment sur **DPP(TTAT)₂**, il apparaît clairement que le *FF* ainsi que la *J_{SC}* sont limités par cette imposante quantité de fullerène dans la couche active. Il apparaît donc nécessaire d'envisager de synthétiser une nouvelle série de molécules d'architecture similaire mais dont le cœur central soit encombré (par l'introduction d'au moins une chaîne alkyle) pour contrer le phénomène d'intercalation.

La seconde partie de ce chapitre sera donc dédiée à l'étude des petites molécules à base de TAT avec des chromophores centraux plus encombrés.

3. Encombrement stérique des chromophores centraux

Afin de vérifier l'hypothèse de la relation liant l'encombrement des chromophores centraux et la quantité de PC₇₁BM à ajouter au mélange, nous avons décidé de synthétiser et de caractériser une série de molécules à base de TAT dont les chromophores centraux sont encombrés de diverses façons par la présence de chaînes alkyles. Nous avons choisis pour cela trois familles de chromophores (figure 88) possédant une ou deux chaînes aliphatiques au niveau du cœur central. Les chromophores sont toujours basés sur le principe de l'alternance d'unités d/a, mais leurs structures variables donnent lieu à des orientations et des positions de ces chaînes alkyles sensiblement différentes.

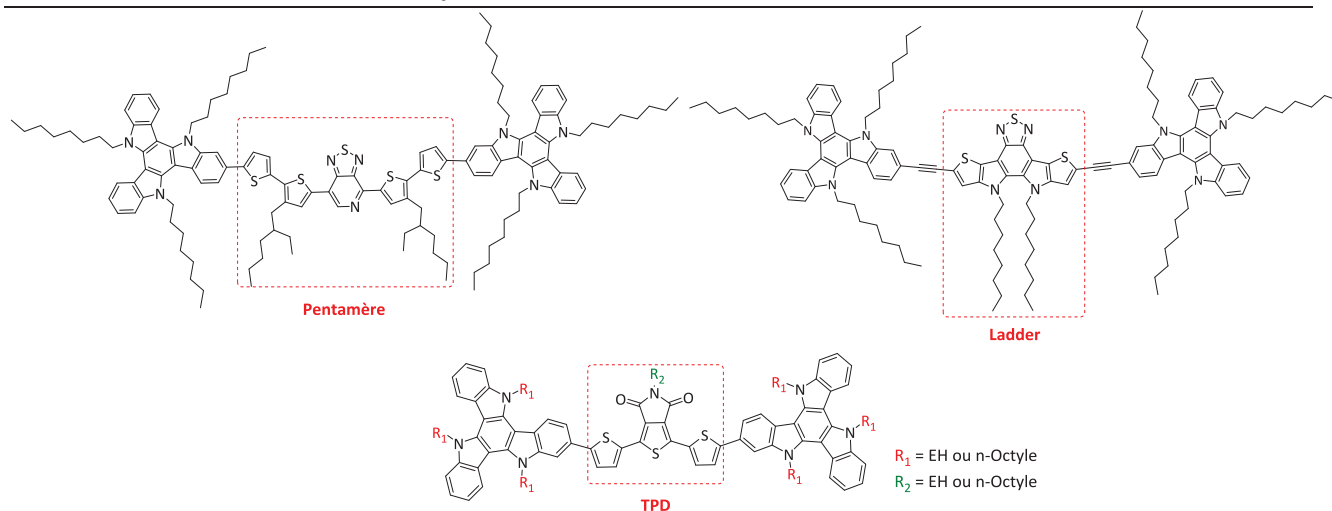


Figure 88 : matériaux cibles possédant des cœurs centraux encombrés.

Les nouvelles molécules à cœur central encombré ont été construites sur la base de celles précédemment décrites (BZ(TTAT)_2 et PTD(TTAT)_2 , ayant conduit aux rendements de 2,9 à 3,5%), en suivant deux approches différentes.

La première a consisté à simplement reprendre la structure du PTD(TTAT)_2 pour y greffer des chaînes ramifiées éthylhexyles sur les thiophènes situés de part et d'autre du PTD. Cependant, ces chaînes étant dirigées vers l'extérieur du trimère central, nous avons choisi d'ajouter un motif thiophène supplémentaire de chaque côté afin de minimiser les effets de torsion entre le cœur central et les motifs TAT volumineux. Etant donné que la nature des chaînes sur les TAT influence l'organisation de nos matériaux, nous avons choisi d'utiliser ici des chaînes octyles linéaires qui permettent d'augmenter les interactions de type π -stacking

La seconde approche, basée sur le trimère utilisant le benzothiadiazole cette fois-ci, a consisté à fusionner le benzothiadiazole et les deux thiophènes voisins par le biais de ponts azotés permettant de greffer une chaîne alkyle sur chaque azote (des chaînes octyles linéaires dans notre cas, figure 88). Nous avons vu dans le chapitre 1 que l'introduction d'un motif fusionné permet d'augmenter le caractère plan d'une structure et donc favorise les interactions de type π -stacking. Dans notre cas, l'effet mésomère donneur des ponts azotés diminue légèrement le caractère électro-attracteur du benzothiadiazole et confère un effet « push-pull » moins prononcé entre les unités thiophènes et le benzothiadiazole.^{173,174} En comparaison au spectre d'absorption du trimère T-BZ-T (figure 89), le motif fusionné, également appelé « échelle » ou « ladder », possède ainsi une absorption très légèrement décalée vers le bleu.

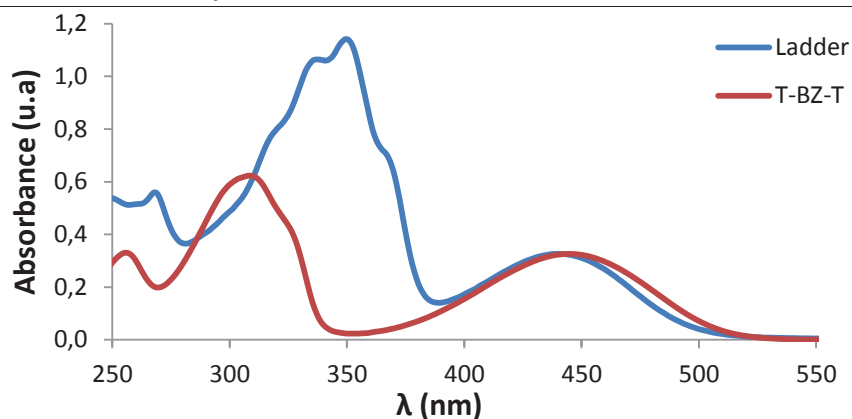


Figure 89 : spectres d'absorption en solution du motif Ladder et du trimère T-BZ-T.

Enfin, dans le but de minimiser les gênes stériques entre les chaînes alkyles du cœur central et celles du TAT (susceptibles d'imposer des torsions entre les TAT alkylés et le « ladder » central), nous avons décidé de rallonger la liaison entre le motif ladder et les TAT par l'introduction d'un pont éthynylique. Enfin dans le dernier exemple, dans le but de conserver un trimère du type T-Accepteur-T comparable aux exemples précédents, nous avons décidé d'introduire une nouvelle unité électro-déficiente alkylable : le motif thiéno-pyrroledione (TPD, figure 88). En effet, le motif électro-attracteur TPD que nous avons déjà présenté pour la synthèse des polymères semi-conducteurs (chapitre 2) peut être alkylé ce qui apporte un léger encombrement stérique au niveau du chromophore central. En outre, nous avons choisi d'utiliser ce motif comme un modèle dans l'étude de la relation liant la nature des chaînes alkyles, aux propriétés structurales de la molécule et *in fine* aux propriétés photovoltaïques. Pour cela nous avons synthétisé quatre matériaux en utilisant des chaînes éthylhexyles et octyles et en faisant varier alternativement ces chaînes sur le TAT et sur le TPD.

Nous allons dans la suite de cette partie présenter la synthèse des six nouvelles molécules cibles. Nous verrons quelles sont leurs propriétés optiques, électrochimiques et structurales et dans la mesure du possible nous présenterons les propriétés photovoltaïques obtenues à ce jour.

3.1. Synthèse des matériaux à base de TAT avec des cœurs centraux encombrés

3.1.1. Synthèse du Penta(EH)(TAT(C₈))₂

Pour la synthèse du cœur central du Penta(EH)(TAT(C₈))₂, nous partons du trimère dibromé (**8**) qui est un intermédiaire utilisé pour la synthèse du polymère PT²PTD-TT (chapitre 2). Par un couplage de Stille (schéma 28) entre le composé (**8**) et le 2-triméthylstannylthiophène, nous obtenons le pentamère

correspondant **(68)**. Ce dernier est ensuite di-bromé sur les positions 5 des thiophènes par réaction avec NBS dans un mélange CHCl_3/DMF pour aboutir au pentamère di-bromé **(69)**.

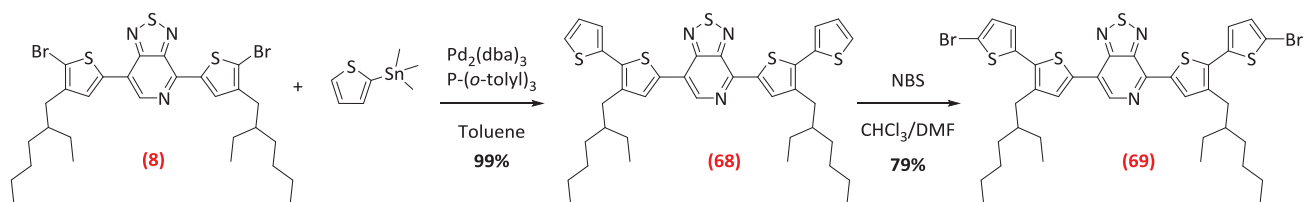


Schéma 28 : synthèse du pentamère di-bromé utilisé comme cœur central encombré.

Le couplage de Suzuki (schéma 29) entre le pentamère di-bromé **(69)** et le dérivé borylé du TAT **(60)** permet finalement d'obtenir le **Penta(EH)(TAT(C₈))₂** sous forme d'un solide avec un rendement modéré de 50%.

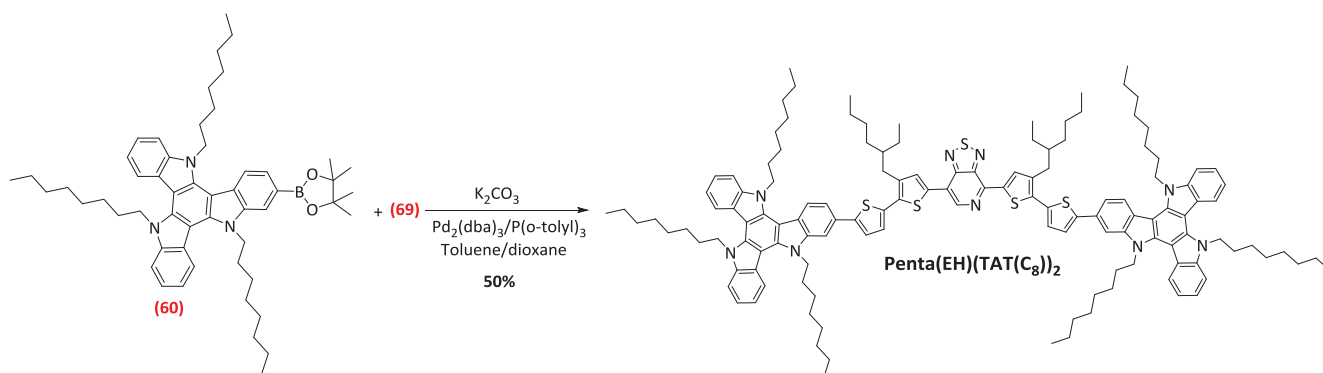


Schéma 29 : synthèse de la molécule cible **Penta(EH)(TAT(C₈))₂**.

3.1.2. Synthèse du Ladder(C₈)(TAT(C₈))₂

La synthèse du motif ladder nécessite tout d'abord la double nitration des positions 5 et 6 du di-bromo benzothiadiazole **(61)** dans l'acide sulfurique (schéma 30). Le composé di-nitro **(70)** ainsi obtenu est engagé dans un couplage de Stille avec le 2-triméthylstannylothiophène pour aboutir au trimère **(71)** qui est purifié par précipitation dans l'éther de pétrole après solubilisation préalable dans un minimum de THF.

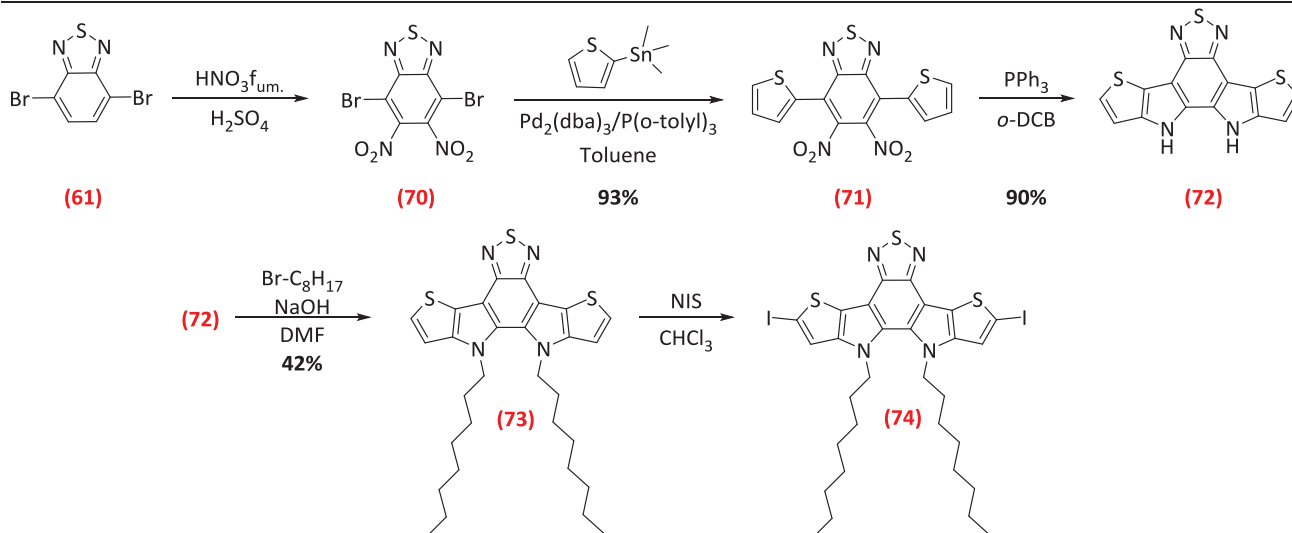


Schéma 30 : synthèse du motif ladder.

Le motif ladder **(72)** est ensuite obtenu par une double cyclisation intramoléculaire de type Cadogan,¹⁴³ faisant réagir le composé **(71)** en présence de triphénylphosphine dans *o*-DCB, avec un rendement de 90%. Les fonctions amines du motif ladder **(72)** sont ensuite déprotonée à l'aide de NaOH dans le DMF, puis alkylées par du bromooctane pour obtenir le composé di-alkylé **(73)**. Ce dernier est ensuite engagé dans une réaction de di-iodation par le *N*-Iodosuccinimide dans le CHCl₃ pour finalement obtenir le motif fusionné di-iodé **(74)**. La liaison éthylnique permettant de faire le lien entre le motif ladder et le TAT est ensuite greffé sur le TAT (schéma 31) par un couplage de Sonogashira¹⁷⁵ entre le triméthylsilylacétylène et le monobromo-TAT **(57)** avec un très bon rendement de 97%. La fonction triméthylsilyle du composé **(75)** est ensuite clivée quantitativement en milieu basique dans un mélange CH₂Cl₂/MeOH pour obtenir l'éthynyl(TAT) **(76)**.

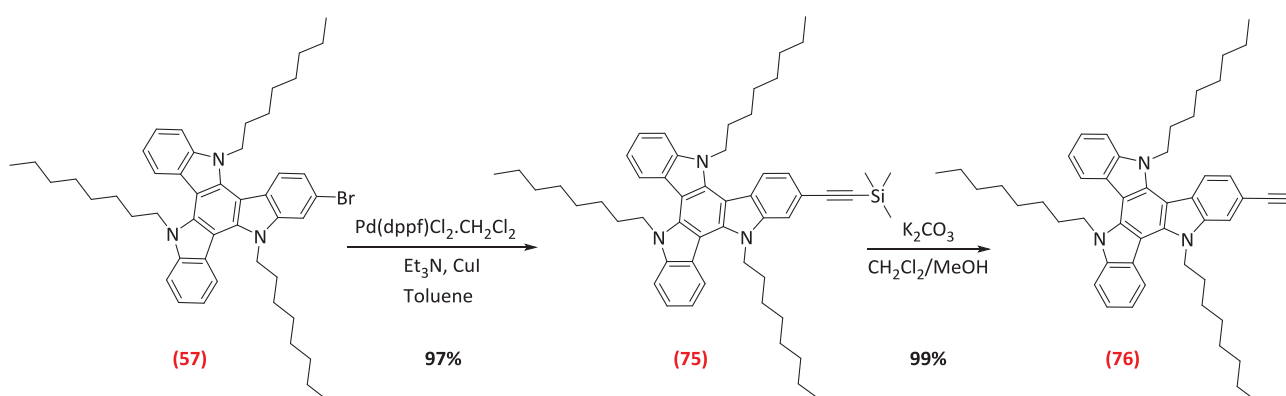


Schéma 31 : synthèse du 2-éthynyl(TAT).

Enfin, le Ladder(C₈)(TAT(C₈))₂ est obtenu par un couplage de Sonogashira (schéma 32) entre le motif ladder di-iodé **(74)** et le TAT **(76)** avec un rendement quantitatif.

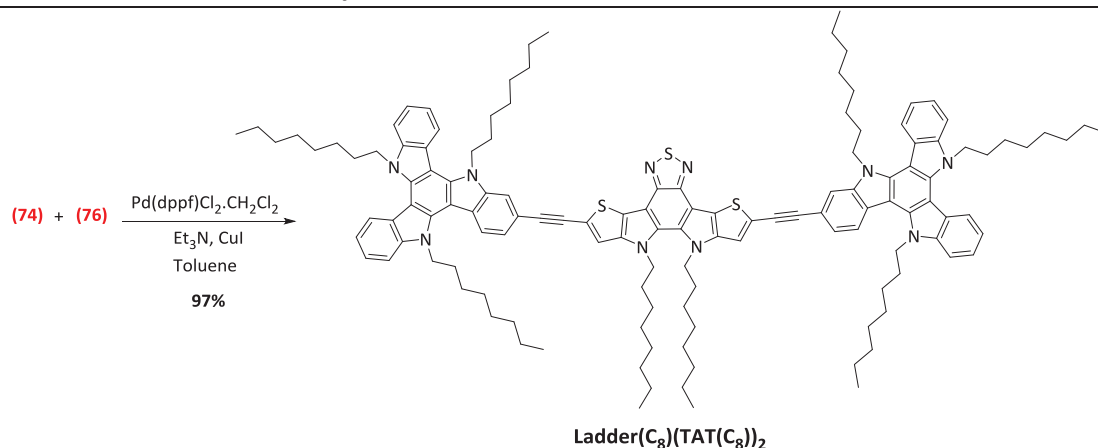


Schéma 32 : synthèse du Ladder(C₈)(TAT(C₈))₂ par couplage de Sonogashira.

3.1.3. Synthèse des TPD(TAT(C₈))₂

La synthèse des cœurs centraux **(34)** et **(35)**, respectivement à base de chaînes éthylxyles et octyles ont été présenté dans le chapitre 2. Ces derniers sont engagés dans un couplage de Suzuki (schéma 33) tour à tour avec TAT(EH) **(59)** et TAT(C₈) **(60)** pour aboutir aux quatre molécules cibles **TPD(EH)(TTAT(EH))₂**, **TPD(C₈)(TTAT(EH))₂**, **TPD(C₈)(TTAT(C₈))₂** et **TPD(EH)(TTAT(C₈))₂**.

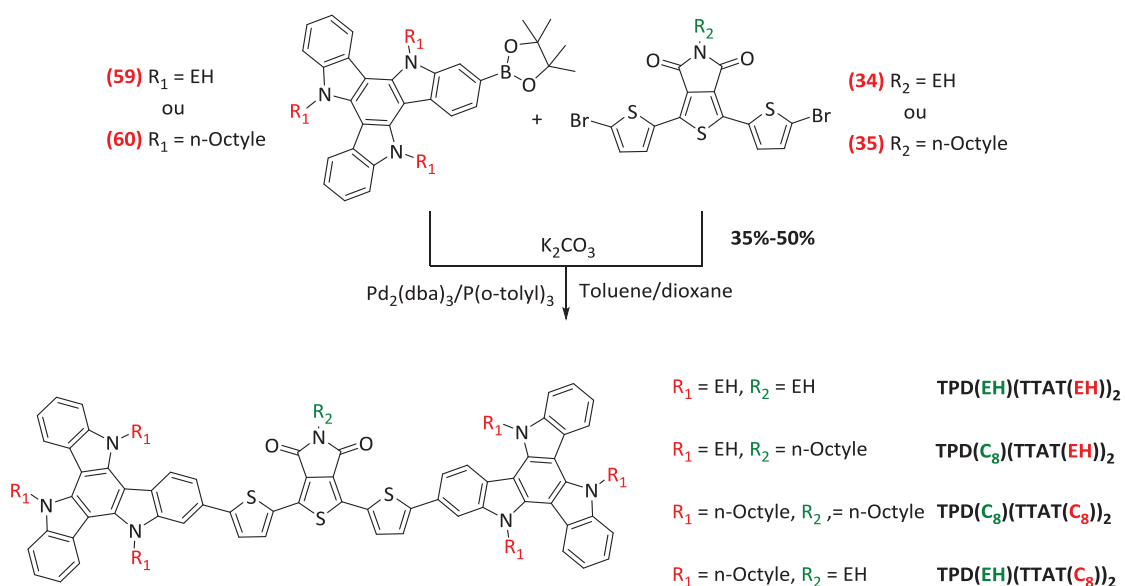


Schéma 33 : synthèse des matériaux à base de TPD comme cœur central.

Afin de s'assurer de la pureté de nos matériaux, toutes les molécules cibles synthétisées ont été purifiées plusieurs fois, par chromatographie sur colonne de silice et par précipitation dans des mélanges de solvants.

3.2. Propriétés optiques des matériaux possédant des cœurs centraux encombrés.

3.2.1. Spectres d'absorption UV-visible du Penta(EH)(TAT(C₈))₂

Etant donné qu'une comparaison directe est possible entre le **Penta(EH)(TAT(C₈))₂** et le **PTD(TTAT)₂** (schéma 27), nous avons décidé de représenter les spectres d'absorptions de ces deux composés sur la même figure (figure 90).

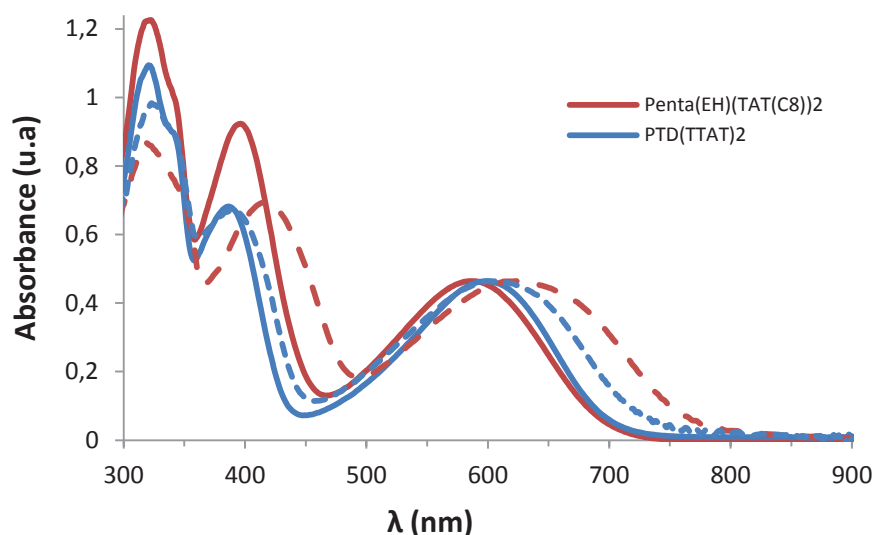


Figure 90 : spectres d'absorption en solution (traits pleins) et à l'état solide (pointillés) du **Penta(EH)(TAT(C₈))₂** et du **PTD(TTAT)₂**.

Nous pouvons voir qu'en solution le **Penta(EH)(TAT(C₈))₂** présente par rapport au **PTD(TTAT)₂**, une absorption légèrement décalée vers les faibles longueurs d'ondes. Cet effet est contrintuitif, car l'ajout de deux thiophènes supplémentaires devrait normalement augmenter la longueur de conjugaison et donc entraîner un effet bathochrome. Cela traduit vraisemblablement ici une torsion entre les unités thiophènes adjacentes, probablement due à la présence des chaînes éthylhexyles sur les thiophènes voisins du PTD. Par contre, nous observons à l'état solide un décalage bathochrome par rapport au **PTD(TTAT)₂**, ce qui montre bien l'augmentation de la longueur de conjugaison dans le **Penta(EH)(TAT(C₈))₂**. On mesure ainsi un décalage du maximum d'absorption d'environ 30 nm entre la solution et l'état solide alors que cette différence n'est que de 10 nm dans le **PTD(TTAT)₂**. Nous calculons donc un gap optique de 1,6 eV pour le **Penta(EH)(TAT(C₈))₂** contre 1,7 eV pour le **PTD(TTAT)₂**.

3.2.2. Spectres d'absorption UV-visible du $\text{Ladder}(\text{C}_8)(\text{TAT}(\text{C}_8))_2$

Concernant le composé $\text{Ladder}(\text{C}_8)(\text{TAT}(\text{C}_8))_2$, on constate que ce dérivé absorbe en solution comme à l'état solide sur une gamme étroite de longueurs d'ondes comprise entre 300 et 600 nm (figure 91). On remarque aussi un décalage bathochrome d'environ 40 nm entre la solution et l'état solide, ce qui traduit une tendance à l'auto-organisation lorsque le composé se trouve à l'état solide. On constate également l'apparition d'un épaulement sur la bande d'absorption à transfert de charge à environ 485 nm. Par comparaison au $\text{BZ}(\text{TTAT})_2$ qui peut servir ici de référence, le gap optique du $\text{Ladder}(\text{C}_8)(\text{TAT}(\text{C}_8))_2$ est relativement élevé, avec une valeur calculée de 2,1 eV.

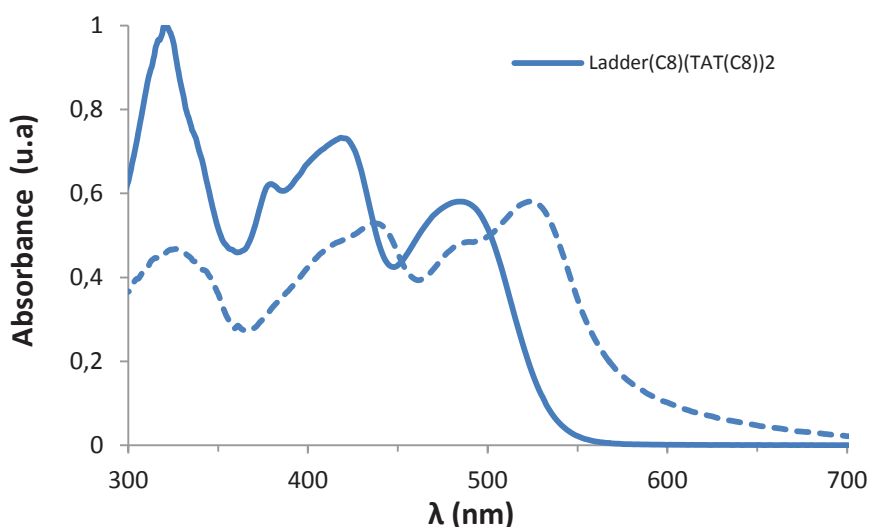


Figure 91 : spectres d'absorption en solution (trait plein) et à l'état solide (pointillés) du $\text{Ladder}(\text{C}_8)(\text{TAT}(\text{C}_8))_2$.

Si l'on s'intéresse au spectre d'absorption des cœurs centraux Ladder et T-BZ-T (figure 92) avec celui de leurs analogues couplés au TAT, on constate que la différence d'absorption entre les composés $\text{Ladder}(\text{C}_8)(\text{TAT}(\text{C}_8))_2$ et $\text{BZ}(\text{TTAT})_2$ (mentionnée ci-dessus) ne peut pas s'expliquer par l'absorption des cœurs centraux. En effet, ces derniers présentent tous deux une bande à transfert de charges située aux environs de 445 nm. Cette bande ICT se trouve respectivement à 485 nm pour le $\text{Ladder}(\text{C}_8)(\text{TAT}(\text{C}_8))_2$ et à 547 nm pour le $\text{BZ}(\text{TTAT})_2$. On peut dès lors émettre l'hypothèse que cette différence d'absorption soit due à la présence des liaisons éthyliques dans le $\text{Ladder}(\text{C}_8)(\text{TAT}(\text{C}_8))_2$ qui diminuent probablement la conjugaison entre le cœur central et les unités TAT.

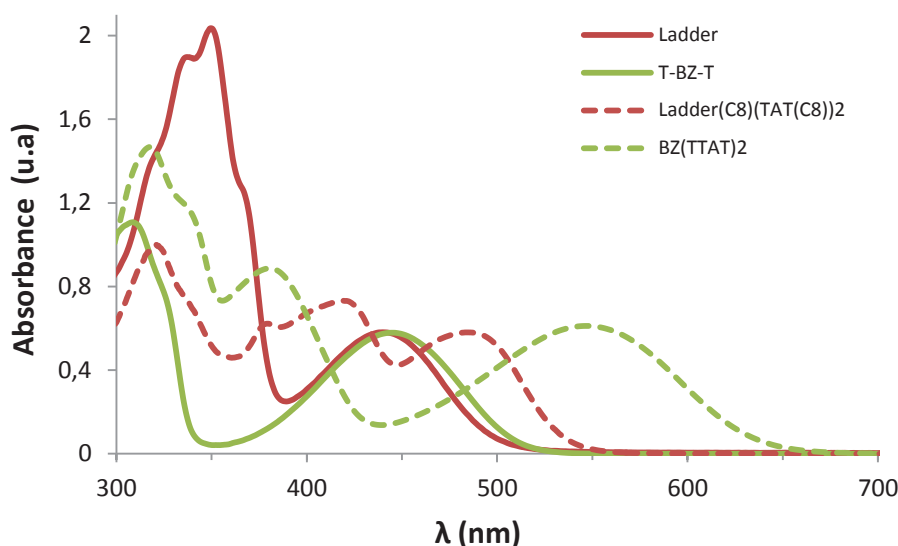


Figure 92 : spectres d'absorption en solution des cœurs centraux Ladder et T-BZ-T comparés aux molécules finales correspondantes, à base de TAT.

3.2.3. Spectres d'absorption UV-visible des matériaux à base de TPD

Tous nos matériaux à base de TPD possèdent en solution (figure 93) la même signature spectrale, indifféremment de la nature des chaînes alkyles sur les TAT et sur le motif TPD. On observe ainsi, pour chaque composé, une bande π - π^* à environ 320 nm et une bande ICT à 500 nm avec de part et d'autre de cette dernière un léger épaulement. Ces épaulements sont encore plus prononcés à l'état solide avec l'apparition de structures vibroniques bien définies dans le cas des deux matériaux portant des chaînes octyles sur les unités TAT, le **TPD(C₈)(TTAT(C₈))₂** et le **TPD(EH)(TTAT(C₈))₂**. En outre, un autre décalage s'observe à l'état solide entre ces deux matériaux en fonction de la nature de la chaîne portée par le motif TPD. En effet, la molécule portant une chaîne octyle linéaire sur le TPD (**TPD(C₈)(TTAT(C₈))₂**) possède un épaulement mieux défini à 560 nm que la molécule **TPD(EH)(TTAT(C₈))₂** portant une chaîne éthylhexyle encombrée. Les deux molécules portant des chaînes ramifiées éthylhexyles sur les TAT, présentant un comportement similaire avec des épaulements à l'état solide à peine plus marqués qu'en solution, prouvent de la moindre interaction des molécules à l'état solide en comparaison de leurs homologues à chaînes linéaires.

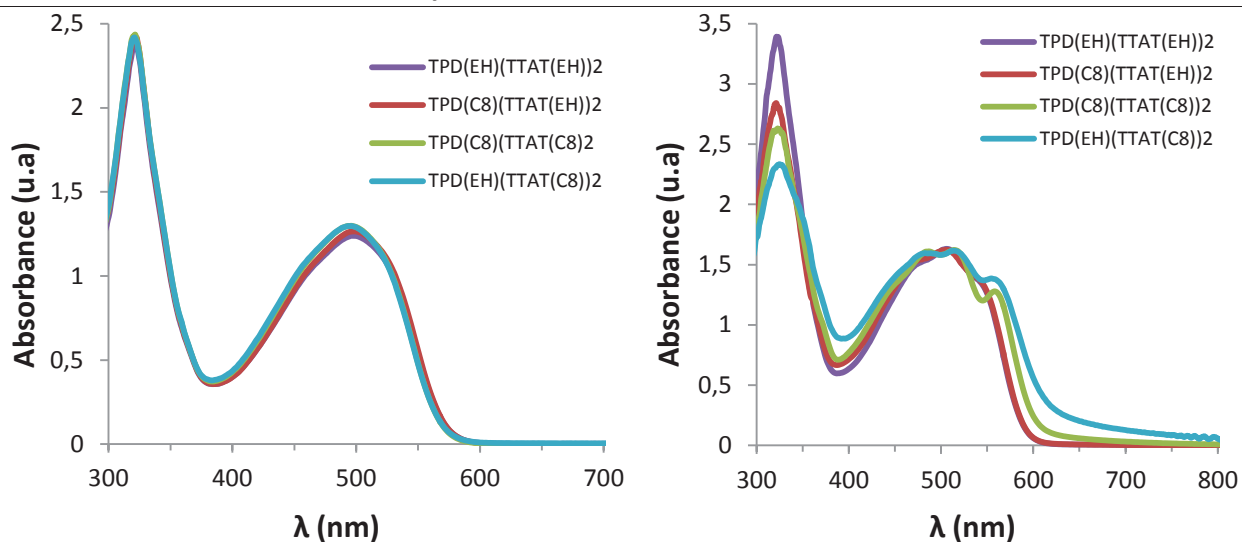


Figure 93 : spectres d'absorptions en solution (gauche) et à l'état solide (droite) des matériaux à base de TPD.

Les band-gaps optiques de ces matériaux, calculés à l'état solide, sont dépendants de la nature des chaînes alkyles sur les TAT avec des valeurs de 2,1 et 2,0 eV, respectivement pour les composés à base de TAT(EH) et TAT(C₈). D'après ces propriétés optiques, on peut donc s'attendre à des différences de structure en fonction de la nature des chaînes portées par le chromophore et le TAT.

3.3. Propriétés électrochimiques des matériaux possédant des chromophores encombrés.

Compte tenu du temps imparti nous n'avons pu analyser par électrochimie que deux représentants de la série de matériaux (sur les trois): le dérivé ladder et un dérivé de type TPD. La caractérisation électrochimique du pentamère ne sera donc pas présentée. Comme nous l'avons montré dans la partie concernant les matériaux à base de chromophores nus, la valeur énergétique du niveau HOMO des matériaux à base de TAT est gouvernée par le premier potentiel d'oxydation du TAT. Il en va de même ici. Ainsi, nous pouvons voir (figure 94) que nos deux nouveaux matériaux caractérisés avec des chromophores encombrés possèdent une HOMO quasi identique aux alentours de -5,2 eV. Seule la LUMO varie logiquement en fonction de l'affinité électronique du cœur central avec des valeurs de -3,0 et -3,3 eV, respectivement pour le **Ladder(C₈)(TAT(C₈))₂** et les molécules à base de TPD.

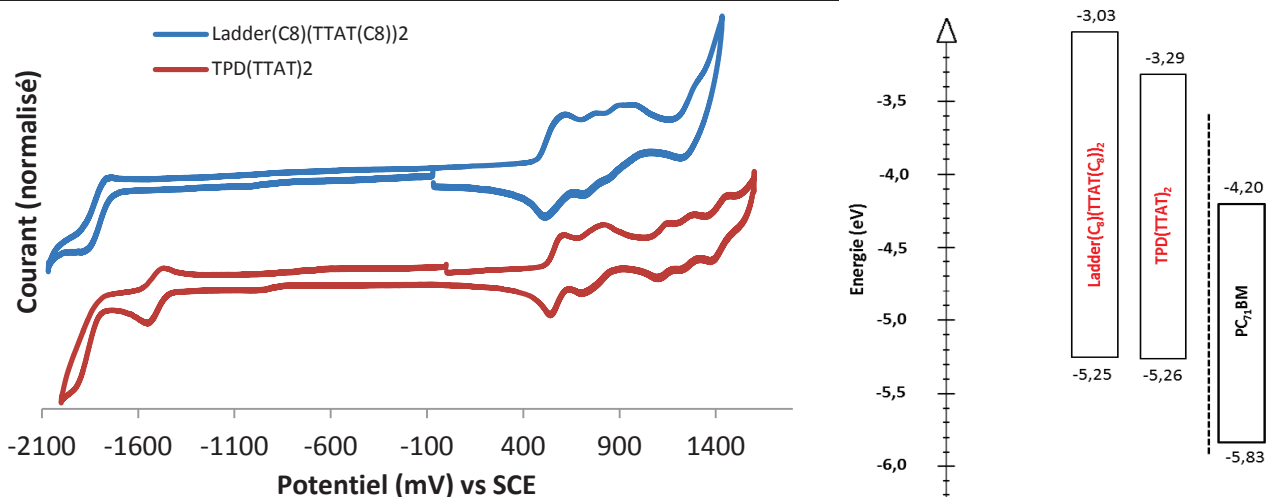


Figure 94 : cyclovoltampérogrammes et diagrammes des niveaux d'énergie des matériaux à base de chromophores encombrés.

3.4. Propriétés structurales des matériaux possédants des chromophores encombrés

Dans cette partie, la molécule à base de pentamère ne sera pas traitée non plus puisque ses caractérisations structurales par DRX ou DSC restent à déterminer.

3.4.1. Propriétés structurales du Ladder(C₈)(TAT(C₈))₂

Analysé par DSC, le composé **Ladder(C₈)(TAT(C₈))₂** présente une température de transition vitreuse T_g à 50°C et une température de fusion T_f à 190°C ; un phénomène de cristallisation froide est également observé en montée de température entre T_g et T_f. Les clichés de diffraction des rayons X aux petits angles (figure 95) obtenues sur poudre, montrent un état initial amorphe avec un début de structuration. Un état semi-cristallin apparaît après un recuit à 100°C et qui persiste après redescente de température à l'ambiante.

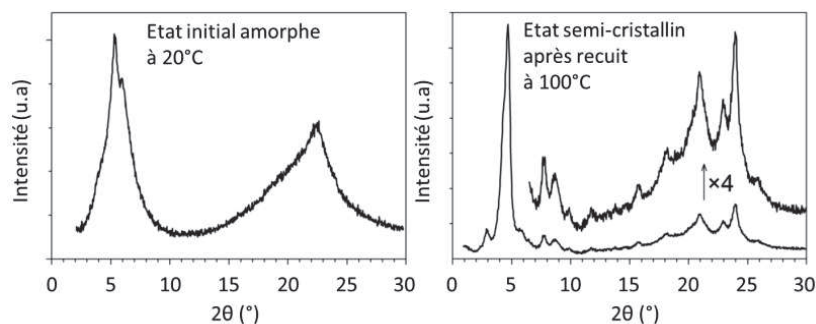


Figure 95 : clichés SAXS du Ladder(C₈)(TAT(C₈))₂ à l'état initial et après recuit à 100°C.

3.4.2. Propriétés structurales des matériaux à base de TPD

TPD(C₈)(TTAT(EH))₂ et TPD(EH)(TTAT(EH))₂ sont des verres amorphes à température ambiante qui se liquéfient au-delà de leur transition vitreuse vers 75-80°C. Sur les clichés obtenus par SAXS sur poudre (figure 96) on observe une unique bande large avec un maximum vers 4,4-4,5 Å, correspondant à la distance latérale moyenne, indistinctement entre chaînes aliphatiques et entre parties conjuguées. Un halo diffus dans le domaine des petits angles révèle un prémisses d'organisation moléculaire de même type que celui rencontré pour les molécules étudiées au paragraphe 2. Le profil du halo est compatible avec la superposition de plusieurs maxima compris entre 12 et 22 Å et résultent des distances préférentielles entre des zones de même nature.

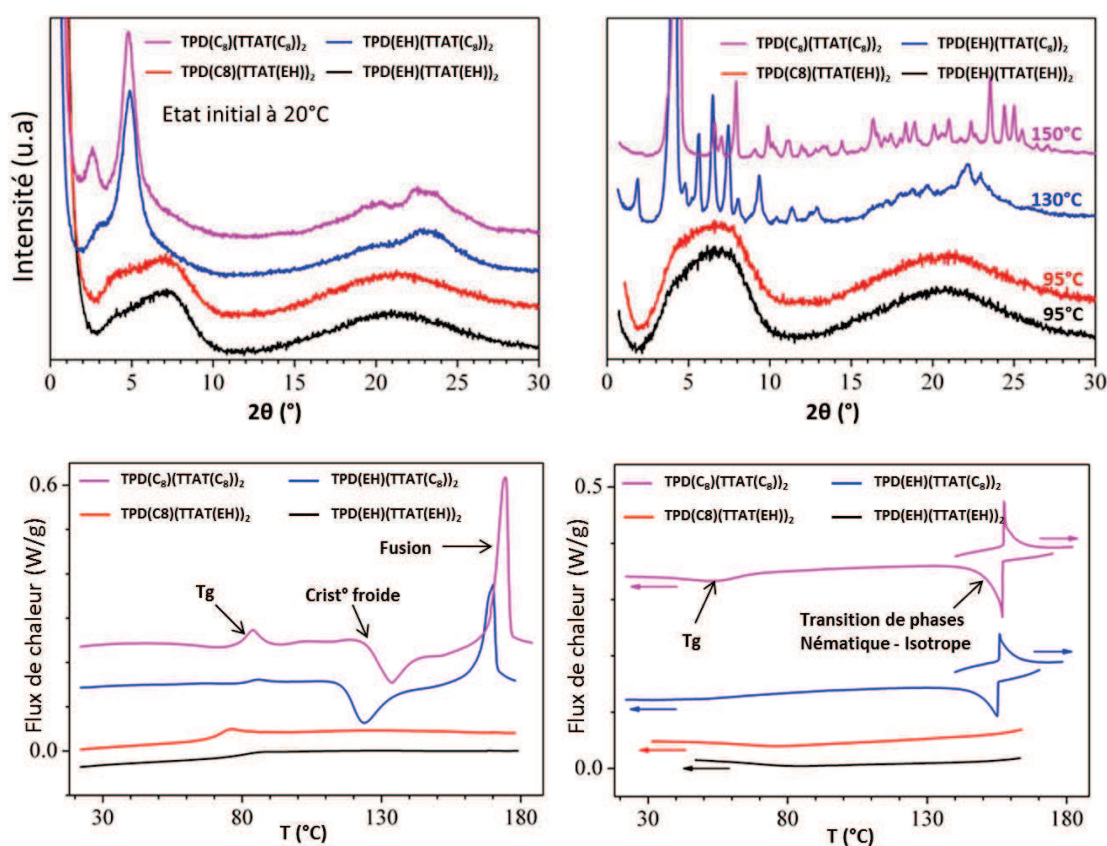


Figure 96 : clichés SAXS (haut) dans l'état initial (gauche) et à la montée en température (droite) et thermogrammes DSC (bas) à la montée en température (gauche) et à la remontée en température après une descente arrêtée à 125°C (droite) des molécules à base de TPD.

La ségrégation des segments rigides et souples est nettement plus développée dans l'état initial des molécules TPD(C₈)(TTAT(C₈))₂ et TPD(EH)(TTAT(C₈))₂, avec en particulier le signal SAXS (figure 96) aux grands angles qui se résout en deux maxima à 4,5 et 3,8 Å, provenant respectivement des domaines aliphatiques et de l'empilement des segments conjugués. La structure ségrégée qui en découle est de type colonnaire. Les colonnes, formées de l'empilement de segments aromatiques, sont espacées par des zones de basse densité électronique constituées de chaînes aliphatiques. L'orientation des colonnes est corrélée à longue distance,

comme indiqué par les textures biréfringentes obtenues au microscope optique en lumière polarisée ou Polarized Optical Microscopy (POM) (figure 97).

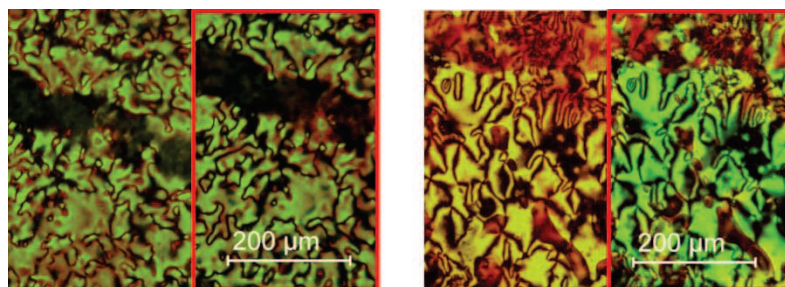


Figure 97 : texture POM du $\text{TPD}(\text{C}_8)(\text{TTAT}(\text{C}_8))_2$ (gauche) et $\text{TPD}(\text{EH})(\text{TTAT}(\text{C}_8))_2$ (droite) dans les phases nématique à 150°C (demi-images de gauche) et nématique vitrifiée (demi-images de droite).

En revanche, l'organisation latérale des colonnes n'est corrélée qu'à courte distance et se traduit par une intense réflexion élargie aux petits angles (maximum autour de $18-18,5 \text{ \AA}$; distance de corrélation par la formule de Scherrer : $\xi \approx 100 \text{ \AA}$). Cet état initial solide est compatible avec une structure nématique colonnaire figée, ce qui est confirmé par les textures Schlieren typiques de la phase nématique (figure 97), observées à la montée en température, au-delà du passage de la transition vitreuse vers 80°C . La fluidification est rapidement suivie de la cristallisation froide, puis de la fusion des phases cristallines vers un liquide isotrope classique autour de $170-175^\circ\text{C}$. La phase nématique colonnaire monotrope est restaurée à la descente en température, en passant la transition d'isotropisation vers $156-158^\circ\text{C}$ et peut-être figée à température ambiante, dans l'état vitreux. Les clichés SAXS des mésophases vitrifiées sont similaires pour les deux composés à la descente et pour $\text{TPD}(\text{EH})(\text{TTAT}(\text{C}_8))_2$ dans l'état initial. L'unique réflexion aux petits angles correspond à des colonnes constituées d'une seule pile de TAT et donc des demi-molécules. L'absence de périodicité correspondant à la molécule entière suggère que les cœurs centraux sont répartis de manière plutôt aléatoire entre les colonnes. Une réflexion additionnelle compatible avec cette périodicité est au contraire visible dans l'état initial du $\text{TPD}(\text{C}_8)(\text{TTAT}(\text{C}_8))_2$ (maximum vers $33-34 \text{ \AA}$, $\xi \approx 100 \text{ \AA}$, cf. représentation schématique figure 98).

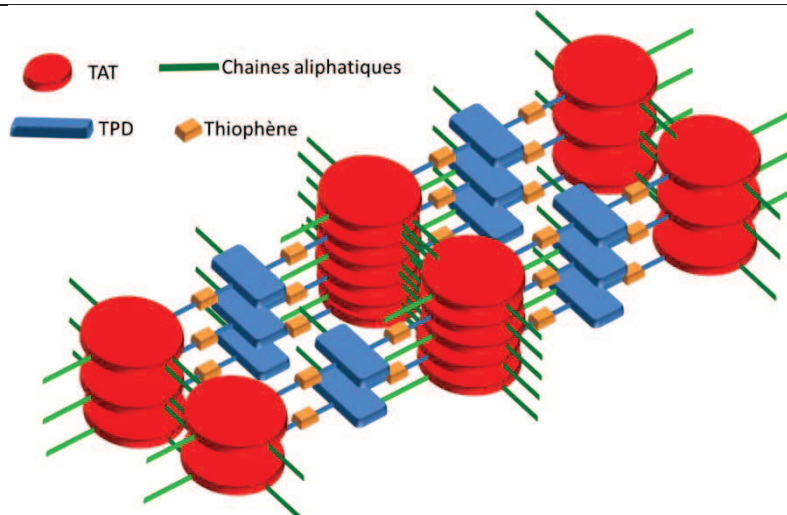


Figure 98 : représentation schématique de l'empilement des molécules dans $\text{TPD}(\text{C}_8)(\text{TTAT}(\text{C}_8))_2$.

Son origine est probablement l'auto-association des cœurs centraux, corrélant les positions des colonnes de TAT auxquelles ils sont reliés. La disparition de cette réflexion après passage dans la phase isotrope (figure 99) indiquerait alors l'effacement de la structure issue de l'auto-association de ces cœurs centraux.

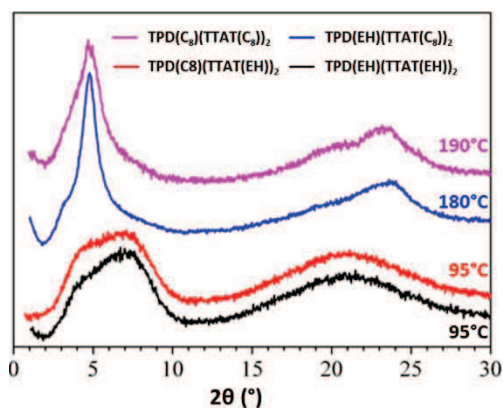


Figure 99 : clichés SAXS à la descente en température depuis la phase isotrope.

Dans le même ordre d'idée, le degré de désordre structural des phases cristallines observées sur ces deux matériaux, démontre que la molécule $\text{TPD}(\text{EH})(\text{TTAT}(\text{C}_8))_2$ est sensiblement moins organisée que $\text{TPD}(\text{C}_8)(\text{TTAT}(\text{C}_8))_2$, avec en particulier l'élargissement des réflexions aux grands angles et le début de leur coalescence en un halo diffus. L'évolution du polymorphisme dans la série peut être comprise avec des critères géométriques. Ainsi, la mesure de distances moléculaires sur des structures cristallines de référence montre que, du fait de la ramification, la chaîne EH, portée par le TPD central, se place sur un cylindre de diamètre 9 Å autour du cycle TAT. Un empilement régulier des cycles TAT requiert que la surface totale de la pile soit supérieure à la somme des sections des segments aliphatiques dans leurs conformations entièrement étirées, soit 22-22,5 Å² par segment linéaire autour de 80°C (température de transition

vitreuse). Avec une congestion complète des chaînes aliphatiques en périphérie, les cycles TAT empilés face-contre-face ne pourraient pas se rapprocher à moins de 4,7 Å, ce qui dépasse largement leur espacement naturel de 3,8 Å (calculé théoriquement). L'encombrement de la périphérie est probablement annihilé par des décalages et des inclinaisons de ces cycles qui répartissent les ramifications sur une surface plus grande, mais cette adaptation géométrique se fait au prix d'une moindre régularité de la structure qui ne se propage pas au-delà de l'échelle locale. L'encombrement des chaînes linéaires de **TPD(EH)(TTAT(C₈))₂** et **TPD(C₈)(TTAT(C₈))₂** autoriserait le rapprochement des cycles TAT jusqu'à 2,7 Å, soit bien en-deçà de leur espacement naturel. La disparition des contraintes stériques en périphérie permet alors la formation d'empilements réguliers des cycles TAT par interaction π , qui sont à l'origine des colonnes de la mésophase nématique et qui favorisent la cristallisation. La différence de polymorphisme entre les deux composés est également due à l'encombrement de la chaîne EH connectée aux TPD. Par le même mécanisme que pour les TAT, les chaînes EH empêchent les cœurs centraux du **TPD(EH)(TTAT(C₈))₂** de former des empilements π réguliers. Les décalages entre les cœurs conduisent alors à leur répartition statistique tout autour des colonnes et à la disparition de la périodicité de la molécule entière observée dans l'état initial de **TPD(C₈)(TTAT(C₈))₂**. Du fait de la connexion rigide avec les TAT, l'ensemble de l'organisation moléculaire est un peu perturbée par ces décalages, qui sont probablement aussi à l'origine du désordre structural dans la phase cristalline du **TPD(EH)(TTAT(C₈))₂**.

En résumé, la nature des chaînes alkyles a un profond impact sur les propriétés structurales de nos matériaux avec une sorte de graduation du désordre vers l'ordre au fur et à mesure que l'on remplace les chaînes éthylehexyles pour des chaînes linéaires octyles. L'effet le plus prononcé est clairement apporté par les chaînes sur le motif TAT. De fait, la substitution des chaînes EH par des chaînes octyles sur le TAT fait passer le composé d'un état amorphe à un état cristallin, le degré d'ordre de la phase cristalline pouvant être modulé en fonction de la nature de la chaîne sur le motif central TPD. Il est intéressant de noter que cette évolution de l'auto-organisation des segments rigides se déduit de l'allure des spectres UV-visible à l'état solide. Ainsi, par rapport aux spectres des deux composés amorphes (qui se superposent parfaitement), on observe un effet bathochrome pour les composés **TPD(C₈)(TTAT(C₈))₂** et **TPD(EH)(TTAT(C₈))₂** qui témoignent de l'établissement d'interactions π entre les unités TAT. L'effet plus intense des structures vibroniques pour **TPD(C₈)(TTAT(C₈))₂** s'explique ici par la disparition de la gêne stérique de la chaîne connectée au motif central TPD.

Les propriétés optiques, électrochimiques et thermiques de tous nos matériaux à base de chromophores encombrés sont résumées dans le tableau 30.

Chapitre 3 : Semi-conducteurs moléculaires

| Matériaux | λ_{\max} (sol., nm) | λ_{\max} (film, nm) | $E_g^{\text{opt.}}$ (eV) | HOMO (eV) | LUMO (eV) | $E_g^{\text{élec.}}$ (eV) | T_g (°C) |
|--|--------------------------------|--------------------------------|-----------------------------|--------------|--------------|------------------------------|---------------|
| Penta(EH)(TAT(C₈))₂ | 590 | 630 | 1,6 | - | - | - | |
| Ladder(C₈)(TAT(C₈))₂ | 485 | 525 | 2,1 | -5,2 | -3,0 | 2,2 | 50 |
| TPD(EH)(TTAT(EH))₂ | 500 | 507 | 2,1 | -5,3 | -3,3 | 2,0 | 80 |
| TPD(C₈)(TTAT(EH))₂ | 500 | 507 | 2,1 | -5,3 | -3,3 | 2,0 | 75 |
| TPD(C₈)(TTAT(C₈))₂ | 500 | 516 | 2,0 | -5,3 | -3,3 | 2,0 | 80 |
| TPD(EH)(TTAT(C₈))₂ | 500 | 516 | 2,0 | -5,3 | -3,3 | 2,0 | 80 |

Tableau 30 : principales propriétés optiques, électrochimiques et thermiques des motifs à base de chromophores encombrés.

Nous allons voir à présent comment ces modifications chimiques affectent les propriétés photovoltaïques de cette famille de molécules.

3.5. Propriétés photovoltaïques des matériaux possédants des chromophores encombrés

L'étape de caractérisation photovoltaïque des matériaux nécessitant un temps non négligeable, nous n'avons pu, au moment de la rédaction de ce manuscrit, réaliser l'étude complète de toutes nos molécules. Seule l'étude sur le **Penta(EH)(TAT(C₈))₂** a pu être finalisée à ce jour. La caractérisation complète (transport de charges et photovoltaïque) de la famille **TPD(TTAT)₂** est menée en collaboration avec Tianyan Han qui effectue sa thèse au laboratoire ICube au sein de l'équipe Matériaux pour Composants Électroniques et Photovoltaïques (MaCEPV). Pour cette série de **TPD(TTAT)₂**, seules les caractérisations photovoltaïques du **TPD(EH)(TTAT(C₈))₂** et du **TPD(C₈)(TTAT(C₈))₂** sont suffisamment avancées pour être discutées dans ce manuscrit. En ce qui concerne le **Ladder(C₈)(TAT(C₈))₂**, nous ne mentionnerons que les premiers résultats obtenus tout récemment.

3.5.1. Propriétés photovoltaïques du Penta(EH)(TAT(C₈))₂

Les meilleures performances basées sur le matériau donneur **Penta(EH)(TAT(C₈))₂** ont été obtenues en mélange avec le PC₇₁BM dans une cellule solaire en structure inverse (figure 79 du paragraphe 2.3.2). La concentration optimale de la solution du donneur est de 6 mg.mL⁻¹ dans CBz avec un ratio D/A de 1:4, 0,5% (v/v) d'additif DIO et une température de recuit de 120°C pendant 10 min. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 31.

| Molécule | Ratio (D/A) | DIO (% vol.) | V_{oc} (mV) | J_{sc} (mA.cm ⁻²) | FF (%) | η (%) |
|--|--------------|--------------|---------------|---------------------------------|-----------|------------|
| PTD(TTAT) ₂ | 1 : 5 | 0,6 | 830 | 9,4 | 45 | 3,5 |
| | 1 : 4 | 0 | 795 | 9,2 | 42 | 3,0 |
| Penta(EH)(TAT(C ₈)) ₂ | 1 : 5 | 0 | 810 | 8,9 | 40 | 2,9 |
| | 1 : 4 | 0,5 | 810 | 10,2 | 44 | 3,6 |

Tableau 31 : résultats photovoltaïques obtenus pour le Penta(EH)(TAT(C₈))₂.

A la lecture de ces résultats, nous pouvons tirer un certain nombre d'informations quant à l'effet de l'encombrement du cœur central dans le **Penta(EH)(TAT(C₈))₂**. Par comparaison avec le composé de référence **PTD(TTAT)₂**, (qui ne contient pas de thiophène alkylé supplémentaire de part et d'autre du cœur PTD), nous constatons d'abord que le ratio de PCBM ne diminue que très sensiblement, passant de 1:5 à 1:4 pour **Penta(EH)(TAT(C₈))₂**. Il en résulte également une légère augmentation de la J_{sc} et du FF .

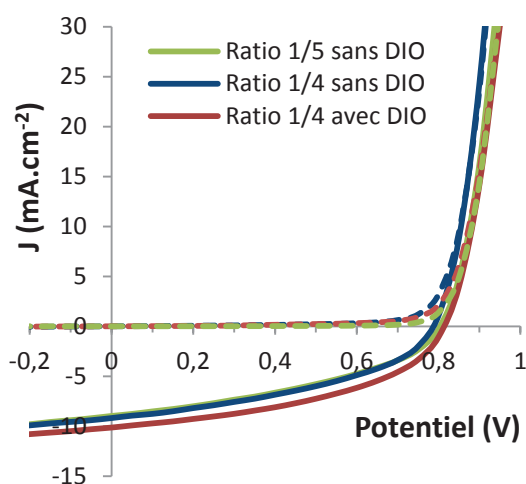


Figure 100 : courbes J-V pour les ratios 1:4, 1:5 sans DIO et 1:4 avec 0,5% DIO pour le Penta(EH)(TAT(C₈))₂.

Globalement, les caractéristiques électriques de la cellule à base de **Penta(EH)(TAT(C₈))₂** sont très proches de celles obtenues pour le **PTD(TTAT)₂**, avec une V_{oc} de 811 mV, un FF de 44% et une J_{sc} qui augmente légèrement jusqu'à 10,2 mA.cm⁻². L'augmentation du courant peut être attribuée ici à une plus grande longueur de conjugaison du cœur central dans le **Penta(EH)(TAT(C₈))₂**, synonyme de léger décalage bathochrome du spectre d'absorption. Ainsi le rendement de conversion photovoltaïque augmente très légèrement pour atteindre un PCE de 3,6%. Cet exemple démontre de façon empirique que l'introduction de chaînes encombrantes sur le chromophore central ne suffit pas à diminuer le ratio de PCBM nécessaire à l'optimisation du dispositif. Il apparaît clairement qu'il est nécessaire de prendre aussi en compte la forme

générale (linéaire, courbée etc...) de la molécule, mais aussi le volume occupé par les chaînes périphérique par rapport à la longueur du chromophore, entre deux unités TAT.

3.5.2. Propriétés photovoltaïques du Ladder(C₈)(TAT(C₈))₂

Comme nous l'avons déjà précisé, l'étude photovoltaïque du **Ladder(C₈)(TAT(C₈))₂** n'est pas totalement achevée et une seule série de caractérisation a pu être réalisée au moment de la rédaction de ce manuscrit. Néanmoins, les premières mesures permettent de préciser une tendance au niveau du comportement en mélange avec le PC₇₁BM. Comme pour tous nos matériaux, nous avons débuté l'étude avec des cellules d'architecture standard (figure 77 du paragraphe 2.3.2). Avant le passage éventuel en structure inverse, ce protocole permet de déterminer la température de recuit de la cellule optimal (impossible à réaliser en structure inverse à cause de la diffusion de l'anode d'Ag au travers de l'interface d'oxyde de molybdène puis de la couche active).¹⁷⁶ Nous avons ainsi fait varier le ratio de PC₇₁BM de 1:1 à 1:3 pour des solutions du matériau à 5mg.mL⁻¹ dans CHCl₃. Les résultats obtenus, à partir de la température de recuit idéal de 100 °C pendant 10 min, sont présentés dans le tableau 32.

| Molécule | Ratio (D/A) | V _{oc} (mV) | J _{sc} (mA.cm ⁻²) | FF (%) | PCE (%) |
|--|----------------|-------------------------|---|-----------|------------|
| Ladder(C ₈)(TAT(C ₈)) ₂ | 1 : 1 | 580 | 2,7 | 32 | 0,5 |
| | 1 : 2 | 640 | 3,6 | 31 | 0,7 |
| | 1 : 3 | 690 | 3,6 | 31 | 0,8 |

Tableau 32 : premiers résultats photovoltaïques pour le Ladder(C₈)(TAT(C₈))₂.

Le ratio 1:3 conduit aux meilleures performances, avec un rendement de conversion de 0,8%. Le ratio 1:2 présente toutefois des performances très similaires (PCE = 0,7 %) à celles obtenues avec le ratio 1:3, du fait des valeurs de J_{sc} et FF identiques (respectivement 3,6 mA.cm⁻² et 31%) mais d'une V_{oc} légèrement plus faible (640 mV au lieu de 690 mV pour le ratio 1 :3).

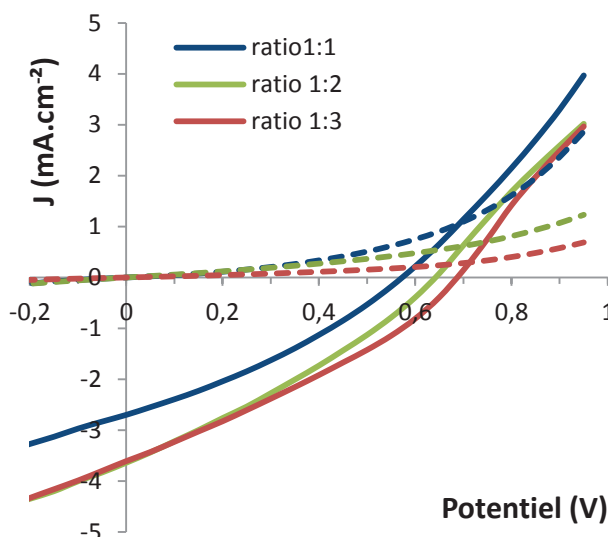


Figure 101 : courbes J-V en fonction du ratio en PC₇₁BM pour Ladder(C₈)(TAT(C₈))₂.

En l'absence d'un test à plus fort ratio, il est prématuré de conclure sur le ratio optimum concernant cette molécule. Néanmoins, on peut déjà conclure que le ratio 1:1 est loin de cet optimum. Nous voyons donc que l'encombrement du cœur central par l'utilisation du système Ladder n'est pas suffisant pour réduire efficacement le ratio en PCBM nécessaire au fonctionnement du dispositif. Sur ce cas particulier, il est clair que le gap optique relativement élevé du **Ladder(C₈)(TAT(C₈))₂** est un facteur limitant pour l'absorption des photons et donc l'obtention d'un courant de court-circuit élevé. L'étude de cette molécule permet néanmoins de mettre en évidence que l'encombrement stérique du chromophore central (par des chaînes alkyles) n'est probablement pas le seul paramètre qui influence le ratio D/A optimal. Afin de pouvoir tirer plus de conclusions sur les propriétés de ce matériau, il est nécessaire d'attendre de compléter les caractérisations photovoltaïques et morphologiques de ce matériau au sein de la couche active.

3.5.3. Propriétés photovoltaïques des matériaux à base de TPD

Pour des raisons de disponibilité de matière, nous avons débuté l'étude de la série des 4 molécules à base TPD par la version **TPD(EH)(TTAT(C₈))₂**. Pour rappel, cette molécule est une version cristalline portant des chaînes octyles linéaires sur le TAT. Cependant, elle n'est pas celle de la série qui présente le plus haut degré de cristallinité, du fait du léger encombrement apporté par sa chaîne ramifiée greffée sur le motif électro-déficient central, le TPD. Ici encore, nous commençons par déterminer le ratio optimal en mélange avec le PC₇₁BM dans une cellule à architecture standard. Nous avons donc fait varier le ratio D/A de 1:1 à 1:4 pour des solutions à 5 mg.mL⁻¹ dans CHCl₃. Les résultats obtenus avec une température de recuit de 100°C pendant 10 min, qui est apparue comme optimale, sont donnés dans le tableau 33.

| Molécule | Ratio (D/A) | V _{oc} (mV) | J _{sc} (mA.cm ⁻²) | FF (%) | η (%) |
|---|----------------|-------------------------|---|-----------|------------|
| TPD(EH)(TTAT(C ₈)) ₂ | 1 : 1 | 735 | 3,4 | 32 | 0,8 |
| | 1 : 2 | 750 | 4,3 | 31 | 1,0 |
| | 1 : 3 | 440 | 3,7 | 32 | 0,5 |
| | 1 : 4 | 660 | 2,5 | 32 | 0,5 |

Tableau 33 : résultats photovoltaïques du TPD(EH)(TTAT(C₈))₂ en fonction du ratio en PC₇₁BM.

Il apparaît clairement que le meilleur ratio parmi les quatre testés se situe entre le ratio 1:1 et 1:2, avec un résultat plus élevé pour le ratio 1:2, qui permet d'atteindre un rendement de conversion de 1%. Nous retrouvons une fois de plus une V_{oc} élevée de 750 mV, similaire à nos autres matériaux. Cette valeur de V_{oc} est en accord avec nos mesures des niveaux énergétiques HOMO. Nous avons donc par la suite affiné les conditions en faisant varier les ratios autour de 1:1 et 1:2 (tableau 34), avec cette fois l'utilisation d'une cellule à architecture inverse et une température de pré-recuit de 80°C pendant 10 min qui semble être plus adaptée pour ce matériau dans le cadre de cette architecture.

| Molécule | Ratio (D/A) | V _{oc} (mV) | J _{sc} (mA.cm ⁻²) | FF (%) | η (%) |
|---|----------------|-------------------------|---|-----------|------------|
| TPD(EH)(TTAT(C ₈)) ₂ | 1 : 0,5 | 795 | 3,2 | 53 | 1,4 |
| | 1 : 1 | 760 | 6,2 | 36 | 1,7 |
| | 1 : 1,5 | 800 | 5,9 | 46 | 2,2 |
| | 1 : 2 | 730 | 5,9 | 46 | 2,0 |

Tableau 34 : résultats photovoltaïques du TPD(EH)(TTAT(C₈))₂ en fonction du ratio en cellule inverse.

Nous voyons effectivement que le ratio optimal pour le TPD(EH)(TTAT(C₈))₂ correspond au ratio de 1:1,5 qui est intermédiaire aux deux précédents. Le rendement de conversion évolue ainsi à 2,2% avec une amélioration de tous les paramètres. La meilleure cellule affiche une V_{oc} de 800 mV, une J_{sc} de 5,9 mA.cm⁻² et un FF de 46%. Afin de voir s'il est possible d'augmenter le courant de court-circuit en augmentant l'épaisseur de la couche active, nous avons préparé une solution dans les conditions définies comme optimales en augmentant simplement la concentration du TPD(EH)(TTAT(C₈))₂ à 7,5 mg.mL⁻¹ dans CHCl₃. Nous avons également cherché pour la concentration 5 mg.mL⁻¹ le pourcentage de DIO nécessaire pour une éventuelle amélioration des performances, ce dernier a été estimé à 0,3% en volume. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 35.

| Molécule | Ratio (D/A) | Concentration (mg.ml ⁻¹) | DIO (% vol.) | V _{oc} (mV) | J _{sc} (mA.cm ⁻²) | FF (%) | η (%) |
|---|----------------|---|-----------------|-------------------------|---|-----------|------------|
| TPD(EH)(TTAT(C ₈)) ₂ | 1 : 1,5 | 7,5 | 0 | 750 | 5,3 | 50 | 2,0 |
| | 1 : 1,5 | 5 | 0,3 | 765 | 6,9 | 51 | 2,7 |

Tableau 35 : effet de l'augmentation de la concentration en matériaux donneur et de l'ajout de DIO sur les propriétés photovoltaïques.

Vraisemblablement, l'augmentation de l'épaisseur de la couche active (qui reste à mesurer) ne permet pas d'améliorer la J_{sc} . En effet, celle-ci est légèrement moins bonne que la J_{sc} obtenue pour la concentration à 5 mg.mL⁻¹, qui s'accompagne aussi d'un V_{oc} plus faible. On observe néanmoins une petite amélioration du FF qui monte jusqu'à 50%. Par contre, l'ajout de DIO à la concentration 5 mg.mL⁻¹ permet une nette amélioration de la J_{sc} et du FF qui passent respectivement de 5,9 à 6,9 mA.cm⁻² et de 46 à 51%. Le rendement de conversion progresse en conséquence jusqu'à 2,7%. Le **TPD(EH)(TTAT(C₈))₂** est notre matériaux d'architecture en haltère avec les unités TAT aux extrémités (depuis le **DPP(TTAT)₂** présenté par T. Bura), à afficher un FF de plus de 50%. Ce résultat montre que l'on a réussi ici, en utilisant une unité centrale de nature TPD stériquement encombrée, à diminuer nettement le ratio en PCBM en comparaison aux matériaux ne portant aucune chaîne alkyle.

Ces conditions de mise en œuvre ont ensuite été appliquée au composé de la série qui présente un plus fort caractère cristallin : le **TPD(C₈)(TTAT(C₈))₂**. La caractérisation des propriétés photovoltaïques a été effectuée directement sur des cellules d'architecture inverse. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 36 et sont comparés à ceux obtenus avec le **TPD(EH)(TTAT(C₈))₂** dans les mêmes conditions.

| Molécule | Ratio (D/A) | Concentration (mg.ml ⁻¹) | DIO (% vol.) | V _{oc} (mV) | J _{sc} (mA.cm ⁻²) | FF (%) | η (%) |
|--|----------------|---|-----------------|-------------------------|---|-----------|------------|
| TPD(EH)(TTAT(C ₈)) ₂ | 1 : 1,5 | 5 | 0,3 | 765 | 6,9 | 51 | 2,7 |
| TPD(C ₈)(TTAT(C ₈)) ₂ | 1 : 1,5 | 5 | 0,3 | 791 | 8,6 | 60 | 4,1 |

Tableau 36 : résultats photovoltaïques du **TPD(C₈)(TTAT(C₈))₂** obtenus dans les mêmes conditions que pour le **TPD(EH)(TTAT(C₈))₂**.

Une nette amélioration des performances photovoltaïques peut être observée par l'utilisation de **TPD(C₈)(TTAT(C₈))₂** dans les mêmes conditions que **TPD(EH)(TTAT(C₈))₂**. En effet, tous les paramètres électriques se retrouvent améliorés avec notamment une augmentation de la J_{sc} et du FF , qui passent respectivement de 6,9 à 8,6 mA.cm⁻² et de 51 à 60%. Le rendement photovoltaïque évolue donc fortement pour atteindre une valeur de 4,1%, ce qui place cette molécule à un niveau de performances supérieure à la molécule **p-PTD(TTAT)₂** étudiée au paragraphe 2, malgré une gamme de longueurs d'ondes d'absorption très

nettement décalée vers le bleu. En réalité, la propriété d'absorption de cette molécule (band-gap de 2,0 eV), est assez comparable à celle du poly(3-héxylthiophène), référence du domaine.

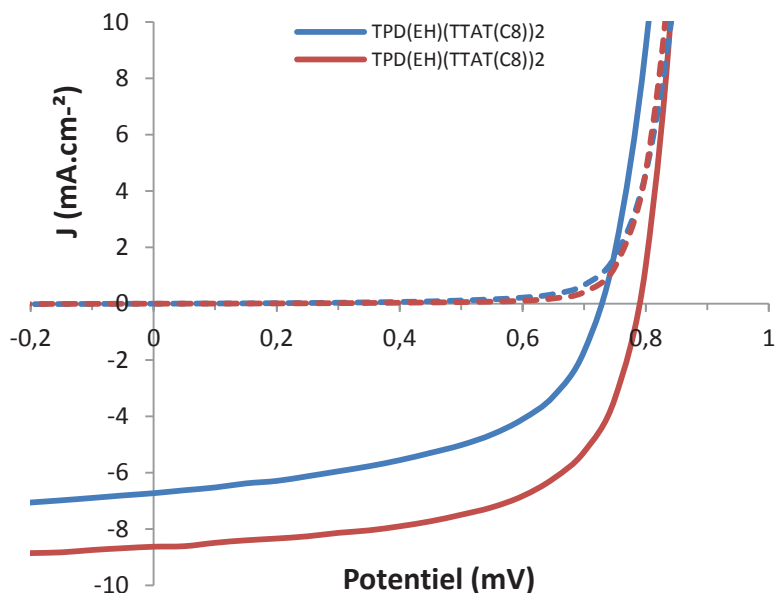


Figure 102 : courbes J-V des composés $\text{TPD}(\text{C}_8)(\text{TTAT}(\text{C}_8))_2$ et $\text{TPD}(\text{EH})(\text{TTAT}(\text{C}_8))_2$ obtenues en cellule inverse.

L'amélioration des performances photovoltaïques pour $\text{TPD}(\text{C}_8)(\text{TTAT}(\text{C}_8))_2$ peuvent s'expliquer par la différence de propriétés structurales avec $\text{TPD}(\text{EH})(\text{TTAT}(\text{C}_8))_2$. Nous avons pu voir plus haut que ces deux matériaux présentent une organisation de type colonnaire avec un empilement des TAT. Cependant, le $\text{TPD}(\text{C}_8)(\text{TTAT}(\text{C}_8))_2$ présente en outre, et contrairement au $\text{TPD}(\text{EH})(\text{TTAT}(\text{C}_8))_2$, un empilement des cœurs centraux qui engendre très certainement un transport de charges plus efficace et donc l'amélioration de la J_{sc} et du FF . Il est cependant encore trop tôt pour confirmer cette hypothèse puisque la caractérisation des propriétés de transport de la série de molécules est toujours en cours de mesure (par Tianyan Han, au laboratoire), au moment de la rédaction de ce manuscrit. Les propriétés optoélectroniques des molécules amorphes de cette série restent donc à caractériser en intégralité.

3.6. Conclusion

Dans le paragraphe 2, nous avons émis l'hypothèse que l'utilisation de chromophores « nus » comme élément central entre les unités TAT, pouvait être une des causes du fort ratio en PCBM nécessaire au bon fonctionnement de nos composés (donneur d'électrons) dans des dispositifs solaires organiques. En partant de cette hypothèse, nous nous sommes proposé de suivre l'influence de l'encombrement stérique au niveau du chromophore central sur le taux de PCBM optimal et sur les performances qui en découlent. Nous avons

pour cela réalisé la synthèse de trois nouveaux matériaux dont les cœurs centraux ont été encombrés de diverses façons par la présence de chaînes alkyles. Cette méthode nous a fourni quelques conclusions préliminaires, qui restent bien évidemment à affiner avec la poursuite de l'étude approfondie de ces molécules. En effet, pour la première série à base de thiéno-pyrroledione (TPD), le ratio en PCBM a diminué de façon notable avec un ratio optimal de 1:1,5. Ce qui a permis dans le cas du **TPD(C₈)(TAT(C₈))₂** d'obtenir un rendement de conversion de 4,1% avec en particulier un *FF* élevé de 60%. Inversement les composés **Ladder(C₈)(TAT(C₈))₂** et **Penta(EH)(TAT(C₈))₂** de la deuxième et troisième série, ont montré qu'il ne suffisait pas d'encombrer le cœur central pour atteindre un ratio optimal proche de 1:1. Il semblerait qu'il faille aussi prendre en compte la forme et la géométrie de la molécule, ainsi que l'orientation des chaînes alkyles encombrantes. Par exemple, il est raisonnable de penser que le motif ladder qui intègre les deux chaînes alkyles du même côté du chromophore conjugué n'est pas idéal puisqu'un noyau de fullerène peut aisément s'approcher de l'autre côté. L'allongement du cœur central dans le cas de la molécule **Penta(EH)(TAT(C₈))₂** démontre que tous les paramètres influent de façon importante sur la morphologie finale en mélange avec le PCBM et soulignent également la difficulté de l'étape initiale de la conception moléculaire permettant d'anticiper les propriétés finales. Il apparaît dès lors nécessaire d'utiliser une approche méticuleuse dans l'étude de ce type de molécule, par modification successive de chaque paramètre de la structure chimique.

La partie suivante peut alors apparaître totalement surprenante, puisqu'elle remet en question une partie de ce que l'on a appris des exemples étudiés précédemment. En effet, les molécules qui suivent sont le fruit de la réunion des deux plateformes chimiques pour l'OPV, développées et étudiées en collaboration avec l'équipe du Dr Raymond Ziessel, à savoir l'unité TAT et l'unité Bodipy. L'architecture moléculaire qui en découle est de fait fortement différente des molécules qui viennent d'être présentées.

4. Chromophore central à base de Bodipy (Bore-dipyrométhène)

Le bore-dipyrométhène ou Bodipy (figure 103) est un colorant couramment utilisé dans de nombreux domaines d'application pour ses propriétés d'absorption assez remarquables.¹⁷⁷⁻¹⁸²

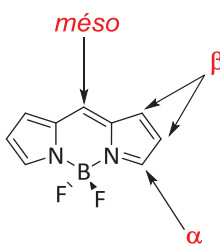


Figure 103 : structure du Bodipy.

Les différentes possibilités de substitution du Bodipy lui confèrent une grande variété de propriétés optiques et électrochimiques intéressantes pour des applications comme le transfert d'énergie¹⁸³, la fluorescence¹⁸⁴, ou le photovoltaïque organique¹⁸⁵. T. Bura et *al.* ont publiés en 2011 la synthèse d'une série de molécules utilisant le Bodipy comme plateforme chimique sur laquelle est éventuellement fixé une unité TAT (figure 104 molécules B et C), dans le but d'apporter de la solubilité et de l'organisation.¹⁵⁶ Le TAT a été greffé au Bodipy en position α (**B**) par une liaison vinylique ou encore en position méso (**C**) par une liaison éthynylique, sachant que la conjugaison est plus marquée dans le premier cas.

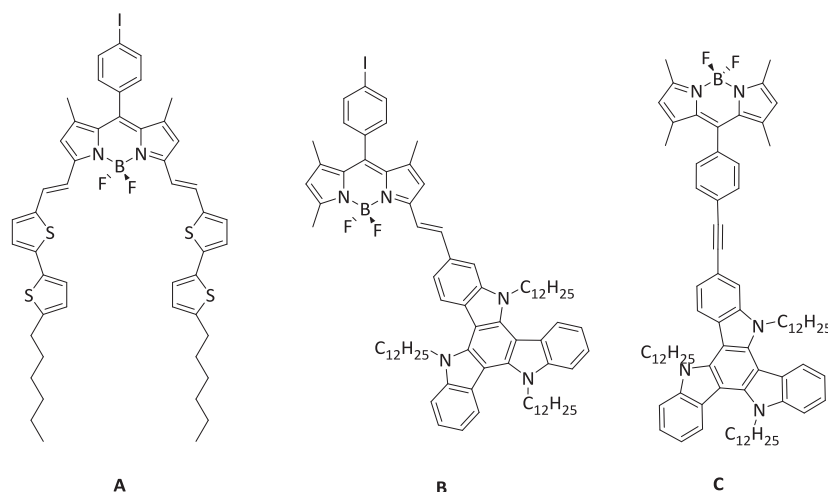


Figure 104 : matériaux à base de Bodipy utilisés en OPV par T. Bura et *al.*

A la suite de cette étude, T. Bura et *al.* ont publié en 2012 la structure d'un Bodipy (figure 104 A) substitué d'une part en position α par des groupements bi-thiophène reliés au Bodipy par des doubles liaisons et d'autre part substitué en position *méso* par un *p*-Iodobenzène. Le rôle des thiophènes consiste ici à apporter de la solubilité, mais aussi de la densité électronique afin d'augmenter la conjugaison au travers du matériau et donc de décaler plus loin vers le rouge la gamme de longueurs d'ondes absorbées. Ces trois matériaux ont tous été testés en cellule solaire à architecture standard avec l'utilisation du PC₆₁BM comme accepteur d'électrons. Afin de pouvoir comparer leurs propriétés photovoltaïques, nous avons présenté les résultats ainsi obtenus au sein du tableau 37.

| Molécule | Cathode | Ratio (D/A) | V _{oc} (mV) | J _{sc} (mA.cm ⁻²) | FF (%) | η (%) | μ _{h+} (cm ² .V ⁻¹ .s ⁻¹) | μ _{e-} (cm ² .V ⁻¹ .s ⁻¹) |
|----------|--------------|----------------|-------------------------|---|-----------|------------|---|---|
| A | Ca/Al | 1 : 0,5 | 700 | 14,3 | 47 | 4,7 | 1.10⁻³ | 1.10⁻³ |
| B | Ca/Al | 1 : 1 | 830 | 3,6 | 29 | 0,90 | 4.10 ⁻⁴ | - |
| C | Al | 1 : 2 | 570 | 0,5 | 28 | 0,08 | - | - |

Tableau 37 : résultats photovoltaïques des matériaux à base de Bodipy synthétisés par T. Bura *et al.*

Les deux premiers matériaux synthétisés (**B**) et (**C**) ont fourni des rendements de conversion faibles, respectivement 0,90% et 0,08%. Il y a en réalité assez peu de similitudes entre ces deux molécules en dehors du synthon bodipy commun. Cependant, cette différence de rendement s'explique en grande partie par l'absorption UV-visible de ces matériaux (figure 105) ainsi que par leur aptitude au transport de charges libres. En effet, la présence du TAT en position méso dans (**C**) induit une torsion entre le Bodipy et le TAT qui empêche le π-stacking et conduit à un matériau ne présentant pas de transport de charges détectable en OFET. Pour la molécule (**B**), une mobilité de trous correcte de l'ordre de 4.10⁻⁴ cm².V⁻¹.s⁻¹ a pu être mesurée et en combinaison avec sa meilleure absorption, un rendement beaucoup plus élevé a naturellement été obtenu. Cependant, les performances restent faibles (0,9 %) et les aspects limitants de ce matériau en cellule solaire ne sont toujours pas évidents.

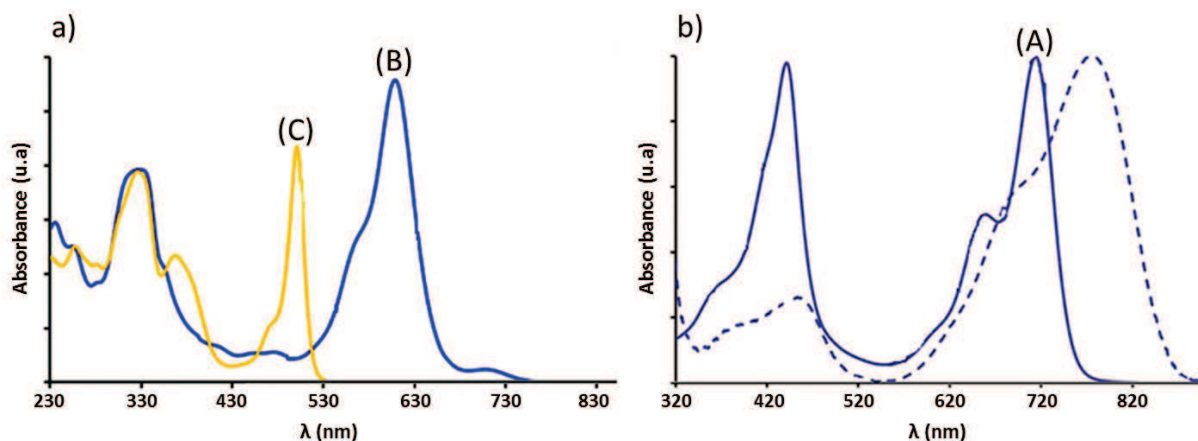


Figure 105 : propriétés d'absorption en solution des molécules B (courbe bleue, fig. a) et C (courbe jaune, fig. a) ainsi que de la molécule A (fig. b) en solution (trait plein) et à l'état solide (pointillés).

Le matériau (**A**) a dès le départ présenté des propriétés intéressantes, avec notamment un transport de charge ambipolaire efficace (par OFET) avec des mobilités de trous et d'électrons équilibrées de l'ordre de 1.10⁻³ cm².V⁻¹.s⁻¹. Comparé aux composés (**B**) et (**C**), l'absorption est également fortement décalée vers les grandes longueurs d'ondes, avec un maximum d'absorption de la bande ICT à environ 720 nm en solution. Le composé (**A**) présente en outre un caractère très cristallin, pour lequel il a été possible de faire croître un monocristal et de démontrer une structure moléculaire très plane (figure 106). Toutes ces propriétés ont

permis aux auteurs d'obtenir un rendement de conversion très intéressant à l'époque de 4,7%, avec notamment une densité de courant de court-circuit très élevée de plus de 14 mA.cm^{-2} .

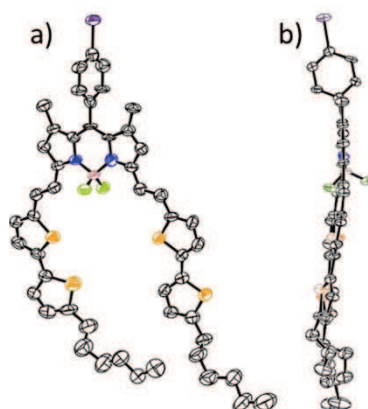


Figure 106 : structure a) vue de face b) vue de profil due la molécule Bodipy A obtenue par diffraction des rayons X sur monocristal.

D'après les informations et les observations obtenues sur l'étude de nos matériaux à base de TAT, l'utilisation du Bodipy (**A**) comme chromophore central entre deux TAT nous a semblé être une perspective intéressante et originale. En effet, outre ses bonnes propriétés d'absorption et son caractère plan notés ci-dessus, cette molécule possède deux pendentifs bithiophène terminés par une chaîne hexyle, qui en plus d'apporter un peu de solubilité apportera un encombrement stérique entre les TAT. Contrairement aux matériaux (**B**) et (**C**), dans notre cas la liaison entre les TAT et le Bodipy se fera sur les positions β -pyrrolique de ce dernier. Pour des raisons stériques, sachant qu'il a été démontré dans la littérature¹⁸⁶ qu'une liaison C-C dans ces positions β -pyrrolique entraînait une forte torsion du squelette conjugué du fait de la gêne stérique entre les méthyles en position γ (ou positions 1 et 7) et les groupements greffés en position β -pyrrolique, nous avons choisi d'utiliser dans un premier temps un lien éthynylique entre les unités TAT et le Bodipy central. Dans un second temps, souhaitant aller plus loin dans l'investigation de ce matériau et de ses dérivés, nous avons décidé d'utiliser une liaison vinylique. Outre la modification de propriétés attendues, cette dernière molécule représentait un défi synthétique, puisque des doubles liaisons dans ces positions β -pyrroliques n'avaient jamais été introduites, lorsque deux fonctions stilbènes se trouvent déjà en position α -pyrrolique. Les deux molécules cibles ainsi envisagées sont représentées dans la figure 107.

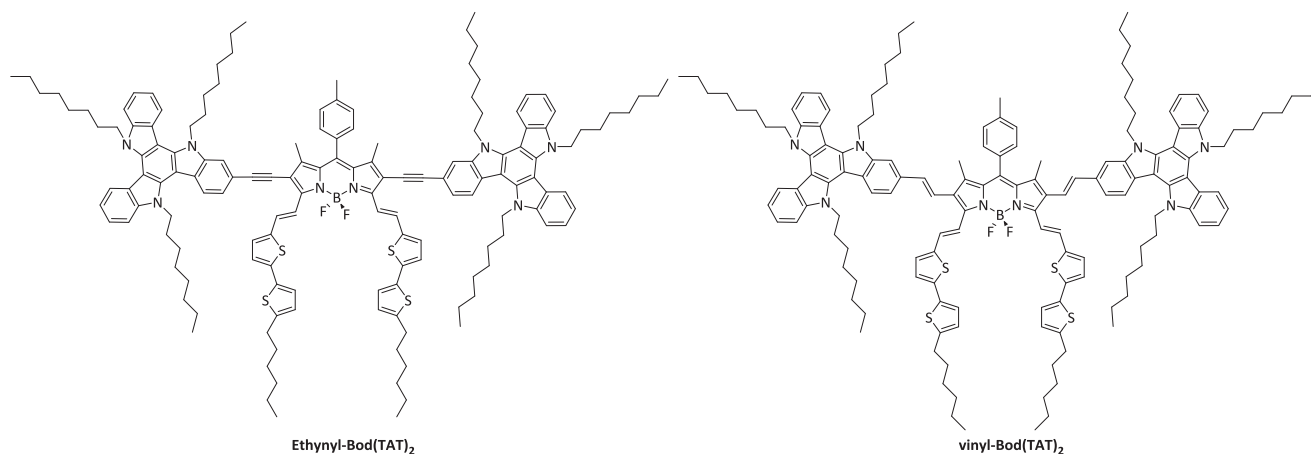


Figure 107 : molécules cibles à base de TAT utilisant le Bodipy A comme cœur central.

Nous discuterons dans la suite de ce paragraphe, de la stratégie de synthèse adoptée pour ces deux matériaux. Nous présenterons ensuite les propriétés optiques, électrochimiques, et structurales obtenues à partir de ces molécules. Enfin, nous discuterons des résultats photovoltaïques obtenus en cellule solaire.

4.1. Synthèse des molécules cibles à base de Bodipy

4.1.1. Synthèse de l'Ethynyl-Bod(TAT)₂

Le travail de synthèse des matériaux à base de Bodipy a été mené en collaboration avec Antoine Mirloup et Quentin Huault qui effectuent leurs thèses au sein du Laboratoire de Chimie Organique et Spectroscopies Avancées (LCOSA) à l'ICPEES, sous la direction du Dr. Raymond Ziessel. J'ai participé plus particulièrement à la synthèse du premier composé, l'**Ethynyl-Bod(TAT)₂**. La seconde molécule, le **Vinyl-Bod(TAT)₂** a vu le jour entre les mains de Q. Huault qui a réussi à développer la bonne approche synthétique pour atteindre cette molécule.

Afin de pouvoir réaliser la synthèse de l'**Ethynyl-Bod(TAT)₂**, il a fallu apporter quelques modifications sur la structure du Bodipy (**A**) synthétisée par T. Bura. Premièrement, le *p*-iodobenzène en position méso du Bodipy a été remplacé par un motif *p*-tolyle dans le but d'éviter toutes réactions non désirables lors du couplage croisé au palladium. Les positions β du Bodipy ont ensuite été iodées, avant l'étape d'introduction des motifs bithiophènes par une double condensation de Knoevenagel.

L'**Ethynyl-Bod(TAT)₂** (schéma 34) est obtenu par un couplage de Sonogashira entre le TAT (**76**) et le Bodipy (**86**). Le rendement de la réaction dépend fortement de la nature du solvant, de la base et de la température du milieu réactionnel. Les meilleurs taux de conversion sont obtenus par l'utilisation du solvant DMF avec la diisopropylamine comme base à une température de 90°C.

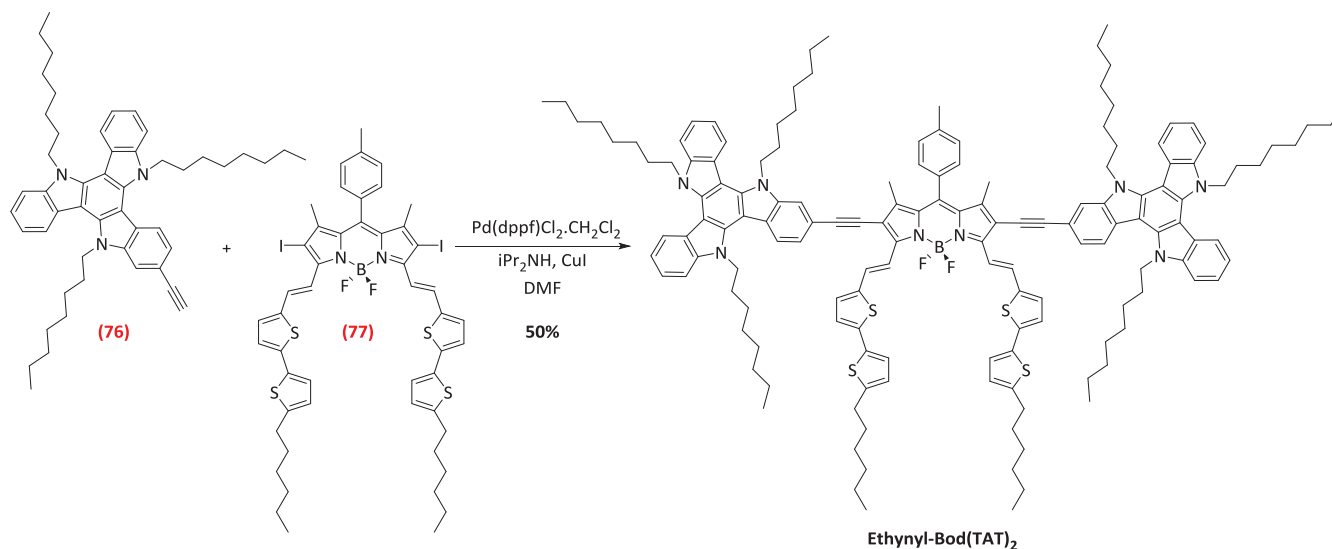


Schéma 34 : synthèse de l'Ethynyl-Bod(TAT)₂.

Les réactions menées dans le toluène à 110°C avec l'utilisation de la triéthylamine comme base ont systématiquement donnés des rendements de conversion inférieurs à 20%. Nous avons en effet observé dans ces conditions, un homo-couplage plus important entre les unités TAT (76) et une déshalogénéation totale ou partielle du Bodipy (77). La purification sur colonne chromatographique de l'Ethynyl-Bod(TAT)₂ s'est révélée très compliqué. En effet la solubilité limitée de notre composé dans l'éluant choisi et sa dégradation évidente au cours de la purification sur colonne, nous a amené à purifier rapidement une première fois sur colonne et procéder ensuite à plusieurs précipitations successives dans un mélange de solvant à base de CH₂Cl₂/Pentane. L'analyse RMN montre que l'on arrive à obtenir le composé visé avec une bonne pureté.

4.1.2. Synthèse du Vinyl-Bod(TAT)₂

La synthèse du dérivé Vinyl-Bod(TAT)₂ a été plus compliquée que la version avec les triples liaisons. Antoine, Quentin et moi avons essayé en parallèle plusieurs voies de synthèse (schéma 35) qui se sont révélées infructueuses. La première approche, certainement la plus évidente à imaginer, consistant à réaliser une réaction de Horner-Emmons entre un dérivé ylure de phosphonium du TAT et un dérivé dialdéhyde du Bodipy n'a pas porté ses fruits. En effet, l'étape de formation de l'ylure de phosphonium s'est systématiquement conclue par la dégradation du composé TAT. Une seconde approche plus couteuse à tous points de vue, car nécessitant de travailler sur le composé final Ethynyl-Bod(TAT)₂, a consisté à essayer de réduire les triples liaisons sélectivement en doubles liaisons par l'utilisation d'un catalyseur au palladium en

présence d'acide formique. Cette méthode d'écrite dans la littérature par R. Shen et *al.*¹⁸⁷ permet, d'après les auteurs, de réduire sélectivement les triples liaisons en doubles liaisons, E ou Z sélectivement, ou encore en simple liaison, par le choix d'un couple catalyseur-ligand et par le contrôle du ratio en acide formique engagé dans la réaction. Dans notre cas cela n'a malheureusement pas fonctionné. Peut-être que la trop faible quantité d'**Ethynyl-Bod(TAT)₂** engagée en réaction ne nous ont pas permis d'être très précis dans la pesée des réactifs. Enfin, un dernier essai infructueux a consisté à coupler sur les positions β du Bodipy (**77**) un groupement triméthyl(vinyle)étain afin d'obtenir le dérivé alcène du Bodipy. L'idée étant de l'engager ensuite dans une réaction de Heck avec le dérivé halogéné du TAT. Malheureusement, la première étape n'a pas fonctionné et nous n'avons jamais obtenu le dérivé di-alcène.

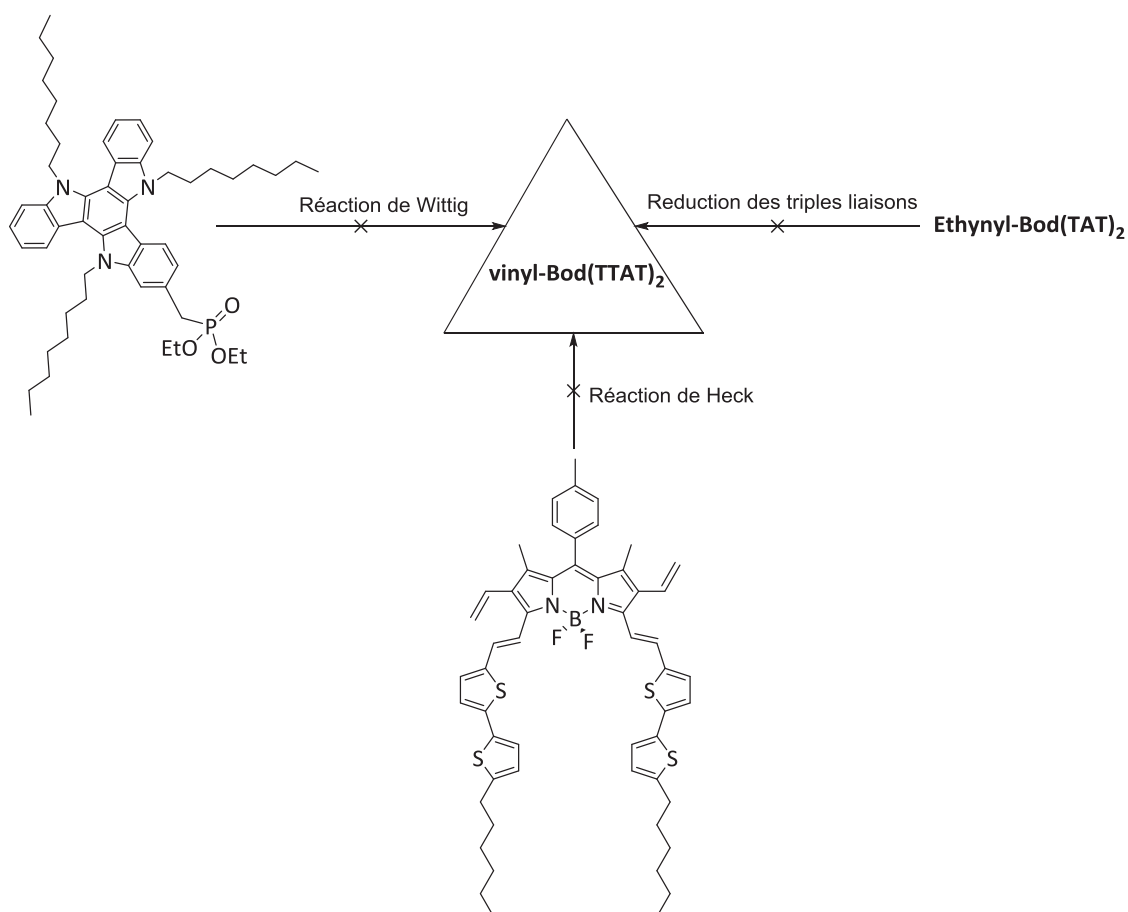


Schéma 35 : voies de synthèses testées pour l'obtention du Vinyl-Bod(TAT)₂.

Finalement, la solution a été trouvée par Q. Huault et a consisté à utiliser du triméthyl(2-dioxaborolan)vinyle étain (**78**) (schéma 36) qui par un premier couplage de Stille sur le bromo TAT (**76**) a permis d'obtenir le vinyle TAT borylé (**79**).

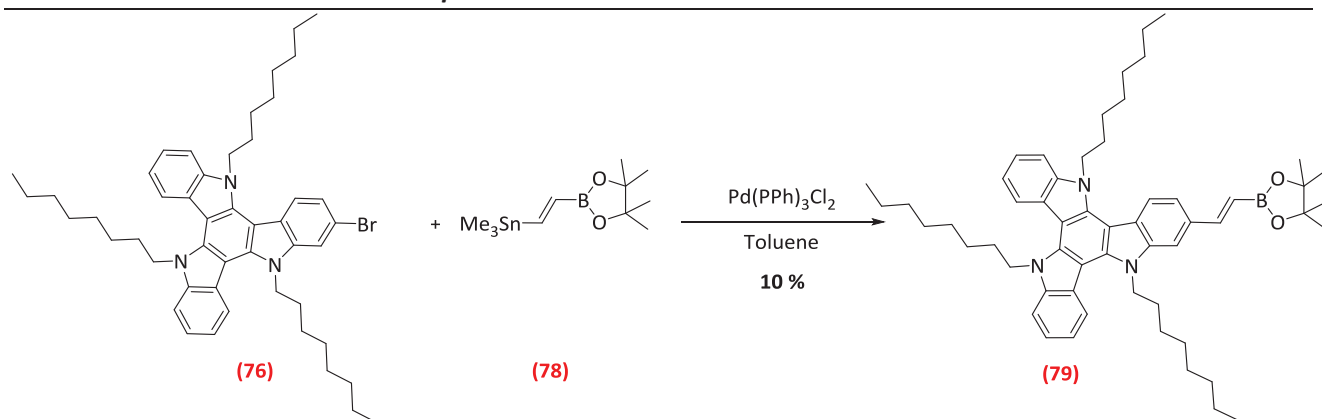


Schéma 36 : synthèse de vinyl TAT borylé.

Le très faible rendement de la réaction (10%) s'explique en partie par la décomposition du produit quand ce dernier est purifié sur colonne chromatographique. Le **Vinyl-Bod(TAT)₂** est enfin obtenu par un couplage de Suzuki (schéma 37) entre le TAT (79) et le Bodipy diiodé (77) avec l'utilisation de palladium tetrakistriphénylphosphine comme catalyseur et de carbonate de césium comme base. De même que pour l'**Ethynyl-Bod(TAT)₂**, la purification du **Vinyl-Bod(TAT)₂** s'effectue principalement à l'aide de plusieurs précipitations dans des mélanges de solvants. La RMN permet, outre de confirmer la bonne pureté du produit final, de s'assurer de la configuration *trans* des doubles liaisons vinyliques.

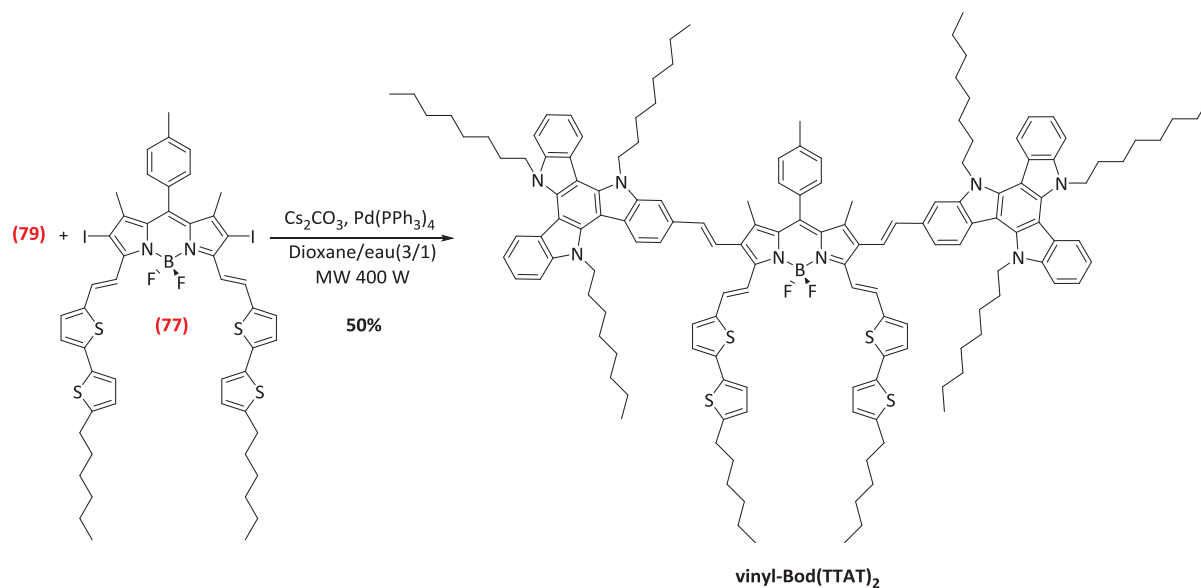


Schéma 37 : synthèse du Vinyl-Bod(TAT)₂.

Nous allons maintenant discuter des propriétés optiques, électrochimiques et structurales ainsi que des résultats photovoltaïques obtenus sur ces deux molécules.

4.2 Propriétés optiques, électrochimiques et structurales des matériaux à base de Bodipy comme chromophore central

4.2.1 Propriétés optiques

Les spectres d'absorption (figure 108) en solution de nos deux composés réalisés dans le chloroforme, présentent presque la même signature spectrale avec trois bandes d'absorption aux faibles longueurs d'ondes entre 300 nm et 500 nm et deux bandes d'absorption aux grandes longueurs d'ondes entre 650 et 850 nm. On observe pour le **Vinyl-Bod(TAT)₂** un léger décalage hypsochrome d'environ 10 nm du maximum d'absorption comparé à l'**Ethynyl-Bod(TAT)₂**. Cette différence, peut être interprétée comme une moins bonne conjugaison au travers de la liaison vinylique en comparaison à la liaison éthylique, ce qui est étrange puisque l'observation inverse est bien plus largement décrite dans la littérature.¹⁸⁸⁻¹⁹⁰

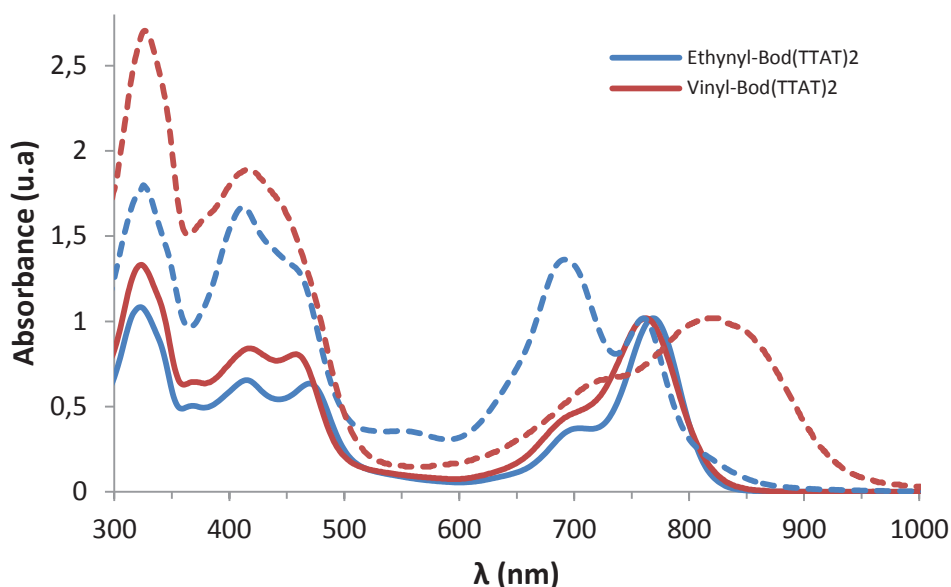


Figure 108 : spectres d'absorption UV-visible en solution (traits pleins) et en film (pointillés) de l'Ethynyl-Bod(TAT)₂ (bleu) et du Vinyl-Bod(TAT)₂ (rouge).

Nous observons cependant, un comportement bien plus différencié à l'état solide entre les deux molécules. En effet, le passage de l'état liquide à l'état solide dans l'**Ethynyl-Bod(TAT)₂** se traduit par un déplacement hypsochrome d'environ 10 nm du dernier maximum d'absorption (770 nm → 760 nm) avec une intensification de la bande d'absorption à 700 nm. Inversement, on observe un large déplacement bathochrome du spectre d'absorption du **Vinyl-Bod(TAT)₂** avec un maximum qui passe de 760 nm à 825 nm. Ce déplacement bathochrome (attendu) de la version vinylique doit correspondre à une planarisation de la molécule à l'état solide qui renforce les interactions intermoléculaires. Ce comportement explique aussi probablement la différence de solubilité observée entre ces deux matériaux, la solubilité du **Vinyl-Bod(TAT)₂**

étant nettement moins bonne. Les band-gap optiques ainsi mesurés pour l'**Ethynyl-Bod(TAT)₂** et le **Vinyl-Bod(TAT)₂** sont respectivement de 1,5 eV et 1,3 eV.

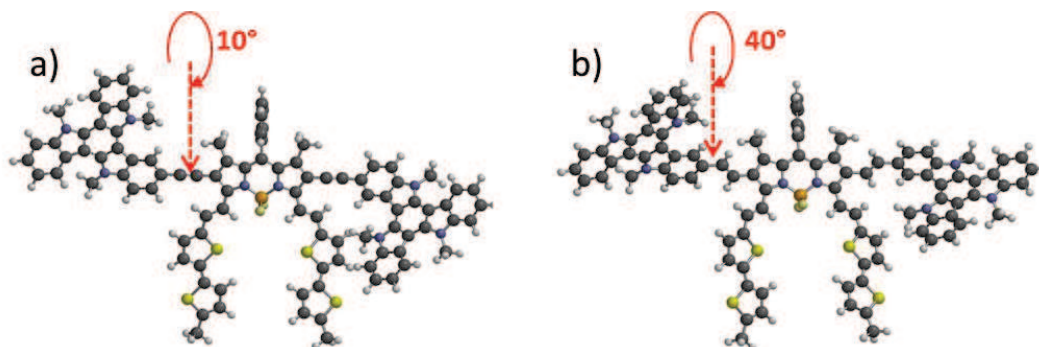


Figure 109 : modélisations par DFT de la configuration dans le vide des molécules a) Ethynyl-Bod(TAT)₂ et b) Vinyl-Bod(TAT)₂. On retrouve ici l'erreur sur les régioisomères, puisque la version *para* est représentée à la place de la version *meta*. Les données de DFT seront corrigées dans la version définitive du manuscrit. On peut néanmoins supposer que les nouveaux résultats de DFT n'affectent pas fondamentalement la conclusion de cette partie.

D'après les modélisations, un angle de torsion de 10° doit exister entre le Bodipy central et les unités TAT dans la molécule **Ethynyl-Bod(TAT)₂**, la configuration E des doubles liaisons dans le **Vinyl-Bod(TAT)₂** induit une torsion plus forte avec un angle de 40°. Cet angle de torsion observé en DFT reflète peut être une légère torsion du squelette conjugué à l'état fondamental en solution dans le cas de **Vinyl-Bod(TAT)₂**, due à une gêne stérique sensiblement plus importante entre le cœur Bodipy et les unités TAT. Cet angle devrait donc conduire à une réduction de la conjugaison dans le système vinylique par rapport au système éthylique.

Cette observation s'explique en partie par la modélisation des deux structures réalisée par Patrick Lévêque en DFT dans le vide (figure 109). Pour conserver des temps de calculs raisonnables, toutes les chaînes aliphatiques sont remplacées par des groupements méthyles dans les modèles.

4.2.2 Propriétés électrochimiques

Les cyclovoltampérogrammes (figure 110) de l'**Ethynyl-Bod(TAT)₂** et du **Vinyl-Bod(TAT)₂** sont très similaires et se situent dans une gamme de potentiel comprise entre -1,2 V et 1,1 V. Les deux molécules possèdent une première vague d'oxydation réversible à un potentiel de 0,5 V, ce qui correspond à une orbitale HOMO à environ -5,3 eV. La première vague de réduction, elle aussi réversible, a lieu pour un potentiel de -0,8 V dans les deux cas et correspond donc à une orbitale LUMO située à -4,0 eV. Le gap électrochimique calculé à partir des valeurs des niveaux HOMO et LUMO est alors de 1,3 eV.

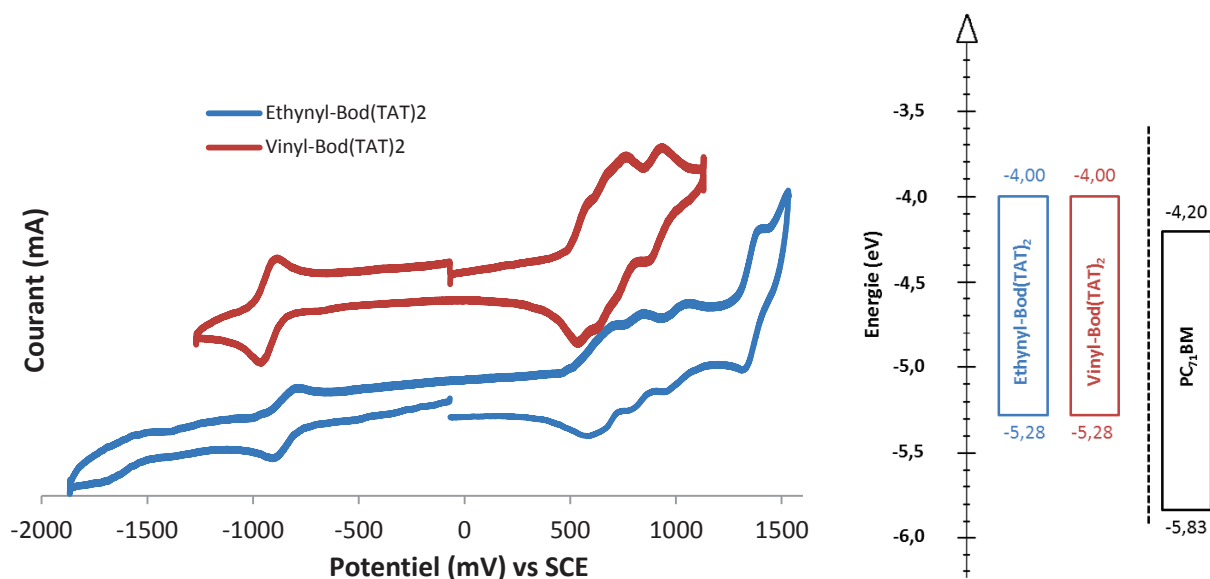


Figure 110 : cyclovoltampérogrammes et diagrammes d'énergie des matériaux à base de Bodipy.

Conformément à nos autres matériaux à base de TAT nous retrouvons ici une HOMO profonde. La LUMO est très fortement diminuée par rapport aux molécules étudiées précédemment. Elle traduit le caractère électro-accepteur du Bodipy et coïncide assez bien avec la LUMO mesurée préalablement dans la molécule **(A)**. Le band-gap de ces matériaux apparaît très intéressant pour l'application OPV, cependant cette LUMO profonde risque d'être un facteur limitant pour une bonne dissociation des excitons. En effet, comme nous l'avons vu dans le chapitre 1, un minimum de 0,3 eV est nécessaire entre la LUMO du matériau D et la LUMO du matériau A pour une dissociation efficace des excitons.

4.2.3 Propriétés structurales

Pour des raisons de quantités limitées en produit mais aussi en temps, nous n'avons pu réaliser les caractérisations structurales complètes de nos matériaux à base de Bodipy. Seule une analyse DSC a été réalisée pour le composé **Ethynyl-Bod(TAT)₂**. L'analyse DSC de la version **Vinyl-Bod(TAT)₂** devrait être réalisée prochainement. La molécule **Ethynyl-Bod(TAT)₂** présente un état initial semi-cristallin avec une température de fusion d'environ 230°C et une température de cristallisation au retour de 206°C.

4.3 Propriétés de transport de charges et photovoltaïques

4.3.1 Propriétés de transport de charges

Les propriétés de transport de charges de ces deux molécules ont été étudiées uniquement en OFET, ce qui ne renseigne évidemment pas sur la direction du transport de charges dans une cellule solaire. Cette mesure donne néanmoins une première indication du transport de charges intrinsèque du matériau. De fait, les mobilités de trous effectivement mesurées pour ces deux matériaux ne nous permettent pas franchement de les différencier (tableau 38). Les valeurs obtenues ne sont pas négligeables mais sont très semblables pour les deux systèmes. On peut néanmoins noter une valeur légèrement plus élevée dans le cas de la molécule **Ethynyl-Bod(TAT)₂**. Une caractérisation par SCLC aurait été intéressante pour fournir des informations complémentaires susceptibles d'aider à la compréhension du transport de charges dans de ces deux molécules.

| Matériaux | $\mu_{\text{rég. sat}}$ ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)* |
|-------------------------------------|---|
| Ethynyl-Bod(TAT)₂ | 5.4×10^{-4} |
| Vinyl-Bod(TAT)₂ | 2.7×10^{-4} |

Tableau 38 : mobilités des trous mesuré par OFET en régime saturé après recuit 10 min à 100°C.

4.3.2 Propriétés photovoltaïques

Les résultats photovoltaïques des deux matériaux à base de Bodipy présentés dans cette partie ont été obtenus sur la base de cellules solaires en structure inverse (figure 79 du paragraphe 2.3.2). Les conditions optimales de fonctionnement de nos deux matériaux se sont révélées être différentes. En effet, l'**Ethynyl-Bod(TAT)₂** a donné les meilleures performances pour une concentration de $7,5 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ dans CHCl_3 en mélange avec le PC_{71}BM dans un ratio 1:1 et pour une température de recuit de 100°C. En comparaison, le **Vinyl-Bod(TAT)₂** a fonctionné plus efficacement pour une concentration de $10 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ dans CBz en mélange avec le PC_{71}BM dans un ratio de 1:2,5 et pour une température de recuit également de 100°C. Les résultats ainsi obtenus sont donnés dans le tableau 39.

| Molécule | Ratio (D/A) | Concentration (mg.ml ⁻¹) | DIO (% vol.) | V _{oc} (mV) | J _{sc} (mA.cm ⁻²) | FF (%) | η (%) |
|-------------------------------|-------------|--------------------------------------|--------------|----------------------|--|--------|-------|
| Ethynyl-Bod(TAT) ₂ | 1 : 1 | 7,5 | 0,4 | 645 | 13,9 | 65 | 5,8 |
| Vinyl-Bod(TAT) ₂ | 1 : 2,5 | 10 | 0 | 753 | 10,0 | 39 | 2,9 |

Tableau 39 : Résultats photovoltaïques des molécules à base de Bodipy.

Nous pouvons voir que notre stratégie d'utiliser les propriétés du Bodipy comme chromophore central entre les unités TAT s'est révélé intéressante. L'**Ethynyl-Bod(TAT)₂** fonctionne dans un ratio faible en PCBM, et grâce aux propriétés d'absorption de ce matériau, la cellule délivre une J_{sc} de 13,9 mA.cm⁻² avec un FF très élevé pour un système purement moléculaire de 65%. Cette efficacité se traduit par un rendement quantique externe (figure 111) supérieur à 50% entre 400 et 500 nm, puis entre 630 et 800 nm, avec un maximum de 80% pour une longueur d'onde de 700 nm. Le rendement quantique interne (IQE) est encore plus élevé et dépasse même les 90% entre 680 et 780 nm. Il traduit probablement un faible taux de recombinaison dans ces cellules. Seule la V_{oc} est relativement faible avec une valeur de 645 mV. Cette valeur est néanmoins en bon accord avec la règle empirique établie par Scharber et al.¹⁷ et qui définit la V_{oc} théorique comme la différence entre les niveaux LUMO de l'accepteur et HOMO du donneur à laquelle on retranche 0,3 V (V_{oc} théorique = 0,7 V, dans le cas de nos molécules). L'**Ethynyl-Bod(TAT)₂** offre ainsi un des meilleurs résultats photovoltaïques obtenu au sein de notre laboratoire avec un rendement de conversion de 5,8%.

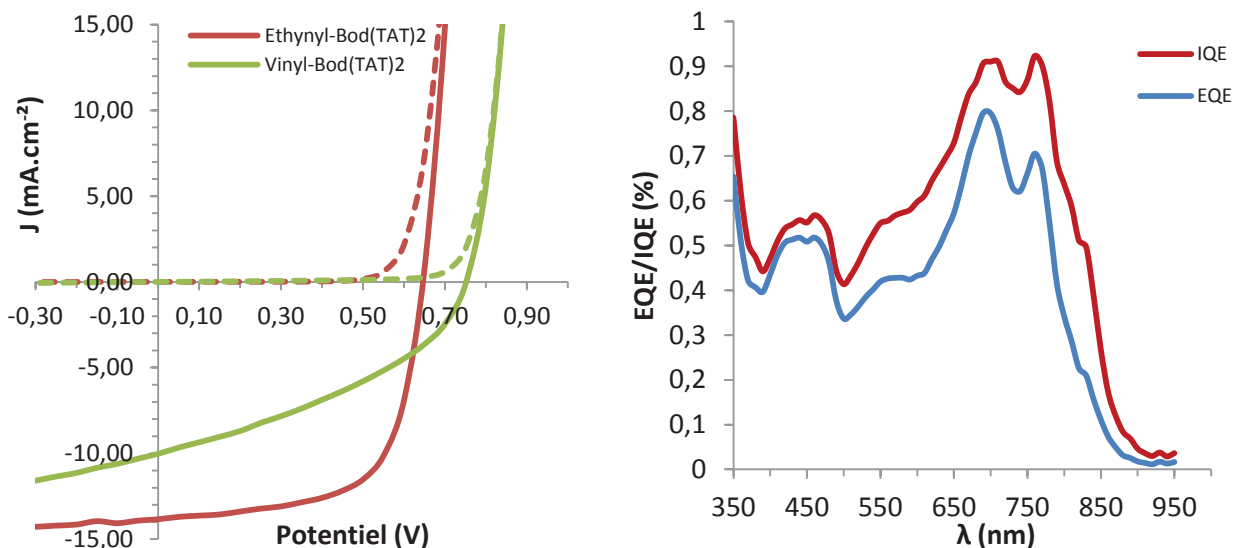


Figure 111 : Courbes J-V des matériaux à base de Bodipy obtenues en cellules solaires inverses et courbes EQE/IQE de l' Ethynyl-Bod(TAT)₂.

Concernant le **Vinyl-Bod(TAT)₂**, l'utilisation de ponts vinyliques n'a pas apporté les effets escomptés, en particulier au regard des propriétés d'absorptions à l'état solide. En effet, le fort décalage bathochrome observé à l'état solide ne se traduit pas en cellule solaire par une augmentation de la J_{sc} . Nous observons, une fois de plus, que la forte diminution du ratio optimal en PCBM s'accompagne d'une diminution du FF . A l'heure actuelle, il est impossible de présager de la raison de ces évolutions négatives par rapport à la version éthynylique. Il est fort probable qu'il s'agisse à nouveau d'un problème lié à un aspect de morphologie en général et plus particulièrement à un problème de miscibilité avec le PCBM. Néanmoins, un rendement de conversion photovoltaïque de 2,9% est atteint grâce à ce matériau qui reste tout de même particulièrement original.

4.4 Conclusion

Nous avons montré dans cette partie la conception de deux nouvelles molécules à base de TAT, contenant un cœur central de type Bodipy qui possède des propriétés d'absorption et de transport de charges intéressantes. La nature du lien (éthynylique ou vinylique) reliant le cœur central aux deux unités TAT périphériques a révélé peu de différences sur les propriétés électrochimiques et d'absorption en solution. Par contre, nous avons pu observer une grande différence d'absorption à l'état solide, qui traduit très probablement des propriétés d'organisation différentes entre l'**Ethynyl-Bod(TAT)₂** et le **Vinyl-Bod(TAT)₂**. Cette différence de structure s'est d'ailleurs traduite également dans la morphologie de la couche active des cellules solaires, avec des comportements en mélange avec le PCBM très différents. Alors que le premier dérivé a permis d'atteindre un rendement de conversion de 5,8% en ratio 1:1, le second, malgré une meilleure absorption, n'a affiché qu'un rendement de 2,9% avec un ratio de 1:2,5. Bien que le rendement de la molécule **Ethynyl-Bod(TAT)₂** soit parmi les plus élevées de cette famille de molécules à architecture haltère, il n'en reste pas moins que cette molécule n'est pas la plus intéressante du point de vue applicatif, principalement pour des raisons de difficulté de synthèse. Ces deux molécules constituent néanmoins un challenge synthétique. Leur étude approfondie devrait encore permettre de dévoiler des aspects importants concernant le rôle des paramètres structuraux sur l'efficacité des dispositifs.

Dans la suite de ce chapitre, nous allons nous concentrer sur un dernier exemple d'évolution d'une structure bien définie menant à l'augmentation de l'efficacité du dispositif. Mais contrairement aux exemples précédents, nous allons nous focaliser directement sur les propriétés optoélectroniques et plus particulièrement sur l'optimisation de la position des niveaux d'énergie HOMO et LUMO. Evidemment, les propriétés structurales qui en découlent seront discutées mais elles ne seront cette fois que la conséquence des modifications apportées en vue d'améliorer d'autres propriétés.

5. Le DPP-thiazole comme chromophore central

Nous avons montré à plusieurs reprises dans ce manuscrit que dans les matériaux à alternance donneur-accepteur, l'orbitale HOMO est en grande partie localisée sur le fragment donneur et de fait gouvernée par le potentiel d'ionisation de ce fragment, alors que l'orbitale LUMO est quasi-uniquement située sur le motif accepteur et sa valeur énergétique déterminée par l'affinité électronique de ce dernier.¹⁹¹ Par conséquent, dans les semi-conducteurs organiques à alternance d/a, un choix judicieux des deux sous-unités permet souvent de moduler finement les niveaux d'énergie des matériaux.

Le remplacement au sein d'un cycle aromatique d'un groupement CH par un atome d'azote est connu pour augmenter l'affinité électronique.¹¹⁹ Cet effet a été récemment mis en évidence dans la synthèse de polymères d-a par l'utilisation comme unité électro-déficiente du pyridinothiadiazole (PTD) à la place du benzothiadiazole (BZ) (voir chapitre 2).¹⁹² Les effets de la substitution d'un groupe CH par un atome d'azote dans un cycle thiophène (c'est à dire le passage d'un motif thiophène à une unité thiazole) sont beaucoup moins documentés. L'unité thiazole (figure 112) est un composé hétérocyclique à cinq atomes, comme le thiophène, mais qui en plus du soufre comporte un hétéroatome d'azote en position 3.

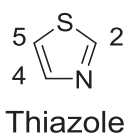


Figure 112 : structure du motif thiazole.

Son utilisation dans le domaine des semi-conducteurs organiques pour l'OPV est assez rare. La plupart des données de la littérature sont liées à l'utilisation du thiazolothiazole,¹⁹³ du 5,5'-bithiazole¹⁹⁴ et du bithiazole pontés¹⁹⁵ comme motifs électro-attracteurs. L'utilisation du thiazole comme mentionné dans les exemples précédents amène souvent et de façon erronée, à imaginer ce motif comme un accepteur d'électrons. En réalité, des calculs de DFT (figure 113) montrent que le thiazole possède (par rapport au thiophène) une LUMO plutôt haute à -0,7 eV et que par conséquent son affinité électronique est plus proche de celle du thiophène (LUMO à -0,2 eV) que de celles du thiazolothiazole (LUMO à -1,5 eV) ou du 5,5'-bithiazole (LUMO à -1,8 eV). On peut donc ne pas le considérer comme une unité électro-accepteur.

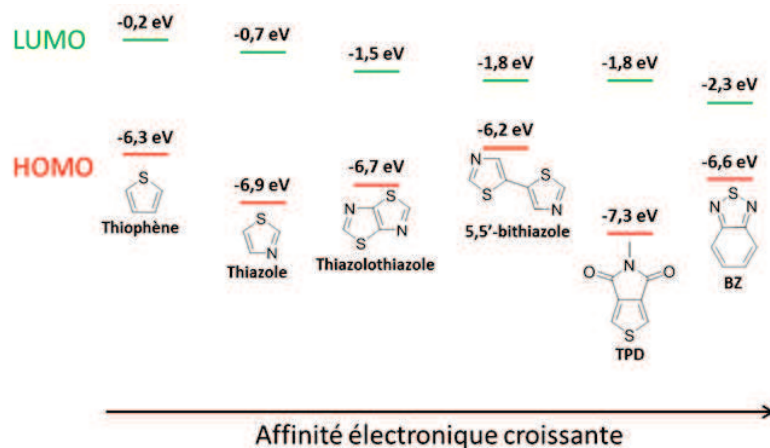


Figure 113 : calculs par DFT des niveaux HOMO et LUMO du thiazole et comparaison à d'autres motifs standards.

Cependant, le thiazole possède une HOMO assez profonde (-6,9 eV), plus basse que celle du benzothiadiazole (-6,6 eV), ce qui implique un potentiel d'ionisation élevé. Il apparaît donc que son utilisation comme motif électro-donneur dans un système de type d-a aura tendance en comparaison au thiophène, à abaisser simultanément l'énergie des niveaux HOMO et LUMO. Cette propriété du thiazole a été mise en évidence au laboratoire en 2013 par E. Zaborova et P. Chávez et *al.*¹⁹⁶ dans une étude qui a consisté à remplacer le thiophène par le thiazole dans un motif dont la structure est donnée dans la figure 114.

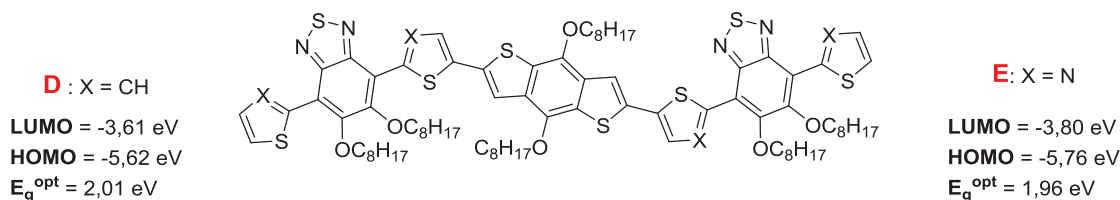


Figure 114 : motifs étudiés par Zaborova et Chávez.

Les auteurs ont montré que l'utilisation du thiazole (comme motif électro-donneur) permet de diminuer simultanément les niveaux HOMO et LUMO du matériau tout en gardant un gap optique identique à la version à base du thiophène. On peut dès lors espérer conserver les propriétés d'absorption des dérivés thiophènes tout en augmentant la V_{oc} théorique.

Dans le but d'utiliser cette caractéristique intéressante, et en se basant sur la famille à base de TAT développée dans ce travail, nous avons choisi de remplacer dans le dérivé efficace **DPP(TTAT)₂** (synthétisé par T. Bura), les thiophènes entourant le cœur DPP par des unités thiazoles. La structure du **DPP(TzTAT)₂** ainsi envisagée est représentée dans le schéma 38.

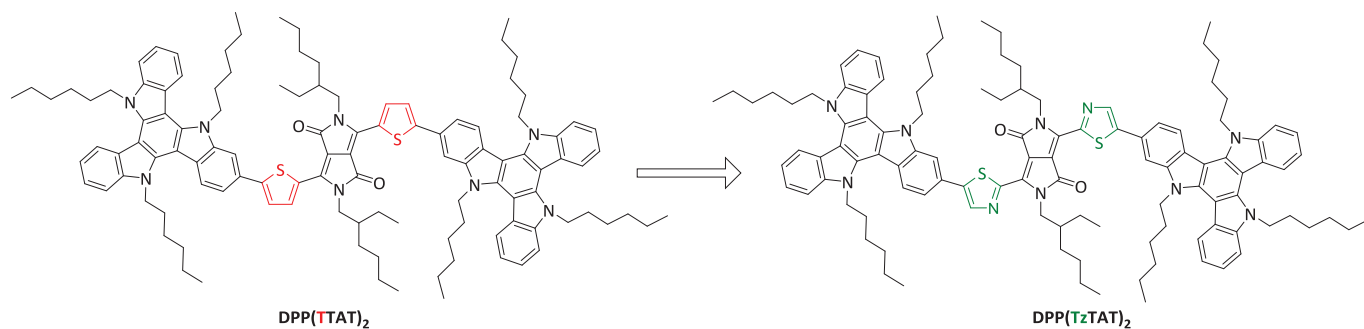


Schéma 38 : structure du DPP(TTAT)₂ et du matériau cible DPP(TzTAT)₂.

Nous verrons dans la suite de cette partie, quel est l'impact de l'introduction des thiazoles sur les propriétés optiques, électrochimiques, structurales et évidemment photovoltaïques de notre nouvelle molécule.

5.1. Synthèse du DPP(TzTAT)₂

La synthèse du DPP(TzTAT)₂ (schéma 39) a été menée en collaboration avec Patricia Chávez, chercheuse postdoctorale au sein du groupe Polymères Fonctionnels et Nanofabrication (PolyFun) à l'ICPEES. C'est elle qui a en grande partie développée la chimie du thiazole au laboratoire.

Le bromo TAT (**58**) nécessaire à l'obtention du DPP(TzTAT)₂ a été synthétisé selon la même procédure que le TAT-éthylehexyle (**54**) (schéma 24), mais en utilisant ici des chaînes de nature hexyle linéaire. Le DPP(Tz)₂ (**80**) quant à lui est synthétisé par P. Chávez selon une procédure décrite dans la littérature par Y. Luping et *al.*¹⁹⁷

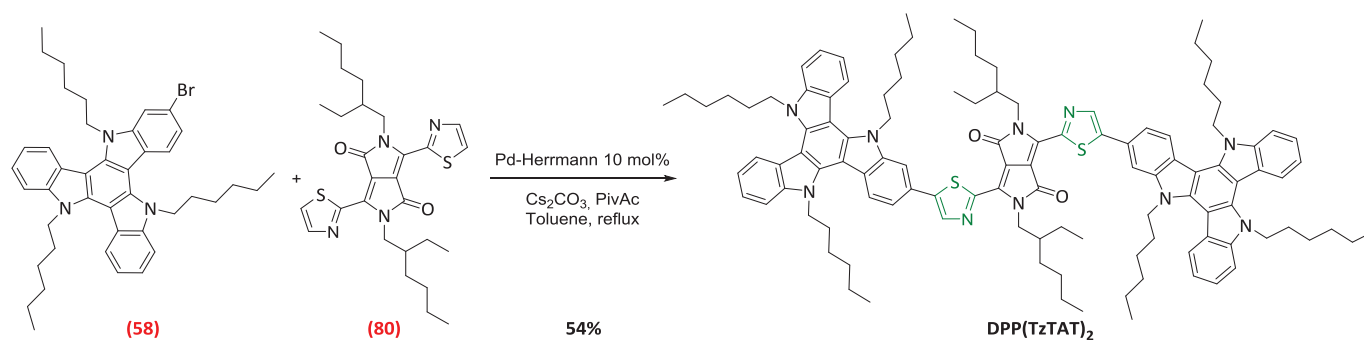


Schéma 39 : synthèse du DPP(TzTAT)₂.

Le DPP(TzTAT)₂ a été obtenu par un couplage de type activation C-H entre le bromo TAT (**58**) et le DPP (**80**), catalysé au palladium d'Hermann.¹⁹⁸ L'optimisation des conditions par P. Chávez pour cette réaction a permis d'obtenir le composé final avec un rendement correct de 54%. Nous avons choisi de recourir à ce

type de couplage pour sa simplicité (on gagne ainsi deux étapes de fonctionnalisation des différents synthons), mais aussi parce que malgré sa description dans la littérature, la di-bromation du dérivé DPP(Tz)₂ (**80**) apparaît extrêmement complexe ; le cœur bis-lactam du DPP(Tz)₂ étant particulièrement sensible aux conditions acides oxydantes du milieu réactionnel nécessaire à la bromation. Lors de cette réaction, une décoloration rapide et irréversible est observée presque systématiquement. Seules quelques essais ont permis de récupérer des traces de composé DPP(Tz)₂ dibromé.

5.2. Propriétés optiques, électrochimiques et structurales du DPP(TzTAT)₂

5.2.1. Propriétés optiques

Le spectre d'absorption en solution (figure 115) du DPP(TzTAT)₂ présente, comme pour le DPP(TTAT)₂, deux bandes d'absorptions. La première bande (transitions π - π^*) se situe à environ 320 nm, alors que la seconde absorption (transitions à transfert de charges) se situe à 660 nm. Cette dernière présente un décalage d'environ 20 nm vers le bleu par rapport au DPP(TTAT)₂ (640 nm). Cette différence d'absorption se réduit lors du passage à l'état solide, pour ne donner qu'un léger décalage bathochrome de 5 nm pour le DPP(TzTAT)₂ par rapport au DPP(TTAT)₂. En effet, le décalage bathochrome observé lors du passage de la solution au film et plus important dans le cas du DPP(TTAT)₂ (55 nm) par rapport au DPP(TzTAT)₂ (35 nm). Le gap optique de notre nouvelle molécule est ainsi estimé à 1,65 eV ($\lambda_{\text{onset}} = 755$ nm) contre 1,70 eV ($\lambda_{\text{onset}} = 730$ nm) pour le DPP(TTAT)₂.

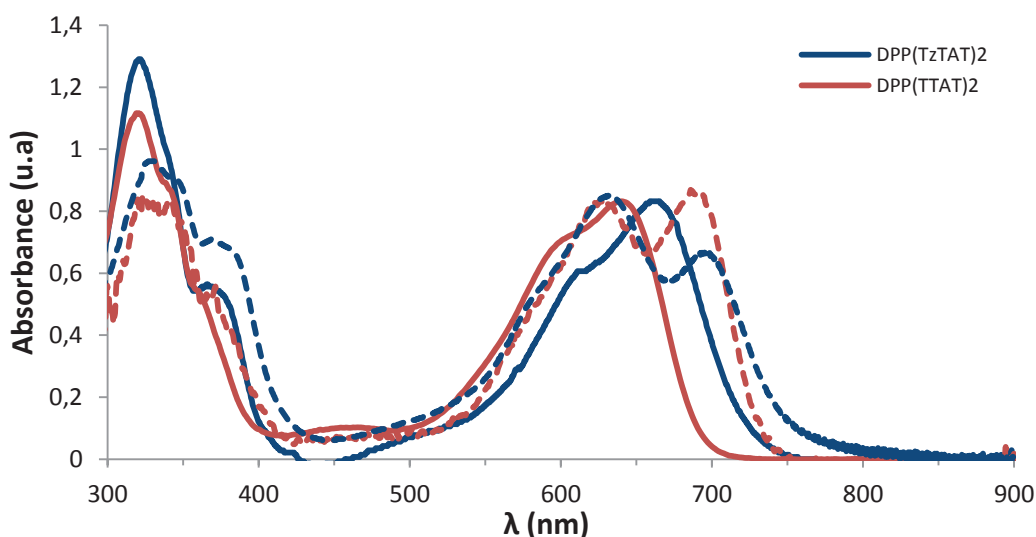


Figure 115 : spectres d'absorptions UV-visible en solution (traits pleins) et en film (pointillés) du DPP(TzTAT)₂ (bleu) et du DPP(TTAT)₂ (rouge).

Nous discuterons dans la suite, les propriétés électrochimiques induites par l'utilisation du thiazole comme motif électro-donneur à la place du thiophène.

5.2.2. Propriétés électrochimiques

La caractérisation électrochimique (figure 116) par voltampérométrie cyclique du **DPP(TzTAT)₂**, en solution dans CH₂Cl₂, présente une première vague d'oxydation réversible à 0,55 V, ce qui correspond à un niveau HOMO situé à -5,33 eV. Nous retrouvons ici une HOMO plus profonde d'environ 0,15 eV par rapport à celle du **DPP(TTAT)₂**. La vague de réduction réversible à -0,89 V permet de calculer un niveau LUMO situé à -3,9 eV, ce qui représente également une diminution de 0,14 eV par rapport à la LUMO du **DPP(TTAT)₂**.

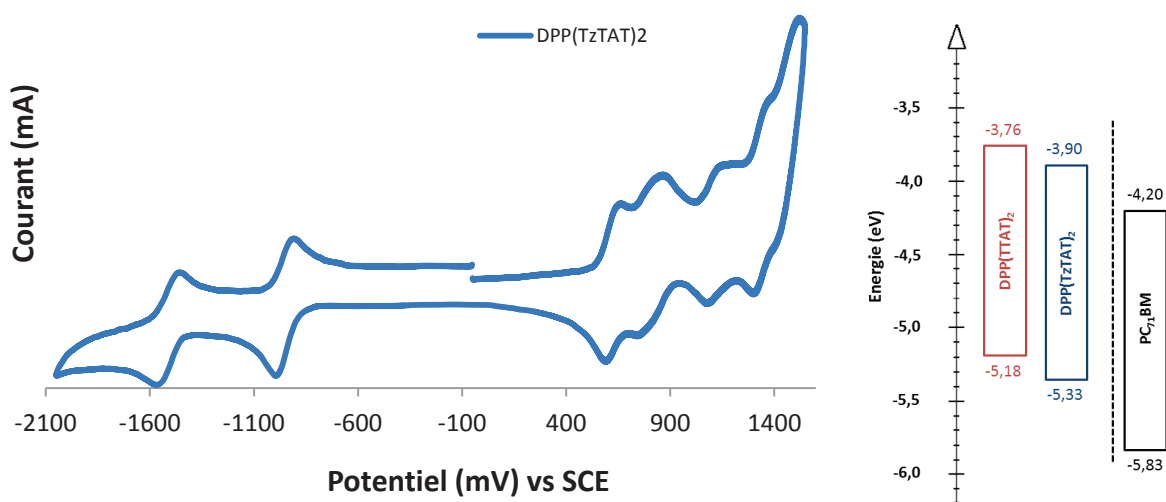


Figure 116 : cyclovoltampérogrammes et diagrammes énergétiques des matériaux à base de DPP-thiazole et DPP-thiophène.

Il apparaît clairement sur le diagramme d'énergie représenté figure 116 que l'effet du thiazole consiste à abaisser simultanément les deux niveaux d'énergie HOMO et LUMO d'environ 0,15 eV par rapport à la version thiophène. On retrouve parfaitement ici la tendance décrite plus haut dans les travaux de E. Zaborova *et al.*.

5.2.3. Propriétés structurales

Par analyse thermogravimétrique, il apparaît que le **DPP(TzTAT)₂** présente une remarquable stabilité thermique, avec une perte de masse modeste au-delà de 300°C. Cette perte de masse intervient bien au-delà de la transition vers le liquide isotrope, observée vers 255°C par DSC et par microscopie en lumière polarisée (POM) (figure 117 a et b). Les observations au microscope montrent que le composé se ramollit au chauffage pour présenter une certaine fluidité au passage d'une transition de phase autour de 210°C, avant de passer à l'état liquide vers 250°C.

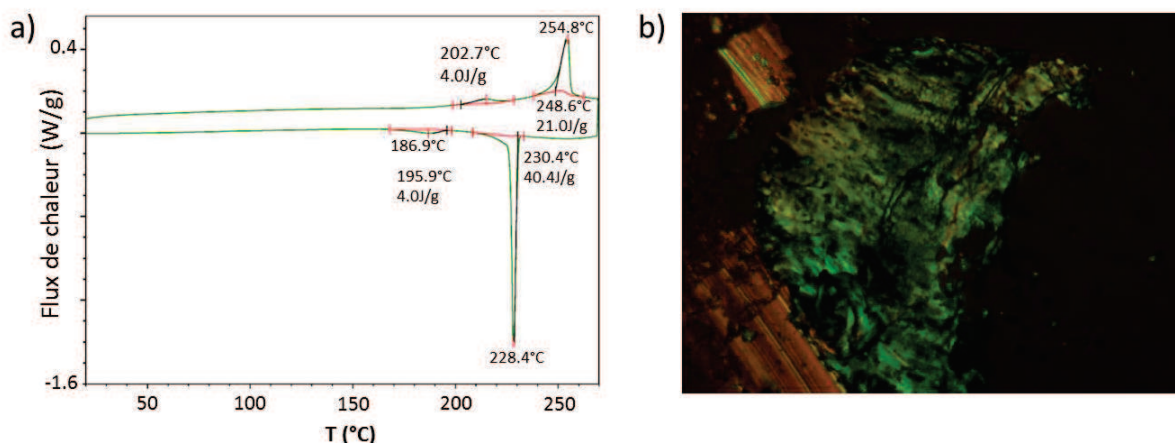


Figure 117 : a) thermogramme DCS et b) image POM obtenu à 180°C du DPP(TzTAT)₂.

La transition de phase observée vers 210°C est réversible et se trouve associée à une faible enthalpie, ce qui confirme la nature mésomorphe des phases de part et d'autre de cette transition. Les textures sont biréfringentes, mais non caractéristiques, sans doute en raison des viscosités élevées. Les clichés de diffraction des rayons sur poudre de la phase à basse température correspondent à une structure lamello-colonnaire ou colonnaire, corrélée sur des distances de plusieurs centaines d'Angström.

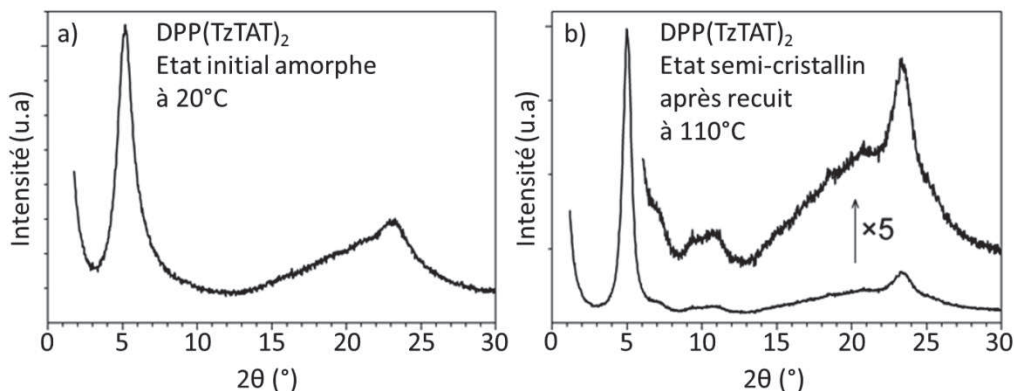


Figure 118 : diffractogrammes sur poudre du DPP(TzTAT)₂ dans son état a) initial et b) semi-cristallisé.

Le signal diffusé aux grands angles de Bragg (figure 118) se décompose en une bande large avec un maximum autour de 4,5 Å, correspondant à la distance moyenne entre chaînes aliphatiques fondues, et en une bande plus étroite vers 3,8 Å, provenant de l'empilement des parties conjuguées. Une réflexion élargie intense vers 18 Å révèle l'arrangement bidimensionnel des colonnes de parties conjuguées, que sépare un continuum de chaînes aliphatiques fondues. Toutefois, cette structure ne donne pas lieu à des réflexions d'ordre supérieur qui permettraient d'apporter plus de précision sur la nature de l'arrangement. La molécule analogue à base de thiophène (décrite précédemment) est de nature semi-cristalline et ne présente pas de caractère mésomorphe. Sans présager de l'impact sur les propriétés électriques et photovoltaïques, il est

intéressant de noter que le remplacement du thiophène par l'unité thiazole a donc un effet également sur l'organisation structurale de la molécule.

5.3. Propriétés de transport de charges et photovoltaïques

5.3.1. Propriétés de transport de charges

Le transport de charge dans le **DPP(TzTAT)₂** a été déterminé par OFET dans une configuration bottom gate-bottom contact (figure 76). La mobilité des trous est extraite dans le régime de saturation et permet de calculer une valeur relativement élevée de $3,8 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

| Matériaux | $\mu_{\text{rég. sat}}$ ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) |
|-------------------------------|--|
| DPP(TzTAT)₂ | $3,8 \times 10^{-3}$ |
| DPP(TTAT)₂ | $4,4 \times 10^{-4}$ |

Tableau 40 : Mobilités des trous mesurées par OFET en régime saturé.

Nous pouvons noter que la mobilité des trous est sensiblement plus élevée pour le matériau mésomorphe **DPP(TzTAT)₂** que pour le composé cristallin **DPP(TTAT)₂**.

5.3.2. Propriétés photovoltaïques

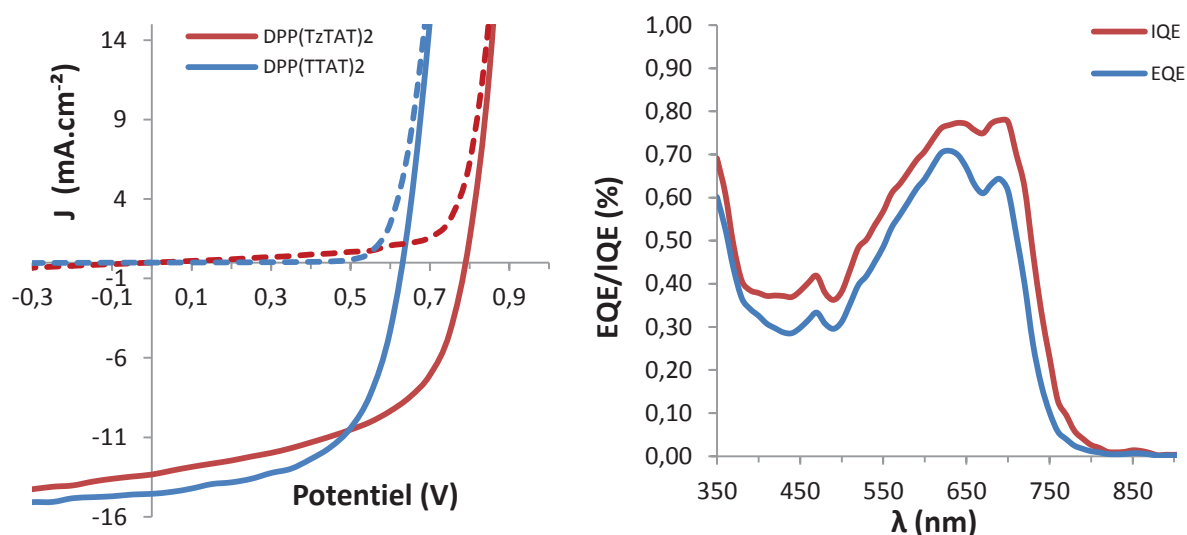
Le **DPP(TzTAT)₂** ainsi que le **DPP(TTAT)₂** ont été testés dans différentes configurations de dispositifs OPV, pour des architectures standard et inverse. Au-delà des performances respectives de ces deux dérivés, on peut noter qu'ils ne fonctionnent pas à leur optimum dans les mêmes conditions. En effet, les meilleures performances du **DPP(TTAT)₂** sont obtenues en structure standard sur couche d'interface de PEDOT:PSS, alors que les meilleures performances du **DPP(TzTAT)₂** sont obtenues en structure inverse sur couche de PEIE. Ce phénomène est incompris pour le moment. On peut cependant émettre quelques hypothèses qui pourraient être responsable de ce phénomène : i) la ségrégation de phase verticale dans le volume de la couche active pourrait être différente dans les deux systèmes, ou ii) la valeur plus profonde de la HOMO dans le cas du **DPP(TzTAT)₂** pourrait être plus en adéquation avec le travail d'extraction de l'anode à base de MoOx/Ag utilisée dans le cas de la structure inverse. Dans les deux cas cependant, on peut noter que le ratio optimal est identique à 1:0,75 en PC₇₁BM. Concernant le **DPP(TzTAT)₂**, les meilleures performances ont ainsi été obtenues à partir d'une couche active constituée d'un mélange **DPP(TzTAT)₂/PC₇₁BM** avec un ratio de 1:0,75, une concentration en matériau donneur de $7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ dans CHCl₃ et une température de recuit de

120°C. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 41 et sont comparés aux meilleurs résultats obtenus pour **DPP(TTAT)₂** en structure standard.

| Molécule | Ratio (D/A) | Concentration (mg.ml ⁻¹) | V _{oc} (mV) | J _{sc} (mA.cm ⁻²) | FF (%) | η (%) |
|-------------------------|-----------------|--------------------------------------|----------------------|--|-----------|------------|
| DPP(TTAT) ₂ | 1 : 0,75 | 15 | 630 | 14,6 | 58 | 5,3 |
| DPP(TzTAT) ₂ | 1 : 0,75 | 7 | 790 | 13,2 | 60 | 6,3 |

Tableau 41 : résultats photovoltaïques du DPP(TzTAT)₂ comparés à ceux du DPP(TTAT)₂.

Comme attendu, nous notons une nette augmentation de la V_{oc} pour le composé **DPP(TzTAT)₂**. Une valeur de V_{oc} proche de 800 mV est mesurée, soit environ 160 mV supérieure à la valeur mesurée pour **DPP(TTAT)₂**, ce qui est en parfaite adéquation avec la diminution du niveaux HOMO observée en cyclovoltampérométrie.



Malgré une légère diminution de la J_{sc} (13,2 mA.cm⁻² contre 14,6 mA.cm⁻²), l'amélioration conjointe du FF et de la V_{oc} permet d'atteindre un rendement de conversion élevé de 6,3%. Ce rendement constitue à ce jour la meilleure performance photovoltaïque atteinte au sein de notre laboratoire.

5.4. Conclusion

Dans cette dernière étude, nous avons essayé de tirer parti des niveaux d'énergie du thiazole pour moduler les niveaux HOMO et LUMO du **DPP(TTAT)₂**, de manière à diminuer simultanément la HOMO et la LUMO de ce matériau. Les résultats optiques et électrochimiques du **DPP(TzTAT)₂** ont effectivement montré

que l'objectif était atteint. A notre connaissance, il s'agit de la première démonstration du potentiel de la substitution du thiophène par du thiazole pour augmenter la V_{OC} du système et par là-même les rendements de conversion des dispositifs OPV.

Conclusion

Le troisième et dernier chapitre de ce manuscrit est consacré à l'étude d'une série de semi-conducteurs moléculaires à caractère donneur d'électrons. En partant de la structure du **DPP(TTAT)₂** (conçu par T. Bura et al.) de forme haltère et basée sur l'utilisation d'unités TAT aux deux extrémités comme plateforme de structuration, nous avons entrepris de faire varier la nature du chromophore central ainsi que les chaînes alkyles périphériques pour étudier leurs effets sur les propriétés des matériaux. Ces modifications ont eu pour but, d'une part l'amélioration des performances photovoltaïques, mais aussi la compréhension des relations reliant les propriétés optiques, électrochimiques, structurales et photovoltaïques.

Au total, nous avons présenté dans ce chapitre 13 nouvelles molécules. Ces molécules ont été classées en quatre catégories qui représentent l'évolution de notre compréhension de ces systèmes au fur et à mesure de leurs études. Néanmoins, nous allons essayer ici de ne pas scinder la discussion par groupe de molécules, comme nous l'avons fait dans ce chapitre, mais d'avoir une vision d'ensemble de cette étude.

Du point de vue de l'absorption de nos matériaux (figure 120), nous avons vu qu'il était possible de couvrir la quasi-totalité du domaine du visible (400-800 nm) par simple modification de la nature du chromophore central.

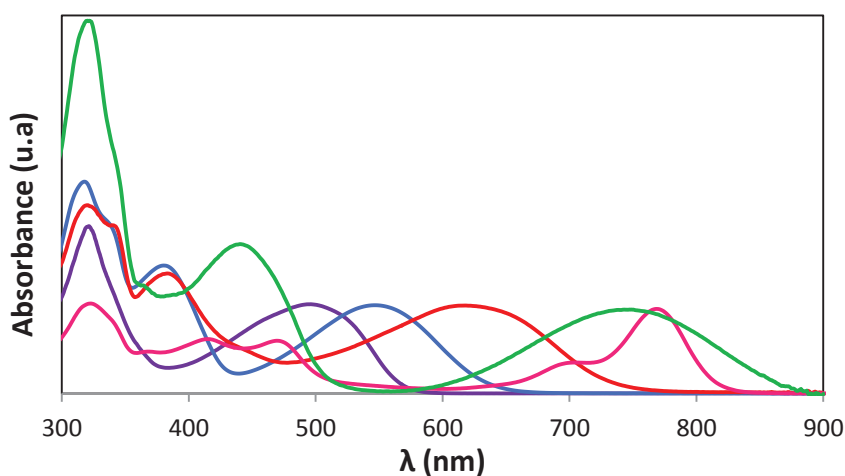


Figure 120 : spectres d'absorption de molécules à base de TAT étudiées dans ce manuscrit couvrant le domaine du visible.

Ces gammes d'absorption très complémentaires, sont principalement issues de l'affinité électronique du chromophore central. Dès lors, il est extrêmement intéressant d'observer que la bande interdite de la molécule finale peut être modulée par la simple modification du niveau LUMO (figure 121). En contrepartie, le niveau HOMO reste quasiment constant dans nos séries de molécules. En réalité, il s'avère qu'il correspond souvent au premier potentiel d'oxydation de l'unité TAT modulo son environnement électronique immédiat. On le retrouve donc typiquement entre -5,25 et 5,35 eV, ce qui explique une certaine régularité des V_{OC} mesurées en dispositif OPV, aux alentours de 800 mV.

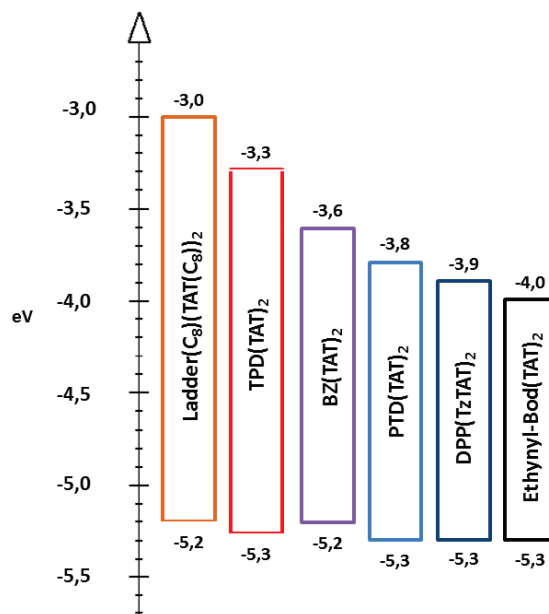


Figure 121 : modulation des niveaux LUMO dans les matériaux à base de TAT.

Concernant la structure de nos matériaux, nous avons pu voir que cette dernière était fortement dépendante de la nature des chaînes alkyles portées par les unités TAT. En effet, l'utilisation de chaînes ramifiées, de type éthylhexyle, améliore la solubilité, mais apporte aussi une forte gêne stérique qui diminue ou empêche l'empilement des TAT. Pour ces matériaux-là, nous avons observé dans la très grande majorité des cas, une structure de type amorphe indépendamment de la nature du chromophore central. Inversement, lorsque des chaînes linéaires sont utilisées sur les TAT, des interactions de type π -stacking sont rendues possibles et conduisent à des organisations cristallines ou semi-cristallines. Dans ces systèmes, nous avons vu que la nature du chromophore central et des chaînes portées par ce dernier avaient donc un impact significatif sur le degré d'organisation de nos matériaux.

Enfin, le comportement de nos molécules en mélange avec le PCBM s'est révélé être beaucoup plus subtil à comprendre. En effet, dans la série des matériaux ne contenant aucune chaîne alkyle sur le chromophore central, nous avons pu voir qu'indépendamment de leur nature amorphe ou cristalline, un haut ratio en PCBM (1:5) était systématiquement nécessaire pour leurs optimisation en cellules solaires,

avec un rendement de conversion principalement limité par le FF qui plafonne à 45%. Malgré un rendement maximal intéressant de 3,5%, obtenu avec le **PTD(TTAT)₂**, nous avons cherché à faire évoluer ce ratio molécule/PCBM en jouant sur la structure moléculaire et plus particulièrement sur l'encombrement du cœur conjugué de la molécule haltère.

Les différents essais ont démontré que cette stratégie avait du sens mais que la nature des chaînes alkyles employées n'était pas le seul paramètre pertinent. En effet, l'orientation des chaînes par rapport au chromophore ainsi que la géométrie globale du chromophore ne peuvent pas être choisies au hasard, sous peine de conserver un fort ratio en PCBM donnant systématiquement lieu à une forte diminution du courant (J_{sc}) et du facteur de forme (FF).

Il est clair qu'une tentative de rationalisation de la relation très complexe liant la structure chimique aux propriétés optoélectroniques et structurales ne peut se faire qu'au travers d'une évolution, paramètre par paramètre, qui est un travail long et fastidieux. Le dernier exemple à base de DPP-thiazole, discuté dans ce chapitre, en est une illustration puisque l'augmentation de la performance photovoltaïque finale observée est la conséquence de la seule augmentation de la V_{oc} , elle-même reliée à l'effet net et évident de la substitution des unités thiophènes par les motifs thiazoles.

En suivant cette méthodologie, l'idée de remplacer le chromophore central par une unité à base de Bodipy apparaît beaucoup plus aléatoire dans la mesure où, excepté une vague notion d'encombrement du cœur central, il est difficile de faire le lien avec le reste des molécules étudiées dans ce chapitre. Cependant, le bon résultat obtenu avec l'**Ethynyl-Bod(TAT)₂** démontre clairement qu'il y a de la place à l'innovation et au plaisir égoïste du chimiste de relever des défis synthétiques. Cette molécule est un exemple de système synthétiquement complexe, probablement confinée à rester un prototype et non pas à devenir la base d'une nouvelle famille.

Nous avons vu au travers de cette étude à quel point il reste difficile de prédire le comportement d'un matériau en mélange avec le PCBM, même après un changement minime de la structure. Toutefois, il est plus facile de rationaliser les relations structures-propriétés dans le cas des semi-conducteurs moléculaires par rapport au cas des systèmes macromoléculaire, et d'en tirer certaines lignes directrices qui peuvent aider à améliorer leurs performances au sein de dispositifs photovoltaïques.

Conclusion générale

Conclusion Générale

Le domaine du photovoltaïque, toutes technologies confondues, présente une dynamique importante dont la force motrice repose sur les problématiques environnementales, économiques et sociétales. L'attention apportée, ces dernières années, aux activités de recherches et de développements des filières les plus émergentes, i.e. organique, hybride liquide et solide ainsi que pérovskite, a permis de faire évoluer très rapidement les connaissances et les technologies, pour atteindre des performances élevées et presque viables économiquement. Dans le domaine de l'organique, les meilleures performances obtenues via des procédés par voie soluble, sont basées sur des dispositifs à hétérojonction volumique, dont la couche active est composée d'un mélange physique de deux matériaux, l'un à caractère donneur d'électrons (D) et l'autre à caractère accepteur d'électrons (A). Ces semi-conducteurs organiques (polymères ou moléculaires) conçus par les chimistes, sont souvent le fruit d'un long travail d'ingénierie moléculaire basé sur des principes simples mais essentiels, pour un fonctionnement efficace de ces matériaux. Le travail d'optimisation s'avère particulièrement difficile lorsque l'on sait l'interdépendance des nombreuses propriétés les unes par rapport aux autres et que l'interprétation d'un résultat pour un matériau donné ne s'applique pas forcément à un autre. Compte tenu de ces principes, ce travail de thèse est basé sur l'optimisation de deux matériaux de référence à caractère donneur d'électron, tous deux issus du laboratoire ICPEES : le polymère semi-conducteur **PPBZT²-CEH β** , et le semi-conducteur moléculaire **DPP(TTAT)₂**. Pour ce travail d'optimisation, nous nous sommes inspirés d'exemples de la littérature, et nous avons suivi une démarche rigoureuse et systématique en ciblant les paramètres les plus pertinents à faire varier. Au-delà de cette optimisation de propriétés, ce travail a surtout permis de mieux comprendre nos systèmes et plus largement, de mieux comprendre la relation complexe liant la structure chimique aux différentes propriétés affectant les performances des matériaux photovoltaïques.

Concernant le polymère **PPBZT²-CEH β** , nous avons un double objectif. Dans un premier temps, nous avons cherché à améliorer la capacité d'absorption du matériau en remplaçant le motif électro-attracteur benzothiadiazole (BZ) par d'autres motifs comme le pyridinothiadiazole (PTD) ou le thiénothiadiazole (TTz), tous les deux connus pour diminuer le band gap des matériaux. Dans un deuxième temps, nous avons recherché à diminuer le niveau HOMO du **PPBZT²-CEH β** en tirant partie des propriétés du motif-électro attracteur thiénoypyrrroledione (TPD) et en faisant varier la nature du motif électro-donneur. Toutes ces modifications avaient pour objectif de comprendre l'impact de la structure sur les propriétés optoélectroniques et morphologiques de ces polymères afin évidemment d'augmenter l'efficacité du dispositif photovoltaïque organique.

Le semi-conducteur moléculaire à la base de notre étude, le **DPP(TTAT)₂**, présente une architecture en haltère, pour lequel un chromophore central benzothiadiazole (BZ) à caractère électro-attracteur est substitué de part et d'autre par une unité triazatruxène (TAT). Pour ce composé, nous avons essayé de comprendre quels étaient les paramètres qui régissent les propriétés optiques, électrochimiques et morphologiques de ces matériaux. Pour cela, nous avons pour objectif de réaliser une étude complète en modifiant systématiquement la nature du chromophore central et la nature des chaînes aliphatique sur le TAT afin d'en étudier leurs effets sur les propriétés pré-citées ainsi qu'au sein de dispositifs photovoltaïques.

Les objectifs de la première partie concernant les polymères ont été en partie satisfaits. En effet, tous les polymères que nous avons envisagés ont pu être synthétisés sans difficulté particulière. L'utilisation du PTD et du TTz en remplacement du benzothiadiazole nous a permis, comme nous l'espérions, de diminuer le gap de notre polymère à 1,5 eV pour le **PT²PTD-TT** et 1,3 eV dans le cas du **PT²TTz-TT**. Pour ce dernier, le potentiel d'ionisation élevé du TTz a eu pour effet de remonter très fortement la HOMO (-5,4→-5,1 eV) de notre polymère. Ce résultat, ajouté à la relative stabilité du matériau, a finalement conduit à des performances photovoltaïques modestes avec ce polymère. La diminution du gap dans le **PT²PTD-TT** c'est traduit par un abaissement du niveau LUMO (-3,8→-4,0 eV) du polymère ainsi qu'à une légère diminution du niveau HOMO (-5,4→-5,5 eV), ce qui est de bonne augure pour une augmentation théorique de la J_{sc} et de la V_{oc} . Toutefois, les études morphologiques associées aux mesures de transport de charges et aux caractérisations photovoltaïques ont montré que ce polymère, qui présente une forte anisotropie de transport de charge, s'oriente dans une direction défavorable dans les dispositifs photovoltaïques. Néanmoins, grâce à une optimisation du dispositif, avec notamment l'utilisation d'un espaceur optique à base de TiOx, le rendement de conversion a pu être amélioré jusqu'à 4,5%.

Nous avons consacré la dernière partie de cette thèse à la compréhension des matériaux moléculaires basés sur le modèle du **DPP(TTAT)₂**. Au travers des 13 nouveaux matériaux synthétisés, nous avons essayé de comprendre les relations reliant les propriétés optiques, électrochimiques, et morphologiques aux propriétés photovoltaïques. D'une manière générale, nous avons pu constater deux particularités très intéressantes et communes à tous nos matériaux. Premièrement, le niveau HOMO des matériaux est gouverné principalement par le potentiel d'oxydation du TAT qui fixe la HOMO aux alentours de -5,25 eV. En fonction de la nature de ses chaînes périphériques, le TAT se trouve également gouverner la morphologie des molécules. En effet, nous avons mis en évidence que le degré de cristallinité et d'organisation de nos matériaux dépendent fortement de la nature ramifié ou linéaire des chaînes alkyles porté par le TAT. D'un autre côté, nous avons montré qu'il était possible de moduler le niveau LUMO et donc de choisir la gamme d'absorption de nos matériaux en jouant simplement sur la nature du chromophore central. L'encombrement stérique de ce chromophore central (via la substitution par des chaînes alkyles plus ou moins volumineuses) s'est révélé en outre être un paramètre très important puisqu'il détermine en

grande partie le taux de PCBM nécessaire au bon fonctionnement de la cellule. Nous avons ainsi constaté de manière quasi systématique que les matériaux fonctionnant avec un ratio faible en PCBM (**TPD(C₈)(TTAT(C₈))₂**, **Ethynyl-Bod(TAT)₂**, **DPP(TTAT(C₈))₂**) offrent très souvent les meilleures performances avec notamment une amélioration du *FF* qui s'échelonne entre 60% et 65%. Au regard des rendements de conversions obtenus pour les matériaux de cette étude, on constate que le système TAT-chromophore-TAT est remarquablement efficace. Même si nos résultats restent loin des records de la littérature, parmi les 9 matériaux dont les caractérisations photovoltaïques ont été totalement réalisées, 4 d'entre eux présentent des rendements entre 2 et 3%, trois entre 3 et 4 %, un à 5,8% et enfin un dernier à 6,3%. Cette étude est cependant loin d'être terminée, il reste bien entendu à compléter les caractérisations de morphologies et de transport de charge pour la plupart des matériaux. Les études photovoltaïques des composés **Ladder(C8)(TTAT(C8))₂**, **TPD(EH)(TTAT(EH))₂** et **TPD(C₈)(TTAT(EH))₂** qui restent encore à effectuer, devraient également apporter des informations supplémentaires sur le rôle joué par les chromophores centraux sur le comportement des composés en mélange avec le PCBM. A cet effet, il serait intéressant d'entreprendre des études de diffusion des rayons X aux petits angles et éventuellement de neutrons sur ces mélanges, qui permettraient de renseigner sur les éventuels phénomènes d'intercalation de PCBM, sur l'organisation des différents domaines et de leurs interfaces. Concernant les deux matériaux les plus efficaces **Ethynyl-Bod(TAT)₂** et **DPP(TTAT(C₈))₂**, l'optimisation de leur purification, par l'utilisation de techniques de séparation chromatographique (HPLC), devrait permettre d'améliorer encore leur performance photovoltaïque. Enfin, une autre perspective intéressante consiste à optimiser le dispositif en partant de cellules de structure inverse et en modifiant la nature des interfaces avec la couche active (ex. cathode de ZnO et anode de TiOx).

Finalement, ce travail de recherche aura été pour le chimiste organicien que je suis une expérience très enrichissante. La dimension internationale dans laquelle s'est inscrite cette thèse (France-Allemagne-Suisse) a été une belle occasion de travailler sur ma communication orale comme écrite au sein d'un projet multidisciplinaire. Pour un chimiste, réussir à synthétiser un matériau issu d'une réflexion purement théorique est déjà quelque chose de très gratifiant en soi, mais rare sont les domaines où il lui est donné l'occasion de porter sa molécule jusqu'à son application finale. Cela m'a permis de développer une réelle double compétence dans un domaine qui nécessite de pouvoir jongler entre le physicien et le chimiste. J'espère que ce travail aidera, même à petite échelle, à la conception et la compréhension de matériaux plus efficaces.

Références

- (1) Fthenakis, V.; Alsema, E. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **2006**, *14*, 275-280.
- (2) Eley, D. D. *Nature* **1948**, *162*, 819-819.
- (3) Shirakawa, H.; Louis, E. J.; MacDiarmid, A. G.; Chiang, C. K.; Heeger, A. J. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1977**, 578-580.
- (4) Friend, R. H.; Gymer, R. W.; Holmes, A. B.; Burroughes, J. H.; Marks, R. N.; Taliani, C.; Bradley, D. D. C.; Santos, D. A. D.; Bredas, J. L.; Logdlund, M.; Salaneck, W. R. *Nature* **1999**, *397*, 121-128.
- (5) Spanggaard, H.; Krebs, F. C. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2004**, *83*, 125-146.
- (6) Zaumseil, J.; Sirringhaus, H. *Chemical Reviews* **2007**, *107*, 1296-1323.
- (7) Mei, J.; Diao, Y.; Appleton, A. L.; Fang, L.; Bao, Z. *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135*, 6724-6746.
- (8) Dou, L.; You, J.; Hong, Z.; Xu, Z.; Li, G.; Street, R. A.; Yang, Y. *Advanced Materials* **2013**, *25*, 6642-6671.
- (9) Brédas, J. L.; Cornil, J.; Heeger, A. J. *Advanced Materials* **1996**, *8*, 447-452.
- (10) Sariciftci, N. S.; Smilowitz, L.; Heeger, A. J.; Wudl, F. *Synthetic Metals* **1993**, *59*, 333-352.
- (11) Street, R. A.; Schoendorf, M.; Roy, A.; Lee, J. H. *Phys. Rev. B* **2010**, *81*, 205307.
- (12) Collins, B. A.; Tumbleston, J. R.; Ade, H. *Journal of Physical Chemistry Letters* **2011**, *2*, 3135-3145.
- (13) Brabec, C. J.; Zerza, G.; Cerullo, G.; De Silvestri, S.; Luzzati, S.; Hummelen, J. C.; Sariciftci, S. *Chemical Physics Letters* **2001**, *340*, 232-236.
- (14) *Electronic processes in non-crystalline materials*; Mott, N. F.; Davis, E. A., Eds.; Oxford, Clarendon press, 1979.
- (15) Blom, P. W. M.; Mihailetchi, V. D.; Koster, L. J. A.; Markov, D. E. *Advanced Materials* **2007**, *19*, 1551-1566.
- (16) Günes, S.; Neugebauer, H.; Sariciftci, N. S. *Chemical Reviews* **2007**, *107*, 1324-1338.
- (17) Scharber, M. C.; Mühlbacher, D.; Koppe, M.; Denk, P.; Waldauf, C.; Heeger, A. J.; Brabec, C. J. *Advanced Materials* **2006**, *18*, 789-794.
- (18) Deibel, C.; Strobel, T.; Dyakonov, V. *Advanced Materials* **2010**, *22*, 4097-4111.
- (19) Shockley, W.; Queisser, H. J. *Journal of Applied Physics* **1961**, *32*, 510-519.
- (20) Wudl, F.; Kobayashi, M.; Heeger, A. J. *The Journal of Organic Chemistry* **1984**, *49*, 3382-3384.
- (21) Brocks, G.; Tol, A. *Synthetic Metals* **1996**, *76*, 213-216.
- (22) Derue, L.; Dautel, O.; Tournebize, A.; Drees, M.; Pan, H.; Berthumeyrie, S.; Pavageau, B.; Cloutet, E.; Chambon, S.; Hirsch, L.; Rivaton, A.; Hudhomme, P.; Facchetti, A.; Wantz, G. *Advanced Materials* **2014**, *26*, 5831-5838.
- (23) Tang, C. W. *Applied Physics Letters* **1986**, *48*, 183-185.
- (24) Armstrong, N. R.; Wang, W.; Alloway, D. M.; Placencia, D.; Ratcliff, E.; Brumbach, M. *Macromolecular Rapid Communications* **2009**, *30*, 717-731.
- (25) Forrest, S. R. *Chemical Reviews* **1997**, *97*, 1793-1896.
- (26) Heliatek; [http://www.heliatek.com/newscenter/latest_news/neuer-weltrekord-fur-organische-solarzellen-heliatek-behauptet-sich-mit-12-zelleffizienz-als-technologiefuhrer/?lang=en#](http://www.heliatek.com/newscenter/latest_news/neuer-weltrekord-fur-organische-solarzellen-heliatek-behauptet-sich-mit-12-zelleffizienz-als-technologiefuhrer/?lang=en#:): 2013.
- (27) Sariciftci, N. S.; Smilowitz, L.; Heeger, A. J.; Wudl, F. *Science* **1992**, *258*, 1474-1476.
- (28) Morita, S.; Zakhidov, A. A.; Yoshino, K. *Solid State Communications* **1992**, *82*, 249-252.
- (29) Yu, G.; Gao, J.; Hummelen, J. C.; Wudl, F.; Heeger, A. J. *Science* **1995**, *270*, 1789-1791.
- (30) Halls, J. J. M.; Walsh, C. A.; Greenham, N. C.; Marseglla, E. A.; Friend, R. H.; Moratti, S. C.; Holmes, A. B. *Nature* **1995**, *376*, 498-500.
- (31) Padinger, F.; Rittberger, R. S.; Sariciftci, N. S. *Advanced Functional Materials* **2003**, *13*, 85-88.
- (32) Kim, Y.; Cook, S.; Tuladhar, S. M.; Choulis, S. A.; Nelson, J.; Durrant, J. R.; Bradley, D. D. C.; Giles, M.; McCulloch, I.; Ha, C. S.; Ree, M. *Nature Materials* **2006**, *5*, 197-203.
- (33) Verilhac, J.-M.; LeBlevenec, G.; Djurado, D.; Rieutord, F. o.; Chouiki, M.; Travers, J.-P.; Pron, A. *Synthetic Metals* **2006**, *156*, 815-823.
- (34) Hau, S. K.; Yip, H. L.; Baek, N. S.; Zou, J.; O'Malley, K.; Jen, A. K. Y. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92*.

- (35) Li, G.; Shrotriya, V.; Huang, J.; Yao, Y.; Moriarty, T.; Emery, K.; Yang, Y. *Nature Materials* **2005**, *4*, 864-868.
- (36) McCullough, R. D.; Lowe, R. D. *J Chem Soc, Chem Commun* **1992**.
- (37) Loewe, R. S.; Khersonsky, S. M.; McCullough, R. D. *Advanced Materials* **1999**, *11*, 250-253.
- (38) Chen, T. A.; Rieke, R. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10087-10088.
- (39) Ma, W.; Yang, C.; Gong, X.; Lee, K.; Heeger, A. J. *Advanced Functional Materials* **2005**, *15*, 1617-1622.
- (40) Irwin, M. D.; Buchholz, D. B.; Hains, A. W.; Chang, R. P. H.; Marks, T. J. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2008**, *105*, 2783-2787.
- (41) Liao, S. H.; Li, Y. L.; Jen, T. H.; Cheng, Y. S.; Chen, S. A. *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 14271-14274.
- (42) He, Z.; Zhong, C.; Su, S.; Xu, M.; Wu, H.; Cao, Y. *Nature Photonics* **2012**, *6*, 591-595.
- (43) Dou, L.; Chen, C. C.; Yoshimura, K.; Ohya, K.; Chang, W. H.; Gao, J.; Liu, Y.; Richard, E.; Yang, Y. *Macromolecules* **2013**, *46*, 3384-3390.
- (44) Zhang, Y.; Zhou, H.; Seifert, J.; Ying, L.; Mikhailovsky, A.; Heeger, A. J.; Bazan, G. C.; Nguyen, T.-Q. *Advanced Materials* **2013**, *25*, 7038-7044.
- (45) Deng, Y.; Liu, J.; Wang, J.; Liu, L.; Li, W.; Tian, H.; Zhang, X.; Xie, Z.; Geng, Y.; Wang, F. *Advanced Materials* **2013**, *26*, 471-476.
- (46) Osaka, I.; Kakara, T.; Takemura, N.; Koganezawa, T.; Takimiya, K. *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135*, 8834-8837.
- (47) Cabanetos, C. m.; El Labban, A.; Bartelt, J. A.; Douglas, J. D.; Mateker, W. R.; Fréchet, J. M. J.; McGehee, M. D.; Beaujuge, P. M. *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135*, 4656-4659.
- (48) Lin, Y.; Li, Y.; Zhan, X. *Chemical Society Reviews* **2012**, *41*, 4245-4272.
- (49) Shen, S.; Jiang, P.; He, C.; Zhang, J.; Shen, P.; Zhang, Y.; Yi, Y.; Zhang, Z.; Li, Z.; Li, Y. *Chemistry of Materials* **2013**, *25*, 2274-2281.
- (50) Lloyd, M. T.; Anthony, J. E.; Malliaras, G. G. *Materials Today* **2007**, *10*, 34-41.
- (51) Tang, W.; Hai, J.; Dai, Y.; Huang, Z.; Lu, B.; Yuan, F.; Tang, J.; Zhang, F. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2010**, *94*, 1963-1979.
- (52) Walker, B.; Tamayo, A. B.; Dang, X.-D.; Zalar, P.; Seo, J. H.; Garcia, A.; Tantiwivat, M.; Nguyen, T.-Q. *Advanced Functional Materials* **2009**, *19*, 3063-3069.
- (53) Sun, K.; Xiao, Z.; Lu, S.; Zajackowski, W.; Pisula, W.; Hanssen, E.; White, J. M.; Williamson, R. M.; Subbiah, J.; Ouyang, J.; Holmes, A. B.; Wong, W. W. H.; Jones, D. J. *Nat Commun* **2015**, *6*.
- (54) Liu, Y.; Chen, C.-C.; Hong, Z.; Gao, J.; Yang, Y.; Zhou, H.; Dou, L.; Li, G. *Sci. Rep.* **2013**, *3*.
- (55) Wei, G.; Xiao, X.; Wang, S.; Zimmerman, J. D.; Sun, K.; Diev, V. V.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. *Nano Letters* **2011**, *11*, 4261-4264.
- (56) Chiu, S.-W.; Lin, L.-Y.; Lin, H.-W.; Chen, Y.-H.; Huang, Z.-Y.; Lin, Y.-T.; Lin, F.; Liu, Y.-H.; Wong, K.-T. *Chemical Communications* **2012**, *48*, 1857-1859.
- (57) Gupta, V.; Kyaw, A. K. K.; Wang, D. H.; Chand, S.; Bazan, G. C.; Heeger, A. J. *Sci. Rep.* **2013**, *3*.
- (58) Zhou, J.; Zuo, Y.; Wan, X.; Long, G.; Zhang, Q.; Ni, W.; Liu, Y.; Li, Z.; He, G.; Li, C.; Kan, B.; Li, M.; Chen, Y. *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135*, 8484-8487.
- (59) Zhang, F.; Svensson, M.; Andersson, M. R.; Maggini, M.; Bucella, S.; Menna, E.; Ingan s, O. *Advanced Materials* **2001**, *13*, 1871-1874.
- (60) de Boer, B.; Stalmach, U.; van Hutten, P. F.; Melzer, C.; Krasnikov, V. V.; Hadziioannou, G. *Polymer* **2001**, *42*, 9097-9109.
- (61) Izawa, S.; Hashimoto, K.; Tajima, K. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2012**, *14*, 16138-16142.
- (62) Sun, Y.; Welch, G. C.; Leong, W. L.; Takacs, C. J.; Bazan, G. C.; Heeger, A. J. *Nat Mater* **2012**, *11*, 44-48.
- (63) Henson, Z. B.; Welch, G. C.; van der Poll, T.; Bazan, G. C. *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 3766-3779.
- (64) van der Poll, T. S.; Love, J. A.; Nguyen, T.-Q.; Bazan, G. C. *Advanced Materials* **2012**, *24*, 3646-3649.
- (65) Chen, H.-Y.; Hou, J.; Zhang, S.; Liang, Y.; Yang, G.; Yang, Y.; Yu, L.; Wu, Y.; Li, G. *Nat Photon* **2009**, *3*, 649-653.

- (66) Welch, G. C.; Bazan, G. C. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 4632-4644.
- (67) Welch, G. C.; Bakus, R. C.; Teat, S. J.; Bazan, G. C. *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135*, 2298-2305.
- (68) Leong, W. L.; Welch, G. C.; Kaake, L. G.; Takacs, C. J.; Sun, Y.; Bazan, G. C.; Heeger, A. J. *Chemical Science* **2012**, *3*, 2103-2109.
- (69) Peet, J.; Kim, J. Y.; Coates, N. E.; Ma, W. L.; Moses, D.; Heeger, A. J.; Bazan, G. C. *Nature Materials* **2007**, *6*, 497-500.
- (70) Yao, Y.; Hou, J.; Xu, Z.; Li, G.; Yang, Y. *Advanced Functional Materials* **2008**, *18*, 1783-1789.
- (71) Moon, J. S.; Takacs, C. J.; Cho, S.; Coffin, R. C.; Kim, H.; Bazan, G. C.; Heeger, A. J. *Nano Letters* **2010**, *10*, 4005-4008.
- (72) Chen, H.-Y.; Yang, H.; Yang, G.; Sista, S.; Zadoyan, R.; Li, G.; Yang, Y. *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113*, 7946-7953.
- (73) Kyaw, A. K. K.; Wang, D. H.; Luo, C.; Cao, Y.; Nguyen, T.-Q.; Bazan, G. C.; Heeger, A. J. *Advanced Energy Materials* **2014**, *4*, n/a-n/a.
- (74) Perez, L. A.; Chou, K. W.; Love, J. A.; van der Poll, T. S.; Smilgies, D.-M.; Nguyen, T.-Q.; Kramer, E. J.; Amassian, A.; Bazan, G. C. *Advanced Materials* **2013**, *25*, 6380-6384.
- (75) Jasieniak, J. J.; Hsu, B. B. Y.; Takacs, C. J.; Welch, G. C.; Bazan, G. C.; Moses, D.; Heeger, A. J. *ACS Nano* **2012**, *6*, 8735-8745.
- (76) Wojcik, M.; Tachiya, M. *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 104107.
- (77) Maturova, K.; Van Bavel, S. S.; Wienk, M. M.; Janssen, R. A. J.; Kemerink, M. *Nano Letters* **2009**, *9*, 3032-3037.
- (78) Tzabari, L.; Tessler, N. *J. Appl. Phys.* **2011**, *109*, 064501.
- (79) Street, R. A.; Krakaris, A.; Cowan, S. R. *Advanced Functional Materials* **2012**, *22*, 4608-4619.
- (80) Street, R. A.; Northrup, J. E.; Krusor, B. S. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* **2012**, *85*, 205211
- (81) Sokel, R.; Hughes, R. C. *Journal of Applied Physics* **1982**, *53*, 7414-7424.
- (82) You, J.; Chen, C. C.; Dou, L.; Murase, S.; Duan, H. S.; Hawks, S. A.; Xu, T.; Son, H. J.; Yu, L.; Li, G.; Yang, Y. *Advanced Materials* **2012**, *24*, 5267-5272.
- (83) White, M. S.; Olson, D. C.; Shaheen, S. E.; Kopidakis, N.; Ginley, D. S. *Applied Physics Letters* **2006**, *89*, -.
- (84) Arango, A. C.; Johnson, L. R.; Bliznyuk, V. N.; Schlesinger, Z.; Carter, S. A.; Hörhold, H. H. *Advanced Materials* **2000**, *12*, 1689-1692.
- (85) Zhou, Y.; Fuentes-Hernandez, C.; Shim, J.; Meyer, J.; Giordano, A. J.; Li, H.; Winget, P.; Papadopoulos, T.; Cheun, H.; Kim, J.; Fenoll, M.; Dindar, A.; Haske, W.; Najafabadi, E.; Khan, T. M.; Sojoudi, H.; Barlow, S.; Graham, S.; Brédas, J.-L.; Marder, S. R.; Kahn, A.; Kippelen, B. *Science* **2012**, *336*, 327-332.
- (86) Li, P.; Wang, G.; Cai, L.; Ding, B.; Zhou, D.; Hu, Y.; Zhang, Y.; Xiang, J.; Wan, K.; Chen, L.; Alameh, K.; Song, Q. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2014**, *16*, 23792-23799.
- (87) Kyaw, A. K. K.; Wang, D. H.; Gupta, V.; Zhang, J.; Chand, S.; Bazan, G. C.; Heeger, A. J. *Advanced Materials* **2013**, *25*, 2397-2402.
- (88) Wetzelaer, G. A. H.; Kuik, M.; Lenens, M.; Blom, P. W. M. *Applied Physics Letters* **2011**, *99*, -.
- (89) Cowan, S. R.; Roy, A.; Heeger, A. J. *Physical Review B* **2010**, *82*, 245207.
- (90) Kyaw, A. K. K.; Wang, D. H.; Gupta, V.; Leong, W. L.; Ke, L.; Bazan, G. C.; Heeger, A. J. *ACS Nano* **2013**, *7*, 4569-4577.
- (91) Wang, D. H.; Kyaw, A. K. K.; Gupta, V.; Bazan, G. C.; Heeger, A. J. *Advanced Energy Materials* **2013**, *3*, 1161-1165.
- (92) Kim, J. Y.; Kim, S. H.; Lee, H. H.; Lee, K.; Ma, W.; Gong, X.; Heeger, A. J. *Advanced Materials* **2006**, *18*, 572-576.
- (93) Gilot, J.; Barbu, I.; Wienk, M. M.; Janssen, R. A. J. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *91*.
- (94) Roy, A.; Park, S. H.; Cowan, S.; Tong, M. H.; Cho, S.; Lee, K.; Heeger, A. J. *Applied Physics Letters* **2009**, *95*, -.
- (95) Pettersson, L. A. A.; Roman, L. S.; Ingañara, O. *Journal of Applied Physics* **1999**, *86*, 487-496.

- (96) Kyaw, A. K. K.; Wang, D. H.; Wynands, D.; Zhang, J.; Nguyen, T.-Q.; Bazan, G. C.; Heeger, A. J. *Nano Letters* **2013**, *13*, 3796-3801.
- (97) Pacholski, C.; Kornowski, A.; Weller, H. *Angewandte Chemie International Edition* **2002**, *41*, 1188-1191.
- (98) Beek, W. J. E.; Wienk, M. M.; Kemerink, M.; Yang, X.; Janssen, R. A. J. *The Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109*, 9505-9516.
- (99) Kan, B.; Zhang, Q.; Li, M.; Wan, X.; Ni, W.; Long, G.; Wang, Y.; Yang, X.; Feng, H.; Chen, Y. *Journal of the American Chemical Society* **2014**.
- (100) Liang, Y.; Wu, Y.; Feng, D.; Tsai, S. T.; Son, H. J.; Li, G.; Yu, L. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 56-57.
- (101) Neef, C. J.; Brotherston, I. D.; Ferraris, J. P. *Chemistry of Materials* **1999**, *11*, 1957-1958.
- (102) Lee, K.; Sotzing, G. A. *Macromolecules* **2001**, *34*, 5746.
- (103) Sotzing, G. A.; Lee, K. *Macromolecules* **2002**, *35*, 7281-7286.
- (104) Liang, Y.; Feng, D.; Wu, Y.; Tsai, S.-T.; Li, G.; Ray, C.; Yu, L. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 7792-7799.
- (105) Thompson, B. C.; Kim, B. J.; Kavulak, D. F.; Sivula, K.; Mauldin, C.; Fréchet, J. M. J. *Macromolecules* **2007**, *40*, 7425-7428.
- (106) Liang, Y.; Xu, Z.; Xia, J.; Tsai, S. T.; Wu, Y.; Li, G.; Ray, C.; Yu, L. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, E135-E138.
- (107) He, Z.; Zhong, C.; Huang, X.; Wong, W. Y.; Wu, H.; Chen, L.; Su, S.; Cao, Y. *Advanced Materials* **2011**, *23*, 4636-4643.
- (108) Luo, J.; Wu, H.; He, C.; Li, A.; Yang, W.; Cao, Y. *Applied Physics Letters* **2009**, *95*, 043301-043301-3.
- (109) He, C.; Zhong, C.; Wu, H.; Yang, R.; Yang, W.; Huang, F.; Bazan, G. C.; Cao, Y. *Journal of Materials Chemistry* **2010**, *20*, 2617-2622.
- (110) Park, S. H.; Roy, A.; Beaupré, S.; Cho, S.; Coates, N.; Moon, J. S.; Moses, D.; Leclerc, M.; Lee, K.; Heeger, A. J. *Nature Photonics* **2009**, *3*, 297-303.
- (111) Beiley, Z. M.; Hoke, E. T.; Noriega, R.; Dacuna, J.; Burkhard, G. F.; Bartelt, J. A.; Salleo, A.; Toney, M. F.; McGehee, M. D. *Advanced Energy Materials* **2011**, *1*, 954-962.
- (112) Huang, Y.; Liu, F.; Guo, X.; Zhang, W.; Gu, Y.; Zhang, J.; Han, C. C.; Russell, T. P.; Hou, J. *Advanced Energy Materials* **2013**, *3*, 930-937.
- (113) Zhang, M.; Gu, Y.; Guo, X.; Liu, F.; Zhang, S.; Huo, L.; Russell, T. P.; Hou, J. *Advanced Materials* **2013**, *25*, 4944-4949.
- (114) Guo, X.; Zhang, M.; Huo, L.; Xu, F.; Wu, Y.; Hou, J. *Journal of Materials Chemistry* **2012**, *22*, 21024-21031.
- (115) Blouin, N.; Michaud, A.; Leclerc, M. *Advanced Materials* **2007**, *19*, 2295-2300.
- (116) Hou, J.; Chen, H. Y.; Zhang, S.; Li, G.; Yang, Y. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 16144-16145.
- (117) Zhou, H.; Yang, L.; Stuart, A. C.; Price, S. C.; Liu, S.; You, W. *Angewandte Chemie - International Edition* **2011**, *50*, 2995-2998.
- (118) Biniek, L.; Fall, S.; Chochos, C. L.; Leclerc, N.; Lévêque, P.; Heiser, T. *Organic Electronics* **2012**, *13*, 114-120.
- (119) Blouin, N.; Michaud, A.; Gendron, D.; Wakim, S.; Blair, E.; Neagu-Plesu, R.; Belletete, M.; Durocher, G.; Tao, Y.; Leclerc, M. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 732-742.
- (120) Sun, Y.; Welch, G. C.; Leong, W. L.; Takacs, C. J.; Bazan, G. C.; Heeger, A. J. *Nature Materials* **2011**, *11*, 44-48.
- (121) Stille, J. K. *Angewandte Chemie International Edition in English* **1986**, *25*, 508-524.
- (122) Mateker, W. R.; Douglas, J. D.; Cabanetos, C.; Sachs-Quintana, I. T.; Bartelt, J. A.; Hoke, E. T.; El Labban, A.; Beaujuge, P. M.; Frechet, J. M. J.; McGehee, M. D. *Energy & Environmental Science* **2013**, *6*, 2529-2537.
- (123) Banerji, N.; Gagnon, E.; Morgantini, P.-Y.; Valouch, S.; Mohebbi, A. R.; Seo, J.-H.; Leclerc, M.; Heeger, A. J. *The Journal of Physical Chemistry C* **2012**, *116*, 11456-11469.
- (124) Scharber, M. C.; Sariciftci, N. S. *Progress in Polymer Science* **2013**, *38*, 1929-1940.
- (125) Tanaka, S.; Yamashita, Y. *Synthetic Metals* **1993**, *55*, 1251-1254.
- (126) Tanaka, S.; Yamashita, Y. *Synthetic Metals* **1995**, *69*, 599-600.

- (127) Ruiz Delgado, M. C.; Hernández, V. c.; L³pez Navarrete, J. T.; Tanaka, S.; Yamashita, Y. *The Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108*, 2516-2526.
- (128) Kmínek, I.; Cimrová, V.; Výprachtický, D.; Pavlačková, P. *Macromolecular Symposia* **2008**, *268*, 100-104.
- (129) Kmínek, I.; Výprachtický, D.; Kříž, J.; Dybal, J.; Cimrová, V. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2010**, *48*, 2743-2756.
- (130) Hwang, Y.-J.; Kim, F. S.; Xin, H.; Jenekhe, S. A. *Macromolecules* **2012**, *45*, 3732-3739.
- (131) Keshtov, M. L.; Sharma, G. D.; Kochurov, V. S.; Khokhlov, A. R. *Synthetic Metals* **2013**, *166*, 7-13.
- (132) Qi, J.; Ni, L.; Yang, D.; Zhou, X.; Qiao, W.; Li, M.; Ma, D.; Wang, Z. Y. *Journal of Materials Chemistry C* **2014**, *2*, 2431-2438.
- (133) Zhang, Q. T.; Tour, J. M. *Journal of the American Chemical Society* **1997**, *119*, 5065-5066.
- (134) Najari, A.; Berrouard, P.; Ottone, C.; Boivin, M.; Zou, Y.; Gendron, D.; Caron, W.-O.; Legros, P.; Allen, C. N.; Sadki, S.; Leclerc, M. *Macromolecules* **2012**, *45*, 1833-1838.
- (135) Najari, A.; Beaupré, S.; Berrouard, P.; Zou, Y.; Pouliot, J.-R.; Lepage-Pérusse, C.; Leclerc, M. *Advanced Functional Materials* **2011**, *21*, 718-728.
- (136) Small, C. E.; Chen, S.; Subbiah, J.; Amb, C. M.; Tsang, S.-W.; Lai, T.-H.; Reynolds, J. R.; So, F. *Nat Photon* **2011**, *6*, 115-120.
- (137) Chu, T. Y.; Lu, J.; Beaupré, S.; Zhang, Y.; Pouliot, J. R.; Wakim, S.; Zhou, J.; Leclerc, M.; Li, Z.; Ding, J.; Tao, Y. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 4250-4253.
- (138) Li, Z.; Tsang, S.-W.; Du, X.; Scoles, L.; Robertson, G.; Zhang, Y.; Toll, F.; Tao, Y.; Lu, J.; Ding, J. *Advanced Functional Materials* **2011**, *21*, 3331-3336.
- (139) Leclerc, M.; Najari, A.; Zou, Y.; Google Patents: 2010.
- (140) Berrouard, P.; Dufresne, S.; Pron, A.; Veilleux, J.; Leclerc, M. *The Journal of Organic Chemistry* **2012**, *77*, 8167-8173.
- (141) Patra, D.; Sahu, D.; Padhy, H.; Kekuda, D.; Chu, C.-W.; Lin, H.-C. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2010**, *48*, 5479-5489.
- (142) Freeman, A. W.; Urvoy, M.; Criswell, M. E. *The Journal of Organic Chemistry* **2005**, *70*, 5014-5019.
- (143) Cadogan, J. I. G.; Cameron-Wood, M.; Mackie, R. K.; Searle, R. J. G. *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1965**, 4831-4837.
- (144) Ishiyama, T.; Murata, M.; Miyaura, N. *The Journal of Organic Chemistry* **1995**, *60*, 7508-7510.
- (145) Zhou, E.; Cong, J.; Tajima, K.; Yang, C.; Hashimoto, K. *The Journal of Physical Chemistry C* **2012**, *116*, 2608-2614.
- (146) Ottone, C.; Berrouard, P.; Louarn, G.; Beaupre, S.; Gendron, D.; Zagorska, M.; Rannou, P.; Najari, A.; Sadki, S.; Leclerc, M.; Pron, A. *Polymer Chemistry* **2012**, *3*, 2355-2365.
- (147) Vissenberg, M. C. J. M.; Matters, M. *Physical Review B* **1998**, *57*, 12964-12967.
- (148) Roncali, J.; Leriche, P.; Blanchard, P. *Advanced Materials* **2014**, *26*, 3821-3838.
- (149) Mishra, A.; Bäuerle, P. *Angewandte Chemie International Edition* **2012**, *51*, 2020-2067.
- (150) Li, Y.; Guo, Q.; Li, Z.; Pei, J.; Tian, W. *Energy and Environmental Science* **2010**, *3*, 1427-1436.
- (151) Kline, R. J.; McGehee, M. D.; Kadnikova, E. N.; Liu, J.; Fréchet, J. M. J.; Toney, M. F. *Macromolecules* **2005**, *38*, 3312-3319.
- (152) Zen, A.; Pflaum, J.; Hirschmann, S.; Zhuang, W.; Jaiser, F.; Asawapirom, U.; Rabe, J. P.; Scherf, U.; Neher, D. *Advanced Functional Materials* **2004**, *14*, 757-764.
- (153) Tong, M.; Cho, S.; Rogers, J. T.; Schmidt, K.; Hsu, B. B. Y.; Moses, D.; Coffin, R. C.; Kramer, E. J.; Bazan, G. C.; Heeger, A. J. *Advanced Functional Materials* **2010**, *20*, 3959-3965.
- (154) Müller, C.; Wang, E.; Andersson, L. M.; Tvingstedt, K.; Zhou, Y.; Andersson, M. R.; Inganäs, O. *Advanced Functional Materials* **2010**, *20*, 2124-2131.
- (155) Lee, O. P.; Yiu, A. T.; Beaujuge, P. M.; Woo, C. H.; Holcombe, T. W.; Millstone, J. E.; Douglas, J. D.; Chen, M. S.; Fréchet, J. M. J. *Advanced Materials* **2011**, *23*, 5359-5363.
- (156) Bura, T.; Leclerc, N.; Fall, S.; Leveque, P.; Heiser, T.; Ziessel, R. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 6030-6033.

- (157) Benito-Hernandez, A.; Pandey, U. K.; Cavero, E.; Termine, R.; Garcia-Frutos, E. M.; Serrano, J. L.; Golemme, A.; Gomez-Lor, B. *Chemistry of Materials* **2012**, *25*, 117-121.
- (158) Lai, W.-Y.; Zhu, R.; Fan, Q.-L.; Hou, L.-T.; Cao, Y.; Huang, W. *Macromolecules* **2006**, *39*, 3707-3709.
- (159) Lai, W. Y.; He, Q. Y.; Zhu, R.; Chen, Q. Q.; Huang, W. *Advanced Functional Materials* **2008**, *18*, 265-276.
- (160) Lu, Z.; Li, C.; Fang, T.; Li, G.; Bo, Z. *Journal of Materials Chemistry A* **2013**, *1*, 7657-7665.
- (161) Walker, B.; Tamayo, A. B.; Dang, X. D.; Zalar, P.; Seo, J. H.; Garcia, A.; Tantiwiwat, M.; Nguyen, T. Q. *Advanced Functional Materials* **2009**, *19*, 3063-3069.
- (162) Tamayo, A. B.; Walker, B.; Nguyen*, T.-Q. *The Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112*, 11545-11551.
- (163) Bura, T.; Leclerc, N.; Bechara, R.; Lévêque, P.; Heiser, T.; Ziessel, R. *Advanced Energy Materials* **2013**, *3*, 1118-1124.
- (164) Wang, F.; Li, X.-C.; Lai, W.-Y.; Chen, Y.; Huang, W.; Wudl, F. *Organic Letters* **2014**, *16*, 2942-2945.
- (165) Ruiz, C.; Lopez Navarrete, J. T.; Ruiz Delgado, M. C.; Gomez-Lor, B. *Organic Letters* **2015**.
- (166) Moulé, A. J.; Tsami, A.; Bünnagel, T. W.; Forster, M.; Kronenberg, N. M.; Scharber, M.; Koppe, M.; Morana, M.; Brabec, C. J.; Meerholz, K.; Scherf, U. *Chemistry of Materials* **2008**, *20*, 4045-4050.
- (167) Shockley, W.; Queisser, H. J. *Journal of Applied Physics* **1961**, *32*, 510-519.
- (168) Karsten, B. P.; Bijleveld, J. C.; Viani, L.; Cornil, J.; Gierschner, J.; Janssen, R. A. J. *Journal of Materials Chemistry* **2009**, *19*, 5343-5350.
- (169) Alameddine, B.; Aebischer, O. F.; Heinrich, B.; Guillon, D.; Donnio, B.; Jenny, T. A. *Supramolecular Chemistry* **2014**, *26*, 125-137.
- (170) Zhou, Y.; Fuentes-Hernandez, C.; Shim, J.; Meyer, J.; Giordano, A. J.; Li, H.; Winget, P.; Papadopoulos, T.; Cheun, H.; Kim, J.; Fenoll, M.; Dindar, A.; Haske, W.; Najafabadi, E.; Khan, T. M.; Sojoudi, H.; Barlow, S.; Graham, S.; Brédas, J.-L.; Marder, S. R.; Kahn, A.; Kippelen, B. *Science* **2012**, *336*, 327-332.
- (171) Mayer, A. C.; Toney, M. F.; Scully, S. R.; Rivnay, J.; Brabec, C. J.; Scharber, M.; Koppe, M.; Heeney, M.; McCulloch, I.; McGehee, M. D. *Advanced Functional Materials* **2009**, *19*, 1173-1179.
- (172) Chu, T. Y.; Lu, J.; Beaupré, S.; Zhang, Y.; Pouliot, J. R.; Zhou, J.; Najari, A.; Leclerc, M.; Tao, Y. *Advanced Functional Materials* **2012**, *22*, 2345-2351.
- (173) Cheng, Y.-J.; Ho, Y.-J.; Chen, C.-H.; Kao, W.-S.; Wu, C.-E.; Hsu, S.-L.; Hsu, C.-S. *Macromolecules* **2012**, *45*, 2690-2698.
- (174) Biniek, L.; Bulut, I.; Lévêque, P.; Heiser, T.; Leclerc, N. *Tetrahedron Letters* **2011**, *52*, 1811-1814.
- (175) Sonogashira, K.; Tohda, Y.; Hagihara, N. *Tetrahedron Letters* **1975**, *16*, 4467-4470.
- (176) Chambon, S.; Derue, L.; Lahaye, M.; Pavageau, B.; Hirsch, L.; Wantz, G. *Materials* **2012**, *5*, 2521-2536.
- (177) Benstead, M.; Mehl, G. H.; Boyle, R. W. *Tetrahedron* **2011**, *67*, 3573-3601.
- (178) Ulrich, G.; Ziessel, R.; Harriman, A. *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, *47*, 1184-1201.
- (179) Loudet, A.; Burgess, K. *Chemical Reviews* **2007**, *107*, 4891-4932.
- (180) Chen, J. J.; Conron, S. M.; Erwin, P.; Dimitriou, M.; McAlahney, K.; Thompson, M. E. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2015**, *7*, 662-669.
- (181) Poe, A. M.; Della Pelle, A. M.; Subrahmanyam, A. V.; White, W.; Wantz, G.; Thayumanavan, S. *Chemical Communications* **2014**, *50*, 2913-2915.
- (182) Qin, C.; Mirloup, A.; Leclerc, N.; Islam, A.; El-Shafei, A.; Han, L.; Ziessel, R. *Advanced Energy Materials* **2014**, *4*, n/a-n/a.
- (183) Ziessel, R.; Retailleau, P.; Elliott, K. J.; Harriman, A. *Chemistry – A European Journal* **2009**, *15*, 10369-10374.
- (184) Bura, T.; Hablot, D.; Ziessel, R. *Tetrahedron Letters* **2011**, *52*, 2370-2374.
- (185) Rousseau, T.; Cravino, A.; Bura, T.; Ulrich, G.; Ziessel, R.; Roncali, J. *Journal of Materials Chemistry* **2009**, *19*, 2298-2300.

- (186) Lin, H.-Y.; Huang, W.-C.; Chen, Y.-C.; Chou, H.-H.; Hsu, C.-Y.; Lin, J. T.; Lin, H.-W. *Chemical Communications* **2012**, *48*, 8913-8915.
- (187) Shen, R.; Chen, T.; Zhao, Y.; Qiu, R.; Zhou, Y.; Yin, S.; Wang, X.; Goto, M.; Han, L.-B. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 17037-17044.
- (188) Brédas, J. L.; Chance, R. R.; Baughman, R. H.; Silbey, R. *The Journal of Chemical Physics* **1982**, *76*, 3673-3678.
- (189) Schenning, A. P. H. J.; Tsipis, A. C.; Meskers, S. C. J.; Beljonne, D.; Meijer, E. W.; Brédas, J. L. *Chemistry of Materials* **2002**, *14*, 1362-1368.
- (190) Zou, Y.; Tan, Z. a.; Huo, L.; Li, Y. *Polymers for Advanced Technologies* **2008**, *19*, 865-871.
- (191) Zhou, H.; Yang, L.; You, W. *Macromolecules* **2012**, *45*, 607-632.
- (192) Wen, W.; Ying, L.; Hsu, B. B. Y.; Zhang, Y.; Nguyen, T.-Q.; Bazan, G. C. *Chemical Communications* **2013**, *49*, 7192-7194.
- (193) Osaka, I.; Zhang, R.; SauvÃ©, G. v.; Smilgies, D.-M.; Kowalewski, T.; McCullough, R. D. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 2521-2529.
- (194) Guo, X.; Quinn, J.; Chen, Z.; Usta, H.; Zheng, Y.; Xia, Y.; Hennek, J. W.; Ortiz, R. P.; Marks, T. J.; Facchetti, A. *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135*, 1986-1996.
- (195) Ie, Y.; Nitani, M.; Karakawa, M.; Tada, H.; Aso, Y. *Advanced Functional Materials* **2010**, *20*, 907-913.
- (196) Zaborova, E.; Chavez, P.; Bechara, R.; Leveque, P.; Heiser, T.; Mery, S.; Leclerc, N. *Chemical Communications* **2013**, *49*, 9938-9940.
- (197) Carsten, B.; Szarko, J. M.; Lu, L.; Son, H. J.; He, F.; Botros, Y. Y.; Chen, L. X.; Yu, L. *Macromolecules* **2012**, *45*, 6390-6395.
- (198) Herrmann, W. A.; Brossmer, C.; Öfele, K.; Reisinger, C.-P.; Priermeier, T.; Beller, M.; Fischer, H. *Angewandte Chemie International Edition in English* **1995**, *34*, 1844-1848.

Annexes

Sommaire

| | |
|--|------------|
| Annexes..... | 225 |
| 1. Appareillage et techniques de caractérisations..... | 225 |
| 1.1. Réactifs et solvants..... | 225 |
| 1.2. Caractérisations chimiques des matériaux..... | 225 |
| 1.3. Etude des propriétés optiques par UV-Visible..... | 225 |
| 1.4. Etude des propriétés électrochimiques..... | 226 |
| 1.5. Etudes des propriétés de transports de charges..... | 227 |
| 1.6. Elaboration des dispositifs photovoltaïques..... | 230 |
| 1.6.1. Dépôt du PEDOT:PSS ou du PEIE..... | 230 |
| 1.6.2. Dépôt de la couche active..... | 231 |
| 1.6.3. Dépôt de la cathode..... | 232 |
| 1.6.4. Caractérisations électriques..... | 232 |
| 2. Partie expérimentale..... | 234 |

Annexes

Nous allons décrire dans cette partie les appareillages et les techniques de caractérisations utilisés dans cette thèse. Nous décrirons les différentes caractérisations physiques (électrochimie, spectroscopie, photovoltaique...) ainsi que chimiques (RMN, spectroscopie de masses, GPC...) de nos matériaux. Enfin nous décrirons en détail le mode opératoire de tous les composés synthétisés et présentés dans cette thèse.

1 Appareillage et techniques de caractérisations.

1.1. Réactifs et solvants

Tous les réactifs et solvant usuel ont été procurés chez les sociétés Sigma-Aldrich, Alfa Aeser, Acros, TCI et Frontier Scientific. Ils ont été utilisés en l'état, sans purification supplémentaire. Les solvants anhydres ont quant à eux été préparés par nous-mêmes par distillation sur un desséchant. Les solvants et les desséchants correspondants sont donnés dans le tableau 42.

| Solvants | Déséchant |
|---------------------------------|------------------|
| CH ₂ Cl ₂ | CaH ₂ |
| CHCl ₃ | CaH ₂ |
| DMF | KOH |
| Pyridine | KOH |
| Toluène | Na |
| THF | Na |
| Ether | Na |

Tableau 42 : Liste des solvants et des desséchants correspondants.

1.2. Caractérisations chimiques des matériaux

Les spectres RMN du proton ¹H et du carbone ¹³C de tous les produits synthétisés ont été enregistrés sur un des spectromètres de l'ECPM: Bruker Avance 300 (300 MHz) ou Bruker 400 Ultrashield TM (400 MHz).

Les spectres de masses ont été effectués par le service de Spectrométrie de Masse de l'Institut de Chimie sur le site de l'Esplanade.

1.3. Etude des propriétés optiques par UV-Visible

Les mesures de spectroscopie UV-Visible ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre de type double faisceaux et de marque SCHIMADZU (UV-2101 PC). Les spectres d'absorption de tous nos matériaux cibles ont été réalisés en solution et à l'état solide. Les mesures en solutions des polymères ont été

mesurées dans le chlorobenzène et dans le CHCl_3 pour les petites molécules. Pour les mesures à l'état solide un film de chaque matériau a été déposé sous forme d'un film mince à la tournette.

Ainsi à partir des analyses UV-Visible, il est possible d'estimer le gap optique suivant la relation :

$$E_g^{opt} (eV) = \frac{1240}{\lambda_{onset} (nm)}$$

Ici, λ_{onset} correspond à la longueur d'onde du seuil d'absorption du matériau comme présenté dans la figure 122.

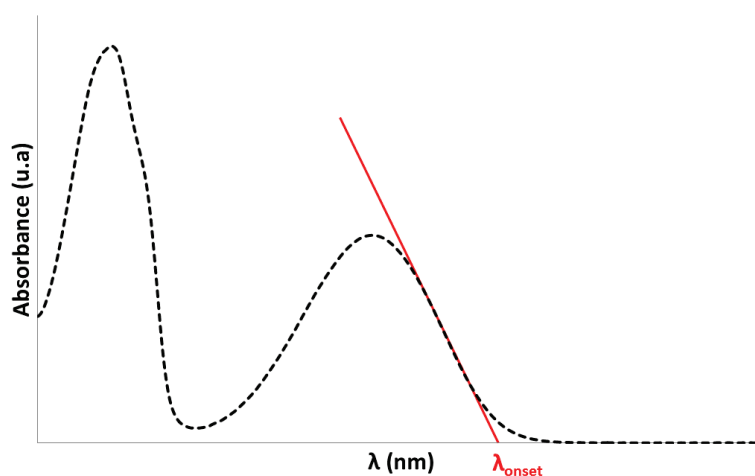


Figure 122 : Détermination expérimental du gap optique.

1.4. Etude des propriétés électrochimiques

Les mesures de cyclovoltampérométrie sont réalisées à l'aide d'un potentiostat (de type VPS, BioLogic) en utilisant des électrodes de Pt à une vitesse de balayage comprise entre 20 et 50 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Les mesures sont réalisées 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 semi-conducteurs moléculaires ont été étudiés en solution (10^{-4}M dans CH_2Cl_2) et en film (dans CH_3CN) pour les polymères. Pour toutes les mesures, un sel de fond à base de tétrafluoroborate de tétrabutylammonium ou de perchlorate de tétrabutylammonium a été utilisé.

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

Les valeurs des potentiels d'oxydation et de réduction sont mesurées au seuil des pics correspondant. Le potentiel d'ionisation (HOMO) et l'affinité électronique (LUMO) sont ensuite déterminés selon les équations suivantes :

$$IP = E_{OX}^{onset} + 4,4 \text{ eV}$$

$$EA = E_{RED}^{onset} + 4,4 \text{ eV}$$

1.5. Etudes des propriétés de transports de charges

Afin de pouvoir discuter des propriétés de transport de charges, il est nécessaire d'expliquer ici les caractéristiques d'une mesure par OFET et par SCL, ainsi que les méthodes utilisées pour extraire les valeurs de mobilité de charges. Nous pouvons voir dans la figure 123, les deux architectures de dispositifs utilisées dans ce travail pour la mesure de mobilité des porteurs de charge dans un matériau organique : un OFET en structure « bottom gate-bottom contact » et une diode à un seul type de porteurs de charge limitée par la charge d'espace.

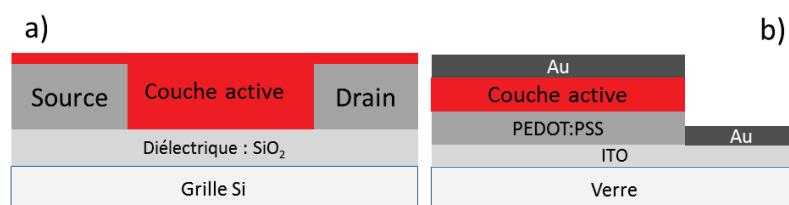


Figure 123 : structure des dispositifs pour les mesures a) OFET et b) SCLC.

Les transistors organiques sont des dispositifs qui opèrent principalement en mode d'accumulation de charges. Un canal se forme dans la couche active par accumulation de porteurs libres proches de l'interface, lors de l'application d'une différence de potentiel entre la grille et les électrodes Source et Drain. Ensuite, par une polarisation négative du drain (V_D) par rapport à la source (V_S), un courant drain (I_D) est établi entre ces deux électrodes Source et Drain, lorsque la tension seuil (V_G) atteint un certain seuil V_{Th} . Les caractéristiques électriques ainsi obtenues sont représentées dans la figure 124. On distingue deux régimes de fonctionnement : le régime linéaire et le régime de saturation. On extrait la mobilité de charges en traçant les caractéristiques de transfert soit en régime linéaire (figure 124b), soit en régime de saturation (figure 124c).

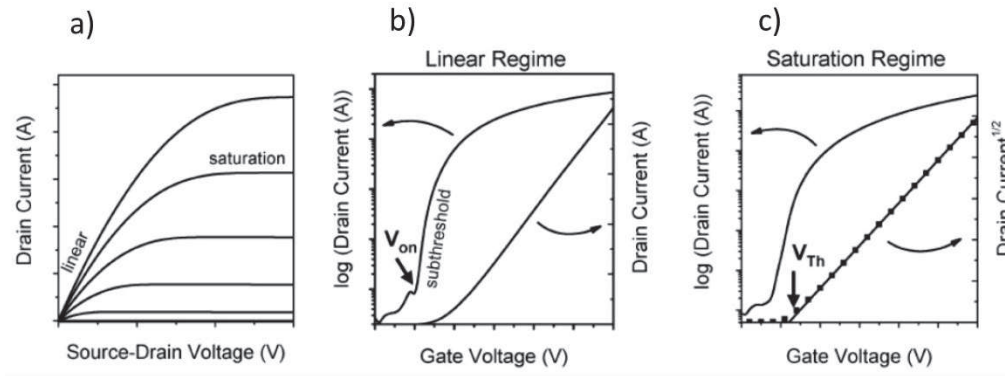


Figure 124 : caractéristiques courant-tension d'un transistor à effet de champ organique a) caractéristiques de sorties I_D - V_D indiquant le régime linéaire et le régime de saturation b) caractéristiques de transfert (I_D - V_G) en régime linéaire c) caractéristique de transfert ($\sqrt{I_D}$ - V_G) en régime de saturation.

Ainsi, la mesure du courant source-drain en fonction de la tension source-drain (figure 124a) pour différentes tensions de grille permet d'identifier les régimes linéaires et saturés du transistor. En régime linéaire, on représente le courant source-drain en fonction de la tension de grille (figure 124b) pour une tension source-drain donnée correspondant au régime linéaire. Dans ce régime, la partie linéaire de la caractéristique est proportionnelle à la mobilité des porteurs de charge. En régime saturé, on représente la racine carrée du courant source-drain en fonction de la tension de grille (figure 124c) pour une tension source-drain donnée correspondant au régime saturé. De même qu'auparavant, la partie linéaire de la caractéristique est proportionnelle à la racine carrée de la mobilité des porteurs de charges. Les valeurs de mobilité ainsi obtenues pour les deux régimes, respectivement μ_{lin} et μ_{sat} doivent être sensiblement égales. Néanmoins, à cause des différents éléments intrinsèques au transistor (diélectrique de grille, structure du transistor...), la mobilité extraite peut varier sensiblement pour un même matériau testé. C'est pourquoi il faut porter une attention particulière à l'optimisation du dispositif afin d'obtenir des valeurs de mobilité représentatives du matériau et reproductibles.

Les dispositifs à courant limité par la charge d'espace (SCLC) sont des composants du type métal/semi-conducteur/métal. Les métaux doivent permettre l'injection d'un seul type de porteurs. Dans l'idéal il faudrait que les métaux soient de même nature. A défaut, ils peuvent posséder des travaux d'extraction similaires. Un contact ohmique entre le métal et le semi-conducteur est nécessaire afin d'éviter l'apparition d'un courant limité par la barrière (ILC pour Injection Limited Current) qui provoque l'extraction d'une valeur de mobilité erronée. Deux types de dispositif sont donc possibles, les dispositifs à trous ou à électrons. Le dispositif à trous doit comporter des métaux de travail d'extraction élevé. Ils s'alignent ainsi avec la bande HOMO du matériau étudié et permettent l'injection des trous dans la couche active. Dans le dispositif à électrons, le métal utilisé doit s'aligner avec la bande LUMO du matériau étudié. Ainsi, il est nécessaire d'avoir un métal de faible travail d'extraction. Les courbes courant-tension obtenues dans de tels dispositifs sont représentées dans la figure 125.

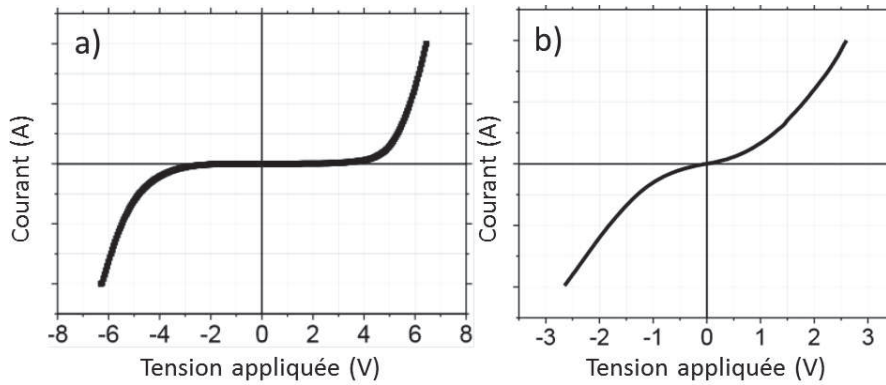


Figure 125 : courbes courant-tension obtenu dans des dispositifs SCLC a) à trous et b) à électrons.

La quasi symétrie des courbes en passant des tensions négatives aux positives est la preuve d'une bonne injection et collecte des charges au niveau des deux électrodes. L'équation d'un dispositif dans le régime où le courant est limité par la charge d'espace (en l'absence de pièges) est ainsi donnée par la relation :

$$J = \frac{9}{8} \epsilon_0 \epsilon \mu \frac{V^2}{d^3}$$

où V est la tension appliquée, d est l'épaisseur de la couche active, ϵ_0 est la permittivité du vide, ϵ est la permittivité relative du matériau supposée être de l'ordre de 3 et μ est la mobilité des porteurs. Dans cette expression, la mobilité est supposée indépendante du champ électrique et de la densité des charges. Cependant dans les matériaux organiques, elle peut évoluer fortement avec le champ électrique (effet Poole-Frenkel). En prenant en compte cet effet, l'équation précédente devient alors la suivante :

$$J = \frac{9}{8} \epsilon_0 \epsilon \mu_0 e^{0,89\gamma\sqrt{E}} \frac{V^2}{d^3}$$

où γ est un facteur de dépendance de la mobilité au champ électrique.

La figure 126 représente une illustration de la reproduction des données expérimentales par les équations précédentes. On distingue deux régimes de fonctionnement: ohmique et SCLC. Dans ce dernier, le courant évolue en V^2 traduisant une mobilité constante (figure 126a). Sinon, il est nécessaire de prendre en compte la dépendance de μ au champ électrique (figure 126b).

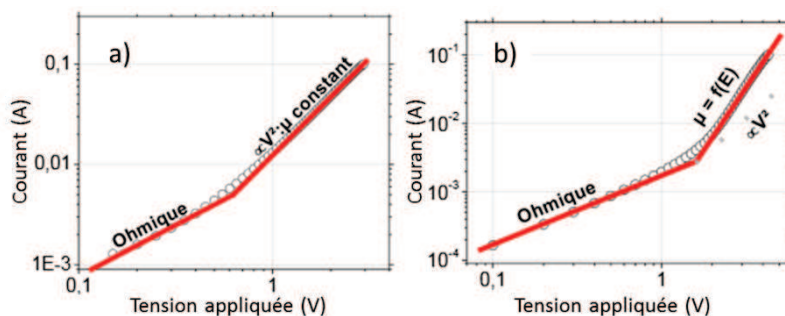


Figure 126 : courbes typiques de courant-tension en échelle log-log: (a) mobilité constante; (b) mobilité dépendante du champ électrique.

Généralement, il est possible d'extraire directement la valeur de la mobilité lorsque le courant suit l'une des équations précédentes. Cependant, la valeur de la mobilité extraite n'est correcte que si le courant est limité par la charge d'espace. Or un courant limité par des problèmes d'injection aux électrodes a la même dépendance en V^2 qu'un courant SCLC mais une dépendance différente par rapport à l'épaisseur du dispositif. Il est donc nécessaire d'élaborer plusieurs dispositifs avec des épaisseurs d différentes pour s'assurer que le courant est vraiment limité par la charge d'espace et extraire des valeurs de mobilités correctes.

1.6. Elaboration des dispositifs photovoltaïques

La structure des dispositifs photovoltaïques en structure standard ou inverse est la suivante : Substrat de verre/ ITO / PEDOT:PSS ou PEIE / Couche Active /Aluminium ou MoOx/Ag. L'ITO (oxide d'étain et d'indium) est utilisé comme anode en structure standard et comme cathode en structure inverse. 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 la cathode ou l'anode est déposée par évaporation sous vide. L'élaboration des cellules est réalisée en trois étapes fondamentales :

- le dépôt du PEDOT:PSS ou du PEIE,
- le dépôt de la couche active,
- le dépôt de la cathode ou de l'anode.

Il est intéressant de noter qu'une partie de l'élaboration des dispositifs, ainsi que leur caractérisation électrique sont réalisés en boîtes à gants, dans lesquelles l'atmosphère est contrôlée et inerte (azote). La conception des cellules solaires pour l'étude des polymères a été réalisée par Olzhas Ibraikulov et Rony Bechara. Concernant les semi-conducteurs moléculaires la quasi-totalité des cellules solaires ont été fabriqués par moi-même et le Dr. Nicolas Leclerc (ICPEES) ainsi que l'aide précieuse du Dr. Patrick Lévêque pour l'étape d'évaporation des électrodes .

1.6.1. Dépôt du PEDOT:PSS ou du PEIE

Le PEDOT:PSS ou le PEIE sont déposés sur un substrat de verre commercial, recouvert d'une couche transparente d'ITO acheté déjà gravée. 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 nylon
- dispersion de 0,4 mL 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 trois minutes (épaisseur de la couche d'environ 40 nm)
- sur le pourtour, élimination du surplus de PEDOT:PSS avec un coton de tige imbibé d'eau
- transfert des substrats dans le système de boîtes à gants
- recuit thermique à l'intérieur des boîtes à 140 °C pendant 30 min.

Le dépôt du PEIE s'effectue selon les étapes suivantes:

- préparation de la solution de PEIE (0,6% m/m) dilué dans le 2-méthoxyéthanol
- dispersion de 0,4 mL de la solution à l'aide d'une micropipette
- spin-coating de la solution à une vitesse de 1500 t/min pendant trois minutes (épaisseur de la couche d'environ 5 nm)
- sur le pourtour, élimination du surplus de PEIE avec un coton de tige imbibé d'éthanol
- transfert des substrats dans le système de boîtes à gants
- recuit thermique à l'intérieur des boîtes à 100 °C pendant 15 min.

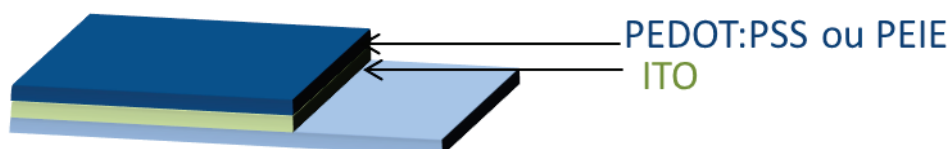


Figure 127 : dépôt et gravage des couches d'interfaces avec l'ITO.

1.6.2. Dépôt de la couche active

La couche active est composée d'un mélange de deux matériaux : du matériau donneur d'électrons et dérivé du fullerène, le PC₇₁BM, accepteur d'électrons. Une fois que la quantité pesée correspondant au ratio souhaité pour chaque matériau, le mélange est dissout dans le solvant choisis puis placé sous agitation en boîtes gants pendant une durée minimum de 24h. Dans le cas ou du DIO est utilisé ce dernier est introduit dans la solution 30 min avant le dépôt de la couche active.

Le dépôt des solutions s'effectue selon les étapes suivantes :

- dépôt de 160 μL 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^{-1} pendant 2 min puis séchage du film à 2000 t.min^{-1} pendant 1 min avec une accélération de 200 rpm.s^{-1} ,
- gravage de la couche active avec un coton-tige imbibé du même solvant que la solution de la couche active. Ainsi le plot de contact des électrodes sera déposé d'une part sur le verre et d'autre part sur le PEDOT:PSS ou le PEIE. Pour renforcer les contacts, une couche robuste de Chrome/Or a été préalablement évaporée sur le substrat d'ITO aux endroits dédiés aux électrodes, par N. Zimmerman, technicien à l'ICube.

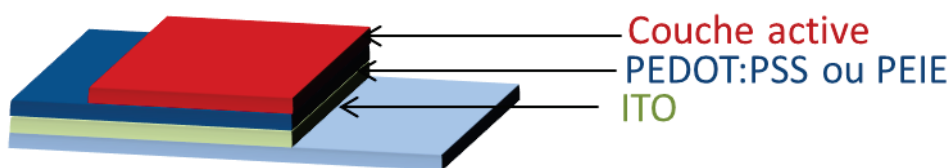


Figure 128 : dépôt et gravage de la couche active.

1.6.3. Dépôt de la cathode

La dernière étape consiste à déposer l'électrode d'aluminium ou de MoOx/Ag par évaporation sous vide (10^{-7} mbar) à travers un masque.

L'épaisseur des couches sont de 120 nm pour l'aluminium et 7 nm pour le MoOx et 120 nm pour l'Ag. On obtient finalement quatre diodes de 12 mm^2 de surface par substrat.

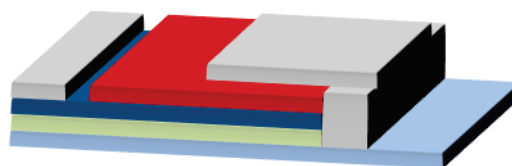


Figure 129 : dépôt des électrodes.

1.6.4. Caractérisations électriques

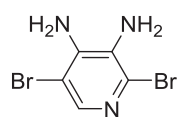
Les caractéristiques courant-tension sont mesurées à l'aide d'un analyseur de composants électroniques (Keithley 2400) sous obscurité et sous illumination polychromatique en boîtes à gants. Pour les mesures sous illumination, nous disposons d'un simulateur solaire de classe A délivrant un spectre AM1.5G

(Oriel 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.cm^{-2} est réalisée par un pyromètre équipé d'un wattmètre.

En structure standard, les premières caractérisations électriques sont réalisées avant recuit. Des traitements thermiques à différentes températures sont 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 matériau étudié; 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.

2. Partie expérimentale

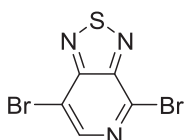


2,5-dibromopyridine-3,4-diamine (2):

White solid. **MW** = 266.92 g.mol⁻¹, **Yield** = 73%.

Pyridine-3,4-diamine (**1**) (10.45 g, 0.096 mol) was added in HBr (125 mL, 0.8 M). Then bromine (10.3 mL, 2.1 eq) was added slowly and the solution was stirred at reflux 4 hours. The precipitate was filtered and washed with K₂CO₃ aq. then with Na₂S₂O₃ aq. and finally with water. The resulting solid was added in a solution of 10% K₂CO₃ and refluxed for 1 hour to obtain after filtration 18.77 g of compound (**2**).

¹H NMR (Aceton-d₆, 300MHz): δ= 7.64 (s, 1H), 4.64 (s, 2H), 5.28 (s, 2H). ¹³C NMR (Aceton-d₆, 75 MHz): δ= 140.5, 140.4, 129.8, 128.2, 106.1.

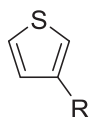


4,7-dibromo-[1,2,5]thiadiazolo[3,4-c]pyridine (3) :

White solid. **MW** = 294.95 g.mol⁻¹, **Yield** = 40%.

Compound (**2**) (24.9 g, 0.093 mol) was added in pyridine (300 mL, 0.3 M) and the solution was cooled at 0°C. SOCl₂ (13 mL, 2eq) was added dropwise and the solution was stirred for 2 hours. The mixture was poured into water and the crude product was collected by filtration, washed with water and purified by column chromatography (silica gel, CH₂Cl₂/PE: 25/75).

¹H NMR (CDCl₃, 300MHz): δ= 8.54 (s, 1H). ¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ= 155.2, 150.2, 145.2, 136.6, 111.7.



General procedure A: To magnesium turnings (1.3 eq), immersed in a few amount of THF, was added from the addition funnel, 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 colorless oil.

3-hexylthiophene (5):

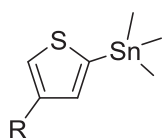
Colourless oil. **MW** = 196.35 g.mol⁻¹, **Yield** = 70%, **bp** = 30°C at 1.3 mbar.

¹H NMR (CDCl₃, 300MHz): δ = 7.24 (dd, 1H, *J* = 4.8Hz, 3Hz), 6.95 (m, 2H), 2.59 (d, 2H, *J* = 6.9 Hz), 1.65 (m, 1H), 1.35 (m, 8H), 0.96 (m, 6H). ¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ = 141.9, 128.7, 124.7, 120.6, 40.4, 34.3, 32.5, 28.9, 25.7, 23.0, 14.1, 10.8.

3-octylthiophene:

Colourless oil. **MW** = 196.35 g.mol⁻¹, **Yield** = 45%, **bp** = 80°C at 1.3 mbar.

¹H NMR (CDCl₃, 300MHz): δ = 7.26 (dd, 1H, *J* = 4.9 Hz, *J* = 3.0 Hz), 6.95 (m, 2H, *J* = 4.9 Hz), 2.66 (t, 2H, *J* = 7.9 Hz), 1.66 (m, 2H, *J* = 7.5 Hz), 1.30 (m, 10H), 0.90 (t, 3H, *J* = 6.9 Hz). ¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ = 143.4, 128.4, 125.15, 119.9, 32.0, 30.7, 30.4, 29.6, 29.5, 29.4, 22.8, 14.2.



General procedure B: 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 (1.9 M) cooled to -78°C. Then n-BuLi (1.1 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 (1.1 eq, 1 M in THF). The mixture was stirred overnight 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 Na₂SO₄. The solvent was removed under reduced pressure and was further dried under high vacuum providing the desired compound as an oil containing an amount of starting materials. This monostannylated compound was used without further purification.

2-(trimethylstannyl)-4-(2-ethylhexyl)thiophene (6) :

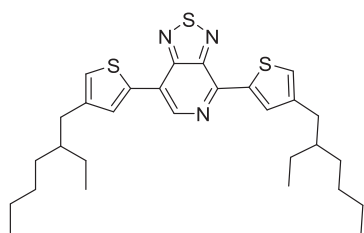
Pale yellow oil, **MW** = 359.16 g.mol⁻¹, **Yield** = 80%.

¹H NMR (CDCl₃, 300MHz): δ = 7.20 (s, 1H), 7.00 (s, 1H), 2.62 (d, 2H, *J* = 6.8 Hz), 1.60(m, 1H), 1.32 (m, 8H), 0.90 (t, 6H, *J* = 7.4 Hz), 0.38 (s, 9H). ¹³C NMR (CDCl₃, 75MHz): δ = 143.2, 137.2, 136.9, 126.5, 40.4, 34.0, 32.5, 28.9, 25.7, 23.1, 14.1, 10.9, -8.3.

2-(trimethylstannyl)-4-octylthiophene:

Pale yellow oil, **MW** = 359.16 g.mol⁻¹, **Yield** = 80%.

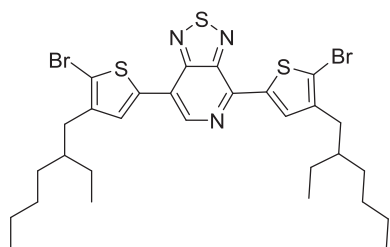
¹H NMR (CDCl₃, 300MHz): δ = 6.87 (s, 1H), 7.06 (s, 1H), 2.51 (t, 2H, *J* = 7.7 Hz), 1.50 (m, 2H), 1.32 (m, 10H), 0.90 (t, 3H, *J* = 8.0 Hz), 0.22 (s, 9H). ¹³C NMR (CDCl₃, 75MHz): δ = 144.7, 137.3, 136.8, 125.8, 32.0, 30.9, 30.1, 29.7, 29.6, 29.4, 22.8, 14.3, -8.1.

**General procedure C: 4,7-bis(4-(2-ethylhexyl)thiophen-2-yl)-[1,2,5]thiadiazolo[3,4-c]pyridine (7)**

Orange dark solid, **MW** = 525.84 g.mol⁻¹, **Yield** = 90%.

A flame dried Schlenk was charged with 4,7-dibromo-[1,2,5]thiadiazolo[3,4-c]pyridine (**3**) (1.0 eq). Anhydrous and degassed toluene (0.1M) was added under inert gas followed by 2-(trimethylstannyl)-4-(2-ethylhexyl)thiophene (**6**) (2.2 eq). Finally, the Pd₂(dba)₃ (2 mol%) and P(o-tolyl)₃ (8 mol%) were added in one portion and the mixture was stirred 18 hours at 120°C. After cooling to room temperature the reaction mixture was filtered through a pad of celite and the toluene solution was evaporated under reduced pressure. Then, the crude material was purified by column chromatography (silica gel, CH₂Cl₂/PE: 30/70).

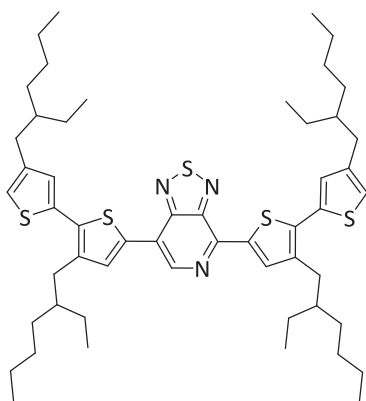
¹H NMR (CDCl₃, 300MHz): δ = 8.81 (s, 1H), 8.50 (d, 1H, *J* = 1.2 Hz), 7.92 (d, 1H, *J* = 1.2 Hz), 7.18 (s, 1H), 7.05 (s, 1H), 2.65 (dd, 4H, *J* = 4.6, 6.7 Hz), 1.68 (m, 2H), 1.39 (m, 16H), 0.95 (m, 12H). ¹³C NMR (CDCl₃, 75MHz): δ = 148.7, 146.8, 144.5, 143.8, 142.4, 141.0, 136.9, 134.2, 134.2, 130.6, 127.7, 124.3, 121.4, 41.3, 41.2, 35.2, 35.2, 33.3, 33.3, 33.2, 33.2, 26.4, 26.4, 23.7, 23.7, 14.4, 14.2, 11.1, 11.1.

**General procedure D: 4,7-bis(5-bromo-4-(2-ethylhexyl)thiophen-2-yl)-[1,2,5]thiadiazolo[3,4-c]pyridine (8)**

Red solid, **MW** = 683.62 g.mol⁻¹, **Yield** = 68%.

Compound (**7**) (1.0 eq) was solubilized in CHCl₃ (0.15 M) and DMF (0.05 M) under argon in the dark. NBS (2.0 eq) was added portion wise. The resulting solution was stirred at room temperature under argon overnight. Water was added and the resulting solution was stirred for 2h. The organic phase was separated from the water phase and extracted with brine. The organic phase was dried with Na₂SO₄, filtered and the solvent evaporated under reduced pressure. The crude purification was carried out by column chromatography (silica gel, CH₂Cl₂/PE: 10/90).

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300MHz): δ = 8.60 (s, 1H), 8.25 (s, 1H), 7.69 (s, 1H), 2.56 (dd, 4H, J = 3.1, 7.1 Hz), 1.72 (m, 2H), 1.39 (m, 16H), 0.95 (m, 12H). $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 75MHz): δ = 154.5, 147.6, 145.3, 143.4, 142.5, 140.8, 140.0, 135.7, 133.0, 129.0, 119.8, 117.1, 112.6, 40.0, 40.0, 34.0, 33.8, 32.5, 32.5, 28.8, 28.8, 25.7, 25.7, 23.1, 23.1, 14.2, 14.2, 10.9, 10.9.



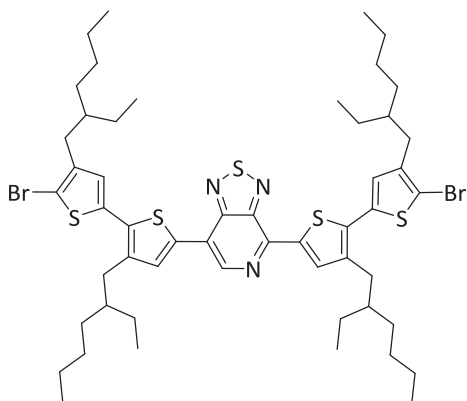
General procedure C: 4,7-bis(3,4'-bis(2-ethylhexyl)-[2,2'-bithiophen]-5-yl)-[1,2,5]thiadiazolo[3,4-c]pyridine (9)

Purple oil, $\text{MW} = 914.50 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, **Yield** = 80%.

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300MHz): δ = 8.78 (s, 1H), 8.48 (s, 1H), 7.92 (s, 1H), 7.12 (d, 1H, J = 0.7 Hz), 7.05 (d, 1H, J = 0.7 Hz), 6.94 (s, 1H), 6.92 (s, 1H), 2.80 (dd, 4H, J = 7.5, J = 9.9 Hz), 2.56 (d, 4H, J = 6.8 Hz), 1.80 (m, 2H), 1.58 (m, 2H), 1.36-1.29 (m, 32H), 0.92 (m, 24H). $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 75MHz): δ =

154.8, 148.2, 145.7, 142.6 (x2), 142.4 (x2), 140.4, 140.2, 139.6, 138.2, 135.5, 135.4, 135.2, 133.9, 133.8, 131.5, 128.7, 128.7, 128.5, 128.5, 40.4, 40.3, 40.2, 40.1, 34.6, 34.5, 33.8, 33.8, 33.5, 33.5, 32.6, 32.6, 29.0, 29.0, 28.9, 28.9, 28.7, 28.7, 25.8, 25.8, 25.7, 25.7, 23.1, 23.1, 23.0, 23.0, 14.1, 14.1, 10.9, 10.9, 10.7, 10.7.

Maldi-TOF m/z: 914.4582.

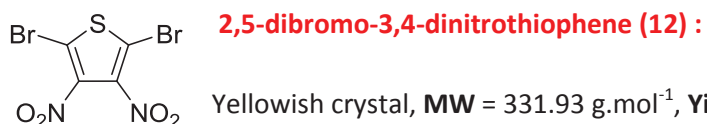


General procedure D: 4,7-bis(5'-bromo-3,4'-bis(2-ethylhexyl)-[2,2'-bithiophen]-5-yl)-[1,2,5]thiadiazolo[3,4-c]pyridine (10)

Dark purple oil, $\text{MW} = 1072.30 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, **Yield** = (52%).

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300MHz): δ = 8.60 (s, 1H), 8.28 (s, 1H), 7.80 (s, 1H), 6.93 (s, 1H), 6.86 (s, 1H), 2.69 (pseudo t, 4H, J = 6.1 Hz), 2.51 (d, 4H, J = 6.0 Hz), 1.73 (m, 4H), 1.40 (m, 32H), 0.97 (m, 24H). $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 75MHz): δ = 154.4, 147.8, 145.2, 141.7, 141.6, 140.3,

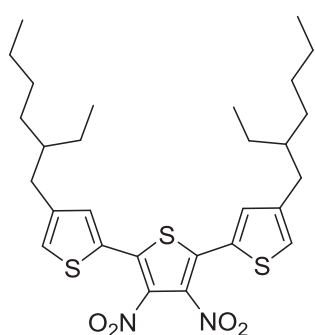
140.2, 139.8, 138.7, 136.2, 135.3, 135.2, 135.1, 134.1, 132.6, 131.2, 127.8, 127.6, 119.6, 110.3, 109.8, 39.9 (x2), 33.8, 33.7, 32.6, 32.6, 32.5, 32.5, 32.4, 32.4, 28.9, 28.9, 28.8, 28.8, 28.6, 28.6, 26.9, 26.9, 25.7, 25.7, 23.1, 23.1, 23.0, 230, 22.9, 22.9, 14.1, 14.1, 10.8, 10.8, 10.7, 10.7. **Maldi-TOF m/z:** 1072.3385.



Yellowish crystal, **MW** = 331.93 g.mol⁻¹, **Yield** = (54%).

A mixture of concentrated H₂SO₄ (20 mL, 2 M) and fuming H₂SO₄ (20 mL, 2 M) was cooled to 0°C and 2,5-dibromothiophene (10 g, 0.041 mol) was added. HNO₃ was then added slowly keeping the temperature below 30°C. After all night at room temperature the solution was added in an ice bath and the precipitate was filtered and recrystallized from MeOH.

¹³C NMR (CDCl₃, 75MHz): δ = 113.5



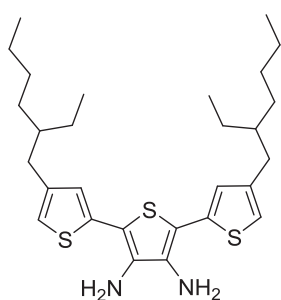
General procedure C: 4,4''-bis(2-ethylhexyl)-3',4'-dinitro-2,2':5',2''-terthiophene (13):

Yellow-orange oil, **MW** = 562.81 g.mol⁻¹, **Yield** = (95%).

¹H NMR (CDCl₃, 300MHz): δ = 7.34 (d, 2H, *J* = 1.2 Hz), 7.16 (d, 2H, *J* = 0.6 Hz), 2.56 (d, 4H, *J* = 6.9 Hz), 1.54 (m, 2H), 1.29 (m, 16H), 0.89 (t, 12H, *J* = 7.5 Hz). ¹³C

NMR (CDCl₃, 75MHz): δ = 143.9, 134.2, 132.9, 127.8, 127.0, 53.6, 40.5, 34.5,

32.5, 29.0, 25.7, 23.1, 14.3, 11.0.

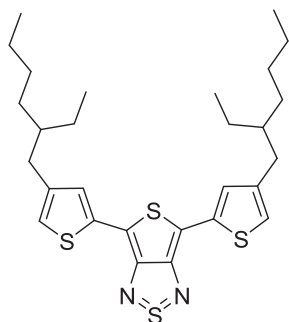


4,4''-bis(2-ethylhexyl)-[2,2':5',2''-terthiophene]-3',4'-diamine (14) :

Brown oil, **MW** = 502.84 g.mol⁻¹, **Yield** = (81%).

Under Ar, compound **(13)** (5.7g, 0,010 mol) and Pd/C (10%) (2.3 g) was added in suspension in freshly distilled ethanol. Hydrazine monohydrate was then added and the solution was stirred at room temperature for 3 hours. The crude was filtered on celite to remove Pd/C (pyrophoric) and take into CH₂Cl₂. The organic was washed with saturated NH₄Cl, saturated NaHCO₃ and water and dried on Na₂SO₄. The solvent was evaporated under reduced pressure and the product was purified by column chromatography (silica gel, AcOEt/PE: 5/95).

¹H NMR (CDCl₃, 300MHz): δ = 6.87 (d, 4H, *J* = 5.9 Hz), 2.54 (d, 4H, *J* = 6.8 Hz), 1.56 (m, 2H), 1.21 (m, 16H), 0.90 (t, 12H, *J* = 7.5 Hz). ¹³C NMR (CDCl₃, 75MHz): δ = 142.9, 135.6, 133.5, 125.8, 119.5, 110.6, 40.4, 34.8, 32.7, 29.1, 25.8, 23.2, 14.3, 11.0.

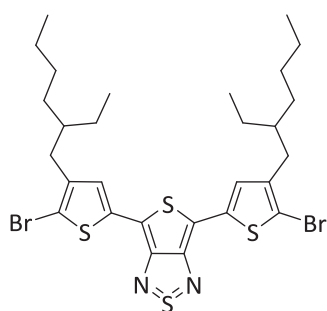


bis(4-(2-ethylhexyl)thiophen-2-yl)-thienothiadiazole (15) :

Dark blue oil, **MW** = 530.87 g.mol⁻¹, **Yield** = (88%).

Compound **(14)** (2.5 g, 0.0048 mol) was added under Ar in freshly distilled pyridine (36 mL, 0.1 M). Phenyliminosulfanone (2 eq) and trimethylsilyl chloride (7 eq) was then added and the mixture was stirred at room temperature for 3 hours. CHCl₃ was added and organic was washed twice with HCl (1 N) and water. The crude organic was dried on Na₂SO₄ and solvent was evaporated under reduced pressure. Purification was carried out by column chromatography (silica gel, CH₂Cl₂/PE: 30/70).

¹H NMR (CDCl₃, 300MHz): δ = 7.39 (d, 2H, *J* = 1.2 Hz), 6.90 (d, 2H, *J* = 1.0 Hz), 2.58 (d, 4H, *J* = 6.8 Hz), 1.61 (m, 2H), 1.30 (m, 16H), 0.90 (m, 12H). ¹³C NMR (CDCl₃, 75MHz): δ = 143.6, 134.7, 126.4, 121.3, 112.6, 40.4, 34.8, 32.7, 29.1, 25.8, 23.2, 14.3, 11.0.

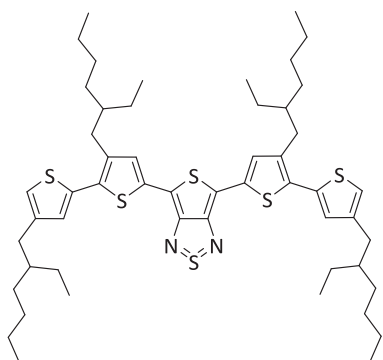


General procedure E : bis(5-bromo-4-(2-ethylhexyl)thiophen-2-yl)-thienothiadiazole (16) :

Blue oil, **MW** = 530.87 g.mol⁻¹, **Yield** = (88%).

Under the dark and Ar, the dibromo **(15)** was added in freshly distilled pyridine. NBS was then added portionwise at room temperature over 30 minutes. The reaction was monitored by TLC and quenched with water after 30 minutes. Organic was extracted with CH₂Cl₂ and washed with water. The crude was dried on Na₂SO₄ and solvent was evaporated under reduced pressure. Purification was carried out by column chromatography (silica gel, CH₂Cl₂/PE: 10/90).

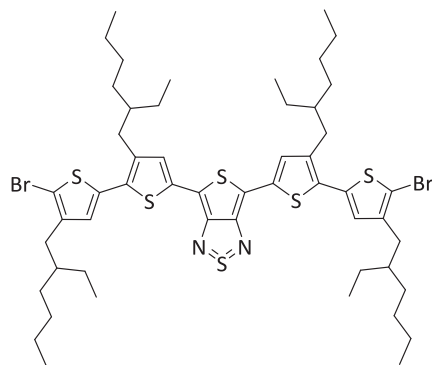
¹H NMR (CDCl₃, 300MHz): δ = 7.22 (s, 2H), 2.61 (d, 4H, *J* = 7.4 Hz), 1.77 (m, 2H), 1.30 (m, 16H), 0.90 (m, 12H). ¹³C NMR (CDCl₃, 75MHz): δ = 141.3, 112.0, 11.3, 109.4, 39.1, 34.7, 32.8, 29.2, 26.0, 23.3, 14.3, 11.2.



General procedure C: (3,4'-bis(2-ethylhexyl)-[2,2'-bithiophen]-5-yl)-thienothiadiazole (17) :

Green oil, **MW** = 919.55 g.mol⁻¹, **Yield** = (70%).

¹H NMR (CDCl₃, 300MHz): δ = 7.35 (s, 2H), 7.02 (s, 2H), 6.89 (s, 2H), 2.73 (d, 4H, *J* = 6.6 Hz), 2.55 (d, 4H, *J* = 6.6 Hz), 1.71 (m, 4H), 1.29 (m, 32H), 0.90 (m, 24H). ¹³C NMR (CDCl₃, 75MHz): δ = 40.3, 40.2, 34.0, 33.8, 32.7, 29.0, 28.4, 25.9, 23.2, 14.3, 11.0, 10.9.

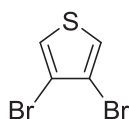


General procedure E: (5'-bromo-3,4'-bis(2-ethylhexyl)-[2,2'-bithiophen]-5-yl)-[1,2,5]thiadiazolo[3,4-c]pyridine (18) :

Dark green oil, **MW** = 1077.34 g.mol⁻¹, **Yield** = (49%).

¹H NMR (CDCl₃, 300MHz): δ = 7.07 (s, 2H), 6.60 (s, 2H), 2.43 (d, 4H, J = 7.1Hz), 2.25 (d, 4H, J = 7.1 Hz), 1.40 (m, 4H), 1.04 (m, 32H), 0.62 (m, 24H). ¹³C NMR (CDCl₃, 75MHz): δ = 40.3, 40.2, 34.0, 33.8, 32.7, 29.0,

28.4, 25.9, 23.2, 14.3, 11.0, 10.9.

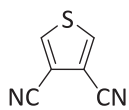


3,4-dibromothiophene (20) :

Colourless oil, **MW** = 241.93 g.mol⁻¹, **Yield** = (38%).

Zn powder was first activated with HCl (10%) during 5 minutes. Filtered and washed with water and dried 2 hours at 50°C under vacuum. 2,3,4,5-tetrabromothiophene (30 g, 0.75 mol) was added in a mixture of glacial acetic acid (50 mL) and water (15 mL). Zn powder was introduced in the solution by portionwise and the mixture was stirred 4 hours at room temperature. Organic was extracted with AcOEt and washed with NaHCO₃, NaCl sat. and H₂O. Dried on Na₂SO₄ and evaporated under vacuum. Purification was carried out by column chromatography (silica gel, PE 100%).

¹H NMR (CDCl₃, 300MHz): δ = 7.04 (s, 2H). ¹³C NMR (CDCl₃, 75MHz): δ = 123.7, 113.9.

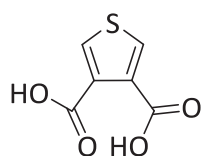


thiophene-3,4-dicarbonitrile (21) :

White solid, **MW** = 134.16 g.mol⁻¹, **Yield** = (43%).

K₄[Fe(CN)₆] (3.1 g, 0.4 eq) and CuI (0.79 g, 0.2 eq) was placed in a Schlenck tube and dried all night at 80°C under vacuum. 1-Methylimidazole (41 mL 0.5 M) and compound (20) (5.0 g, 0.021 mol) was added to the mixture and heated at 140°C for 2 days. Organic was extracted with Et₂O and washed with NH₄Cl and water. Dried on Na₂SO₄ and evaporated under vacuum. Purification was carried out by column chromatography (silica gel, PE 100%).

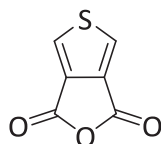
¹H NMR (CDCl₃, 300MHz): δ = 8.07 (s, 2H). ¹³C NMR (CDCl₃, 75MHz): δ = 137.1, 113.3, 111.9.

**thiophene-3,4-dicarboxylic acid (22) :**

White crystal, **MW** = 172.16 g.mol⁻¹, **Yield** = (73%).

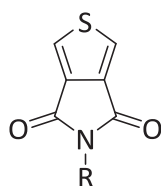
Compound **(21)** (1 eq) and KOH (10 eq) was added in ethylene glycol (0.9 M) and the solution was stirred at 200°C all night. The mixture was quenched in water and organic was extracted twice with Et₂O (200 mL). Aqueous phase was cooled with an ice bath and HCl 37% was added in excess. Organic was extracted twice with Et₂O, dried on Na₂SO₄ and evaporated under vacuum before recrystallization in water.

¹H NMR (DMSO-d₆, 300MHz): δ = 8.17 (s, 2H). ¹³C NMR (DMSO-d₆, 75MHz): δ = 164.4, 133.7, 133.5.

**1H,3H-thieno[3,4-c]furan-1,3-dione (23) :**

Brown solid, **MW** = 172.16 g.mol⁻¹, **Yield** = (73%).

Compound **(22)** was poured in acetic anhydride (0.2 M) and the solution was refluxed all night. Solvent was evaporated under vacuum and the crude was used without further purification.



General procedure F: Compound **(13)** (1eq) and alkylamine (1.5eq) was added in dry toluene (0.1 M) and the solution was refluxed 24 hours. Toluene was evaporated and the crude was poured into SOCl₂ (0.1 M) and refluxed 3 hours. Evaporated under vacuum and Purification was carried out by column chromatography (silica gel, CH₂Cl₂/PE: 60/40).

5-(2-ethylhexyl)-4H-thieno[3,4-c]pyrrole-4,6(5H)-dione (24) :

White solid, **MW** = 265.37 g.mol⁻¹, **Yield** = (71%).

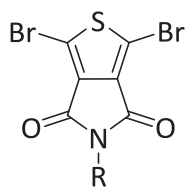
¹H NMR (CDCl₃, 300MHz): δ = 7.80 (s, 2H), 3.60 (d, 2H, *J* = 7.2 Hz), 1.80 (m, 1H), 1.29 (m, 8H), 0.90 (m, 6H).

¹³C NMR (CDCl₃, 75MHz): δ = 160.1, 136.8, 125.5, 42.5, 38.3, 30.6, 28.6, 24.0, 23.1, 14.2, 10.5.

5-octyl-4H-thieno[3,4-c]pyrrole-4,6(5H)-dione (25) :

White solid, **MW** = 265.37 g.mol⁻¹, **Yield** = (51%).

¹H NMR (CDCl₃, 300MHz): δ = 7.80 (s, 2H), 3.60 (t, 2H, *J* = 7.4 Hz), 1.63 (m, 2H), 1.29 (m, 10H), 0.90 (t, 3H, *J* = 6.5 Hz). ¹³C NMR (CDCl₃, 75MHz): δ = 162.8, 136.9, 125.5, 42.8, 38.6, 31.9, 29.3, 28.6, 27.0, 22.8, 14.2.



General procedure G: Alkyl-4H-thieno[3,4-c]pyrrole-4,6(5H)-dione (0.009 mol, 1eq) was added under Ar and in the dark into a mixture of H₂SO₄ (14 mL) and CF₃COOH (48 mL). NBS was then added in five portions and the solution was stirred all night. The mixture was quenched with H₂O and the organic was extracted with CH₂Cl₂ and washed with water.

The organic phase was dried on Na₂SO₄ and evaporated under vacuum before purification by column chromatography (silica gel, CH₂Cl₂/PE: 45/55).

1,3-dibromo-5-(2-ethylhexyl)-4H-thieno[3,4-c]pyrrole-4,6(5H)-dione (26) :

White solid, **MW** = 423.16 g.mol⁻¹, **Yield** = (51%).

¹H NMR (CDCl₃, 300MHz): δ = 7.80 (s, 2H), 3.60 (t, 2H, *J* = 7.4 Hz), 1.77 (m, 1H), 1.30 (m, 8H), 0.90 (m, 6H). ¹³C

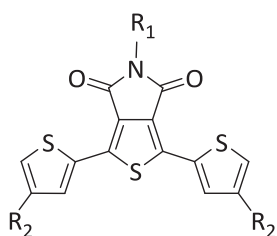
NMR (CDCl₃, 75MHz): δ = 160.8, 134.9, 113.1, 42.8, 38.3, 30.7, 28.7, 24.0, 23.1, 14.2, 10.5.

1,3-dibromo-5-octyl-4H-thieno[3,4-c]pyrrole-4,6(5H)-dione (27) :

White solid, **MW** = 423.16 g.mol⁻¹, **Yield** = (51%).

¹H NMR (CDCl₃, 300MHz): δ = 3.58 (t, 2H, *J* = 7.2 Hz), 1.62 (m, 2H), 1.26 (m, 10H), 0.87 (t, 3H, *J* = 6.7 Hz). ¹³C

NMR (CDCl₃, 75MHz): δ = 160.5, 135.0, 113.0, 42.8, 39.0, 31.9, 29.2, 28.4, 26.9, 22.7, 14.2.



General procedure C: 5-(2-ethylhexyl)-1,3-bis(4-(2-ethylhexyl)thiophen-2-yl)-4H-thieno[3,4-c]pyrrole-4,6(5H)-dione (28) :

Yellow oil, **MW** = 654.04 g.mol⁻¹, **Yield** = (82%).

¹H NMR (CDCl₃, 300MHz): δ = 7.81 (d, 2H, *J* = 1.2 Hz), 7.00 (d, 2H, *J* = 0.6 Hz), 3.57 (d, 2H, *J* = 7.5 Hz), 2.58 (d, 4H, *J* = 6.9 Hz), 1.86 (m, 1H), 1.61 (m, 2H), 1.30 (m, 24H), 0.92 (t, 18H, *J* = 7.3 Hz).

¹³C NMR (CDCl₃, 75MHz): δ = 160.1, 143.8, 136.8, 132.1, 131.6, 128.2, 124.5, 42.7, 40.4, 38.3, 34.6, 32.6, 30.7, 29.0, 28.7, 25.7, 24.0, 23.2, 14.3, 14.2, 10.9, 10.6.

5-octyl-1,3-bis(4-octylthiophen-2-yl)-4H-thieno[3,4-c]pyrrole-4,6(5H)-dione (29) :

Yellow oil, **MW** = 654.04 g.mol⁻¹, **Yield** = (93%).

¹H NMR (CDCl₃, 300MHz): δ = 7.87 (d, 2H, *J* = 1.2 Hz), 7.02 (d, 2H, *J* = 1.2 Hz), 3.65 (t, 2H, *J* = 7.5 Hz), 2.62 (t, 4H, *J* = 6.9 Hz), 1.65 (m, 6H), 1.32 (m, 30H), 0.88 (t, 9H, *J* = 4.5 Hz). ¹³C NMR (CDCl₃, 75MHz): δ = 160.1, 143.8,

136.8, 132.1, 131.6, 128.2, 124.5, 42.7, 40.4, 38.3, 34.6, 32.6, 30.7, 29.0, 28.7, 25.7, 24.0, 23.2, 14.3, 14.2, 10.9, 10.6.

5-(2-ethylhexyl)-1,3-di(thiophen-2-yl)-4H-thieno[3,4-c]pyrrole-4,6(5H)-dione (30) :

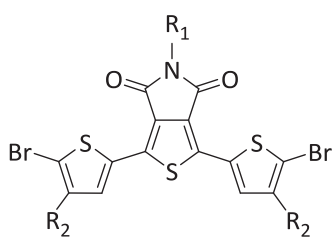
Yellow solid, **MW** = 429.62 g.mol⁻¹, **Yield** = (82%).

¹H NMR (CDCl₃, 300MHz): δ = 8.02 (dd, 2H, *J* = 3.7 Hz, *J* = 0.9 Hz), 7.4 (dd, 2H, *J* = 5.0 Hz, *J* = 0.9 Hz), 7.14 (t, 2H, *J* = 3.9 Hz), 3.57 (d, 2H, *J* = 7.2 Hz), 1.84 (m, 1H), 1.32 (m, 8H), 0.92 (m, 6H). ¹³C NMR (CDCl₃, 75MHz): δ = 160.1, 136.6, 132.6, 130.1, 128.7, 128.6, 42.7, 38.4, 30.8, 24.1, 23.2, 14.2, 10.6.

5-octyl-1,3-di(thiophen-2-yl)-4H-thieno[3,4-c]pyrrole-4,6(5H)-dione (31) :

Yellow solid, **MW** = 429.62 g.mol⁻¹, **Yield** = (81%).

¹H NMR (CDCl₃, 300MHz): δ = 8.00 (dd, 2H, *J* = 3.7 Hz, *J* = 1.0 Hz), 7.4 (dd, 2H, *J* = 5.0 Hz, *J* = 1.0 Hz), 7.14 (t, 2H, *J* = 3.7 Hz), 3.65 (t, 2H, *J* = 7.2 Hz), 1.68 (m, 2H), 1.29 (m, 10H), 0.89 (t, 3H, *J* = 6.7 Hz). ¹³C NMR (CDCl₃, 75MHz): δ = 162.7, 136.6, 132.6, 130.0, 128.7, 128.5, 38.7, 31.9, 29.3, 28.6, 27.1, 22.8, 14.2.



General procedure G: 5-alkyl-1,3-di(thiophen-2-yl)-4H-thieno[3,4-c]pyrrole-4,6(5H)-dione (28), (29), (30), or (31) (0.002 mol, 1 eq) was added under dark and Ar in a mixture of CHCl₃ (31 mL) and acetic acid (31 mL). This solution was cooled to 0°C then NBS (2 eq) was added in several portion. After complete addition the mixture was stirred at room temperature for 24 hours then

quenched with water and extracted with CHCl₃. The organic was washed with water and dried on Na₂SO₄ before evaporation of solvent. Purification was carried out by column chromatography (silica gel, CH₂Cl₂/PE: 20/80).

1,3-bis(5-bromo-4-(2-ethylhexyl)thiophen-2-yl)-5-(2-ethylhexyl)-4H-thieno[3,4-c]pyrrole-4,6(5H)-dione (32) :

Yellow oil, **MW** = 811.84 g.mol⁻¹, **Yield** = (95%).

¹H NMR (CDCl₃, 300MHz): δ = 7.55 (s, 2H), 3.57 (d, 2H, *J* = 7.2 Hz), 2.58 (d, 4H, *J* = 6.9 Hz), 1.61 (m, 2H), 1.30 (m, 24H), 0.92 (t, 18H, *J* = 7.3 Hz). ¹³C NMR (CDCl₃, 75MHz): δ = 163.1, 143.8, 136.8, 132.1, 131.6, 128.2, 124.5, 42.7, 40.4, 38.3, 34.6, 32.6, 30.7, 29.0, 28.7, 25.7, 24.0, 23.2, 14.3, 14.2, 10.9, 10.6.

1,3-bis(5-bromo-4-octylthiophen-2-yl)-5-octyl-4H-thieno[3,4-c]pyrrole-4,6(5H)-dione (33) :

Yellow oil, **MW** = 811.854 g.mol⁻¹, **Yield** = (72%).

¹H NMR (CDCl₃, 300MHz): δ = 7.61 (s, 2H), 3.63 (t, 2H, *J* = 7.2 Hz), 2.56 (t, 4H, *J* = 6.9 Hz), 1.61 (m, 6H), 1.28 (m, 30H), 0.89 (t, 9H, *J* = 7.3 Hz). ¹³C NMR (CDCl₃, 75MHz): δ = 162.6, 143.9, 135.6, 132.0, 130.4, 128.5, 113.7, 38.8, 32.0, 31.9, 29.8, 29.7, 29.4, 28.7, 27.1, 22.8(x2), 14.3

1,3-bis(5-bromothiophen-2-yl)-5-(2-ethylhexyl)-4H-thieno[3,4-c]pyrrole-4,6(5H)-dione (34) :

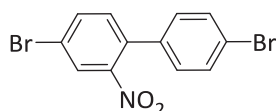
Yellow solid, **MW** = 587.41 g.mol⁻¹, **Yield** = (57%).

¹H NMR (CDCl₃, 300MHz): δ = 7.66 (d, 2H, *J* = 4.0 Hz), 7.07 (d, 2H, *J* = 4.0 Hz), 3.55 (d, 2H, *J* = 7.2 Hz), 1.84 (m, 1H), 1.32 (m, 8H), 0.92 (m, 6H). ¹³C NMR (CDCl₃, 75MHz): δ = 162.3, 135.6, 133.9, 131.3, 130.0, 128.8, 116.9, 53.6, 38.4, 30.8, 24.1, 23.2, 14.2, 10.6.

1,3-bis(5-bromothiophen-2-yl)-5-octyl-4H-thieno[3,4-c]pyrrole-4,6(5H)-dione (35) :

Yellow solid, **MW** = 587.41 g.mol⁻¹, **Yield** = (57%).

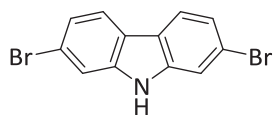
¹H NMR (CDCl₃, 300MHz): δ = 7.64 (d, 2H, *J* = 4.2 Hz), 7.07 (d, 2H, *J* = 4.2 Hz), 3.63 (t, 2H, *J* = 7.2 Hz), 1.64 (m, 2H), 1.30 (m, 10H), 0.89 (t, 3H, *J* = 7.3 Hz). ¹³C NMR (CDCl₃, 75MHz): δ = 162.5, 135.3, 133.9, 131.3, 129.9, 128.8, 116.9, 53.6, 38.8, 32.0, 31.9, 29.3(x2), 28.6, 27.1, 22.8, 14.2

**4,4'-dibromo-2-nitro-1,1'-biphenyl (37) :**

Yellowish solid, **MW** = 357.00 g.mol⁻¹, **Yield** = (81%).

4,4'-dibromo-1,1'-biphenyl (20 g, 0,064 mol) was added in a solution of glacial acetic acid (300 mL) and the mixture was heated at 100°C until all solid was dissolved. Then HNO₃ was added over 45 minutes and the solution was stirred for additional 1 hour at the same temperature. The orange-brown solution was poured in an ice bath and the yellow precipitate was filtered and washed with water. The crude product was purified by recrystallization in EtOH.

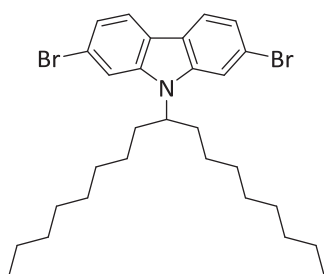
¹H NMR (CDCl₃, 300MHz): δ = 8.03 (d, 1H, *J* = 2.1 Hz), 7.77 (dd, 1H, *J* = 6.3 Hz, *J* = 1.8 Hz), 7.58 (d, 2H, *J* = 8.7 Hz), 7.30 (d, 1H, *J* = 8.1 Hz), 7.17 (d, 2H, *J* = 8.4 Hz). ¹³C NMR (CDCl₃, 75MHz): δ = 149.5, 135.7, 135.5, 134.3, 133.2, 132.2, 129.5, 127.4, 132.2, 122.0.

**2,7-dibromo-9H-carbazole (38) :**

White crystal, **MW** = 325.00 g.mol⁻¹, **Yield** = (56%).

Compound **(37)** (10 g, 0,028 mol) and triphenylphosphine (2.5 eq) was added in 1,2-dichlorobenzene (110 mL, 0.3 M) and the solution was heated 24 hours at 180°C. Solvent was evaporated under vacuum and the crude was recrystallized with CH₂Cl₂.

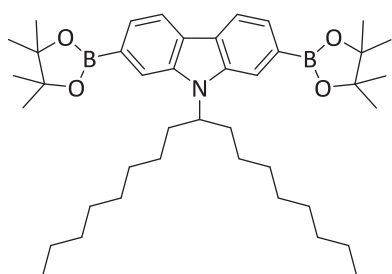
¹H NMR (Acetone-d₆, 300MHz): δ = 10.7 (s, 1H), 8.13 (d, 2H, *J* = 8.4 Hz), 7.79 (d, 2H, *J* = 1.5 Hz, *J* = 1.8 Hz), 7.41 (dd, 2H, *J* = 8.4 Hz, *J* = 1.5 Hz). ¹³C NMR (Acetone-d₆, 75MHz): δ = 142.5, 123.8, 123.1, 123.0, 120.5, 115.4.

**2,7-dibromo-9-(heptadecan-9-yl)-9H-carbazole (39) :**

Yellowish oil, **MW** = 563.45 g.mol⁻¹, **Yield** = (84%).

Compound **(38)** (7.8 g, 0.024 mol), heptadecan-9-yl-4-chlorobenzenesulfonate (1.2 eq) and tetrabutylammonium hydrogen sulfate (2% mol) was added in freshly distilled acetone (180 mL, 0.15 M). Crushed KOH (5 eq) was added to the solution and the mixture was refluxed under Ar all night. Cooled solution was filtered and the precipitate was washed with acetone. The filtrate was evaporated and the crude was diluted with petroleum ether and washed with water. Organic was dried on Na₂SO₄ and evaporated. Purification was carried out by column chromatography (silica gel, CH₂Cl₂/PE: 30/70).

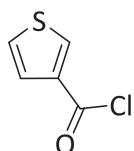
¹H NMR (CDCl₃, 300MHz): δ = 7.90 (t, 2H, *J* = 8.3 Hz), 7.70 (s, 1H, *J* = 6.3 Hz), 7.55 (s, 1H), 7.34 (d, 2H, *J* = 6.7 Hz), 4.42 (m, 1H), 2.19 (m, 2H), 1.91 (m, 2H), 1.14 (m, 29H), 0.84 (t, 6H, *J* = 6.9 Hz). ¹³C NMR (CDCl₃, 75MHz): δ = 143.0, 122.5, 121.6, 121.4, 114.7, 112.3, 57.1, 33.6, 31.9, 29.4, 29.4, 29.2, 26.9, 22.7, 14.2.

**General procedure H: 9-(heptadecan-9-yl)-2,7-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9H-carbazole (40) :**

White crystal, **MW** = 657.58 g.mol⁻¹, **Yield** = (80%).

Compound **(39)** (1 eq), potassium acetate (6 eq) and Pd(dppf)₂Cl₂.CH₂Cl₂ (0.2 eq) was added into 1,4-dioxane (0.2 M) and the solution was degassed for 45 minutes. Then 4,4,4',4',5,5,5'-octamethyl-2,2'-bi(1,3,2-dioxaborolane) (4 eq) was added and the mixture was heated at 100°C for 24 hours. The solution was quenched with water and extracted with CH₂Cl₂, washed with water and the organic was dried on Na₂SO₄. After evaporation of the solvent the crude was recrystallized in MeOH.

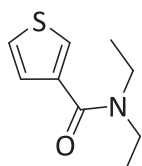
$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300MHz): δ = 8.12 (s, 2H), 8.03 (s, 1H), 7.89 (s, 1H), 7.68 (d, 2H, J = 7.8 Hz), 4.70 (m, 1H), 2.34 (m, 2H), 1.94 (m, 2H), 1.40 (s, 24H), 1.12 (m, 29H), 0.82 (t, 6H, J = 6.9 Hz) . $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 75MHz): δ = 126.2, 124.7, 120.1, 119.9, 118.2, 115.6, 83.8, 83.6, 56.5, 34.0, 31.2, 29.6, 29.4, 29.3, 26.9, 25.2, 25.1, 22.7, 14.2.



thiophene-3-carbonyl chloride (42) :

Colourless oil, **MW** = 146.59 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Thiophene-3-carboxylic acid (10 g, 0.039 mol) was added in thionyl chloride (3.5 eq) and the solution was heated at 85°C all night. Excess of SOCl_2 was evaporated under vacuum and the crude was used without further purification.

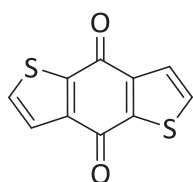


N,N-diethylthiophene-3-carboxamide (43) :

Brown oil, **MW** = 183.27 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, **Yield** = (50%).

Diethylamine (2 eq) was added in freshly distilled CH_2Cl_2 (15 mL) and the solution was cooled down to 0°C. Then a solution of compound (42) (5 g, 0.039 mol) in CH_2Cl_2 (15 mL) was added dropwise to the first solution and the mixture was stirred for 4 hours at room temperature. The organic was extracted and washed with water and dried on Na_2SO_4 . After evaporation of the solvent the crude was purified by column chromatography (silica gel, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{PE}$: 45/55).

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300MHz): δ = 7.46 (dd, 1H, J = 2.9 Hz, J = 1.1 Hz), 7.31 (dd, 1H, J = 5.0 Hz, J = 3.0Hz), 7.18 (dd, 1H, J = 4.9 Hz, J = 1.2 Hz), 3.43 (s, 4H), 1.18 (t, 1H, J = 6.9 Hz). $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 75MHz): δ = 166.7, 137.6, 126.9, 125.7, 125.0, 43.2, 39.8, 14.3, 13.2.

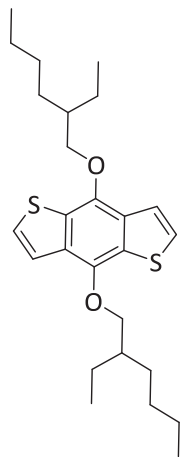


benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-4,8-dione(44) :

Yellowish solid, **MW** = 220.27 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, **Yield** = (74%).

Compound (43) (7.1 g, 0,039 mol) was added in dry THF (40 mL, 1M) under Ar and the solution was cooled down to 0°C. Then n-buthyllithium (1 eq, 2.5 M in THF) was added over 30 minutes. The mixture was stirred at room temperature for additional 2 hours before quenched in an ice bath and stirred an additional 2 hours. Precipitate was filtered, washed successively with water, MeOH and petroleum ether.

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300MHz): δ = 7.69 (d, 2H, J = 5.0 Hz), 7.65 (d, 2H, J = 5.0 Hz). $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 75MHz): δ = 174.6, 145.1, 143.0, 133.7, 126.7.



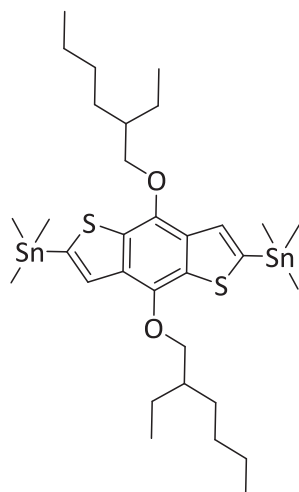
4,8-bis((2-ethylhexyl)oxy)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene (45):

White solid, $\text{MW} = 448.72 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, **Yield** = (75%).

Compound **(44)** (3.2 g, 0.14 mol) and Zn powder (2.2 eq) was added in suspension in water (45 mL, 0.3 M). Then NaOH (15 eq) was added in the solution and the mixture was refluxed for 2 hours. Tetrabutylammonium bromide (0.01 eq) and 2-ethylhexyl bromide (3eq) was added to the solution and the mixture was heated an additional 16 hours. The solution was quenched in water and extracted with Et_2O . Organic was dried on Na_2SO_4 and the solvent was evaporated. Purification was carried out by column chromatography (silica gel, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{PE}$: 5/55).

$\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{PE}$: 5/55).

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300MHz): δ = 7.49 (d, 2H, J = 5.6 Hz), 7.37 (d, 2H, J = 5.6 Hz), 4.19 (d, 4H, J = 5.4 Hz), 1.81 (m, 2H), 1.39 (m, 16H), 1.02 (t, 6H, J = 7.4 Hz), 0.94 (t, 6H, J = 6.7 Hz). $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 75MHz): δ = 144.8, 131.6, 130.1, 126.1, 120.4, 76.2, 40.8, 30.6, 29.4, 24.0, 23.3, 14.3, 11.5.



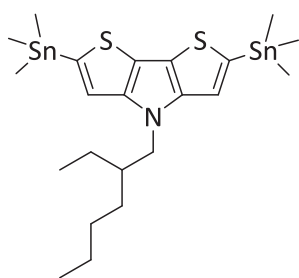
(4,8-bis((2-ethylhexyl)oxy)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-2,6-diyl)bis(trimethylstannane) (46) :

White needles, $\text{MW} = 774.34 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, **Yield** = (61%).

Compound **(45)** (1.5 g, 0.003 mol) was added in dry THF (50 mL, 0.06 M) under Ar and the solution was cooled down to -78°C . n-BuLi (5 eq, 2.5 M in THF) was added to the solution over 15 minutes and the mixture was stirred at room temperature for 2 hours. The solution was cooled down again at -78°C and trimethyltin chloride (5 eq, 1 M in THF) was added in one time. The mixture was stirred at room temperature for additional 16 hours and quenched with NH_4Cl . Organic

was extracted with cyclohexane and washed with water. Dried on Na_2SO_4 and the solvent was evaporated before recrystallization in isopropyl alcohol.

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300MHz): δ = 7.52 (s, 2H), 4.20 (d, 4H, J = 5.4 Hz), 1.82 (m, 2H), 1.41 (m, 16H), 1.03 (t, 6H, J = 7.4 Hz), 0.95 (t, 6H, J = 7.1 Hz). $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 75MHz): δ = 143.4, 140.5, 134.0, 133.1, 128.2, 75.8, 40.9, 30.7, 29.4, 24.1, 23.3, 14.4, 11.5, -8.2.



4-(2-ethylhexyl)-2,6-bis(trimethylstannyl)-4H-dithieno[3,2-b:2',3'-d]pyrrole (48) :

Brown solid, **MW** = 617.09 g.mol⁻¹, **Yield** = (95%).

4-(2-ethylhexyl)-4H-dithieno[3,2-b:2',3'-d]pyrrole (1.0 g, 0.003 mol)) was added in dry THF (20 mL, 0.2 M) under Ar and the solution was cooled down to -78°C. n-BuLi (2.3 eq, 2.5 M in THF) was added dropwise to the solution the mixture was stirred at -78°C for 2 hours and an additional 2 hours between 0°C and 10 °C. The solution was cooled down again at -78°C and trimethyltin chloride (2.3 eq, 1 M in THF) was added in one time. The mixture was stirred at room temperature all night then quenched with H₂O. Organic was extracted with CH₂Cl₂ and dried on Na₂SO₄. Solvent was evaporated and the crude product was used without further purification.

¹H NMR (CDCl₃, 300MHz): δ = 6.97 (s, 2H), 4.06 (d, 2H, J = 4.3 Hz), 1.98 (m, 1H), 1.33 (m, 8H), 0.92 (m, 6H).

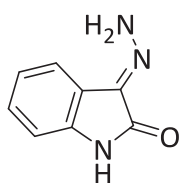
¹³C NMR (CDCl₃, 75MHz): δ = 148.4, 135.7, 120.2, 118.2, 51.4, 40.5, 30.6, 28.6, 24.1, 23.2, 14.2, 10.9, -8.0.

General procedure for polymers obtained by Stille poly-condensation: PT²-PTD-TT, PT²-TTz-TT, PT²-TPD-TT(EH), PT²-TPD-TT(C₈), PT²-TPD-BDT(EH), PT²-TPD-DTP(EH) :

The dibromo derivative (**10**), (**18**), (**32**), (**33**), or (**34**) (1 eq) and distannyl derivative (11), (46) or (48) (1 eq) were dissolved in dry toluene (0.0125 M) in flame dried Schlenck. Then the solution was degased for 30 minutes and Pd₂(dba)₃ (0.02 eq) and P(*o*-tolyl)₃ (0.08 eq) were added and the reaction mixture was stirred at 110°C under argon atmosphere for 1 hours. The reaction was quenched with trimethyl(thiophen-2-yl)stannane (0.6 equiv) during 1 hour followed by 2-bromothiophene (0.6 equiv). Then, the polymer crude was purified by precipitation in methanol, filtered and separated by Soxhlet extraction with methanol, cyclohexane, chloroform and chlorobenzene. Then, the sodium diethyldithiocarbamate solution was added in the desired fraction and the mixture was stirred at 60°C during 1 hour. The organic phase was separated and evaporated under reduced pressure. Finally, the polymer was precipitated in methanol, filtered and dried under reduced pressure at 40°C overnight, providing a film with a metallic shine.

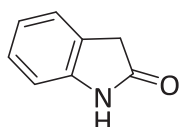
General procedure for polymers obtained by Suzuki poly-condensation: PT²-TPD-CBZ(EH), PT²-TPD-CBZ(C₈):

The dibromo derivative **(34)** or **(35)** (1 eq) and bis(dioxoborolan) derivative **(40)** (1 eq) were dissolved in toluene (0.0125 M) and a solution of K₂CO₃ (8 eq) in H₂O (2 M) was added. The solution was degassed for 30 minutes then, Pd₂(dba)₃ (0.02 eq) and P(*o*-tolyl)₃ (0.08 eq) were added and the reaction mixture was stirred at 110°C under argon atmosphere for 48 hours. The reaction was quenched with trimethyl(thiophen-2-yl)stannane (0.6 equiv) during 1 hour followed by 2-bromothiophene (0.6 equiv). Then, the polymer crude was purified by precipitation in methanol, filtered and separated by Soxhlet extraction with methanol, cyclohexane, chloroform and chlorobenzene. Then, the sodium diethyldithiocarbamate solution was added in the desired fraction and the mixture was stirred at 60°C during 1 hour. The organic phase was separated and evaporated under reduced pressure. Finally, the polymer was precipitated in methanol, filtered and dried under reduced pressure at 40°C overnight, providing a film with a metallic shine.

**(E)-3-hydrazoneindolin-2-one (50) :**

Yellow solid, **MW** = 161.16 g.mol⁻¹, **Yield** = (98%).

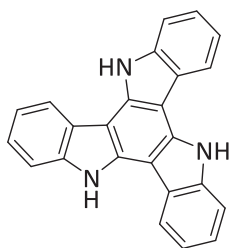
Isatin (25 g, 0.170 mol) was suspended in methanol (200 mL, 0.9 M) and hydrazine monohydrate (2.5 eq) was added in one portion. The solution was heated at 65°C for 1 hour. The solution was cooled in an ice bath and the yellow precipitate was filtered. Used without further purification.

**indolin-2-one (51) :**

Brownish solid, **MW** = 133.15 g.mol⁻¹, **Yield** = (68%).

Sodium metal (2 g, 3 eq) was dissolved in absolute ethanol (50 mL, 0.6 M). When the sodium has completely dissolved, hydrazone **(50)** (5 g, 0.03 mol) was added in small-portions at 70°C over 10 minutes. The solution was heated to reflux until the evolution of nitrogen gas has ceased. The brown solution was then carefully poured on ice bath and acidified to pH = 1 with 10% HCl. Organic was extracted in AcOEt and dried on Na₂SO₄ before concentrated under vacuum. Purification was carried out by column chromatography (silica gel, AcOEt/PE: 30/70).

¹H NMR (CDCl₃, 300MHz): δ = 9.50 (s, 1H), 7.20 (t, 2H, *J* = 6.9 Hz), 7.00 (t, 1H, *J* = 7.5 Hz), 6.92 (d, 1H, *J* = 8.1 Hz), 3.54 (s, 2H). ¹³C NMR (CDCl₃, 75MHz): δ = 178.5, 142.8, 128.0, 125.4, 124.6.4, 122.4, 110.0, 36.4.

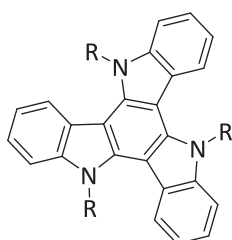


10,15-dihydro-5H-diindolo[3,2-a:3',2'-c]carbazole (52) :

White solid, **MW** = 345.34 g.mol⁻¹, **Yield** = (40%).

Compound (51) (13.3 g, 99.9 mmol) was dissolved in POCl₃ (65 mL) and the solution was heated to reflux for 3h. The solution was neutralized with aq. NaOH and the precipitate was filtered and washed with water (3X50 mL). Purification was carried out by column chromatography (silica gel, AcOEt/PE: 15/85).

¹H NMR (Acetone-d₆, 300MHz): 11.11 (s, 3H), 8.57 (dd, 3H, *J* = 7.5 Hz, *J* = 1.5 Hz), 7.73 (dd, 3H, *J* = 7.5 Hz, *J* = 1.5 Hz), 7.34 (m, 6H). ¹³C NMR (Acetone-d₆, 75MHz): 141.0, 136.4, 124.8, 124.5, 121.5, 121.4, 112.9, 103.



General procedure I: A suspension of compound (52) (1 eq) and NaH (60% in mineral oil) (7 eq) in DMF/THF (50/50) (0.1 M) was stirred during 30 min. After addition of alkyl bromide (7 eq), the mixture was heated at 70°C overnight. The solution was cooled down to room temperature, and the solvent evaporated to dryness. The crude product was dissolved in CH₂Cl₂ and was washed with water, the organic

phases was dried over Na₂SO₄ and concentrated under reduce pressure. Purification was carried out by column chromatography (silica gel, CH₂Cl₂/PE: 10/90).

5,10,15-tris(2-ethylhexyl)-10,15-dihydro-5H-diindolo[3,2-a:3',2'-c]carbazole (53) :

Pale yellow oil, **MW** = 682.03 g.mol⁻¹, **Yield** = (99%).

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): 8.29 (d, 3H, *J* = 8.6 Hz), 7.62 (d, 3H, *J* = 8.6 Hz), 7.40 (t, 3H, *J* = 8.0 Hz), 7.31 (t, 3H, *J* = 8.0 Hz), 4.96 (m, 6H), 2.05 (m, 3H), 0.62-1.26 (m, 33H), 0.41-0.52 (m, 9H). ¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz): 141.2, 139.3, 123.7, 122.3, 119.6, 122.4, 111.5, 103.8, 50.7, 38.1, 29.9, 28.3, 22.9, 13.9, 10.3, 10.2.

5,10,15-trioctyl-10,15-dihydro-5H-diindolo[3,2-a:3',2'-c]carbazole (54):

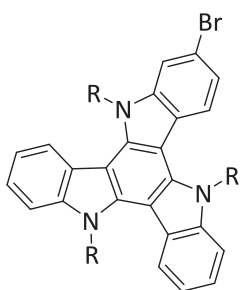
Colourless oil, **MW** = 682.03 g.mol⁻¹, **Yield** = (99%).

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): 8.65 (d, 3H, *J* = 7.9 Hz), 7.66 (d, 3H, *J* = 8.6 Hz), 7.46 (t, 3H, *J* = 8.0 Hz), 7.34 (t, 3H, *J* = 8.0 Hz), 4.93 (m, 6H), 2.00 (m, 6H), 1.12 (m, 33H), 0.84 (m, 9H). ¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz): 141.2, 139.0, 123.7, 122.8, 121.6, 119.8, 110.7, 103.3, 47.2, 31.8, 29.9, 29.3, 29.2, 26.8, 22.7, 14.2.

5,10,15-trihexyl-10,15-dihydro-5H-diindolo[3,2-a:3',2'-c]carbazole (55):

White solid, **MW** = 597.89 g.mol⁻¹, **Yield** = (99%).

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): 8.31 (d, 3H, *J* = 8.6 Hz), 7.65 (d, 3H, *J* = 8.6 Hz), 7.46 (t, 3H, *J* = 8.0 Hz), 7.34 (t, 3H, *J* = 8.0 Hz), 4.93 (m, 6H), 2.00 (m, 6H), 1.12 (m, 18H), 0.84 (m, 9H). ¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz): 141.2, 139.0, 123.7, 122.8, 121.6, 119.8, 110.7, 103.3, 47.1, 31.5, 29.8, 26.4, 22.6, 14.0.

**General procedure J: 2-bromo-5,10,15-tris(2-ethylhexyl)-10,15-dihydro-5H-diindolo[3,2-a:3',2'-c]carbazole (56) :**

Colourless oil, **MW** = 760.93 g.mol⁻¹, **Yield** = (59%).

Compound **(53)** (1 eq) was dissolved in CHCl₃/DMF (90/5) (1 M) and placed in dark. NBS was then added portion wise and the reaction was monitoring with TLC. The

solution was quenched with H₂O and the organic phases was extracted with CHCl₃. Dried over Na₂SO₄ and concentrated under reduce pressure. Purification was carried out by column chromatography (silica gel, Toluene/PE: 5/95).

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): 8.28 (t, 2H, *J* = 8.7Hz), 8.09 (d, 1H, *J* = 9.5 Hz), 7.73 (d, 1H, *J* = 1.8 Hz), 7.61 (dd, 2H, *J* = 8.9, *J* = 1.6 Hz), 7.44 (t, 3H, *J* = 7.5 Hz), 7.34 (t, 2H, *J* = 8.4 Hz), 4.96 (m, 6H), 2.05 (m, 3H), 1.26 (m, 33H), 0.52 (m, 9H). ¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz): 142.2, 141.2, 138.0, 129.2, 128.4, 125.4, 123.6, 123.2, 122.4, 122.3, 119.7, 114.3, 111.6, 50.7, 38.1, 29.9, 28.4, 28.3, 28.3, 28.2, 23.0, 23.0, 22.9, 21.6, 14.0, 10.3, 10.3, 10.2, 10.2, 10.1.

2-bromo-5,10,15-trioctyl-10,15-dihydro-5H-diindolo[3,2-a:3',2'-c]carbazole (57) :

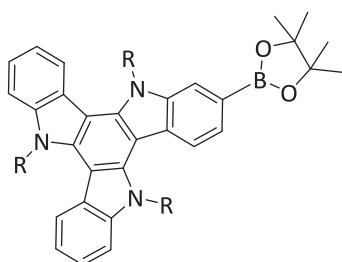
White solid, **MW** = 760.93 g.mol⁻¹, **Yield** = (60%).

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): 8.27 (dd, 2H, *J* = 12.8, Hz, *J* = 8.4 Hz), 7.74 (d, 1H, *J* = 1.6 Hz), 7.64 (dd, 2H, *J* = 8.0, Hz, *J* = 2.4 Hz), 7.43 (m, 3H), 7.34 (t, 2H, *J* = 7.5 Hz), 4.94 (m, 6H), 2.0 (m, 6H), 1.30 (m, 30H), 0.82 (t, 9H, *J* = 6.8 Hz). ¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz): 142.0, 141.0, 139.0, 138.9, 138.5, 123.4, 123.3, 122.9, 122.5, 122.5, 122.4, 121.7, 121.5, 119.8, 116.1, 113.3, 110.6, 103.5, 102.7, 47.0, 46.9, 31.8, 29.9, 29.8, 29.2, 26.8, 26.7, 26.6, 22.7, 14.2.

2-bromo-5,10,15-trihexyl-10,15-dihydro-5H-diindolo[3,2-a:3',2'-c]carbazole (58):

White solid, **MW** = 676.77 g.mol⁻¹, **Yield** = (56%).

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): 8.31 (m, 2H), 8.03 (d, 1H, *J* = 8.8 Hz), 7.70 (s, 1H), 7.64 (m, 2H), 7.51 (m, 5H), 4.88 (m, 6H), 1.95 (s, 6H), 1.29 (m, 18H), 0.92 (m, 9H). ¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz): 142.1, 141.2, 139.2, 139.1, 138.7, 123.5, 123.4, 123.1, 122.7, 122.6, 121.7, 121.6, 119.9, 116.2, 113.5, 110.7, 103.7, 103.3, 102.9, 47.1, 31.5, 29.8, 26.4, 22.6, 14.0.



General procedure H: 5,10,15-tris(2-ethylhexyl)-2-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-10,15-dihydro-5H-diindolo[3,2-a:3',2'-c]carbazole (59) :

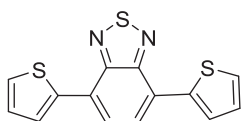
Colourless oil, **MW** = 806.06 g.mol⁻¹, **Yield** = (83%).

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): 8.28 (d, 3H, *J* = 7.8), 8.09 (s, 1H), 7.79 (d, 1H, *J* = 7.5 Hz), 7.61 (d, 2H, *J* = 7.8 Hz), 7.46 (m, 2H), 7.37 (m, 2H), 4.96 (m, 2H), 2.05 (m, 3H), 1.44 (s, 12H), 1.01 (m, 33H), 0.49 (m, 9H). ¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz): 141.2, 140.9, 139.8, 139.7, 139.4, 134.9, 131.4, 127.8, 126.1, 125.8, 124.9, 123.8, 123.7, 122.5, 122.3, 121.5, 119.7, 119.6, 117.9, 111.6, 103.9, 103.8, 83.8, 50.8, 38.1, 30.5, 30.0, 29.9, 29.8, 29.5, 28.5, 28.4, 28.3, 25.1, 25.0, 23.1, 22.9, 14.0, 13.9, 10.3.

5,10,15-tris(octyl)-2-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-10,15-dihydro-5H-diindolo[3,2-a:3',2'-c]carbazole (60) :

Colourless oil, **MW** = 806.06 g.mol⁻¹, **Yield** = (80%).

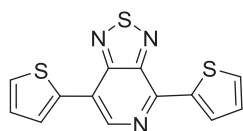
¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): 8.30 (d, 3H, *J* = 8.1), 8.10 (s, 1H), 7.82 (d, 1H, *J* = 7.5 Hz), 7.65 (d, 2H, *J* = 7.8 Hz), 7.45 (t, 2H, *J* = 7.2), 7.37 (m, 2H), 4.96 (m, 2H), 2.05 (m, 3H), 1.44 (s, 12H), 1.01 (m, 33H), 0.49 (m, 9H). ¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz): 141.2, 141.1, 140.7, 139.8, 139.4, 139.1, 134.9, 131.4, 127.8, 126.1, 123.7, 123.6, 122.8, 121.7, 121.6, 120.8, 119.9, 119.8, 117.1, 110.7, 110.6, 103.4, 103.3, 103.3, 83.8, 47.2, 47.1, 31.9, 31.8, 30.1, 29.9, 29.9, 29.4, 29.3, 29.2, 26.8, 26.6, 25.1, 25.0, 22.7, 22.7, 14.2.



General procedure C: 4,7-di(thiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazole (62) :

Orange solid, **MW** = 30.41 g.mol⁻¹, **Yield** = (99%).

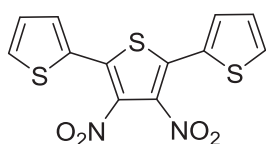
¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): 8.12 (dd, 2H, *J* = 3.7 Hz, *J* = 1.0 Hz), 7.86 (s, 2H), 7.47 (dd, 2H, *J* = 5.0 Hz, *J* = 1.0 Hz), 7.23 (dd, 2H, *J* = 5.0 Hz, *J* = 3.7 Hz). ¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz): 152.8, 139.5, 128.1, 127.6, 126.9, 126.1, 125.9.



General procedure C: 4,7-di(thiophen-2-yl)-[1,2,5]thiadiazolo[3,4-c]pyridine (63) :

Red solid, **MW** = 301.40 g.mol⁻¹, **Yield** = (99%).

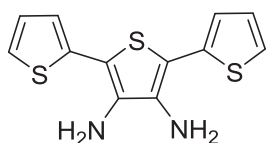
¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): 8.84 (s, 1H), 8.70 (dd, 1H, *J* = 3.8 Hz, *J* = 1.0 Hz), 8.11 (dd, 1H, *J* = 3.8 Hz, *J* = 1.0 Hz), 7.61 (dd, 1H, *J* = 5.0 Hz, *J* = 1.0 Hz), 7.50 (dd, 1H, *J* = 5.0 Hz, *J* = 1.0 Hz), 7.28 (m, 3H). ¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz): 155.1, 148.2, 146.6, 141.9, 141.0, 136.7, 132.0, 130.7, 129.0, 128.3, 128.0, 127.4, 120.7.



General procedure C: 3',4'-dinitro-2,2':5',2''-terthiophene (64) :

Orange solid, **MW** = 338.37 g.mol⁻¹, **Yield** = (99%).

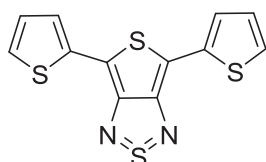
¹H NMR (DMSO-d₆, 300 MHz): 8.03 (dd, 2H, *J* = 5.0 Hz, *J* = 1.2 Hz), 7.7 (dd, 2H, *J* = 3.7 Hz, *J* = 1.2 Hz), 7.31 (dd, 2H, *J* = 5.0 Hz, *J* = 3.7 Hz). ¹³C NMR (DMSO-d₆, 75 MHz): 134.3, 132.8, 132.2, 128.7, 127.2.



[2,2':5',2''-terthiophene]-3',4'-diamine (64a) :

Brown solid, **MW** = 278.41 g.mol⁻¹, **Yield** = (67%).

Under Ar, compound **(66)** (1eq) and Pd/C (10%) (2.3 g) was added in suspension in freshly distilled ethanol. Hydrazine monohydrate was then added and the solution was stirred at room temperature for 3 hours. The crude was filtered on celite to remove Pd/C (pyrophoric) and take into AcOEt. The organic was washed with saturated NH₄Cl, saturated NaHCO₃ and water and dried on Na₂SO₄. The solvent was evaporated under reduced pressure and the crude was used without further purification.

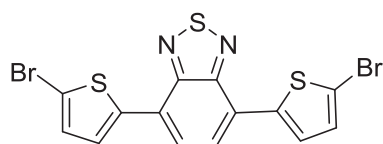


Bis(thiophen-2-yl)-thienothiadiazole (64b) :

Blue solid, **MW** = 306.43 g.mol⁻¹, **Yield** = (86%).

Compound **(66a)** (1 eq) was added under Ar in freshly distilled pyridine (0.1 M). Phenyliminosulfanone (2 eq) and trimethylsilyl chloride (7 eq) was then added and the mixture was stirred at room temperature for 3 hours. CH₂Cl₂ was added and organic was washed twice with HCl (1 N) and water. The crude organic was dried on Na₂SO₄ and solvent was evaporated under reduced pressure. Purification was carried out by column chromatography (silica gel, CH₂Cl₂/PE: 30/70).

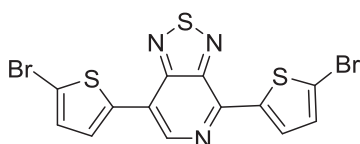
$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): 7.60 (dd, 2H, $J = 3.7$ Hz, $J = 0.8$ Hz), 7.35 (dd, 2H, $J = 5.1$ Hz, $J = 0.8$ Hz), 7.13 (dd, 2H, $J = 5.1$ Hz, $J = 3.7$ Hz). $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz): 153.1, 135.1, 128.4, 125.6, 124.5, 112.8.



General procedure D: 4,7-bis(5-bromothiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazole (65) :

Red solid, $\text{MW} = 458.20 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, **Yield** = (80%).

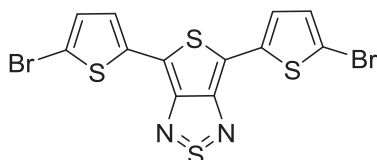
$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): 7.85 (d, 1H, $J = 7.5$ Hz), 7.80 (d, 1H, $J = 3.9$ Hz), 7.65 (d, 1H, $J = 7.8$ Hz), 7.15 (d, 1H, $J = 3.9$ Hz). $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz): 154.4, 152.2, 140.5, 132.9, 131.5, 128.4, 126.9, 126.0, 115.8, 113.5.



General procedure D: 4,7-bis(5-bromothiophen-2-yl)-[1,2,5]thiadiazolo[3,4-c]pyridine (66):

Dark red solid, $\text{MW} = 459.19 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, **Yield** = (78%).

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): 8.69 (s, 1H), 8.40 (d, 1H, $J = 4.1$ Hz), 7.80 (d, 1H, $J = 4.0$ Hz), 7.20 (d, 1H, $J = 4.1$ Hz), 7.17 (d, 1H, $J = 4.0$ Hz). $^{13}\text{C NMR}$: measurements failed due to limited solubility of compound (68).

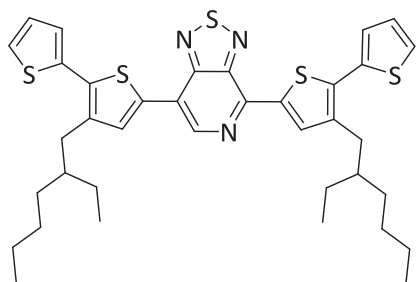


Bis(5-bromo-thiophen-2-yl)-thienothiadiazole (67) :

Dark blue needles, $\text{MW} = 364.23 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, **Yield** = (86%).

Under the dark and Ar, the dibromo (**15**) was added in freshly distilled pyridine. NBS was then added portionwise at room temperature over 30 minutes. The reaction was monitored by TLC and quenched with water after 30 minutes. Organic was extracted with CH_2Cl_2 and washed with water. The crude was dried on Na_2SO_4 and solvent was evaporated under reduced pressure. Purification was carried out by column chromatography (silica gel, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{PE}$: 10/90).

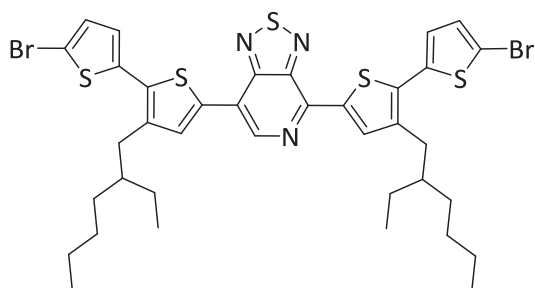
$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): 7.47 (d, 2H, $J = 4.0$ Hz), 7.35 (d, 2H, $J = 4.0$ Hz). $^{13}\text{C NMR}$: measurements failed due to limited solubility of compound (69).



General procedure C: 4,7-bis(3-(2-ethylhexyl)-[2,2'-bithiophen]-5-yl)-[1,2,5]thiadiazolo[3,4-c]pyridine (68) :

Purple solid, **MW** = 690.07 g.mol⁻¹, **Yield** = (99%).

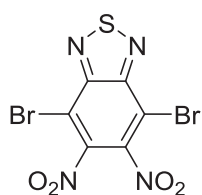
¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): 8.79 (s, 1H), 8.48 (s, 1H), 7.94 (s, 1H), 7.37 (m, 2H), 7.31 (dd, 1H, *J* = 3.6 Hz, *J* = 1.1 Hz), 7.25 (dd, 1H, *J* = 3.6 Hz, *J* = 1.1 Hz), 7.13 (m, 2H), 2.8 (dd, 4H, *J* = 10.1 Hz, *J* = 7.4 Hz), 1.8 (m, 2H), 1.36 (m, 16 H), 0.90 (m, 12H). ¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz): 154.9, 148.2, 145.9, 141.0, 140.7, 139.4, 137.6, 137.4, 135.9, 135.3, 134.8, 132.5, 131.4, 130.5, 130.4, 127.1, 127.0, 120.1, 119.8, 40.4, 40.3, 39.1, 33.7, 32.7, 28.8, 26.0, 23.2, 14.3, 11.9.



General procedure D: 4,7-bis(5'-bromo-3-(2-ethylhexyl)-[2,2'-bithiophen]-5-yl)-[1,2,5]thiadiazolo[3,4-c]pyridine (69):

Dark purple solid, **MW** = 847.86 g.mol⁻¹, **Yield** = (79%).

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): 8.75 (s, 1H), 8.44 (s, 1H), 7.90 (s, 1H), 7.04 (m, 3H), 6.98 (d, 1H, *J* = 3.9 Hz), 2.8 (t, 4H, *J* = 7.8 Hz), 1.8 (m, 2H), 1.36 (m, 16 H), 0.90 (m, 12H). ¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz): 154.9, 148.2, 145.9, 141.0, 140.7, 139.4, 137.6, 137.4, 135.9, 135.3, 134.8, 132.5, 131.4, 130.5, 130.4, 127.1, 127.0, 120.1, 113.1, 112.6, 40.4, 40.3, 39.1, 33.7, 32.7, 28.8, 26.0, 23.2, 14.3, 11.9.

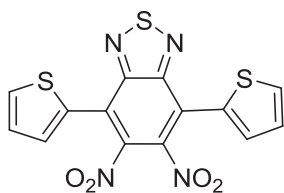


4,7-dibromo-5,6-dinitrobenzo[c][1,2,5]thiadiazole (70) :

Beige solid, **MW** = 383.96 g.mol⁻¹, **Yield** = (40%).

A mixture of concentrated H₂SO₄ (200 mL) and fuming HNO₃ (200mL) was cooled to 0°C., Then 4,7-dibromo-2,1,3-benzothiadiazole (10.0 g, 0.035 mol) was added in small portions and the temperature was keep below 5°C. After stirring for 6h at 0°C, the reaction mixture was poured into ice/water. The yellow precipitate was filtered and washed with water. Purification was carried out by column chromatography (silica gel, AcOEt/PE: 20/80).

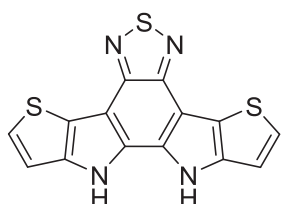
¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz): 151.4, 144.9, 110.2.



General procedure C: 5,6-dinitro-4,7-di(thiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazole (71) :

Orange solid, **MW** = 390.41 g.mol⁻¹, **Yield** = (93%).

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): 7.75 (d, 2H, *J* = 5.1 Hz), 7.53 (d, 2H, *J* = 4.1 Hz), 7.24 (m, 2H). ¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz): 152.2, 142.0, 131.4, 131.0, 129.6, 128.0, 121.5.

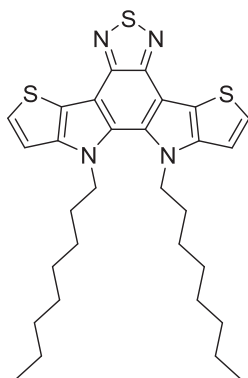


General procedure C: 10,11-dihydro-[1,2,5]thiadiazolo[3,4-e]thieno[2',3':4,5]pyrrolo[3,2-g]thieno[3,2-b]indole (72) :

Orange solid, **MW** = 326.41 g.mol⁻¹, **Yield** = (93%).

Under an argon atmosphere, compound (75) (2.9g, 0.007 mol) and PPh₃ (10 eq) was dissolved in *o*-DCB (300 mL, 0.02 M) and the solution was heated for 24 hours at 180°C. The solvent was evaporated and the crude product was purified by column chromatography (silica gel, AcOEt/toluene: 15/85).

¹H NMR (Acetone-d₆, 300 MHz): 11.20 (s, 1H), 7.54 (d, 1H, *J* = 5.2 Hz), 7.32 (d, 1H, *J* = 5.2 Hz). ¹³C NMR (Acetone-d₆, 75 MHz): 148.1, 141.9, 130.3, 127.0, 120.6, 112.7, 108.3.

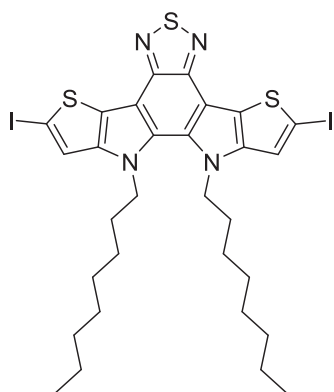


10,11-dioctyl-10,11-dihydro-[1,2,5]thiadiazolo[3,4-e]thieno[2',3':4,5]pyrrolo[3,2-g]thieno[3,2-b]indole (73) :

Orange solid, **MW** = 550.84 g.mol⁻¹, **Yield** = (42%).

Compound (75) (1.5 g, 0.005 mol) and KOH (10 eq) was added in dry DMF (0.02 M) the solution was stirred for 30 minutes and 2-ethylexyl bromide (7 eq) was added then the solution was heated at 65°C for 18 hours. The mixture was quenched in water and the precipitate was dissolved with ethyl acetate. Organic was extracted and dried on Na₂SO₄ and the solvent was evaporated under reduced pressure. Purification was carried out by column chromatography (silica gel, AcOEt/PE: 5/95).

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): 7.45 (d, 2H, *J* = 5.2 Hz), 7.20 (d, 2H, *J* = 5.2 Hz), 4.50 (t, 4H, *J* = 7.5 Hz), 1.83 (m, 4H), 1.12 (m, 20H), 0.81 (t, 6H, *J* = 6.7 Hz). ¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz): 147.7, 145.6, 132.3, 126.9, 121.4, 111.9, 111.0, 50.5, 31.7, 30.1, 29.1, 26.7, 22.6, 14.1.

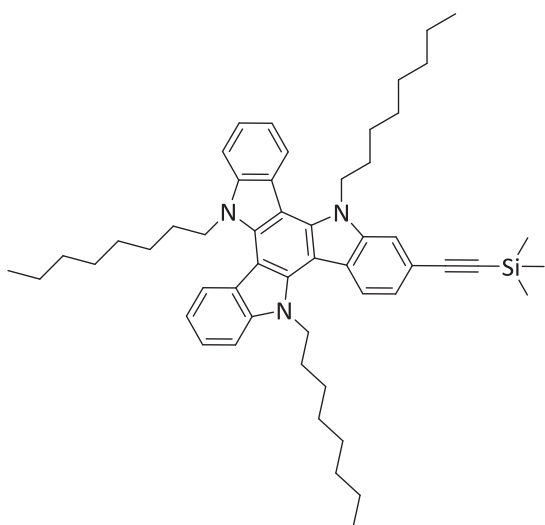


2,8-diiodo-10,11-dioctyl-10,11-dihydro-[1,2,5]thiadiazolo[3,4-e]thieno[2',3':4,5]pyrrolo[3,2-g]thieno[3,2-b]indole (74) :

Orange solid, **MW** = 802.63 g.mol⁻¹, **Yield** = (74%).

Compound **(76)** (1.0 eq) was solubilized in CHCl₃ (0.15 M) and DMF (0.05 M) under argon in the dark. NIS (2.2 eq) was added portion wise. The resulting solution was stirred at room temperature under argon overnight. Water was added and the resulting solution was stirred for 2h. The organic phase was separated from the water phase and extracted with brine. The organic phase was dried with Na₂SO₄, filtered and the solvent evaporated under reduced pressure. The crude purification was carried out by column chromatography (silica gel, CH₂Cl₂/PE: 40/60).

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): 7.21 (s, 2H), 4.42 (t, 4H, *J* = 7.5 Hz), 1.80 (m, 4H), 1.13 (m, 20H), 0.81 (t, 6H, *J* = 6.7 Hz). ¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz): 147.3, 143.4, 131.1, 121.5, 115.2, 113.8, 111.0, 50.5, 31.7, 30.1, 29.1, 29.1, 26.6, 22.7, 14.1.

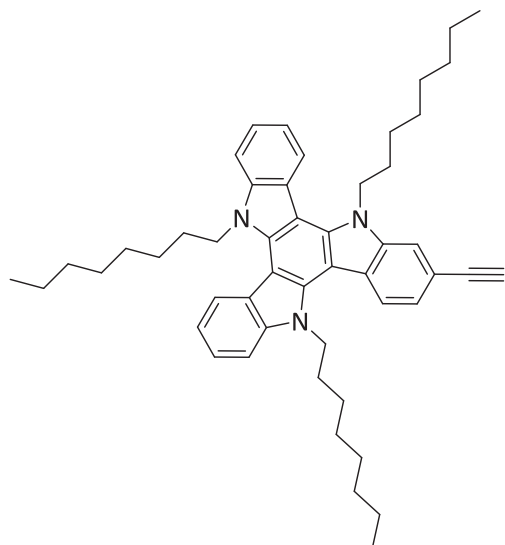


5,10,15-trioctyl-2-((trimethylsilyl)ethynyl)-10,15-dihydro-5H-diindolo[3,2-a:3',2'-c]carbazole (75) :

Yellowish solid, **MW** = 778.24 g.mol⁻¹, **Yield** = (97%).

Compound **(78)** (1 eq), Pd(dppf)₂Cl₂.CH₂Cl₂ (0.3 eq) and CuI (0.1 eq) was added into dry toluene under Ar (0.04 M) and the solution was degassed for 45 minutes. Trimethylsilylacetylene (10 eq) and Et₃NH was then added and the mixture was heated at 120°C for 24 hours. The solution was filtered through a pad of celite and solvent was evaporated. The crude was dissolved in dichloromethane and washed with water. The organic was extracted and dried on Na₂SO₄. After evaporation of the solvent the crude was purified by column chromatography (silica gel, CH₂Cl₂/PE: 10/90).

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): 8.79 (dd, 2H, *J* = 8.1 Hz, *J* = 3.3 Hz), 8.17 (d, 1H, *J* = 8.4 Hz), 7.73 (d, 1H, *J* = 1.1 Hz), 7.64 (dd, 2H, *J* = 8.2 Hz, *J* = 2.3 Hz), 7.46 (m, 3H), 7.34 (t, 2H, *J* = 7.8 Hz), 4.87 (m, 6H), 1.97 (m, 6H), 1.18 (m, 30 H), 0.84 (m, 9H), 0.35 (s, 9H). ¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz): 141.1, 140.6, 139.8, 139.4, 138.8, 123.9, 123.8, 123.5, 123.0, 121.7, 121.6, 121.2, 119.9, 116.7, 114.0, 110.7, 106.9, 103.3, 93.2, 47.1, 31.8, 29.9, 29.3, 29.2, 26.8, 26.7, 22.7, 14.2, 0.35.

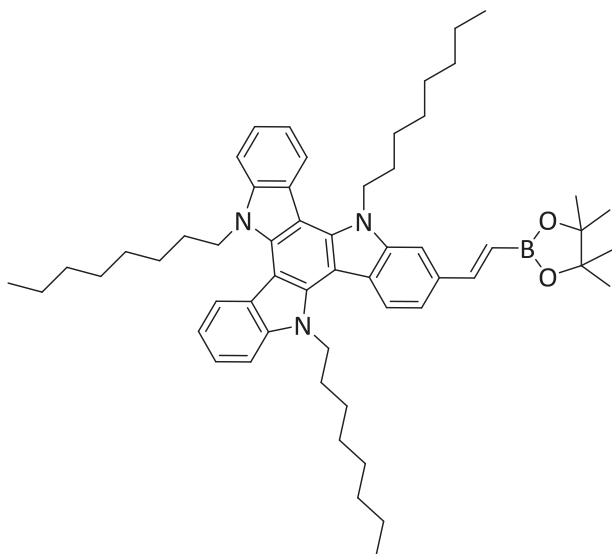


2-ethynyl-5,10,15-trioctyl-10,15-dihydro-5H-diindolo[3,2-a:3',2'-c]carbazole (76) :

Brownish oil, **MW** = 706.06 g.mol⁻¹, **Yield** = (99%).

Compound **(79)** (1eq) and K₂CO₃ (10 eq) was added in a mixture of MeOH/CH₂Cl₂ (50/50 v/v, 0.03 M) and the solution was stirred at room temperature for 16 hours. The organic was extracted with CH₂Cl₂, washed with water and dried on Na₂SO₄. After evaporation of the solvent the crude was purified by column chromatography (silica gel, CH₂Cl₂/PE: 10/90).

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): 8.29 (dd, 2H, *J* = 7.9 Hz, *J* = 5.0 Hz), 8.19 (d, 1H, *J* = 8.4 Hz), 7.76 (d, 1H, *J* = 1.0 Hz), 7.64 (d, 2H, *J* = 8.2 Hz), 7.46 (t, 3H), 7.34 (t, 2H, *J* = 7.8 Hz), 4.88 (m, 6H), 3.19 (s, 1H), 1.98 (m, 6H), 1.27 (m, 30 H), 0.84 (m, 9H). **¹³C NMR** (CDCl₃, 75 MHz): 141.1, 140.6, 139.8, 139.4, 138.8, 123.9, 123.8, 123.5, 123.0, 121.7, 121.6, 121.2, 121.0, 115.7, 114.3, 110.8, 103.2, 93.1, 47.2, 31.8, 29.9, 29.3, 29.2, 26.8, 22.7, 14.2.



(E)-5,10,15-trioctyl-2-(2-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)vinyl)-10,15-dihydro-5H-diindolo[3,2-a:3',2'-c]carbazole (79) :

Brown oil, **MW** = 834.05 g.mol⁻¹, **Yield** = (10%).

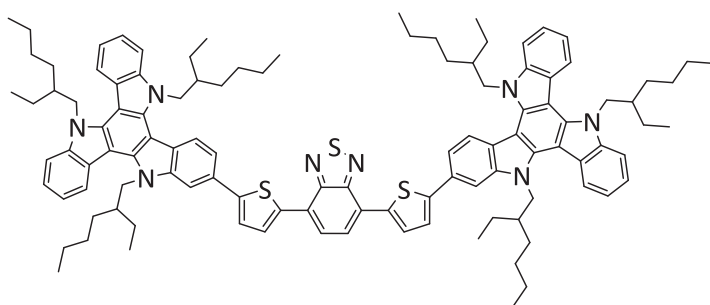
Compound **(78)** (1 eq) and (E)-trimethyl(2-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)vinyl)silane (1.2 eq) was added under Ar in freshly distilled toluene (0.05 M) and the solution was degassed for 30 min. Pd(PPh)₃ was then added the mixture was heated at 90°C for 16 hours. The solution was filtered through a pad of celite and solvent was evaporated. The crude was dissolved in

CH₂Cl₂ and washed with water. The organic was dried on Na₂SO₄ and solvent was then evaporated. The obtained product was used without further purification.

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): 8.29 (d, 2H, *J* = 8.0 Hz), 8.22 (d, 1H, *J* = 8.4 Hz), 7.77 (s, 1H), 7.70 (d, 2H, *J* = 18.4 Hz), 7.64 (d, 2H, *J* = 8.3 Hz), 7.54 (dd, 1H, *J* = 8.5 Hz, *J* = 1.7 Hz), 7.45 (t, 2H, *J* = 7.1 Hz), 7.38 (ddt, 2H, *J* = 8.0 Hz, *J* = 7.2 Hz, *J* = 1.7 Hz), 6.35 (d, 2H, *J* = 18.4 Hz), 4.89 (m, 6H), 1.98 (m, 6H), 1.37 (s, 12H), 1.25 (m, 30 H), 0.83 (m, 9H). **¹³C NMR** (CDCl₃, 75 MHz): 150.7, 141.3, 141.1, 141.0, 139.8, 139.2, 138.8, 132.3, 124.3, 123.5,

123.5, 122.7, 121.6, 121.5, 119.8, 119.8, 119.0, 110.6, 109.6, 103.4, 103.3, 103.2, 83.4, 47.1, 47.1, 47.1, 31.8, 30.1, 29.9, 29.9, 29.8, 29.3, 29.3, 29.3, 29.2, 26.8, 26.8, 25.0, 22.7, 14.2, 1.18.

General method for Suzuki-Miyaura cross-coupling: In a Schlenk tube the dioxaborolan derivative (**55**), (**62**) or (**72**) (1.5 eq), the dibromo derivative (**34**), (**35**), (**67**), (**68**), (**69**), (**71**) or (**85**) (1 eq) and Cs_2CO_3 (4 eq) were dissolved in dioxane. Argon was bubbled through the mixture for 45 min, then $\text{P}(\text{Cy})_3$ (0.08 eq) and $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (0.03 eq) was added and the mixture was stirred at 110°C for 1 day. The solution was cooled down to room temperature and filtered through a pad of celite. The solvent was evaporated to dryness and the crude was dissolved in CH_2Cl_2 and was washed with water. Organic was extracted and dried over Na_2SO_4 and concentrated under reduced pressure. The purification was carried out by column chromatography (silica gel, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{PE}$: 30/70).



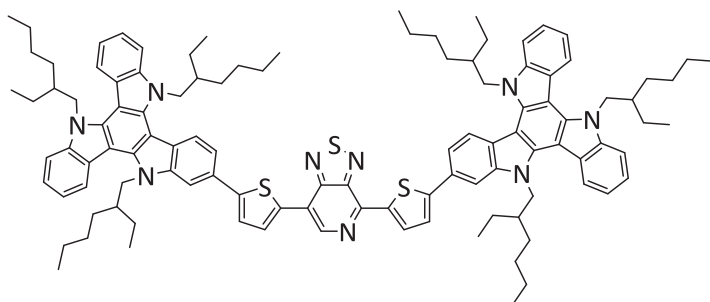
BZ(TTAT)₂ :

Dark purple solid, **MW** = $1660.46 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, **Yield** = (43%).

¹H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): 8.61 (m, 2H), 8.54 (m, 4H), 8.37 (d, 2H, $J = 3.7 \text{ Hz}$), 8.21 (s, 2H),

7.98 (d, 2H, $J = 8.0 \text{ Hz}$), 7.69 (m, 16H), 4.97 (m, 12H, $J = 7.9 \text{ Hz}$), 2.27 (m, 6H), 1.04 (m, 66H), 0.62 (m, 18H).

¹³C NMR (CDCl_3 , 75 MHz): 152.8, 147.1, 141.6, 141.2, 141.1, 140.0, 138.9, 138.1, 128.9, 128.5, 125.7, 125.2, 123.6, 122.5, 122.4, 119.6, 117.9, 111.5, 108.5, 103.9, 103.7, 50.7, 38.1, 30.1, 30.0, 28.5, 28.4, 23.1, 22.9, 14.1, 14.0, 10.4, 10.4. **Maldi-TOF m/z**: 1659.94



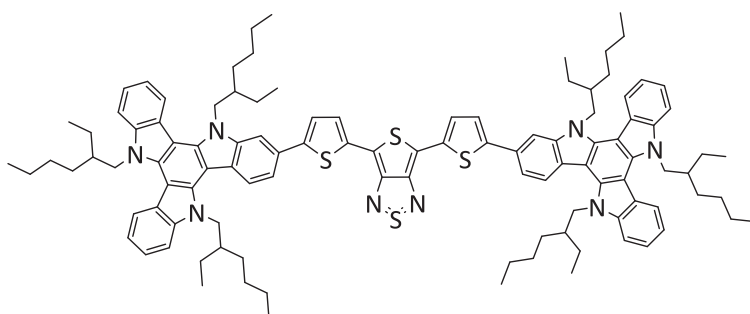
PTD(TTAT)₂ :

Dark blue solid, **MW** = $1661.45 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, **Yield** = (35%).

¹H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): 8.80 (s, 1H), 8.57 (d, 1H, $J = 4.0 \text{ Hz}$), 8.31 (d, 2H, $J = 7.7 \text{ Hz}$), 8.24

(d, 2H, $J = 8.1 \text{ Hz}$), 8.16 (d, 2H, $J = 7.9 \text{ Hz}$), 8.08 (d, 1H, $J = 3.7 \text{ Hz}$), 7.77 (s, 1H), 7.84 (s, 1H), 7.68 (m, 6H), 7.49 (m, 10H), 4.83 (m, 12H), 2.04 (m, 6H), 1.03 (m, 66H), 0.52 (m, 18H). **¹³C NMR** (CDCl_3 , 100 MHz): 154.6, 150.5,

148.0, 147.2, 145.6, 141.4, 141.3, 141.0, 141.0, 140.3, 140.0, 139.8, 139.4, 139.3, 138.7, 138.7, 135.2, 133.2, 129.1, 128.0, 127.9, 124.1, 123.7, 123.4, 123.4, 123.3, 122.4, 122.2, 120.0, 119.6, 119.5, 117.7, 117.6, 111.5, 111.3, 108.5, 108.3, 103.7, 103.7, 103.6, 103.5, 103.5, 50.5, 50.4, 38.0, 30.0, 29.8, 28.5, 28.4, 28.3, 28.3, 28.2, 28.2, 23.2, 23.0, 22.9, 22.8, 13.9, 13.9, 13.9, 13.9, 13.8, 10.3, 10.2. **Maldi-TOF m/z**: 1660.98.

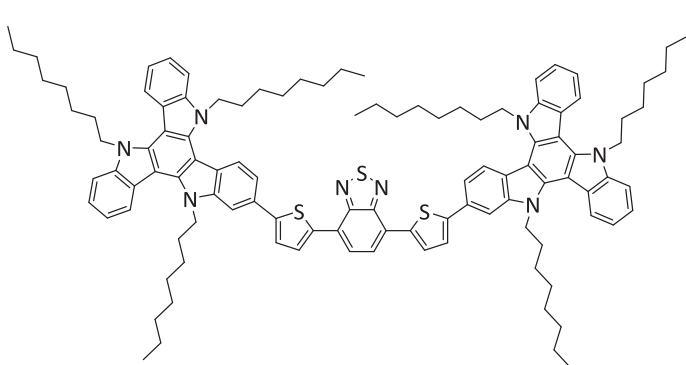


TTz(TTAT)₂ :

Green solid, **MW** = 1666.49 g.mol⁻¹, **Yield** = (19%).

¹H NMR (C₂D₂Cl₄, 400 MHz): 8.38 (m, 6H), 7.93 (s, 1H), 7.73 (m, 8H), 7.53 (m, 6H),

7.43 (m, 5H), 4.99 (m, 12H, *J* = 7.9 Hz), 2.12 (m, 6H), 1.12 (m, 66H), 0.69 (m, 18H). ¹³C NMR (C₂D₂Cl₄, 100 MHz): 141.8, 141.4, 141.3, 140.0, 139.5, 138.8, 134.0, 128.2, 126.0, 123.9, 123.5, 122.7, 122.5, 122.3, 119.8, 118.0, 112.5, 111.6, 111.5, 108.3, 104.2, 104.0, 50.9, 38.5, 38.4, 30.3, 30.2, 29.8, 28.7, 28.6, 28.5, 28.5, 28.4, 28.4, 23.3, 23.5, 23.3, 22.9, 22.8, 13.9, 13.9, 13.9, 13.9, 10.4, 10.4, 10.3, 10.3, 10.2, 10.2. **Maldi-TOF m/z**: 1665.90.

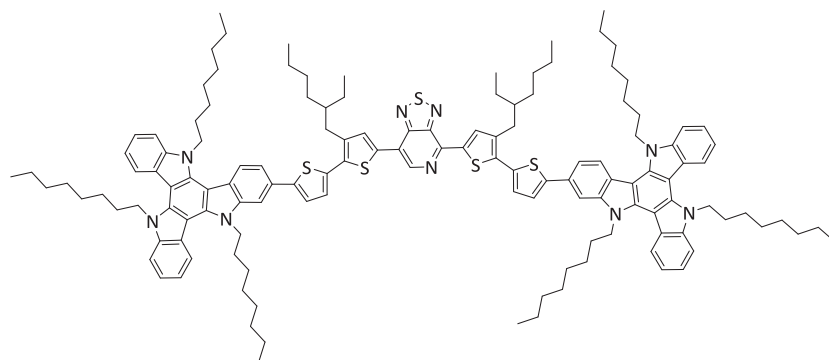


BZ(TTAT(C₈))₂ :

Dark purple solid, **MW** = 1660.46 g.mol⁻¹, **Yield** = (40%).

¹H NMR (C₆D₆, 400 MHz): 8.46 (d, 2H, *J* = 8.9 Hz), 8.41 (d, 2H, *J* = 7.4 Hz), 8.34 (d, 2H, *J* = 8.4 Hz), 7.81 (d, 2H, *J* = 3.8 Hz), 8.03 (d, 2H, *J* = 1.3 Hz),

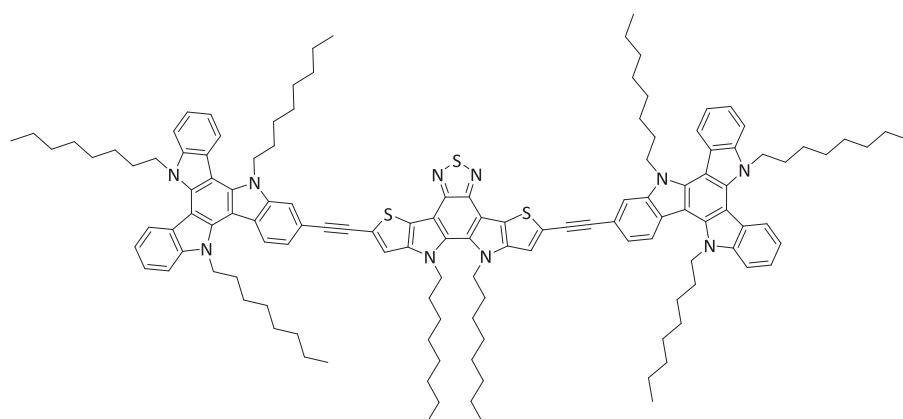
7.85 (dd, 2H, *J* = 8.4 Hz, *J* = 1.4 Hz), 7.59 (s, 2H), 7.55-7.43 (m, 14H), 4.81 (m, 12H), 1.88 (m, 12H), 1.10 (m, 60H), 0.85 (m, 18H). ¹³C NMR (C₆D₆, 100 MHz): 153.1, 147.3, 142.4, 141.9, 141.8, 140.4, 139.3, 138.9, 129.7, 129.4, 125.2, 124.3, 124.2, 123.9, 123.3, 122.3, 120.3, 108.2, 104.4, 104.3, 47.3, 32.1, 32.0, 30.1, 29.9, 29.5, 29.5, 29.4, 29.4, 27.0, 26.9, 22.9, 22.9, 14.2, 14.2. **Maldi-TOF m/z**: 1659.92.

**Penta(EH)(TAT(C₈))₂ :**

Dark blue solid, **MW** = 2050.12 g.mol⁻¹, **Yield** = (35%).

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): 8.70 (s, 1H), 8.40 (s, 1H), 8.28 (d, 3H, *J* = 7.2 Hz), 8.22 (d, 3H, *J* = 8.4 Hz), 7.88 (s, 1H), 7.79 (s, 2H), 7.60 (m, 6H), 7.45

(m, 6H), 7.33 (m, 6H), 4.87 (m, 12H, *J* = 7.9 Hz), 2.88 (d, 4H, *J* = 6.3 Hz), 2.0 (m, 14H), 1.26 (m, 82H), 84 (m, 24H). **¹³C NMR** (CDCl₃, 101 MHz): 154.8, 148.2, 146.3, 145.9, 145.6, 141.6, 141.1, 140.2, 139.7, 139.6, 139.2, 138.7, 138.5, 137.5, 135.7, 135.0, 134.8, 134.1, 133.9, 131.7, 128.8, 128.7, 127.8, 127.4, 123.5, 123.4, 123.4, 123.1, 122.9, 121.9, 121.7, 119.8, 118.1, 110.6, 107.5, 103.5, 103.4, 47.2, 40.3, 40.1, 34.2, 34.0, 32.8, 31.8, 30.5, 30.0, 29.4, 29.3, 28.9, 26.8, 26.1, 23.3, 14.4, 14.2, 11.0. **Maldi-TOF m/z**: 2050.05.

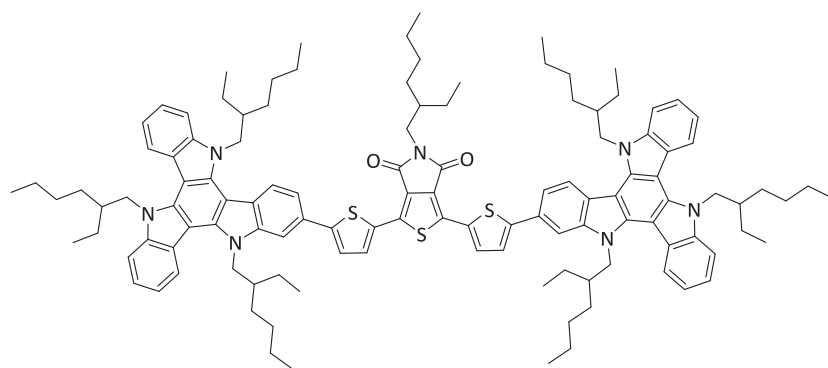
**Ladder(C₈)(TAT(C₈))₂ :**

Orange solid, **MW** = 1958.92 g.mol⁻¹, **Yield** = (97%).

Compound **(77)** (1 eq), Pd(dppf)₂Cl₂.CH₂Cl₂ (0.3 eq) and CuI (0.1 eq) was added into dry toluene under Ar (0.04 M) and the solution was degassed for

45 minutes. Compound **(80)** (3 eq) in a few amount of toluene was and Et₃NH was then added and the mixture was heated at 120°C for 24 hours. The solution was filtered through a pad of celite and solvent was evaporated. The crude was dissolved in dichloromethane and washed with water. The organic was extracted and dried on Na₂SO₄. After evaporation of the solvent the crude was purified by column chromatography (silica gel, CH₂Cl₂/PE: 25/75).

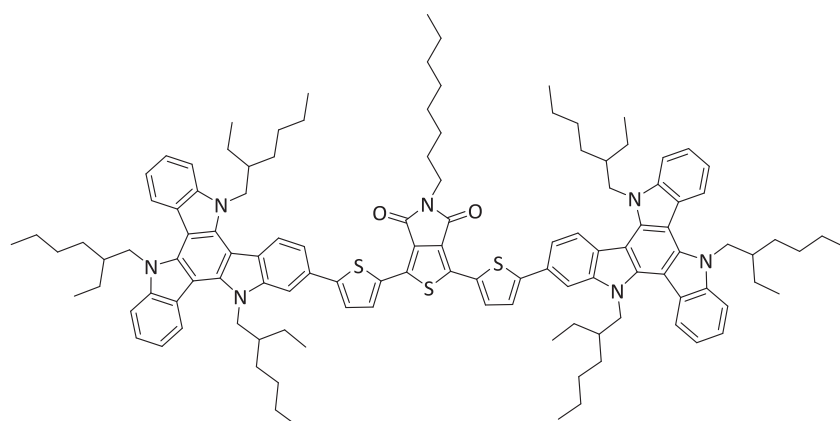
¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): 8.23 (dd, 4H, *J* = 7.8 Hz, *J* = 3.3 Hz), 8.16 (d, 2H, *J* = 8.4 Hz), 7.77 (s, 2H), 7.60 (m, 6H), 7.46 (m, 4H), 7.32 (m, 6H), 4.79 (m, 12H), 4.29 (m, 4H), 1.96 (m, 16H), 1.27 (m, 85H), 0.86 (m, 21H). **¹³C NMR** (CDCl₃, 75 MHz): 147.4, 144.1, 140.9, 140.5, 139.6, 139.2, 138.5, 132.4, 124.6, 123.6, 123.2, 123.1, 122.8, 122.2, 121.5, 121.2, 119.7, 116.3, 115.5, 113.1, 111.0, 110.5, 103.3, 103.1, 103.0, 96.5, 88.8, 50.3, 47.2, 47.0, 47.0, 31.7, 30.1, 29.9, 29.8, 29.1, 26.7, 22.6, 14.1. **Maldi-TOF m/z**: 1958.14.

**TPD(EH)(TTAT(EH))₂ :**

Orange solid, **MW** = 1789.65 g.mol⁻¹,
Yield = (45%).

¹H NMR (C₆D₆, 400 MHz): 8.55 (d, 2H, *J* = 7.4 Hz), 8.42 (d, 2H, *J* = 3.7 Hz), 8.39 (d, 2H, *J* = 8.2 Hz), 8.23 (d,

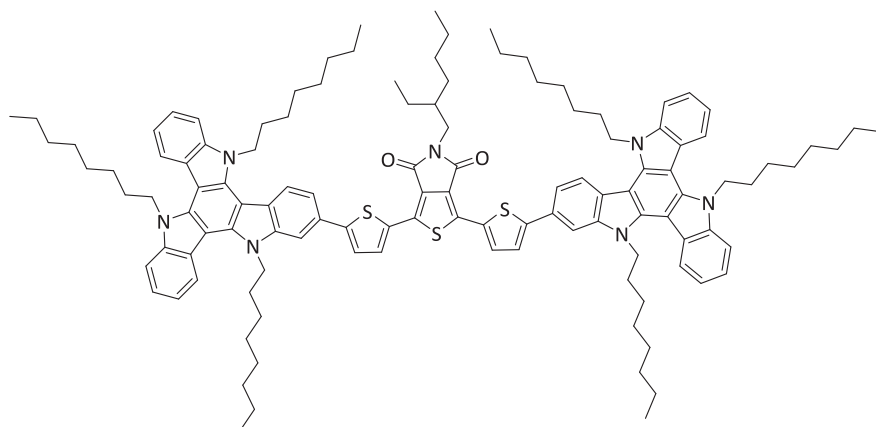
2H, *J* = 8.4 Hz), 7.86 (s, 2H), 7.69 (d, 2H, *J* = 8.2 Hz), 7.50 (m, 12H), 7.33 (d, 2H, *J* = 3.8 Hz), 4.70 (m, 12H), 3.81 (t, 2H, *J* = 6.6 Hz), 2.11 (m, 6H), 1.85 (t, 2H, *J* = 6.0 Hz), 1.30 (m, 10H), 0.93 (m, 53H), 0.43 (m, 21H). ¹³C NMR (C₆D₆, 100 MHz): 162.7, 149.1, 141.9, 141.8, 141.6, 140.4, 139.8, 139.1, 136.0, 131.8, 129.3, 124.2, 124.0, 123.9, 123.0, 120.0, 118.0, 112.0, 111.8, 108.9, 104.4, 104.1, 50.6, 38.3, 32.3, 30.4, 30.2, 29.8, 29.7, 29.2, 28.8, 28.6, 27.6, 23.6, 23.2, 23.2, 23.1, 14.4, 14.3, 14.1, 10.4, 10.3, 10.2, 10.1. **Maldi-TOF m/z**: 1789.06.

**TPD(EH)(TTAT(C₈))₂ :**

Orange-red solid, **MW** = 1789.65 g.mol⁻¹, **Yield** = (53%).

¹H NMR (C₆D₆, 300 MHz): 8.55 (d, 2H, *J* = 7.5 Hz), 8.41 (s, 2H), 8.39 (d, 2H, *J* = 7.6 Hz), 8.22 (d, 2H, *J* = 8.4 Hz), 7.86 (s, 2H), 7.68 (d, 2H, *J* = 8.2 Hz), 7.55-7.43 (m, 12H), 7.33 (d,

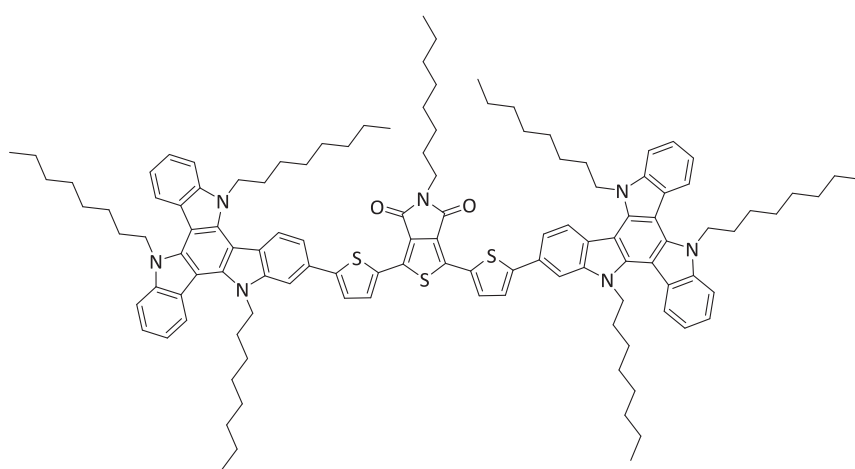
2H, *J* = 3.8 Hz), 4.77 (m, 12H), 3.77 (d, 2H, *J* = 7.2 Hz), 2.11 (m, 7H), 1.07-0.68 (m, 77H), 0.45 (m, 21H). ¹³C NMR (C₆D₆, 75 MHz): 163.1, 149.2, 141.9, 141.7, 141.5, 140.4, 139.8, 139.1, 136.1, 131.9, 131.8, 129.1, 128.7, 124.2, 124.0, 123.9, 123.0, 119.9, 118.0, 112.0, 111.8, 108.9, 104.3, 104.1, 104.1, 50.6, 39.0, 38.5, 38.4, 38.3, 31.3, 30.4, 30.2, 29.1, 28.87, 28.6, 28.5, 28.4, 24.5, 23.6, 23.2, 23.2, 14.4, 14.3, 14.1, 10.8, 10.4, 10.3, 10.2, 10.1, 10.0. **Maldi-TOF m/z**: 1789.06.

**TPD(C₈)(TTAT(EH))₂ :**

Red solid, **MW** = 1789.65 g.mol⁻¹, **Yield** = (40%).

¹H NMR (C₆D₆, 400 MHz): 8.39 (d, 2H, *J* = 4.7 Hz), 8.34 (d, 2H, *J* = 3.8 Hz), 8.31 (s, 2H), 8.11 (d, 2H, *J* = 8.4 Hz), 7.73 (s, 2H), 7.58 (d, 2H, *J* = 8.2 Hz), 7.45 (m, 12H),

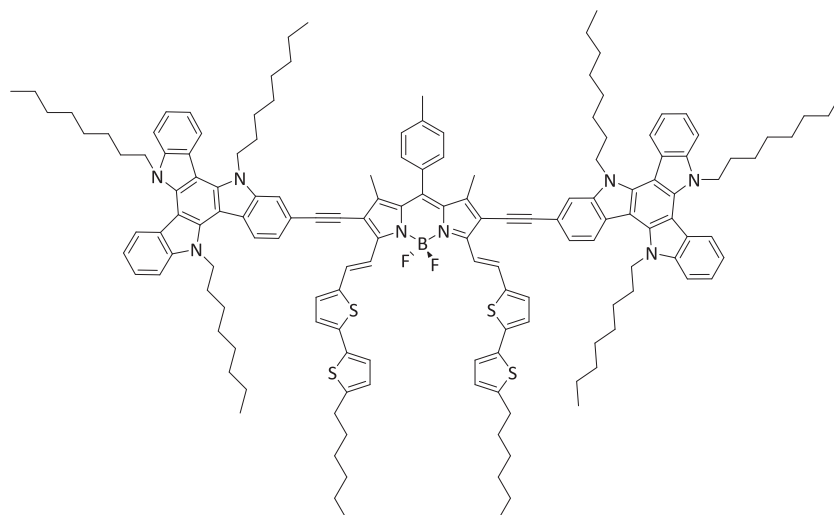
7.21 (d, 2H, *J* = 3.9 Hz), 4.63 (m, 12H), 3.70 (d, 2H, *J* = 7.1 Hz), 2.14 (m, 1H), 1.86 (m, 12H), 1.49 (m, 10H), 1.15 (m, 61H), 1.01 (t, 3 H, *J* = 7.2 Hz), 0.91 (m, 18H). **¹³C NMR** (C₆D₆, 100 MHz): 163.0, 148.6, 141.7, 141.6, 141.4, 140.1, 139.6, 138.9, 135.9, 131.9, 131.7, 128.9, 128.7, 124.0, 123.9, 123.8, 123.2, 122.1, 122.1, 120.1, 118.2, 110.9, 110.8, 107.8, 107.6, 104.0, 103.9, 103.8, 47.0, 39.0, 32.2, 32.1, 32.1, 31.3, 30.2, 30.1, 29.6, 29.5, 29.5, 29.4, 29.1, 27.0, 27.0, 26.9, 23.6, 23.1, 23.0, 14.5, 14.5, 14.4, 14.4, 10.9. **Maldi-TOF m/z**: 1789.09.

**TPD(C₈)(TTAT(C₈))₂ :**

Dark red solid, **MW** = 1789.65 g.mol⁻¹, **Yield** = (50%).

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): 8.49 (d, 2H, *J* = 6.5 Hz), 8.46 (d, 2H, *J* = 3.8 Hz), 8.42 (d, 2H, *J* = 7.4 Hz), 8.21 (d, 2H, *J* = 8.5 Hz), 7.83 (s, 2H), 7.66 (d, 2H, *J* = 8.0 Hz), 7.54

(m, 12H), 7.31 (d, 2H, *J* = 3.9 Hz), 4.75 (m, 12H), 3.89 (t, 2H, *J* = 6.7 Hz), 1.98 (m, 14H), 1.25 (m, 70H), 1.01 (m, 21H). **¹³C NMR** (C₆D₆, 75 MHz): 162.6, 148.6, 141.8, 141.6, 141.4, 140.2, 139.6, 138.9, 135.9, 131.8, 131.7, 129.1, 124.0, 124.0, 123.9, 123.2, 122.1, 120.1, 118.3, 111.0, 110.8, 107.6, 104.0, 103.9, 103.8, 47.0, 38.8, 32.4, 32.2, 32.1, 32.1, 30.2, 30.1, 29.8, 29.6, 29.5, 29.4, 29.2, 27.6, 27.0, 27.0, 26.9, 23.2, 23.1, 23.0, 14.4, 14.3. **Maldi-TOF m/z**: 1789.06.

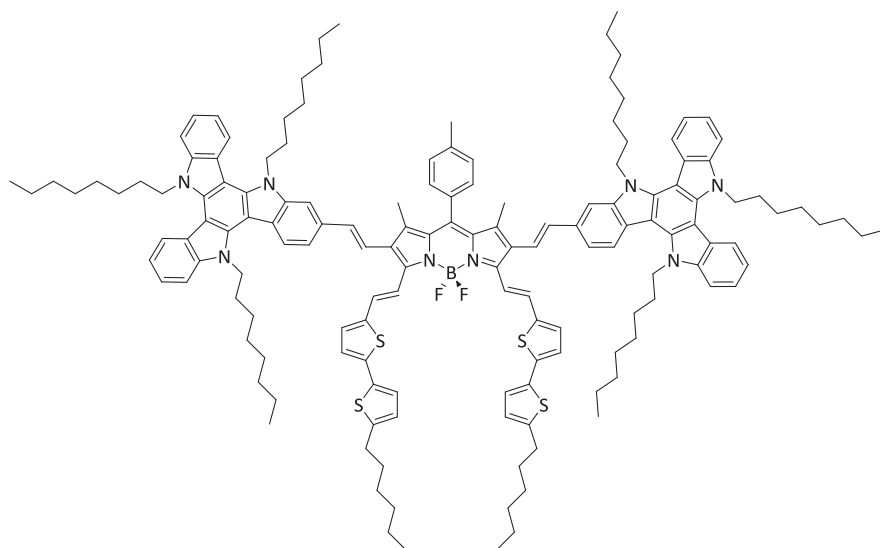
**Ethynyl-Bod(TAT)₂ :**

Dark red solid, **MW** = 2267.15 g.mol⁻¹, **Yield** = (50%).

5,5-difluoro-3,7-bis((E)-2-(5'-hexyl-[2,2'-bithiophen]-5-yl) vinyl) - 2,8 - diiodo - 1,9 - dimethyl -10-(p-tolyl)-5H-4l4,5l4-dipyrrolo[1,2-c:2',1'-f][1,3,2]diazaborinine (**86**) (1 eq), Pd(dppf)₂Cl₂.CH₂Cl₂ (0.3 eq) and CuI

(0.1 eq) was added into dry toluene (0.04 M) under Ar and the solution was degassed for 45 minutes. Compound (**80**) (3 eq) in a few amount of toluene and diisopropylamine was then added and the mixture was heated at 90°C for 24 hours. The solution was filtered through a pad of celite and solvent was evaporated. The crude was dissolved in dichloromethane and washed with water. The organic was extracted and dried on Na₂SO₄. After evaporation of the solvent the crude was purified by column chromatography (silica gel, CH₂Cl₂/PE: 30/70).

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): 8.72 (d, 2H, *J* = 15.9 Hz), 8.16 (d, 2H, *J* = 8.1 Hz), 8.01 (d, 2H, *J* = 8.1 Hz), 7.87 (d, 2H, *J* = 8.4 Hz), 7.66 (d, 2H, *J* = 15.9 Hz), 7.53 (d, 2H, *J* = 8.1 Hz), 7.45-7.09 (m, 24H), 6.81 (d, 2H, *J* = 3.5 Hz), 4.59 (m, 12H), 2.89 (t, 4H, *J* = 7.3 Hz), 2.43 (s, 3H), 1.89 (m, 12H), 1.73 (m, 4H), 1.39 (m, 12H), 1.18 (m, 66H), 0.95 (m, 6H), 0.82 (m, 18H). ¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz): 151.1, 146.4, 143.9, 141.9, 141.0, 140.8, 140.4, 140.1, 139.6, 139.1, 139.0, 138.6, 138.5, 135.1, 134.0, 132.5, 131.2, 129.8, 128.8, 125.3, 124.3, 124.0, 123.4, 123.3, 122.7, 122.5, 121.7, 121.5, 121.0, 119.7, 119.6, 118.1, 116.9, 114.5, 112.3, 110.5, 110.3, 103.4, 103.2, 103.1, 100.2, 83.7, 46.95, 31.9, 31.8, 31.8, 31.8, 30.5, 30.1, 29.9, 29.8, 29.4, 29.3, 29.4, 29.0, 26.8, 26.7, 22.8, 22.8, 22.7, 21.6, 14.3, 14.2, 14.2, 13.5. **Maldi-TOF m/z**: 2266.37.

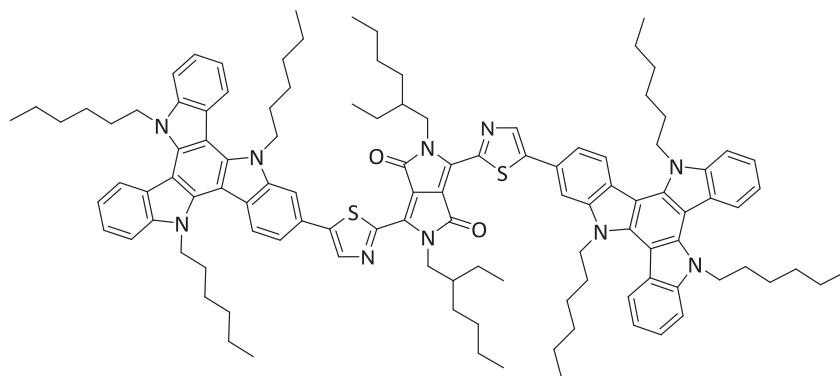
Vinyl-Bod(TAT)₂ :

Dark green solid, **MW** = 2271.15 g.mol⁻¹, **Yield** = (50%).

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): 8.57 (m, 6H), 8.43 (d, 2H, *J* = 8.4 Hz), 8.04 (d, 2H, *J* = 16.1 Hz), 7.87 (s, 2H), 7.81 (d, 2H, *J* = 8.5 Hz), 7.63-7.48 (m, 14H), 7.35 (d, 2H, *J* = 7.8 Hz), 7.15 (d, 4H, *J* = 16.4 Hz), 6.96 (d, 2H, *J* = 3.8 Hz), 6.91 (t, 4H, *J* = 3.8 Hz), 6.57 (d, 2H,

3.5 Hz), 4.86 (m, 12H), 2.66 (t, 4H, *J* = 7.5 Hz), 2.30 (s, 3H), 1.90 (m, 12H), 1.59 (m, 4H), 1.40-0.87 (m, 102H).

¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz): 151.3, 145.9, 142.3, 141.9, 141.7, 141.7, 140.1, 139.9, 139.5, 139.2, 138.7, 138.5, 135.5, 135.4, 134.9, 133.8, 133.1, 131.8, 131.2, 130.0, 129.9, 129.5, 125.4, 124.7, 124.2, 124.1, 124.1, 123.2, 122.5, 122.3, 122.2, 120.5, 120.2, 120.1, 118.7, 111.2, 111.0, 109.2, 104.2, 104.1, 104.1, 47.1, 47.0, 32.1, 31.9, 30.5, 30.1, 30.0, 29.9, 29.5, 29.5, 29.4, 29.1, 26.9, 26.9, 23.0, 21.6, 14.3, 14.0.

**DPP(TzTAT)₂ :**

Dark Blue solid, **MW** = 1718.51 g.mol⁻¹, **Yield** = (54%).

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): 8.33 (s, 2H), 8.27 (m, 6H), 7.89 (d, 2H, *J* = 1.1Hz), 7.68 (d, 2H, *J* = 1.1 Hz), 7.64 (m, 4H), 7.46 (t, 4H, *J* = 5.6 Hz), 7.35

(m, 4H), 5.00-4.89 (m, 12H), 4.48 (d, 4H, *J* = 5.6 Hz), 1.97 (m, 14H), 1.42 (m, 16H), 1.27 (m, 36H), 0.99 (t, 6H, *J* = 5.6Hz), 0.95 (t, 6H, *J* = 5.2Hz), 0.82 (m, 18H). **¹³C NMR** (CDCl₃, 75 MHz): 161.7, 153.3, 146.2, 141.7, 141.5, 141.4, 140.3, 139.8, 139.7, 138.8, 137.5, 125.1, 124.9, 123.7, 123.6, 123.2, 122.2, 121.9, 120.1, 120.0, 119.8, 110.8, 110.8, 109.2, 104.0, 103.7, 47.3, 39.7, 31.7, 31.6, 31.5, 31.0, 30.0, 29.9, 29.8, 26.6, 26.5, 26.4, 24.4, 23.3, 22.6, 22.6, 22.6, 14.2, 14.0, 13.9, 11.1. **Maldi-TOF m/z**: 1718.03

Synthèse et caractérisation de matériaux semi-conducteurs pour la conversion photovoltaïque

Résumé

L'objectif de cette thèse consiste à développer des matériaux semi-conducteurs organiques efficaces pour le photovoltaïque organique. Le travail est focalisé sur l'optimisation de matériaux à caractère donneur d'électrons pour la préparation de dispositifs à hétérojonction volumique, en association avec un dérivé de fullerène comme matériau à caractère accepteur d'électrons. Plus particulièrement, il s'agit de réaliser une étude d'optimisation systématique de deux familles de référence (respectivement macromoléculaire et moléculaire) issus du laboratoire, qui ont déjà conduit à des performances photovoltaïques intéressantes. Pour cela, nous avons suivi une démarche rigoureuse et systématique en ciblant les paramètres chimiques les plus pertinents à faire varier. Afin de déterminer les propriétés des nouveaux matériaux ainsi synthétisés, des caractérisations spectroscopiques, électrochimiques, structurales, de transport de charge et photovoltaïque ont systématiquement été effectuées.

Résumé en anglais

The aim of this thesis is to develop efficient semi-conducting organic materials for organic photovoltaics. This work is focused on the optimization of electron-donor organic semiconductors for the preparation of bulk heterojunction devices, in blend with a fullerene derivative used as electron-acceptor material. More specifically, it is to perform a systematic optimization study of two reference families (macromolecular and molecular respectively) from the laboratory, which have already led to interesting photovoltaic performances. For this, we followed a structured and systematic approach targeting the most relevant chemical parameters to be varied. To determine the properties of new materials synthesized, spectroscopic, electrochemical, structural, charge transport and photovoltaic characterizations were systematically made.