



# UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

*ÉCOLE DOCTORALE de Physique et Chimie Physique*

Institut Charles Sadron – UPR 022

## THÈSE présentée par:

### Morgane DIEBOLD

Soutenue le: 15 janvier 2018

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

Discipline/ Spécialité: Chimie Physique

**Systemes composites  
organogélateurs/polymères semi-  
conducteurs: de la preuve conceptuelle aux  
matériaux nanostructurés pour  
l'électronique plastique**

**THÈSE dirigée par :**

**Dr. BRINKMANN Martin**  
**Dr. MESINI Philippe**

Directeur de Recherches, ICS, Strasbourg  
Directeur de Recherches, ICS, Strasbourg

**RAPPORTEURS :**

**Pr. Dr. LUDWIGS Sabine**  
**Pr. Dr. REITER Günter**

Professeur, Université de Stuttgart  
Professeur, Université de Freiburg

---

**AUTRES MEMBRES DU JURY :**

**Dr. WEISS Jean**

Directeur de Recherches, Institut de Chimie, Strasbourg



## *Remerciements*

*Cette thèse a été effectuée à l'Institut Charles Sadron au sein de l'équipe Systèmes Complexes Moléculaires et Macromoléculaires Organisés sous la direction de Martin Brinkmann et Philippe Mesini.*

*J'aimerais tout d'abord remercier les membres du jury de thèse, son président, Jean Weiss ainsi que les rapporteurs Sabine Ludwigs et Günther Reiter d'avoir accepté de juger cette thèse et pour la discussion constructive qui a suivi la présentation orale.*

*J'aimerais remercier successivement Jean-Michel Guenet et Christian Gauthier de m'avoir acceptée au sein de leur laboratoire.*

*Mes remerciements vont aussi aux financements de cette thèse: l'ANR avec le projet SODA et la région Alsace.*

*Je remercie mes directeurs de thèse, Martin Brinkmann et Philippe Mesini pour m'avoir accompagnée pendant ces trois années. Vous étiez toujours présents pour moi, et avez toujours été patients pour m'expliquer la moindre chose que je ne comprenais pas. J'ai énormément appris à vos côtés, vous m'avez chacun apporté vos connaissances dans vos domaines respectifs et je ressors donc de ces 3 ans avec une tête bien remplie et des compétences techniques sans équivalent. Un grand merci à vous deux!*

*Je remercie tous ceux qui ont aidé à la caractérisation de mes matériaux: Guillaume Rogez (Spectroscopie FT-IR), Lydia Karmazin (RX sur monocristaux), Benoit Heinrich (DRX sur poudre), Nicolas Zimmerman (le pro des cellules solaires), Sadiara Fall (OFETs), Christophe Contal (AFM), Guillaume Fleith (SAXS-WAXS), Jérôme Combet (SAXS-WAXS), Catherine Saettel (DSC), Mélanie Legros (ATG), Catherine Foussat (Chromatographie d'exclusion stérique), Odile Gavat (HPLC-MS/MS), Matthias Pauly (Spectroscopie UV-Visible), Nicolas Leclerc (synthèse des PBTTC8 et C12) et bien entendu notre partenariat avec l'équipe IPOC à Stuttgart menée par Sabine Ludwigs pour les OFETs et la spectroélectrochimie.*

## Remerciements

*Je remercie Marc Schmutz, Christian Blanck, Dominique Collin et Laurent Herrmann avant toute chose pour vos connaissances et les analyses de mes échantillons mais aussi, et surtout, pour votre bonne humeur communicative. Vous allez terriblement me manquer.*

*J'aimerais remercier Annette Thierry, Bernard Lotz et Jean Michel Guenet pour toutes les connaissances relatives à mon sujet de thèse que vous m'avez apportées et pour votre bienveillance.*

*Très chère Laure Biniek, la tradition voudrait que je te dédie un poème mais je n'en ai pas encore trouvé un qui résume bien les 3 ans passés ensemble. Je te remercie pour toutes les connaissances que tu m'as apportées sur les cellules solaires organiques mais aussi toute la culture générale autour de mon sujet. Tu es une personne brillante et extrêmement bienveillante et je te souhaite tout le meilleur possible pour la suite de ta carrière scientifique.*

*Amparo Ruiz-Carretero alias Amparita/Margarita/Pizza, je te remercie pour ta présence pendant les deux dernières années et surtout pour avoir été une des rares personnes à comprendre l'horreur d'effectuer des mesures en températures en UV-Visible. Je te remercie pour ta bonne humeur au quotidien et de faire sourire tout le monde autour de toi.*

*J'aimerais aussi remercier mes collègues de bureau que j'ai pu côtoyer durant ces trois ans: Amer Hamidi-Sakr et Vishnu Vijayakumar (the rubbing men), Nicolas Genevaz (merci pour tes blind tests sur la chanson française), Meriem Er-Rafik (pour tes conseils sur la confiance en soi et pour se relaxer) et bien entendu tous les stagiaires qui sont passés par le bureau G109.*

*J'aimerais d'ailleurs remercier tous les stagiaires qui m'ont aidée ou suivi lors de cette thèse tout particulièrement Youssef et Rosamaria que j'ai eu le plaisir d'encadrer.*

*J'aimerais remercier l'ensemble des membres de l'équipe SYCOMMOR que je n'ai pas encore cités: Jean Philippe Lamps, pour toute ton aide en chimie sur les colonnes et pour ta bonne humeur et Elliot Christ, pour ta patience, toute ton aide pour mes questions de chimie mais surtout pour la synthèse du NDI2! Je suis contente d'avoir traversé ces trois ans en même temps que toi, tu as été un excellent compagnon de route.*

*J'aimerais remercier aussi toute l'équipe administrative de l'institut particulièrement Odile, Jean-Marc et Sisouk.*



## *Remerciements*

*Je remercie mes collègues de l'institut avec qui j'ai partagé ces 3 ans de thèse: Michel, Gaëtan, Viktoria, Felipe, Charchit, Athmane, Yohann, Abdelaziz, Swann, Monika, Mattia, Marvin, Pauline, Chloé, Lionel, Othmene, Céline, Vivien, Julien, Zakaria, Rigoberto, Artem, Cristian, Alexandru, Navaphun, Vincent, Julie, Husein ... La liste est longue mais je vous souhaite à tous une bonne continuation dans vos projets.*

*Je remercie aussi mes proches qui ont été présents depuis le début de cette thèse: Maria, Natacha, Jean-Guillaume, Pauline, Marie-Flore et Xavier. Un grand bravo à ceux qui ont soutenu leur thèse et un grand merci à tous pour votre soutien.*

*Enfin, je remercie mes camarades strasbourgeois: Mélanie, Cyril, Guillaume, Fanny, Julien, Clara et Emmy; merci de réussir à me faire changer les idées à chaque fois que je vous vois et de m'avoir toujours soutenue dans mes choix.*

*Bien sûr je ne pourrais pas finir ces remerciements sans citer mes parents, mes sœurs, mes beaux-frères, Chloé et le petit Maé: merci d'avoir été là pour moi et de m'avoir épaulée.*

*Je vais finir ces remerciements par celui qui m'a soutenue et épaulée tous les jours et à chaque moment depuis le début de cette thèse, qui a su trouver les bons mots pour me remotiver dans les périodes difficiles. Victor, je te remercie de partager ma vie et de la rendre meilleure chaque jour.*

*Je dédie cette thèse à Mamie qui a attendu la fin de la thèse pour nous quitter. Tu resteras un modèle de combativité et de gentillesse pour nous tous. Repose en paix.*



# Sommaire

<b>Liste des abréviations</b> .....	11
-------------------------------------	----

<b><i>Introduction générale</i></b> .....	15
---	----

## Chapitre I: Etat de l'art

<i>Résumé</i> .....	21
I. Principe d'une cellule solaire et importance du contrôle de la morphologie .....	22
I.1. Contexte.....	22
I.2. Hétérojonction volumique: définition et principe de fonctionnement.....	23
I.3. Contrôle de la morphologie .....	25
II. Cristallisation des polymères .....	28
II.1. Les polymères $\pi$ -conjugués .....	28
II.2. Cristallisation du <b>P3HT</b> .....	32
II.2.a. Structures cristallines du <b>P3HT</b> .....	32
II.2.b. Repliement de chaîne et structure lamellaire .....	34
II.2.c. Cinétique, nucléation et croissance .....	38
II.3. Modification de la morphologie des films minces de polymères.....	40
II.3.a. Nucléation en solution: morphologie fibrillaire .....	41
II.3.b. Morphologies obtenues par auto-ensemencement .....	42
II.3.c. Nucléation hétérogène du <b>P3HT</b> .....	44

## Sommaire

II.3.d. Utilisation d'agent nucléant pour la nucléation hétérogène du <b>P3HT</b> .....	45
III. Introduction au concept d'organogélateurs.....	52
III.1. Définition .....	52
III.2. Cas particulier des rylènes diimides .....	53
III.2.a. Définition .....	53
III.2.b. Composés à base de pérylène .....	54
III.2.c. Structure des agrégats .....	55
III.2.d. Impact des substituants latéraux sur l'empilement moléculaire des PBIs .....	58
III.2.e. Notion de polymorphisme.....	62
III.2.f. Composés à base de naphthalène diimide .....	63
Bibliographie.....	66

## **Chapitre II: Mécanismes d'agrégation, diagramme de phase et structure d'organogélateurs à cœur naphthalène diimide utilisés comme agents nucléants de polymères conjugués**

<i>Résumé</i> .....	86
I. Introduction .....	88
II. Stabilité thermique des composés .....	93
III. Impact de l'espaceur flexible sur les propriétés d'agrégation en solutions des NDIs .....	95
III.1. Rôle du solvant sur la gélification .....	95
III.2. Agrégation des composés <b>NDI2</b> et <b>NDI4</b> en fonction de la concentration .....	97
III.3. Processus de gélification dans la <i>trans</i> -décaline: établissement d'un diagramme de phase .....	99
III.3.a. Construction du diagramme de phase à faibles concentrations .....	100
III.3.b. Analyse FTIR des composés: origine des bandes et différences entre <b>NDI2</b> et <b>NDI4</b> à température ambiante. ....	102

## Sommaire

III.3.c. Construction du diagramme de phase à hautes concentrations.....	106
III.3.c. Diagramme de phase final.....	108
IV. Influence de la vitesse de refroidissement sur la morphologie et les caractéristiques structurales de l'organogélateur <b>NDI2</b> .....	111
IV.1. Morphologie macroscopique et microscopique des gels.....	111
IV.2. Différences spectroscopiques entre les gels refroidis lentement et rapidement.....	115
IV.3. Différences dans la stabilité thermique des fibres dans les gels selon le type de refroidissement.....	117
IV.4. Impact du séchage sur la morphologie et la structure des fibres de <b>NDI2</b> .....	119
IV.4. Etude structurale: proposition d'un modèle d'empilement moléculaire pour les gels de <b>NDI2</b> .....	122
IV.4.a. Preuve de la similitude des fibres obtenues de la phase gel et celles obtenues par SVI de chloroforme.....	124
IV.4.b. Proposition d'un modèle structural pour les fibres de <b>NDI2</b> .....	128
V. Influence de la vitesse de refroidissement sur la morphologie et l'empilement moléculaire de l'organogélateur <b>NDI4</b> : comparaison avec <b>NDI2</b> .....	132
V.1. Morphologie macroscopique et microscopique des gels.....	132
V.2. Différences spectroscopiques et dans la stabilité thermiques des gels refroidis lentement et rapidement.....	134
V.3. Etude structurale: proposition d'un modèle d'empilement moléculaire pour les gels de <b>NDI4</b> .....	136
VI. Conclusion.....	139
Bibliographie.....	142

### Chapitre III : Polymorphisme du NDI2

<i>Résumé</i> .....	149
I. Introduction .....	151
II. Mise en évidence du polymorphisme.....	153
II.1. Morphologie des différentes formes .....	153
II.1. Caractéristiques structurales des différentes formes .....	157
II.3. Caractéristiques spectroscopiques des différents polymorphes .....	158
III. Empilement moléculaire pour les formes <b>III (Lam)</b> et <b>IV (Cr)</b> .....	162
III.1. Empilement moléculaire pour la forme <b>IV Cr</b> .....	162
III.2. Empilement moléculaire pour la forme <b>III Lam</b> .....	164
IV. Modélisation de la structure de la forme <b>II HexCol</b> .....	168
IV.1. Construction d'un modèle en hélice supramoléculaire.....	168
IV.2. Processus de formation de la forme <b>II HexCol</b> à partir du «fondu»: analyse FTIR en température .....	176
V. Proposition d'un modèle d'empilement moléculaire pour la forme <b>I Col</b> .....	179
VI. Transitions entre les différentes phases: établissement d'un diagramme de transition de phases à l'état solide .....	182
VII. Conclusion.....	184
Bibliographie.....	186

### Chapitre IV: Utilisation d'organogélateurs $\pi$ -conjugués comme agents nucléants de polymères conjugués

<i>Résumé</i> .....	193
I. Introduction .....	194
II. Cristallisation du <b>P3HT</b> : influence du solvant et de la température.....	197
II.1. Cristallisation du <b>P3HT</b> en solution.....	197

## Sommaire

II.1.a. Méthodologie: étude de la cristallisation en solution par spectroscopie d'absorption UV-Visible.....	198
II.1.b. Influence de la vitesse et de la température de trempage sur la cristallisation du <b>P3HT</b> en solution.....	200
II.1.c. Influence du solvant sur la cristallisation du <b>P3HT</b> en solution.....	205
II.1.d. Cinétique de cristallisation du <b>P3HT</b> en solution: application de la loi d'Avrami..	206
III. Nanocomposites <b>P3HT</b> :organogélateurs $\pi$ -conjugués .....	209
III.1. Protocole de préparation de matériaux hybrides.....	209
III.1.a. Protocole en une étape .....	209
III.2.b. Protocole séquentiel.....	210
III.3. Mise en évidence du pouvoir nucléant de différents organogélateurs sur le <b>P3HT</b> .....	212
III.3.a. Etude de l'hybride <b>DBS:P3HT</b> .....	212
III.3.b. Etude de l'hybride <b>PBIC8:P3HT</b> .....	215
III.3.c. Etude de l'hybride <b>NDI2:P3HT</b> .....	218
III.3.d. Etude de l'hybride <b>NDI4:P3HT</b> .....	221
III.4. Classification des agents nucléants : analyse quantitative des cinétiques de cristallisation .....	223
III.5. Influence de la nucléation hétérogène sur la stabilité thermique des cristaux de <b>P3HT</b>	226
V. Conclusion .....	229
Bibliographie.....	231

## **Chapitre V: Utilisation d'organogélateurs à cœur PBI et NDI comme agents nucléants au sein de cellules solaires organiques**

<i>Résumé</i> .....	237
I. Introduction .....	238

## Sommaire

II. Propriétés électroniques des différents composants de l'hybride .....	239
III. Cellules de référence <b>P3HT:PCBM</b> : choix du processus d'élaboration des films minces ..	242
III.1. Morphologie et cristallinité des cellules à base de <b>P3HT:PCBM</b> .....	242
III.2. Tests d'optimisation de la morphologie et de la cristallinité des films minces de <b>P3HT:PCBM</b> .....	244
III.2.a. Trempe dans la <i>trans</i> -décaline d'un film obtenu par ODCB .....	244
III.2.b. Spin coating et drop casting de solvants permettant la cristallisation du <b>P3HT</b> sur un film obtenu par ODCB.....	245
III.2.c. Traitement par SVA de <i>trans</i> -décaline d'un film obtenu par ODCB .....	246
III.2.d. Effet de l'utilisation d'un mélange de solvant <i>trans</i> -décaline/ODCB pour préparer les solutions de <b>P3HT:PCBM</b> .....	248
III.2.e. Solutions de départ avec un mélange <i>trans</i> -décaline/chlorobenzène.....	249
III.2.f. Solutions de départ avec un mélange <i>trans</i> -décaline/p-xylène .....	250
IV. Cellules solaires avec agents nucléants .....	253
IV.1. Conditions de mélange .....	253
IV.2. Résultats.....	256
IV.2.a. Effet du solvant .....	256
IV.2.b. Impact de l'agent nucléant sur les rendements des cellules <b>P3HT:PCBM</b> :organogélateur à partir de solution dans le mélange décaline/p-xylène .....	259
IV.3. Discussion.....	261
V. Conclusion .....	264
Bibliographie.....	265



**Conclusion générale**..... 269

## Partie expérimentale

**Annexes du Chapitre II** ..... 278

- A. ATG des composés **NDI2** et **NDI4**..... 278
- B. Spectres d'absorption UV-Visible des gels de **NDI2** refroidis lentement en fonction de la température ..... 278
- C. Coefficients de diffusions du **NDI2** et des différentes parties de la molécule dans le gel. 279
- D. Représentation de Holtzer ..... 279
- E. Valeurs des distances réticulaires de la forme **I Col** obtenues par différentes méthodes .. 280

**Annexes du Chapitre III**..... 281

- A. Etude topographique par AFM de la forme **IV Cr** ..... 281
- B. Indexation des distances réticulaires obtenues pour les formes **II HexCol** et **IV Cr** ..... 281
- C. Suivi par spectroscopies UV-Visible et FTIR de la transition **III Lam** → **iso** → **II HexCol** ..... 282
- D. Suivi par spectroscopies UV-Visible et FTIR de la transition **I Col** → **III Lam**..... 283

**Annexes du Chapitre IV** ..... 284

- A. Informations chimiques du **P3HT** utilisé..... 284
- B. Détermination de la température de cristallisation du **P3HT** dans le mélange trans-décaldine/p-xylène ..... 284
- C. Détermination de la température de fusion des gels de **PBIC8** et **DBS** ..... 284

## Sommaire

<b>Annexes du Chapitre V</b> .....	286
A. Lots utilisés pour le <b>PCBM-C60</b> et le <b>P3HT</b> .....	286
B. Formule chimique du <b>PCBM-C60</b> .....	286
C. Spectres UV-Visible du <b>P3HT</b> dans la décaline .....	286
D. Caractéristiques d'une cellule photovoltaïque .....	287
<b>I. Préparation des échantillons de NDI</b> .....	290
I.1. Dépôt des films mince par la technique Doctor blade .....	290
I.2. Orientation sur lame de téflon .....	290
I.3. Spin coating .....	291
I.4. Recuit des échantillons .....	292
I.5. Purification des produits .....	292
I.6. Préparation des gels .....	293
I.7. Suivi du refroidissement « lent » dans le bain d'huile .....	293
<b>II. Analyse spectroscopique des échantillons</b> .....	294
II.1. Mesures par spectroscopie UV-Visible solide, liquide, in situ .....	294
II.2. Mesures par spectroscopie FTIR solide, liquide, in situ .....	294
II.3. RMN .....	295
II.4. Mesures ATG, DSC (solide, gel) .....	295
<b>III. Analyse morphologique des échantillons</b> .....	295
III.1. Observation par MOP, MOP in situ .....	295
III.2. Cryofracture .....	296
III.3. Mesure de microscopie à force atomique AFM .....	296
<b>IV. Analyse structurale des échantillons</b> .....	297
IV.1. Mesure de microscopie électronique en transmission MET, MET rotation tilt, MET in situ .....	297

## *Sommaire*

IV.2. DRX.....	298
IV.3. Résolution structure RX Forme <b>IV Cr NDI2</b> .....	298
IV.4. SAXS/WAXS .....	299
<b>V. Caractérisation des cellules solaires .....</b>	<b>300</b>
<b>VI. Préparation et nettoyage des dispositifs OFETs et cellules solaires .....</b>	<b>300</b>
VI.1. Préparation des substrats en verre.....	300
VI.2. Protocole de préparation des cellules solaires .....	300
<b>Bibliographie .....</b>	<b>304</b>

## *Sommaire*

## Liste des abréviations

<b>AE</b>	Affinité électronique
<b>AFM</b>	Microscopie à Force Atomique
<b>ATG</b>	Analyse ThermoGravimétrique
<b>BAG</b>	Boîte à gants
<b>BTA</b>	Benzènetrisamide
<b>CCM</b>	Chromatographie en Couche Mince
<b>CNT</b>	Nanotube de carbone
<b>CS<sub>2</sub></b>	Disulfure de carbone
<b>CHCl<sub>3</sub></b>	Chloroforme
<b>DBS</b>	Dibenzylidène Sorbitol
<b>DMDBS</b>	Diméthylbenzylidène Sorbitol
<b>DP<sub>n</sub></b>	Degré de polymérisation = $M_n/M$
<b>DSC</b>	Calorimétrie Différentielle à Balayage
<b>DRX</b>	Diffraction des Rayons X
<b>ED</b>	Diffraction Electronique
<b>FFT</b>	Transformée de Fourier Rapide
<b>FTIR</b>	Infrarouge à Transformée de Fourier
<b>HOMO</b>	Orbitale Moléculaire la plus haute occupée
<b>HR-TEM</b>	Microscopie Electronique en Transmission en Haute Résolution
<b>ITO</b>	Oxyde d'indium-étain
<b>k</b>	Constante de vitesse (loi d'Avrami)
<b>KBrBZ</b>	Bromobenzoate de potassium
<b>λ(t)</b>	= 1 – taux de cristallinité du <b>P3HT</b> (loi d'Avrami)
<b>LUMO</b>	Orbitale Moléculaire la plus basse inoccupée
<b>MEB</b>	Microscopie Electronique à Balayage
<b>MeOH</b>	Méthanol
<b>MET</b>	Microscopie Electronique en Transmission
<b>MCH</b>	Méthylcyclohexane

*Liste des abréviations*

<b>M<sub>n</sub></b>	Masse moléculaire
<b>MOP</b>	Microscopie optique Polarisée
<b>n</b>	Dimensionnalité (loi d'Avrami)
<b>NDI</b>	Naphthalène Diimide
<b>ODCB</b>	Ortho-dichlorobenzène
<b>OLED</b>	Diode organique électroluminescente (Organic Light Emitting Diode)
<b>OFETs</b>	Transistors organiques à effet de champ
<b>OPV</b>	Matériaux photovoltaïques organiques
<b>OSC</b>	Semi-conducteur organique
<b>P3AT</b>	Poly(3-alkylthiophène)
<b>P3DDT</b>	Poly(3-dodécylthiophène)
<b>P3HT</b>	Poly(3-hexylthiophène)
<b>P3OT</b>	Poly(3-octylthiophène)
<b>PEDOT:PSS</b>	est un mélange de deux polymères, le poly(3,4-éthylènedioxythiophène) ( <b>PEDOT</b> ) et le poly(styrène sulfonate) de sodium ( <b>PSS</b> ).
<b>PBI</b>	Pérylène Bisimide
<b>PBTTT</b>	Poly[2,5-bis(3-alkylthiophen-2-yl)thieno[3,2- <i>b</i> ]thiophene]
<b>PCBM</b>	[6,6]-Phenyl C <sub>61</sub> butyric acid methyl ester C <sub>72</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>
<b>PE</b>	Polyéthylène
<b>PCE</b>	Rendement de conversion énergétique (%)
<b>Phase IV Cr</b>	Phase cristalline (Forme IV)
<b>Phase I Col</b>	Phase colonnaire (Forme I)
<b>Phase II HexCol</b>	Phase hexagonale colonnaire (Forme II)
<b>Phase III Lam</b>	Phase lamellaire (Forme III)
<b>PI</b>	Potentiel d'Ionisation
<b>PTFE</b>	Polytétrafluoroéthylène (téflon)
<b>PVD</b>	Dispositif Photovoltaïque (Photovoltaic device)
<b>RMN</b>	Résonance Magnétique Nucléaire
<b>rr</b>	Régio-régulier
<b>SAXS</b>	Diffraction des Rayons X aux Petits Angles
<b>STM</b>	Microscope à effet tunnel

*Liste des abréviations*

<b>SVA</b>	Vapeurs de solvant (Solvent Vapor Annealing)
<b>UV</b>	UltraViolet
<b><math>\nu_{\text{NH}}</math></b>	Bande de vibration d'élongation N-H des groupements amides (Amide A)
<b><math>\nu_{\text{sCO}}</math></b>	Bande de vibration symétriques des liaisons C=O imide (cœur naphthalène)
<b><math>\nu_{\text{asCO}}</math></b>	Bande de vibration asymétriques des liaisons C=O imide (cœur naphthalène)
<b><math>\nu_{\text{COamide}}</math></b>	Bande de vibration d'élongation des liaisons C=O des groupements amides (Amide I)
<b><math>\nu_{\text{arCC}}</math></b>	Bande de vibration d'élongation des liaisons C=C du cœur naphthalène
<b><math>\nu_{\text{amide2}}</math></b>	Bande de vibration de torsion des liaisons N-H et d'élongation C-N (Amide II)
<b><math>\nu_{\text{CH2chaînesalkyles}}</math></b>	Bande de vibration des CH <sub>2</sub> des chaînes octyles
<b>WAXS</b>	Diffraction des Rayons X aux Grands Angles
<b>Xérogel</b>	Gel séché

*Liste des abréviations*



## ***Introduction générale***

Au cours des dernières décennies, les matériaux semi-conducteurs organiques (OSCs) ont connu un essor impressionnant dans le domaine de l'électronique organique et plastique. Ce domaine a évolué grâce aux efforts conjoints des chimistes, physico-chimistes et physiciens dans la synthèse de nouveaux matériaux  $\pi$ -conjugués (polymères à faible bande interdite, molécules auto-assemblées) et la maîtrise de l'organisation et des propriétés électroniques des matériaux au sein des couches actives. Ce sont plus particulièrement les domaines des diodes organiques électroluminescentes (OLEDs), des transistors organiques à effet de champ (OFETs) et du photovoltaïque organique (OPV) qui ont connu des avancées majeures ces vingt dernières années. Comparés aux semi-conducteurs inorganiques classiques, les OSCs présentent des avantages en terme de facilité de mise en œuvre car il est possible de les déposer sur des grandes surfaces par des méthodes rapides et relativement peu coûteuses (spin-coating, inkjet printing). Ceci a permis en particulier un développement remarquable du domaine photovoltaïque organique avec l'apparition de nouveaux polymères et matériaux moléculaires auto-assemblés permettant d'atteindre des efficacités de dispositifs dépassant les 10 % de rendement externe (EQE). Dans ce domaine, c'est le contrôle morphologique de la couche active par le concept d'hétérojonction volumique entre domaines donneur et accepteur qui a permis d'atteindre ces performances élevées. Une hétérojonction volumique implique un mélange intime des domaines nanostructurés de matériaux électrons-donneurs et électrons-accepteurs à l'échelle de la dizaine de nanomètres, cette distance étant liée à la distance de diffusion moyenne d'un exciton photogénéré dans les OSCs. Une grande partie des systèmes utilisés dans la conception des cellules photovoltaïques repose sur les propriétés d'auto-assemblage en solution des composants donneurs et accepteurs d'électrons. Ainsi, les poly(3-alkylthiophène)s régioréguliers (P3AT)s, des matériaux macromoléculaires à caractère électron-donneur très couramment utilisés en OPV, s'auto-assemblent dans certains solvants (p-xylène, anisole,...) pour former des nanofibrilles dans lesquelles alternent des couches de chaînes conjuguées de polythiophène et des couches de chaînes alkyles. À côté des polymères, les organogélateurs moléculaires sont des systèmes qui, en présence d'un solvant, s'auto-assemblent pour former des fibrilles (ou d'autres morphologies) qui peuvent à leur tour former un réseau tridimensionnel dense: un gel. Il s'agit de gels

## *Introduction générale*

physiques thermoréversibles, qui sont détruits en les chauffant. La formation et les morphologies de ces auto-assemblages d'organogélateurs sont souvent déterminées par les liaisons hydrogène et des interactions de  $\pi$ -stacking. Parmi les systèmes conjugués électron-accepteurs donnant des gels, les pérylènes ou naphthalènes diimides (PBI ou NDI) sont particulièrement intéressants. En effet, ces composés présentent de nombreuses possibilités de modification chimique permettant de moduler leurs propriétés électroniques tout en préservant leur très bonne stabilité chimique, photochimique et thermique. Ainsi, en jouant sur la nature chimique de substituants, on peut contrôler les propriétés optiques, électroniques et les propriétés d'auto-assemblages de ces molécules.

Le concept directeur de cette thèse a été d'associer un polymère conjugué le **P3HT** et des organogélateurs à base de NDI pour générer des hétérojonctions volumiques p-n de structure contrôlée par un phénomène de nucléation hétérogène. Ainsi, nous avons souhaité faire croître des nano-fibrilles de **P3HT** à partir des morphologies auto-assemblées d'organogélateurs à base de NDI en solution. A titre d'exemple, la nucléation hétérogène de fibrilles de **P3HT** a déjà été obtenue à partir de cristaux organiques, de nanotubes de carbone et de fibrilles de composés à cœur PBI. Pour envisager une application dans le domaine photovoltaïque, en plus d'obtenir des hétérojonctions NDI:**P3HT** par nucléation hétérogène, il est nécessaire de comprendre la nature et les caractéristiques structurales de l'interface impliquée. Pour cela, lors de cette thèse, nous nous sommes intéressés aux organogélateurs à base de NDI N,N'-substitués par des dendrons comprenant des groupements amides permettant l'auto-assemblage des molécules. Dans un premier temps, les travaux ont porté sur la compréhension de l'auto-assemblage en solution et à l'état solide de deux molécules à cœur NDI ainsi que leurs propriétés physico-chimiques. Dans un deuxième temps, les conditions d'élaboration de nos nano-composites NDI:**P3HT** ont été déterminées et analysées et finalement des essais de fabrication de cellules solaires basées sur ces nano-composites ont été menés. La thèse est donc organisée selon les 5 chapitres suivants.

Dans le premier chapitre, une étude bibliographique est présentée. Les concepts et principes de fonctionnement d'une cellule solaire organique en hétérojonction volumique sont expliqués, puis les notions élémentaires de nucléation et croissance des polymères sont présentées. Une étude sur le **P3HT** en particulier sera présentée avec sa cristallisation à l'état solide et en solution, les différentes morphologies qu'il est possible d'obtenir et l'utilisation

d'agents nucléants induisant sa nucléation hétérogène. Enfin les molécules à base de rylènes diimides seront présentées avec l'influence des substituants sur leur propriétés d'agrégation en solution et à l'état solide.

Le deuxième chapitre concerne les relations entre la structure et les propriétés optiques/transport de charge des organogélateurs à cœur NDI étudiés. Plus particulièrement, le processus d'auto-assemblage en solution selon le solvant, la vitesse de trempe et la structure moléculaire est étudié. Deux composés sont étudiés, nommés **NDI2** et **NDI4**. Il s'agit de deux analogues avec un cœur NDI substitué par des dendrons comportants un groupement flexible (composé de **2** ou **4** liaisons C-C), un groupement amide et des terminaisons trialkoxyphényles. Un diagramme de phase dans la *trans*-décaline sera présenté pour chaque composé, des modèles d'empilement moléculaires proposés et les différences structurales selon le type de refroidissement des gels ainsi que selon la taille de l'espaceur flexible seront analysées.

Le troisième chapitre est consacré à la mise en évidence et à la caractérisation du polymorphisme du composé **NDI2**. Cette étude présente un diagramme de transition de phase entre les 4 formes solides distinctes de ce composé. Les signatures optiques, spectroscopiques et structurales sont présentées pour chaque forme et un modèle d'empilement moléculaire est proposé dans chaque cas. L'importance de la compétition entre interactions de  $\pi$ -stacking et liaisons hydrogène est mise en évidence.

Le quatrième chapitre aborde la nucléation hétérogène du **P3HT** en solution par les fibrilles auto-organisées des organogélateurs. La cristallisation en solution du **P3HT**, en particulier dans la *trans*-décaline est étudiée. Puis, nous déterminons un protocole de fabrication des nano-composites organogélateur:**P3HT**. Le caractère nucléant des différents organogélateurs est analysé par spectroscopie d'absorption UV-Visible et par microscopie électronique en transmission. Une analyse quantitative des cinétiques de cristallisation par le formalisme d'Avrami permet une classification des agents nucléants étudiés.

Le cinquième et dernier chapitre traite du processus d'élaboration de cellules solaires de nos composés: **NDI2:P3HT**, **NDI4:P3HT**, **PBI:P3HT** et **DBS:P3HT** ainsi que les rendements de conversion obtenus.

*Introduction générale*

# **Chapitre I: Etat de l'art**

## Sommaire

<i>Résumé</i> .....	21
I. Principe d'une cellule solaire et importance du contrôle de la morphologie .....	22
I.1. Contexte .....	22
I.2. Hétérojonction volumique: définition et principe de fonctionnement .....	23
I.3. Contrôle de la morphologie .....	25
II. Cristallisation des polymères .....	28
II.1. Les polymères $\pi$ -conjugués .....	28
II.2. Cristallisation du <b>P3HT</b> .....	32
II.2.a. Structures cristallines du <b>P3HT</b> .....	32
II.2.b. Repliement de chaîne et structure lamellaire .....	34
II.2.c. Cinétique, nucléation et croissance .....	38
II.3. Modification de la morphologie des films minces de polymères .....	40
II.3.a. Nucléation en solution: morphologie fibrillaire .....	41
II.3.b. Morphologies obtenues par auto-ensemencement .....	42
II.3.c. Nucléation hétérogène du <b>P3HT</b> .....	44
II.3.d. Utilisation d'agent nucléant pour la nucléation hétérogène du <b>P3HT</b> .....	45
III. Introduction au concept d'organogélateurs .....	52
III.1. Définition .....	52
III.2. Cas particulier des rylènes diimides .....	53
III.2.a. Définition .....	53
III.2.b. Composés à base de pérylène .....	54
III.2.c. Structure des agrégats .....	55
III.2.d. Impact des substituants latéraux sur l'empilement moléculaire des PBIs .....	58
III.2.e. Notion de polymorphisme .....	62
	20

III.2.f. Composés à base de naphthalène diimide .....	63
Bibliographie.....	66

## *Résumé*

Ce chapitre présente l'état de l'art et les concepts fondamentaux utilisés au cours de ce travail de thèse. Dans une première partie, nous parlerons des cellules solaires organiques, leur principe de fonctionnement, les améliorations à apporter ainsi que le contrôle de la morphologie volumique. Dans une seconde partie, nous parlerons de la cristallisation des polymères semi-conducteurs notamment de type p, les concepts fondamentaux mais aussi l'effet de l'ajout d'un agent nucléant. Dans une troisième et dernière partie, nous introduirons le concept d'organogélateurs et plus particulièrement la classe des pérylènes et des naphthalènes diimides avec les processus d'agrégation en solution et à l'état solide ainsi que leurs propriétés électroniques. Nous introduirons donc le sujet de la thèse qui est la nucléation de polymère semi-conducteurs de type p par des organogélateurs de type naphthalène diimide ou pérylène bisimide.

## I. Principe d'une cellule solaire et importance du contrôle de la morphologie

### I.1. Contexte

Au cours des dix dernières années, les performances des cellules solaires organiques ont augmenté considérablement (Figure 1).

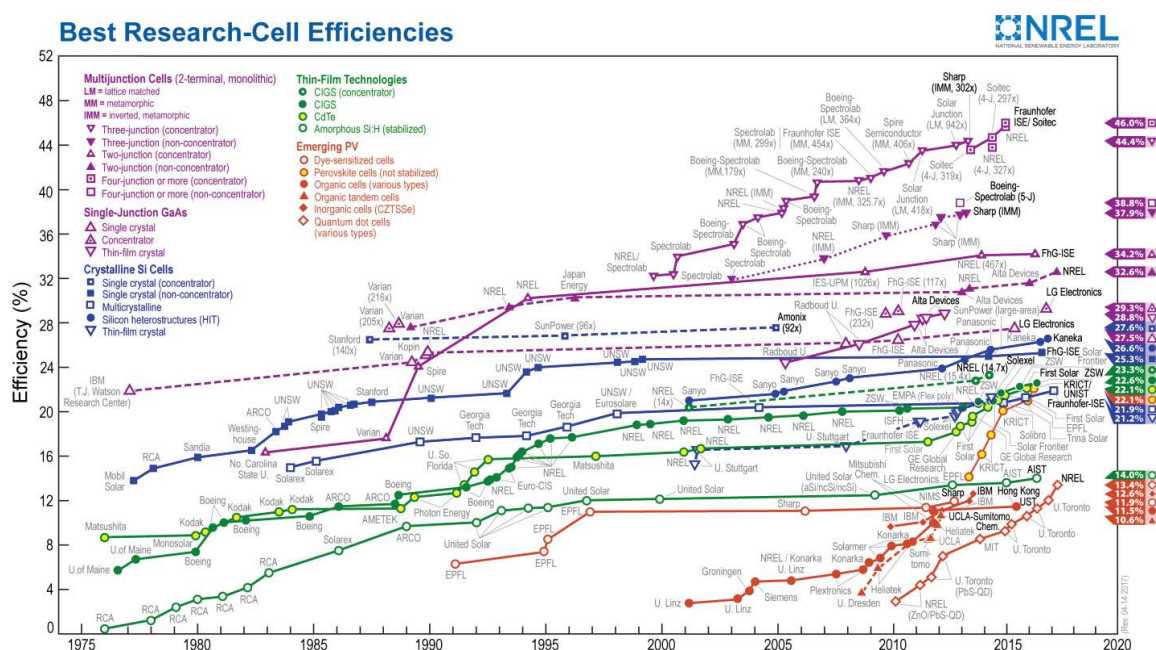


Figure 1: Diagramme représentant l'évolution du rendement des cellules photovoltaïques de 1976 jusqu'à 2016. Diagramme obtenu avec la permission de The National Renewable Energy Laboratory (NREL).

En 2001, Shaheen et al.<sup>1</sup> ont obtenu un rendement de 2.5 % alors qu'à peu près 15 ans plus tard, en 2016, Zhao et al.<sup>2</sup> ont obtenu un rendement de 11.7 % sur leurs dispositifs. En 15 ans, la stabilité des composés organiques a été améliorée<sup>3</sup>, l'impact de la morphologie sur le rendement a été compris et optimisé et les processus d'élaboration développés (allant de l'impression au processus de type « roll-to-roll »)<sup>4</sup>. Les cellules solaires en films minces obtenus à partir de semi-conducteurs organiques en solution sont d'un grand intérêt comme alternative possible aux technologies photovoltaïques inorganiques conventionnelles. Les avantages clés sont les suivants:

- a) des modules photovoltaïques semi-transparents, flexibles et de faible masse;



- b) des coûts d'élaboration moindres comparés aux technologies inorganiques;
- c) un plus faible impact environnemental lors de l'élaboration.

Cependant, on remarque que ces 11.7 % de rendement sont bien faibles face au 46 % obtenus pour des cellules multijonctions à base de GaInP/GaAs//GaInAsP/GaInAs par Dimroth et al. en 2014.<sup>5</sup> Pour une application à plus grande échelle, de nombreuses améliorations sont encore requises.

## I.2. Hétérojonction volumique: définition et principe de fonctionnement

Pour améliorer ces cellules photovoltaïques, il faut d'abord connaître leurs différents composants et quels sont leurs principes de fonctionnement.

Une hétérojonction volumique est un réseau interpénétré de deux matériaux, l'un est un donneur d'électrons et l'autre est accepteur d'électrons. Dans la plupart des cas, les matériaux donneurs utilisés sont des polymères conjugués, des oligomères ou des pigments conjugués<sup>6-10</sup>. Les matériaux accepteurs sont en général des dérivés de fullerène<sup>11</sup>. La Figure 2 montre la représentation schématique d'une hétérojonction volumique.

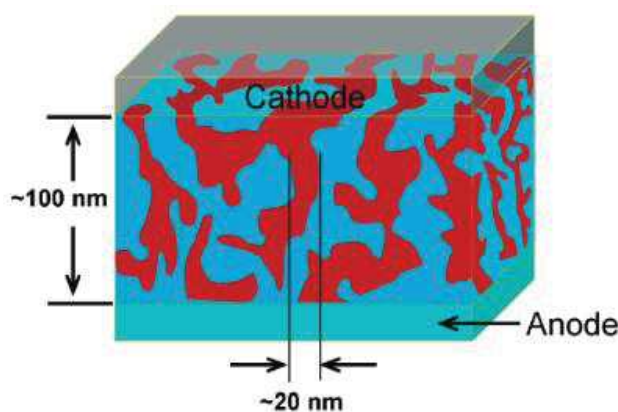


Figure 2: Représentation schématique en trois dimensions d'une hétérojonction volumique. Les domaines électrons donneurs et accepteurs sont de différentes couleurs et constituent la couche active. Cette couche active doit être d'une épaisseur d'environ 100 nm pour une absorption solaire efficace et les interfaces donneur/accepteur doivent être de l'ordre d'une dizaine de nanomètres afin de permettre la génération de charges libres à partir de l'exciton<sup>12</sup>.

Les processus électroniques qui se déroulent au sein d'une cellule solaire se divisent en quatre phases.

a) La formation des excitons: après l'absorption d'un photon par la couche active, un exciton est formé (paire d'électron-trou).

b) La diffusion de l'exciton ou la recombinaison: l'exciton photogénéré peut subir deux phénomènes différents: soit il est proche d'une interface donneur/accepteur et il se sépare en une paire libre d'électron et de trou, l'électron passant dans le domaine accepteur et le trou dans le domaine donneur; soit l'exciton n'arrive pas à atteindre une interface donneur/accepteur et il se recombine. Pour donner un ordre de grandeur, la longueur de diffusion d'un exciton dans le **P3HT** est d'environ 10 nm.<sup>12</sup>

c) La dissociation de l'exciton en charges libres: si au cours de sa durée de vie, l'exciton atteint une interface donneur/accepteur, il peut se dissocier en porteurs de charges libres. Ce processus est fondamental pour une conversion photovoltaïque efficace et requiert de nombreuses conditions. Selon les niveaux d'énergie de la phase donneur et de la phase accepteur (Figure 3), l'exciton peut être soit confiné dans l'une ou l'autre phase, soit être dissocié à l'interface donneur/accepteur.

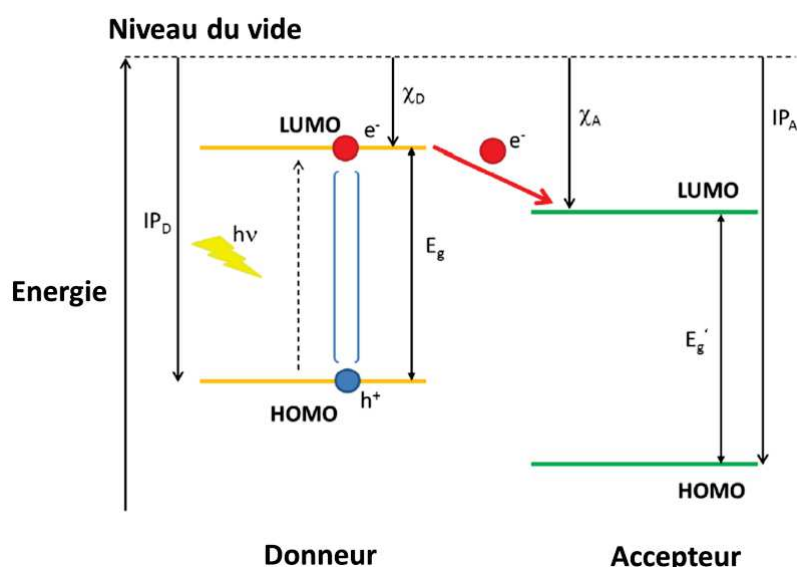


Figure 3: Diagramme des niveaux énergétiques d'un système donneur/accepteur.  $IP$  est le potentiel d'ionisation. La flèche entre les niveaux LUMO indique le transfert d'électron photo-induit qui est la première étape de la génération de porteurs de charges libres<sup>13</sup>.

Il faut donc que le niveau LUMO du matériau donneur et LUMO du matériau accepteur permettent un transfert d'électrons du donneur vers l'accepteur.

d) Le transport des porteurs de charges: Après la séparation des charges, l'électron et le trou libres doivent rejoindre leur électrode respective (cathode et anode respectivement) en traversant la couche active.

Une hétérojonction volumique efficace doit donc respecter au moins trois points: 1) les domaines donneurs et accepteurs doivent s'enchevêtrer et former un réseau bicontinu, la « périodicité » de ce réseau doit être du même ordre de grandeur que la longueur de diffusion de l'exciton afin de permettre à l'exciton d'atteindre les domaines frontière donneur/accepteur et de pouvoir se séparer en charges libres, 2) les domaines conducteurs de trous et d'électrons doivent créer des chemins continus jusqu'à leur électrode respective et 3) les niveaux d'énergie du donneur et de l'accepteur doivent être compatibles.

### **I.3. Contrôle de la morphologie**

Nous venons de voir que pour avoir une génération de charge efficace au sein de la cellule solaire, il faut que l'exciton soit généré dans des domaines dont l'épaisseur est de l'ordre de grandeur de sa longueur de diffusion. Des mesures effectuées sur des cellules à base de **P3HT:PCBM** ont indiqué que cette longueur de diffusion est de l'ordre d'une dizaine de nanomètres, ce qui veut dire qu'un mélange de domaines accepteur et donneur de l'ordre de la dizaine de nanomètres est requis. Cette information mène au concept d'hétérojonction volumique introduite par Yu et al. en 1995.<sup>14</sup> Ces auteurs ont remarqué qu'en augmentant la surface de contact entre les domaines donneurs et accepteurs, l'efficacité de conversion est multipliée par 10 comparée à la morphologie en bicouche conventionnelle. Ils ont ainsi souligné l'importance du contrôle de la morphologie du mélange donneur/accepteur au sein de la couche active.

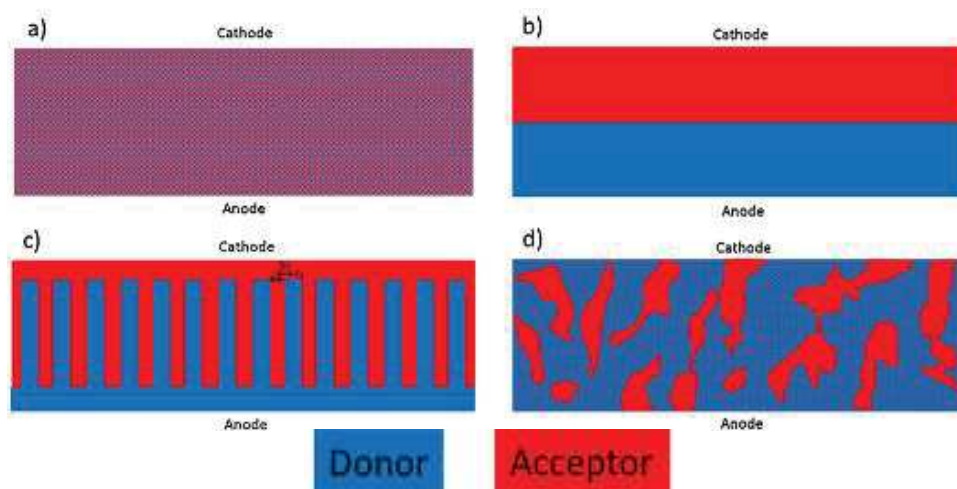


Figure 4: Représentation schématique des différentes nano-morphologies possibles au sein d'une hétérojonction volumique. a) mélange fin de molécules donneur et accepteur, b) bicouche, c) morphologie idéale et d) morphologie typique obtenue<sup>13</sup>.

Cependant, il n'y a toujours pas d'accord sur ce que pourrait être une morphologie idéale. Une dispersion très fine des domaines accepteur et donneur (Figure 4a) donne une génération de charges très efficace mais un transport de charge jusqu'aux électrodes très faible. Un transport de charge idéal est attendu pour une structure en bicouche (Figure 4b) mais alors la génération de charge ne se ferait qu'à l'interface entre les domaines accepteurs et donneurs. Des calculs et des simulations de morphologie ont suggéré que l'arrangement proposé sur la Figure 4c devrait donner des performances optimales<sup>15</sup>. Ces domaines donneurs et accepteurs très bien organisés devraient donner un excellent transport de charges jusqu'aux électrodes, et en même temps l'épaisseur des domaines de l'ordre de la longueur de diffusion de l'exciton devrait faciliter la génération de charges. Cependant, cette morphologie est très difficile à obtenir notamment en raison de la séparation de phase souvent incontrôlable entre les matériaux donneur et accepteur<sup>16</sup>. Pour le moment ce que l'on fait de mieux est présenté sur la Figure 4d. Des domaines connectés d'une dizaine de nanomètres sont formés au sein de la couche active<sup>17</sup>. Plusieurs méthodes sont utilisées pour améliorer la surface de contact entre les domaines accepteurs et donneurs. Pour certains matériaux, un traitement thermique additionnel<sup>18</sup> de la couche active a un effet bénéfique. En effet, pour les cellules solaires à base de **P3HT** (donneur) et **PCBM** (accepteur), de nombreuses études se sont penchées sur le changement dans la morphologie de la couche

active (Figure 5), la cristallinité de chaque domaine donneur et accepteur<sup>19-22</sup> et un diagramme de phase a été construit<sup>23</sup> en fonction de la température de recuit.

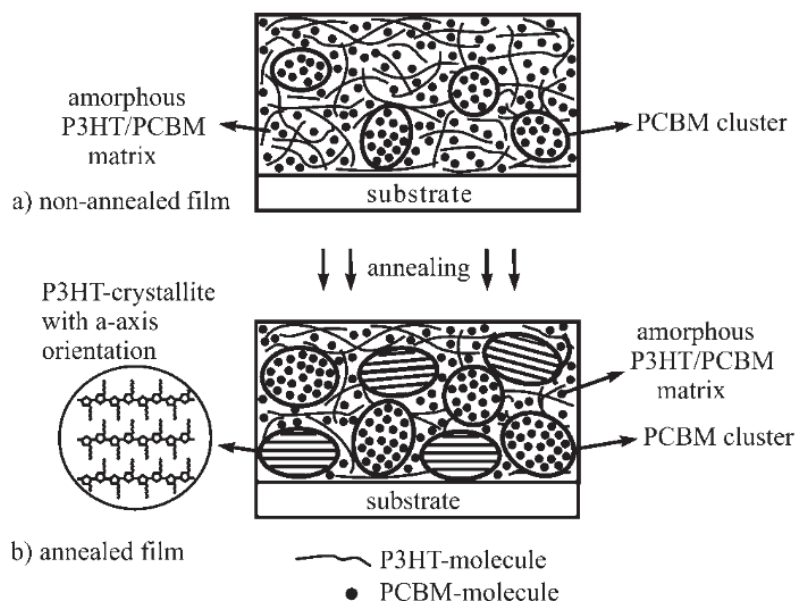


Figure 5: Représentation schématique proposée par Erb et al.<sup>21</sup> de l'évolution structurale du mélange **P3HT/PCBM** en film mince a) avant et b) après recuit.

Le recuit de la couche active permet d'augmenter la cristallinité et la taille de domaine de chaque composant. Avec cette idée, on note une température et une durée optimale de recuit: en effet, si les domaines cristallins de **P3HT** (respectivement **PCBM**) sont trop petits, les charges libres (électrons et trous) vont avoir des difficultés à atteindre leur électrode respective. En revanche, si les domaines dépassent une taille critique égale à la longueur de diffusion de l'exciton, la probabilité de recombinaison de charge va augmenter.

On peut optimiser l'enchevêtrement des domaines donneurs et accepteurs par le choix des solvants, de la température de la solution initiale<sup>24</sup>, l'utilisation d'additifs<sup>18</sup> (comme le diiodooctane ou des dithiols) et même par traitements par vapeurs de solvant<sup>25</sup>.

Un autre moyen de contrôler la morphologie est de construire initialement des objets ou des molécules qui contiennent à la fois des parties accepteur et donneur. C'est le cas par exemple de molécules ou de polymères synthétisés avec des parties donneur et des parties accepteur<sup>26</sup>. Des matériaux donneurs (respectivement accepteurs) peuvent nucléer des matériaux accepteurs (respectivement donneurs) et donner une morphologie en shish-kebab. C'est le cas par exemple

des nanotubes de carbones (matériau accepteur dans certains cas) qui sont connus pour pouvoir nucléer des polymères<sup>27</sup> comme le **P3HT**<sup>28-30</sup> (matériau donneur). Ce processus de nucléation de polymère sera étudié plus en détails dans la partie **III.3**.

## II. Cristallisation des polymères

### II.1. Les polymères $\pi$ -conjugués

Les polymères  $\pi$ -conjugués sont des macromolécules présentant des orbitales  $\pi$  et des électrons délocalisés dans leur squelette<sup>31-33</sup>. D'un point de vue chimique, les polymères conjugués sont composés d'atomes de carbone avec une hybridation  $sp^2$ . Ceci signifie que deux atomes de carbone voisins hybridés  $sp^2$  sont liés par des liaisons doubles composées d'une liaison sigma et d'une liaison  $\pi$ , chaque atome de carbone fournissant un électron de chaque type<sup>31-33</sup>. L'orbitale  $2s$  de chaque atome de carbone s'hybride avec les orbitales  $2p_x$  et  $2p_y$  afin de former l'orbitale  $sp^2$ . D'un autre côté, les orbitales  $\pi$  sont formées à partir de l'hybridation des orbitales  $2p_z$ . Ce phénomène est présenté Figure 6 ci-dessous dans le cas de la molécule d'éthylène  $C_2H_4$ .

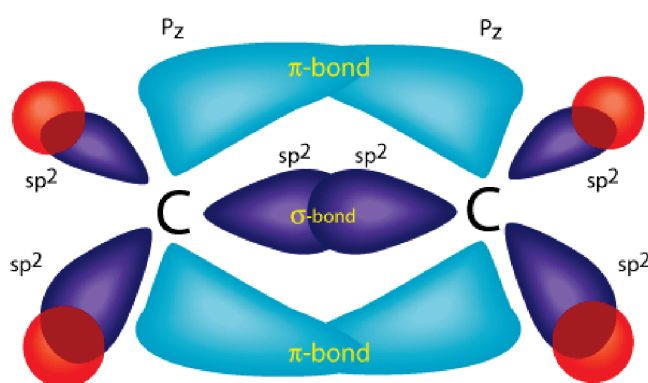


Figure 6: Représentation schématique de la formation d'une liaison double dans l'éthylène.

Un polymère conjugué est composé d'une alternance de liaisons simples et doubles ce qui permet la délocalisation des orbitales  $\pi$  le long du squelette du polymère<sup>31</sup>. La longueur de cette délocalisation est appelée la longueur de conjugaison. La longueur de conjugaison n'est généralement pas équivalente à la longueur totale de la chaîne du polymère car les défauts

chimiques, la torsion ou le repliement des chaînes de polymère peuvent interrompre la conjugaison.

L'existence d'électrons  $\pi$  libres dans les polymères conjugués leur confère des propriétés optiques et électroniques spécifiques. En particulier, la délocalisation des électrons  $\pi$  rend possible la propagation de l'excitation électrique le long de la macromolécule entière. La déformation des orbitales  $\pi$  produite par des champs électriques externes induit d'importants effets de polarisation<sup>31</sup>.

La délocalisation et la conjugaison des orbitales  $\pi$  dans un même plan conduit aussi à une rigidité du squelette du polymère ce qui tend à planariser la macromolécule. Un manque de planarité du squelette conjugué est donc une preuve d'un manque de conjugaison<sup>31</sup>. Cette rigidité a aussi une forte influence sur leur organisation à l'état solide.

Dans une certaine mesure, les bandes d'énergie des polymères conjugués sont formées de manière similaire que pour les cristaux inorganiques. Pour un atome seul, des niveaux discrets d'énergie sont disponibles. Si plusieurs atomes s'associent pour former une molécule, les niveaux d'énergie de chaque atome sont dégénérés et se déplacent légèrement comparés aux niveaux d'énergie d'un atome seul. Dans le cas de la molécule d'éthylène, les orbitales liantes ( $\pi$ ) et antiliantes ( $\pi^*$ ) se forment grâce à l'hybridation  $sp^2$ .

L'orbitale  $\pi$  est souvent nommée HOMO, orbitale moléculaire la plus haute en énergie occupée par au moins un électron et l'orbitale  $\pi^*$  la LUMO, orbitale la plus basse en énergie non occupée par un électron. Dans le cas de macromolécules telles que le polyacétylène qui contiennent des atomes de carbone  $sp^2$ , ces niveaux d'énergie forment les bandes de valence ( $\pi$ ) et de conduction ( $\pi^*$ ) qui sont séparés par une bande interdite (Figure 7).



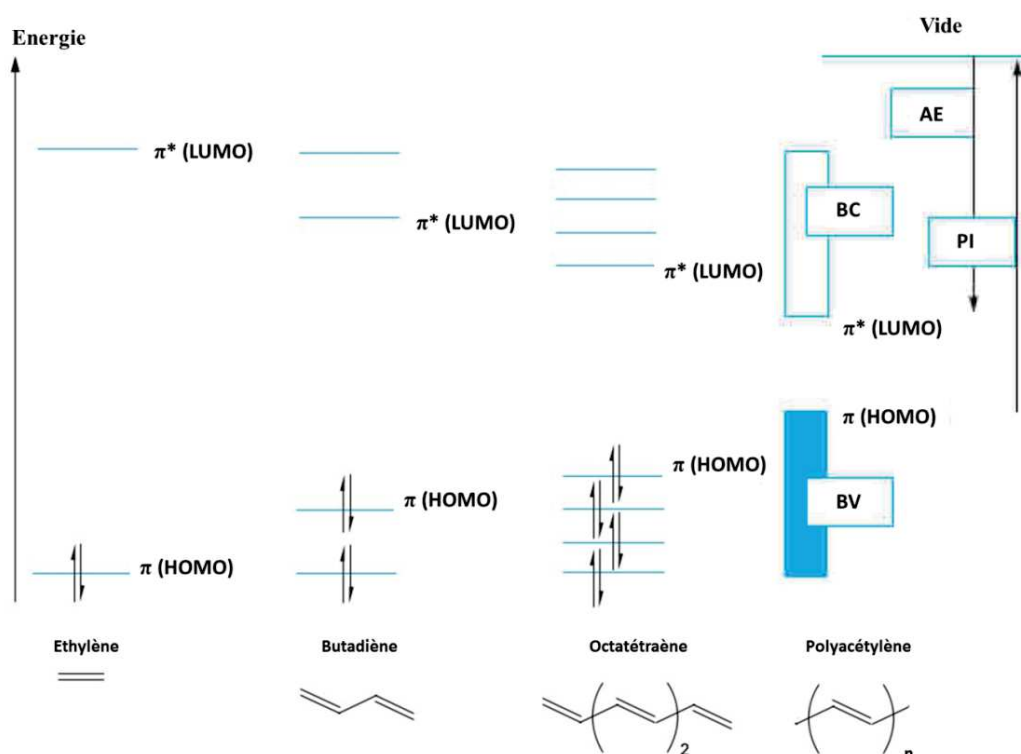


Figure 7: Représentation schématique de la bande de conduction (BC) et de la bande de valence (BV) dans le polyacéthylène<sup>31</sup>. PI signifie le potentiel d'ionisation et AE l'affinité électronique.

La bande interdite d'un polymère conjugué dépend de la structure chimique du polymère et de sa longueur de conjugaison: plus grande est la longueur de conjugaison, plus petite sera la bande interdite. Dans leur forme non dopée, les polymères conjugués sont intrinsèquement des semi-conducteurs. Il est possible de les rendre conducteurs en les dopants.

La position de leurs niveaux HOMO et LUMO rend la plupart des polymères conjugués des conducteurs de type p. Afin d'obtenir des polymères conjugués semi-conducteurs de type n, le niveau LUMO doit être plus faible que -4 eV par rapport au niveau du vide<sup>32</sup>. Par analogie, les polymères conjugués semi-conducteurs de type p doivent avoir un niveau HOMO élevé typiquement supérieur à -5 eV.<sup>32</sup>

Un des polymères les plus étudiés en cellules solaires est le poly(3-hexylthiophène) régiorégulier (rr-P3HT). La Figure 8 montre la structure chimique de ce composé. Le P3HT est composé d'un squelette conjugué de cycles thiophènes et de chaînes héxyles latérales qui le rendent soluble dans les solvants organiques usuels<sup>34</sup>. La régiorégularité réfère au contrôle de la régioisométrie



des chaînes latérales. Le **P3HT** est régiorégulier quand ses monomères sont liés à la position 2 du premier monomère et la position 5 du suivant (voir Figure 8). Le **P3HT** est très largement utilisé mais n'est pas un système idéal. Le niveau HOMO du **P3HT** est assez élevé et cela le rend instable au cours du temps car il peut être dopé par l'oxygène.

De plus, la bande interdite du **P3HT** (de 2.0 à 2.1 eV selon la masse moléculaire) lui donne un spectre d'absorption UV-Visible qui ne couvre que la portion visible du spectre solaire<sup>32</sup>.

A l'état solide, les chaînes de **P3HT** peuvent s'empiler par des interactions de  $\pi$ -stacking pour former des cristaux polymères. La Figure 8 illustre la formation de plans de **P3HT**  $\pi$ -stackés ainsi que les axes de la maille cristalline.

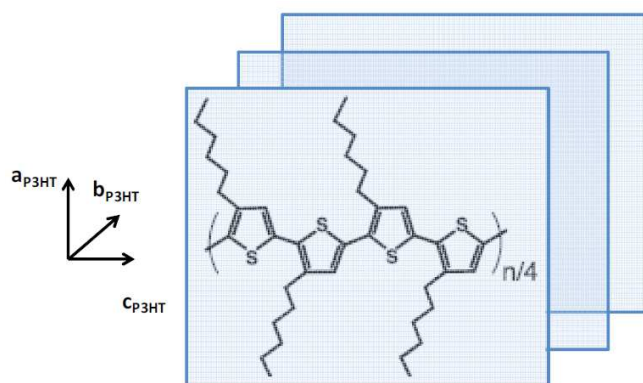


Figure 8: Structure chimique du **P3HT régiorégulier** ainsi que les directions cristallographiques des couches de **P3HT**  $\pi$ -stackées.

Les cristaux de polymères conjugués diffèrent énormément des cristaux inorganiques. En effet, les forces entrant en jeu dans un cristal ou un solide de polymères conjugués sont anisotropes dans les trois directions cristallines. Pour le **P3HT** par exemple, ces interactions sont fortes le long de la direction du  $\pi$ -stacking alors que le long de la direction des chaînes alkyles, les interactions sont dominées par de faibles forces de Van der Waals. Cette anisotropie d'interactions au sein du solide influence très fortement les propriétés mécaniques et électriques du polymère. Dans la suite de ce chapitre, nous allons introduire plus en détails les propriétés du **P3HT** à l'état solide et cristallin.

## II.2. Cristallisation du P3HT

### II.2.a. Structures cristallines du P3HT

Les clichés de diffraction par rayons X des films de poly(3-alkylthiophènes) sont caractéristiques de structures semi-cristallines. La périodicité obtenue augmente avec la longueur des chaînes latérales. Les P3ATs peuvent présenter deux périodicités caractéristiques signifiant qu'ils existent sous deux formes cristallines, appelées Forme **I** et Forme **II**. La différence principale entre ces deux formes vient de l'empilement des chaînes latérales. Prosa et al.<sup>35</sup> ont été les premiers à mettre ce polymorphisme en évidence en 1992. La Figure 9b montre la dépendance de l'espace entre les couches de chaînes  $\pi$ -stackées avec le nombre d'atomes de carbone dans les chaînes latérales. L'espace entre les couches de la Forme **I** est toujours supérieur à celui de la Forme **II**. La plus courte périodicité de couche de la Forme **II** des P3ATs résulte de l'interdigitation des chaînes latérales.

Le **P3HT** régiorégulier est connu pour facilement cristalliser et il est quasiment impossible de générer des films totalement amorphes de rr-**P3HT**; c'est pour cela que la structure cristalline du **P3HT** a attiré une grande attention<sup>34,36</sup>. Par des études structurales par rayons X, Prosa et al. en 1992<sup>35</sup> ont proposé une structure cristalline des P3ATs mais avec une résolution limitée due à la faible quantité d'informations obtenues par DRX sur les poudres. Le modèle structural est fondé sur un empilement en couches très bien organisées de squelettes planaires uniformément séparés par les couches de chaînes alkyles. D'autres structures cristallines des poly(alkylthiophène)s ont été proposées pour la Forme **I**. Parmi celles-ci, celle de Tashiro et al.<sup>37</sup> combine la modélisation moléculaire et des mesures par diffraction RX de **P3HT** aligné. Les structures proposées varient essentiellement dans le nombre de chaînes de polymères dans la maille élémentaire<sup>37</sup>. Plus récemment, Dag et al. ont proposé une structure par des simulations dynamiques moléculaires<sup>38</sup>. Un des ajustements de la structure cristalline du **P3HT** les plus récents a été proposé par Kayunkid et al.<sup>39</sup> en 2010 en utilisant la diffraction électronique. Les auteurs ont utilisé la diffraction électronique en sélection d'aire de films de **P3HT** fortement orientés obtenus par cristallisation épitaxiale directionnelle. La Figure 9a présente la structure cristalline de la Forme **I** du **P3HT** obtenue par Kayunkid et al. Cette structure est constituée d'une maille élémentaire monoclinique contenant deux chaînes déplacées l'une par rapport à l'autre (plan ac). Les

paramètres de cette maille sont  $a_{\text{P3HT}} = 1.60 \text{ nm}$ ,  $b_{\text{P3HT}} = 0.78 \text{ nm}$ ,  $c_{\text{P3HT}} = 0.78 \text{ nm}$  et  $\gamma = 86.5^\circ$ . Par convention, les directions cristallographiques du **P3HT** sont nommées comme suit: l'axe **c** correspond à la direction des chaînes du **P3HT**, l'axe **b** à la direction de  $\pi$ -stacking et l'axe **a** à la direction des chaînes hexyles latérales. Les chaînes hexyles sont localisées dans un plan orthogonal au squelette conjugué ce qui engendre un déplacement le long de la direction du squelette entre deux chaînes de polymères voisines (Figure 9a). La seule difficulté restante afin de déterminer la structure cristalline exacte du **P3HT** est l'identification de la conformation exacte des chaînes hexyles.

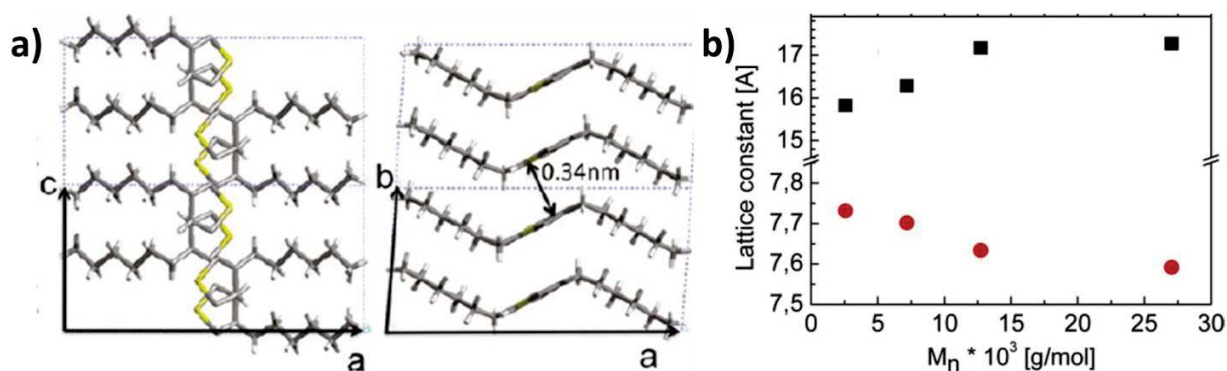


Figure 9: a) Structure cristalline du **P3HT** déterminées par Kayunkid et al. selon deux directions cristallographiques différentes<sup>34</sup> (les atomes d'hydrogène ont été omis pour clarifier).

b) Evolution des paramètres de maille  $a_{\text{P3HT}}$  (en noir) et  $b_{\text{P3HT}}$  (en rouge) en fonction de la masse moléculaire<sup>40</sup>.

De nombreux auteurs ont étudié le polymorphisme dans les poly(alkylthiophène)<sup>41-43</sup>. Deux phases cristallines du **P3HT**, Forme **I** et **II** ont été proposées avec une transition de la phase **I** à la phase **II** à une température d'environ  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ .<sup>41</sup> La différence principale entre la Forme **I** et la Forme **II** concerne l'ordre des chaînes hexyles latérales. La Forme **II** est une structure dans laquelle les chaînes hexyles sont fortement interdigitées. L'organisation et la maille cristalline de la Forme **II** ont été étudiées par diffraction électronique sur des monocristaux obtenus par la méthode d'auto-ensemencement<sup>44</sup>.

Un autre type de polymorphisme a été mis en évidence pour le **P3HT** par le changement des paramètres  $a_{\text{P3HT}}$  et  $b_{\text{P3HT}}$  en fonction de la masse moléculaire. Zen et al.<sup>40</sup> ont observé une augmentation du paramètre  $a_{\text{P3HT}}$  et une diminution de  $b_{\text{P3HT}}$  quand la masse moléculaire

augmente. La Figure 9b montre l'évolution de ces paramètres en fonction de la masse moléculaire  $M_n$ . Les auteurs expliquent l'augmentation de  $a_{P3HT}$  par le fait que les chaînes « ré-entrent » dans les cristaux et ceci exerce des contraintes sur la maille.

### II.2.b. Repliement de chaîne et structure lamellaire

La cristallisation des polymères a été intensivement étudiée depuis les années 1950 – 1960.<sup>34,36,45,46</sup> Afin de pouvoir cristalliser, un polymère doit avoir une conformation de chaînes entièrement régulière que l'on retrouve dans les polymères linéaires (polyéthylène, polyamide,...) ou les polymères stéréoréguliers (possédant des chaînes/groupements latéraux) comme par exemple le polystyrène isotactique/syndiotactique ou les poly(alkyl-thiophènes) régioréguliers<sup>45</sup>.

Les polymères s'organisent à trois échelles différentes:

- la première concerne la structure cristalline au sein de la maille élémentaire du polymère (1 - 20 Å) et conduit à un empilement cristallin régulier des chaînes,
- la seconde concerne la structure lamellaire obtenue par repliement des chaînes de polymères (50 - 500 Å) (voir Figure 10),
- la troisième concerne l'organisation de cette structure lamellaire en structure plus complexes comme des sphérolithes ou des fibres en shish-kebab ( $> \mu\text{m}$ ). Ce troisième niveau d'organisation définit la morphologie finale du polymère et donc ses propriétés à l'état solide.

Les mécanismes de croissance lamellaire de polymères ont été étudiés par Keller<sup>47</sup> dès 1957 en particulier à partir de monocristaux de polyéthylènes. Les cristaux obtenus ont une épaisseur d'environ 100 Å, et des dimensions latérales de quelques  $\mu\text{m}$  (Figure 10). La diffraction électronique de ces cristaux a montré que les chaînes de polymères sont en général perpendiculaires à la surface des lamelles. Les chaînes du polymère ont une longueur plus grande que l'épaisseur du cristal et leur repliement est inévitable. Les chaînes de polymères sont très bien cristallisées au sein des lamelles cristallines de dimension  $L$  (Figure 10). Les repliements de chaînes et les bouts de chaînes sont rejetés de la maille cristalline et forment une phase beaucoup moins ordonnée qui est généralement référée comme la phase amorphe au sein du polymère

semi-cristallin<sup>45,46</sup>. Ce repliement de chaînes est aussi présent pour certains polymères semi-conducteurs tels que les poly(alkylthiophène)s<sup>34,48</sup>(P3ATs).

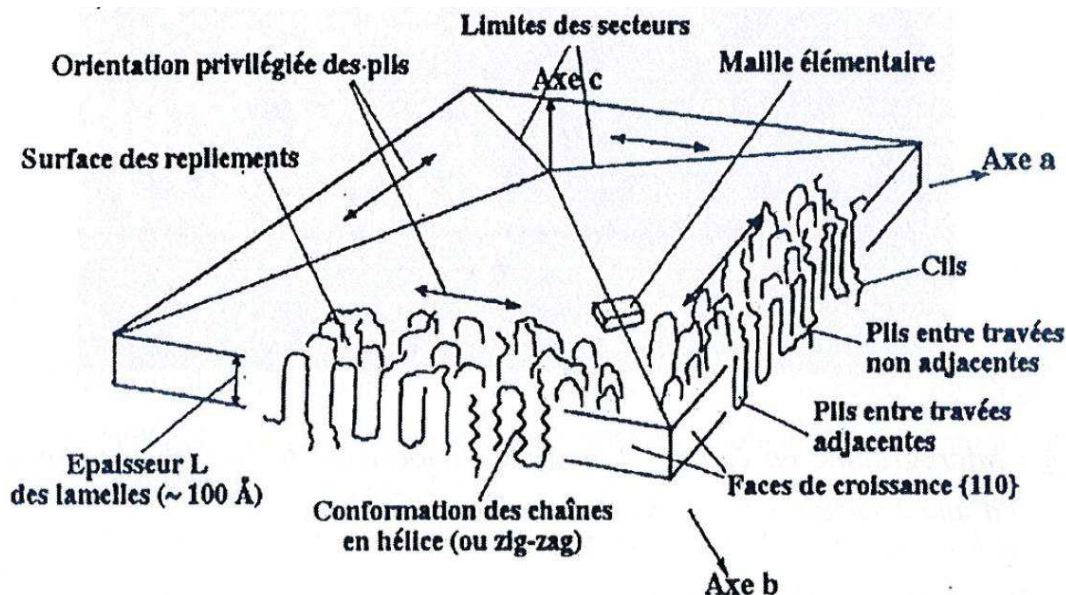


Figure 10: Représentation schématique d'un monocristal lamellaire à chaînes repliées de polyéthylène. Noter la sectorisation du cristal: dans chacun des 4 secteurs, les repliements se font dans des directions différentes<sup>45</sup>.

Dans le cas des P3ATs, ce repliement de chaînes a été directement mis en évidence par Mena-Osteritz et al.<sup>49</sup> par la microscopie à effet tunnel. Le grand intérêt de cette technique est qu'elle visualise directement le repliement de chaînes du **P3HT** semi-cristallin et d'autres poly(alkylthiophène)s. La Figure 11 ci-dessous représente la visualisation du repliement de chaînes vu par STM et les modèles correspondants de la conformation de chaînes déterminés par des calculs semi-empiriques. Le rapport cristallin/amorphe c'est-à-dire l'extension de la lamelle cristalline  $L$  dépend de plusieurs facteurs. Dans le cas du **P3HT**,  $L$  dépend fortement de la longueur de chaînes (masse moléculaire) et des conditions de préparation. Pour les chaînes courtes de **P3HT**, les chaînes ne se replient pas et le système est constitué majoritairement d'une phase cristalline<sup>50</sup>. La masse moléculaire « seuil » à partir de laquelle le repliement de chaînes peut se faire se situe autour de 10 kDa pour du **P3HT** régiorégulier<sup>50,51</sup>. L'évolution de la période lamellaire en fonction de la masse moléculaire  $M_n$  a montré deux étapes. Pour  $M_n < 10$  kDa, la



périodicité lamellaire augmente linéairement avec le degré de polymérisation  $DP_n$  ( $= M_n/M =$  nombre de monomères) puis atteint un plateau à environ 30 nm<sup>50-52</sup>.

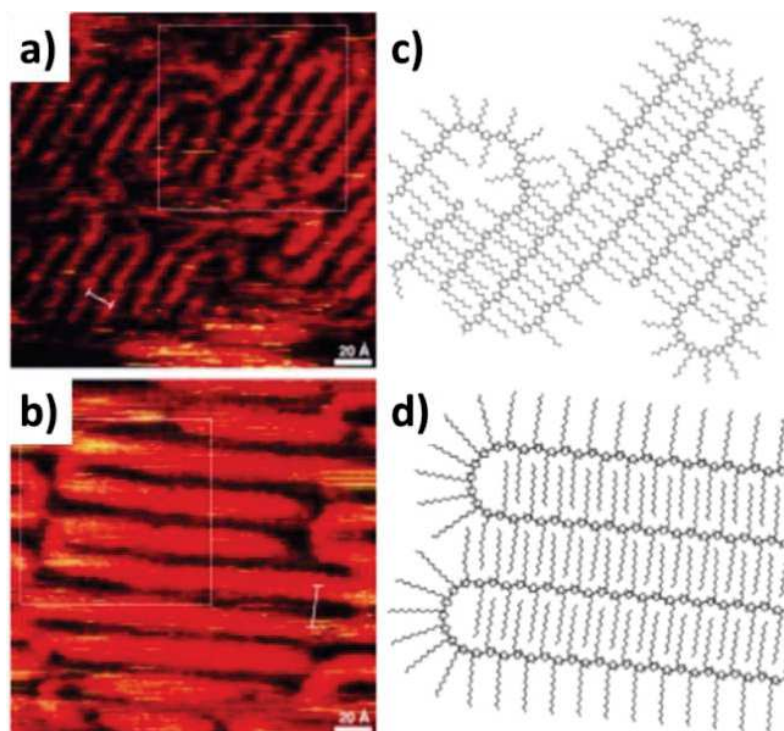


Figure 11: a) et b) Images STM montrant l'empilement des P3ATs et c) et d) modèle d'empilement des P3ATs proposés par calculs semi-empiriques<sup>49</sup>.

Mis à part la masse moléculaire, la période lamellaire peut aussi être modifiée par les conditions de préparation. La cinétique de cristallisation joue un rôle important. Comme Crossland et al. l'ont démontré, la période lamellaire augmente quand la cinétique de cristallisation diminue<sup>53</sup>. La masse moléculaire, les solvants utilisés, la température et les conditions de préparation influencent très fortement la morphologie et donc la cristallinité du **P3HT**<sup>48,54-56</sup>. Hamidi-Sakr et al.<sup>57</sup> ont démontré que le brossage mécanique à haute température permettait de contrôler la période lamellaire  $L$  en fonction de la température de brossage  $T_R$  appliquée. Ainsi il a été démontré que l'inverse de cette période  $1/L$  était proportionnel à  $(T_m - T_R)$  avec  $T_m$  la température de fusion du **P3HT** pour un cristal de dimension infini et égale à 301 °C. Ainsi en augmentant la température de brossage, la période lamellaire  $L$  augmente.

Dans certaines conditions de cristallisation, des structures plus complexes correspondant le plus souvent à des structures multi-lamellaires peuvent être observées. Ainsi une cristallisation en solution dans des conditions moins « douces » (concentration élevée, cristallisation brutale ou basse température) peut engendrer des structures à très grands nombres de dislocations communément appelées **hédrites**. De même, la cristallisation en masse à partir du polymère surfondu conduit généralement à des morphologies sphériques complexes nommées **sphérolithes**. Ces sphérolithes présentent des dimensions allant de quelques microns au millimètre. Ils résultent d'une croissance radiale de lamelles (Figure 12) qui se multiplient par dislocations et branchement divers. Les sphérolithes, malgré leur géométrie simple ont une structure composite. En effet, les lamelles sont entourées d'une matrice de matériau amorphe également présente dans les zones intersphérolitiques.

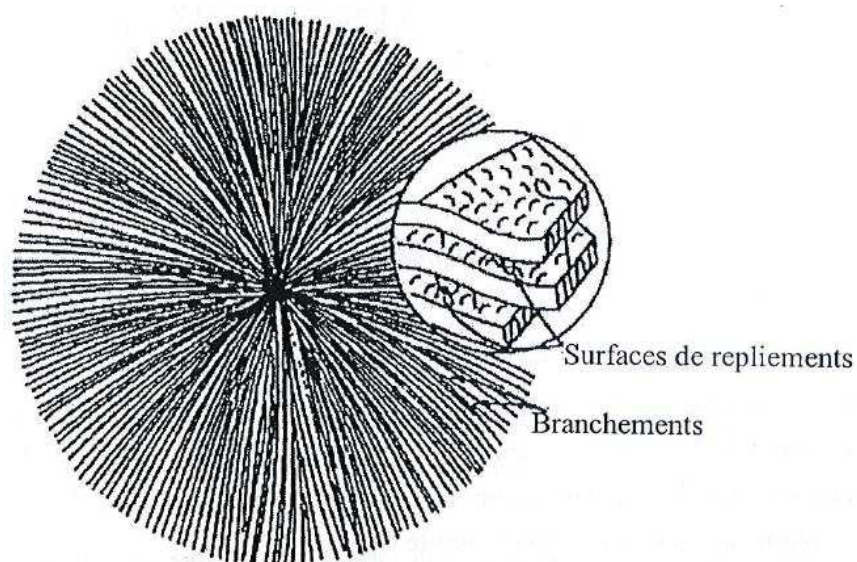


Figure 12: Orientation radiale des lamelles dans un sphérolithe<sup>58</sup>.

Les lamelles radiales qui composent le sphérolithe ont une épaisseur de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres. Elles sont formées de chaînes repliées généralement orientées perpendiculairement à la lamelle (Figure 13), c'est-à-dire suivant une tangente à la surface du sphérolithe. La direction cristallographique radiale correspond à la direction de croissance la plus rapide.

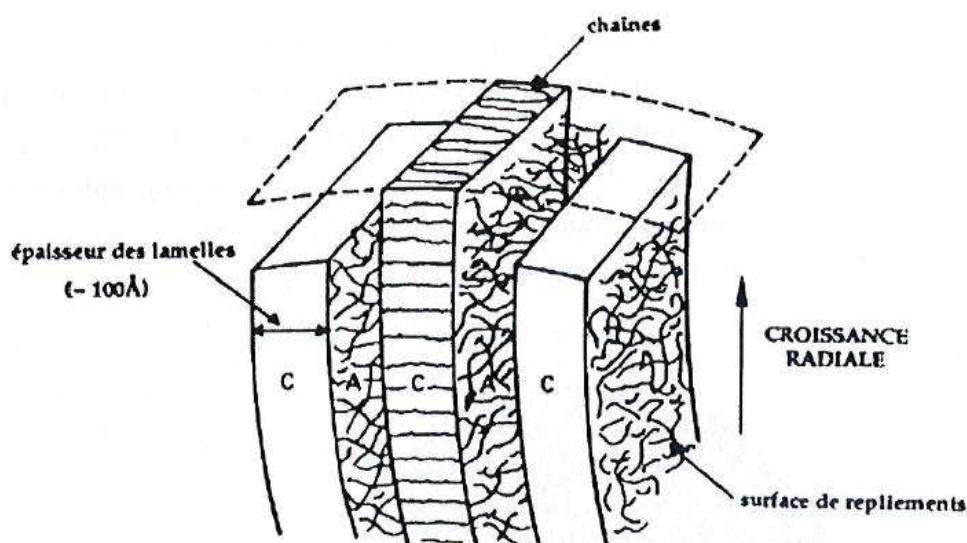


Figure 13: Représentation schématique de lamelles en bordure d'un sphérolithe en cours de croissance<sup>58</sup>.  
Les zones A représentent les parties amorphes, les zones C les parties cristallines.

### II.2.c. Cinétique, nucléation et croissance

Pour les polymères, les théories de cristallisation se placent à différents niveaux de description :

- les théories sur la nucléation, rendant compte de la formation de germes de taille « critique »<sup>59</sup> ou de l'effet de la présence de germes hétérogènes dans le liquide surfondu<sup>60</sup>,
- les théories de croissance de Lauritzen et Hoffmann<sup>61</sup> rendent compte de la nécessité d'une surfusion pour une vitesse de croissance des cristaux non nulle,
- les théories cinétiques globales, étudiées plus en détails dans la suite du paragraphe sont d'une autre nature. Elles décrivent la cinétique de transformation c'est-à-dire l'évolution au cours du temps de la fraction cristallisée. Parmi celles-ci, les théories d'Avrami<sup>62,63</sup> et Evans<sup>64</sup> sont les plus employées. L'étude de l'évolution globale de la cristallinité au cours du temps se décompose en deux étapes de cinétiques différentes:
  - la cristallisation primaire, de cinétique rapide, correspondant au développement des agrégats lors de la cristallisation en masse,
  - la cristallisation secondaire, plus lente correspondant uniquement à un perfectionnement des édifices cristallins.



Lors d'une **crystallisation isotherme**, la cinétique de cristallisation primaire est donnée par l'équation d'Avrami:

$$1 - \lambda(t) = 1 - e^{-k.t^n}$$

où  $1 - \lambda(t)$  correspond au taux de cristallinité du **P3HT** au temps  $t$ ,  $n$  à la nature de la nucléation et processus de croissance (dimensionnalité) et  $k$  la constante de vitesse. Les paramètres  $k$  et  $n$  sont déterminés expérimentalement par la mesure de la variation de la fraction cristallisée en fonction du temps. L'équation d'Avrami peut être réécrite sous la forme:

$$\ln(-\ln(\lambda(t))) = \ln(k) + n.\ln(t)$$

de telle sorte que si l'on trace  $\ln(-\ln(\lambda(t)))$  en fonction de  $\ln(t)$ , on obtient une évolution linéaire. La nucléation représente la première étape du processus de cristallisation des polymères. Lors de ce processus, les chaînes présentes dans un milieu (fondu ou solution diluée) s'organisent localement selon un motif périodique caractéristique d'une structure cristalline pour générer une nouvelle phase. La nucléation peut être homogène, hétérogène ou hétérogène provoquée.

- La nucléation homogène (ou spontanée) est due à des fluctuations de densité dans le polymère fondu. Elle n'est normalement pas observée car elle se produit à des degrés de surfusion élevés et elle est donc précédée par la nucléation hétérogène se produisant à plus haute température,

- La nucléation hétérogène est liée à la présence, dans le polymère en masse, de germes stables d'un point de vue thermique, dont le mode d'action et la nature restent encore mal connus. Le nombre de ces germes hétérogènes varie énormément d'un polymère à l'autre: environ  $10^6$  germes/cm<sup>3</sup> pour le polyéthylène et moins de  $10^3$  germes/cm<sup>3</sup> pour le polyoxyéthylène,

- La nucléation hétérogène provoquée correspond à une augmentation, plus ou moins bien contrôlée du nombre de germes soit par auto-ensemencement (fusion du matériau, puis cristallisation, puis fusion partielle et enfin recristallisation) soit par ajout d'agents nucléants en général dans des quantités inférieures à 1 % par rapport au polymère<sup>65</sup>. Le recours à la nucléation hétérogène provoquée a pour but d'accélérer les processus de mise en œuvre (en particulier la cristallisation) et si possible d'apporter une amélioration des propriétés mécaniques et optiques.

### II.3. Modification de la morphologie des films minces de polymères

Pour un même polymère, les propriétés telles que la mobilité de charges dépendent de la structure, de la morphologie et de la cristallinité du polymère à l'état solide<sup>51,66,67</sup>. Comme mentionné auparavant, la morphologie ainsi que le degré de cristallinité dépend fortement des conditions d'élaboration. En effet, pour les films minces de polymères élaborés à partir de solution, le processus d'évaporation du solvant régit la cinétique de cristallisation. De plus, les films obtenus par dépôt de solution avec des solvants possédant des hautes températures d'ébullition (orthodichlorobenzène, chlorobenzène) montrent des degrés de cristallinité plus hauts que ceux préparés avec des solvants à bas point d'ébullition (chloroforme)<sup>33</sup>. Le degré de cristallinité est aussi influencé par la technique de dépôt qui peut être plus ou moins rapide (spin coating ou drop casting par exemple<sup>33,68</sup>) et par la préparation de la solution initiale<sup>69</sup>.

Ainsi, il est possible d'obtenir des morphologies de **P3HT** de type fibrillaires, sphérolitiques, monocristallins ou en forme de shish-kebabs (Figure 14).

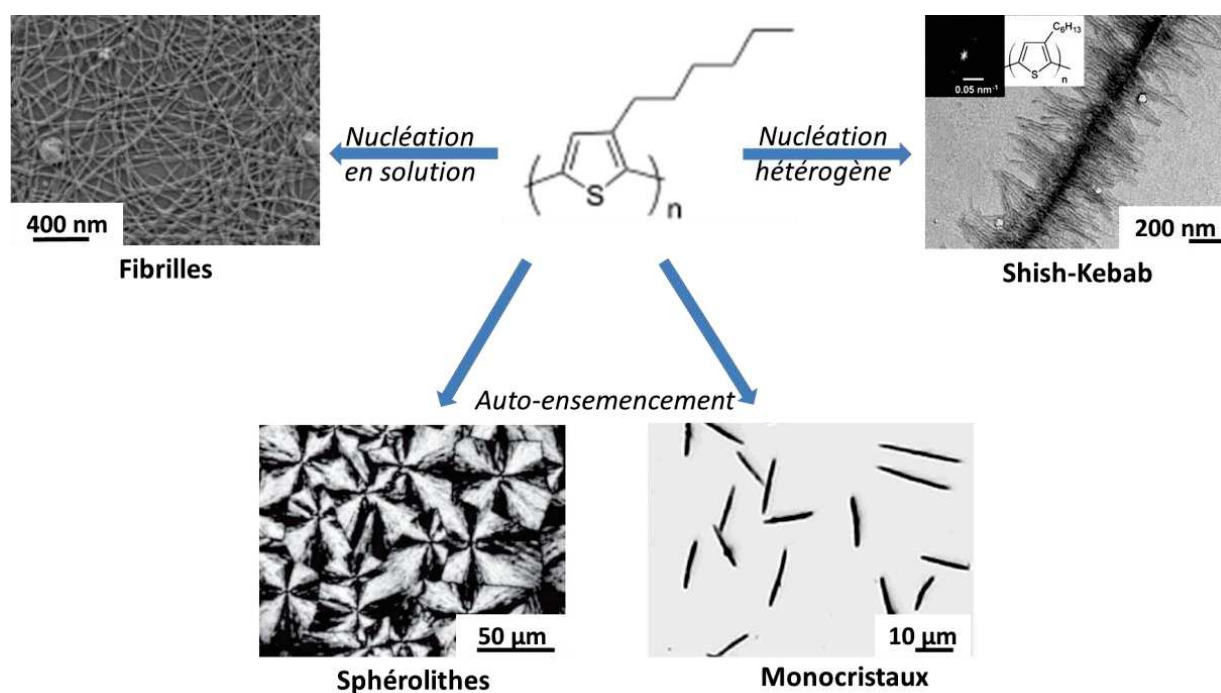


Figure 14: Images présentant les différentes morphologies possibles que l'on peut obtenir du **P3HT**.

Les méthodes d'élaboration de ces différentes morphologies sont détaillées ci-dessous.

### II.3.a. Nucléation en solution: morphologie fibrillaire

Les poly(3-alkylthiophène)s forment des nano-fibrilles à partir des solutions dans les mauvais solvants (anisole, toluène, p-xylène...). La nucléation et croissance des P3ATs a été obtenue à partir des solutions à chaud qui ont été refroidies lentement<sup>70-75</sup>. La cristallisation des P3ATs (Forme I) en solution génère des nanofibrilles de plusieurs centaines de nanomètres de longueur et d'une vingtaine de nanomètres de largeur (Figure 15a ci-dessous).

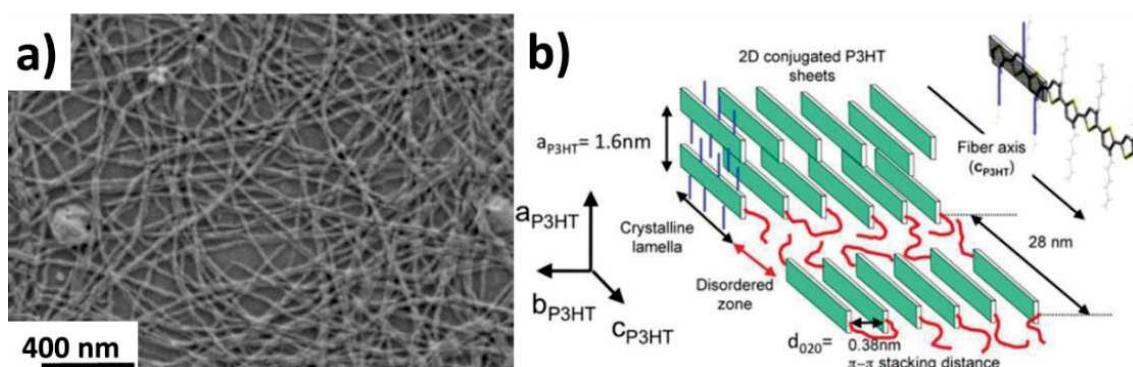


Figure 15: a) Image obtenue par MEB de solution séchée de **P3HT** dans le *p*-xylène<sup>73</sup> (0.5 %m), b) Représentation schématique de la structure du **P3HT** indiquant les dimensions caractéristiques et l'orientation de la maille par rapport aux chaînes de **P3HT**<sup>34</sup>.

La croissance des fibrilles se fait dans la direction des interactions  $\pi$ - $\pi$  (axe **b**), les chaînes étant orientées perpendiculairement au grand axe des fibrilles<sup>76</sup> (Figure 15b). Ce processus d'agrégation est également accompagné d'une modification du spectre d'absorption UV-Visible. La cristallisation du **P3HT** sous forme de nanofibrilles donne lieu à un spectre avec une structure vibronique très précise, en particulier une bande caractéristique à 610 nm (ou 2.03 eV) (voir Figure 16).

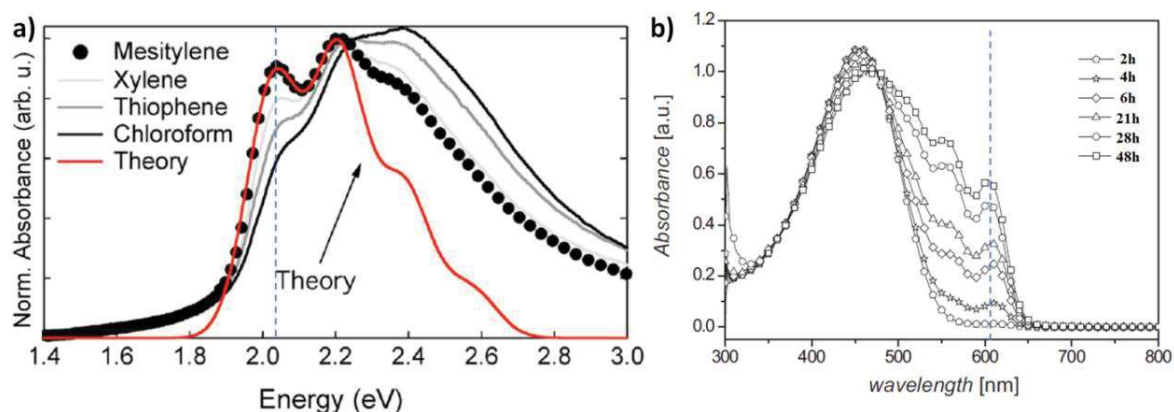


Figure 16: a) Spectres d'absorption UV-Visible normalisés de films de **P3HT** déposés par spin-coating à partir de différents solvants. Le spectre en rouge correspond au spectre théorique de la fraction cristalline pure<sup>77</sup>. b) Evolution en fonction du temps du spectre d'absorption UV-Visible d'une solution à 1 % en masse de **P3HT** dans le p-xylène<sup>73</sup>.

La Figure 16a nous montre que selon le solvant initial utilisé, les films de **P3HT** ne présentent pas le même spectre UV-Visible. En effet, les spectres des films obtenus à partir du mésitylène présentent une contribution à 610 nm plus importante que pour les films obtenus à partir d'autres solvants. Ceci est dû au fait que cette contribution à 610 nm est liée à la partie cristallisée du **P3HT** au sein du film. Ainsi, plus la contribution à 610 nm est apparente, plus le film de **P3HT** est cristallisé. C'est ce qu'ont pu observer Solen Berson et al.<sup>73</sup> pour une solution de **P3HT** dans le p-xylène (Figure 16b). Cette contribution à 610 nm augmente au cours du temps, car le taux de cristallinité du **P3HT** en solution augmente.

### II.3.b. Morphologies obtenues par auto-ensemencement

Sous certaines conditions de cristallisation et d'élaboration, la morphologie du **P3HT** peut être modifiée. Par exemple Crossland et al.<sup>53</sup> ont généré des sphérolithes de **P3HT** sous des conditions contrôlées de cristallisation. Ces sphérolithes ont été obtenus par gonflement et dégonflement de films dans des vapeurs de  $\text{CS}_2$  sous pression de vapeur contrôlée. La morphologie de ces sphérolithes est présentée Figure 17 ci-dessous.

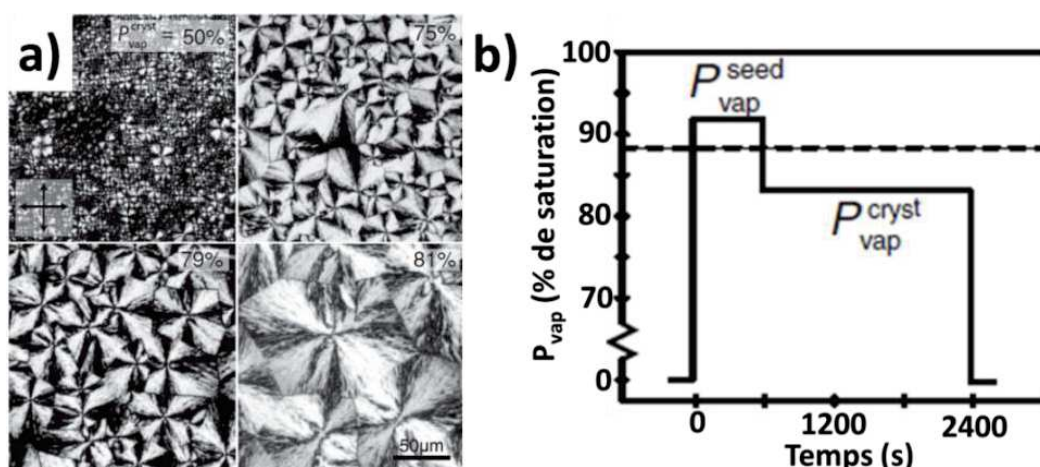


Figure 17: a) Images obtenues par microscopie optique polarisée ( $200 \mu\text{m} \times 200 \mu\text{m}$ ) d'un film de **P3HT** de 40 nm d'épaisseur élaboré à partir de  $\text{CS}_2$ . b) Graphe montrant le processus d'auto-ensemencement par la variation de la pression de vapeur  $P_{vap}$  appliquée en fonction du temps<sup>53</sup>.

Outre le fait d'obtenir une morphologie en sphérolithe, ce travail est particulièrement intéressant car la densité de nucléation au sein des films peut être contrôlée. Les auteurs ont développé une méthode simple pour contrôler la nucléation homogène dans les films en utilisant un processus de gonflement/dégonflement de films. Des domaines de 10 à 100  $\mu\text{m}$  de diamètre sont obtenus de manière reproductible par contrôle de la pression de vapeur saturante du  $\text{CS}_2$  qui détermine la densité de nucléation des sphérolithes de **P3HT** dans un film mince.

Par auto-ensemencement, il est aussi possible d'obtenir des monocristaux de **P3HT**. C'est par ce processus que Rahimi et al.<sup>44</sup> ont réussi à faire croître des monocristaux de **P3HT** de longueur de 3 à 100  $\mu\text{m}$ , (Figure 18a).

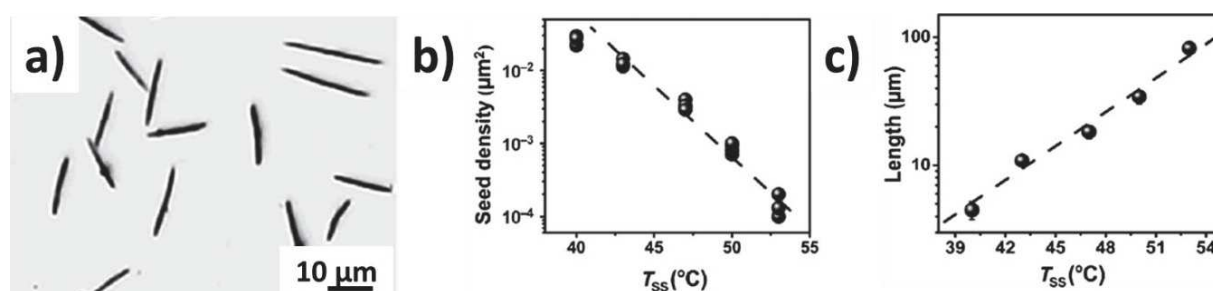


Figure 18: a) Images MOP des monocristaux de **P3HT** (26 kDa) obtenus par Rahimi et al. b) Densité de germes en fonction de la température d'ensemencement  $T_{ss}$ . c) Longueur des monocristaux de **P3HT** en fonction de la température d'ensemencement  $T_{ss}$ <sup>44</sup>.



Ce processus consiste à dissoudre du **P3HT** dans du 3-héxylthiophène à 82 °C puis à refroidir la solution à température ambiante. Cette solution est ensuite réchauffée à une température  $T_{SS} < 82$  °C (température d'ensemencement) puis cristallisée pendant 24 h à 32 °C. Plus la température d'ensemencement est faible, plus la densité de germes est élevée (Figure 18b) et plus la longueur des monocristaux est faible (Figure 18c). Comme pour la morphologie fibrillaire, la direction de croissance est donnée par l'axe  $b_{P3HT}$  correspondant à la direction de  $\pi$ -stacking.

### II.3.c. Nucléation hétérogène du P3HT

Une autre morphologie de **P3HT** a été reporté par Brinkman et al.<sup>78</sup>. Dans cette étude, des fibres de **P3HT** de morphologie en « shish-kebab » ont été formées (Figure 19).

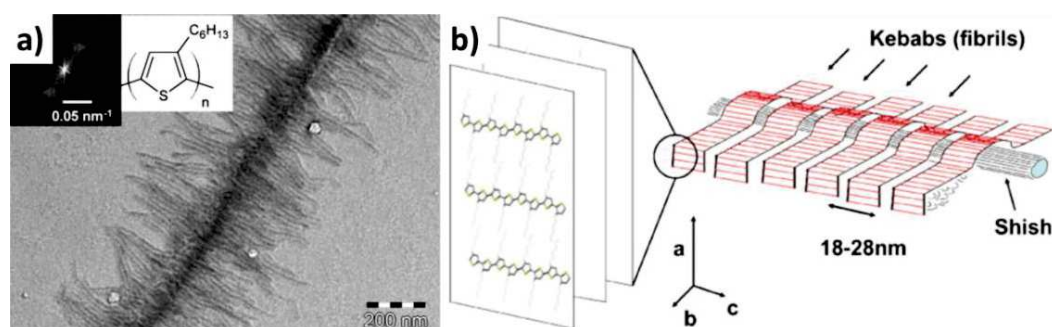


Figure 19: a) Images MET en champ clair montrant la structure en shish-kebab obtenue par cristallisation du **P3HT** après évaporation du TCB et de la pyridine. b) Structure schématique du composite en shish-kebab. La direction des différents axes de la maille sont indiqués par des flèches.

Cette morphologie en shish-kebab est due à une nucléation hétérogène. Ces shish-kebabs sont composés d'un cœur orienté de 1,3,5 trichlorobenzène (shish) sur lequel des fibrilles de **P3HT** se sont greffées (kebab) avec une périodicité de 18 - 30 nm. L'axe de chaînes du **P3HT** est orienté parallèlement à l'axe de la fibre. Cette morphologie en shish-kebab peut être générée par croissance épitaxiale du **P3HT** sur le 1,3,5 trichlorobenzène en présence d'un mauvais solvant du **P3HT** (pyridine ou cyclohexanone).

La nucléation et croissance épitaxiale du **P3HT** a également été obtenue sur une surface de 4-bromobenzoate de potassium (**KBrBZ**) par Brinkmann et al.<sup>79</sup>. Il a été démontré que les

domaines de **P3HT** croissent sur la surface de **KBrBZ** et qu'après un recuit thermique, la surface de **KBrBZ** se réorganise pour former des terrasses. Les terrasses du substrat orientent donc la croissance des domaines de **P3HT**: l'orientation préférentielle du **P3HT** a lieu le long des marches du substrat en raison de l'accord entre la hauteur des couches de **P3HT** (1.6 - 1.7 nm) et la hauteur des marches des terrasses de **KBrBZ** (Figure 20 ci-dessous).

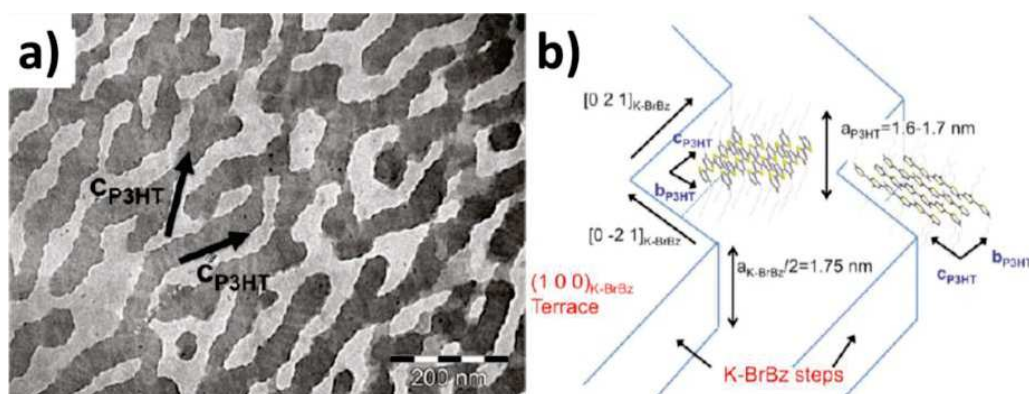


Figure 20: a) Images MET en champ clair d'un film de **P3HT** orienté sur la surface de **KBrBZ** par recuit à 180 °C. Les flèches indiquent les deux orientations préférentielles des cristaux de **P3HT**. On distingue une alternance de zones claires et sombres correspondant aux zones amorphes et cristallines respectivement. b) Représentation schématique de la nucléation préférentielle des domaines de **P3HT** sur les marches des terrasses de **KBrBZ**.

### II.3.d. Utilisation d'agent nucléant pour la nucléation hétérogène du **P3HT**

Nous avons vu dans le paragraphe II.1.a. que la nucléation des polymères pouvait être hétérogène et induite par l'ajout d'un composant additionnel: un agent nucléant.

Les agents nucléants conventionnels de polyoléfines appartiennent à quatre groupes: les sels des acides aliphatiques ou aromatiques, les pigments aromatiques, les hydrazones des aldéhydes aromatiques et les phyllosilicates. Par ailleurs, les organogélateurs peuvent être également utilisés pour la nucléation des polymères. Un des agents les plus connus, le 1,3:2,4-dibenzylidène sorbitol (**DBS**, Figure 21a) est un organogélateur qui nucléé des polymères comme le polypropylène isotactique<sup>80</sup> ou le polyéthylène<sup>81</sup>.

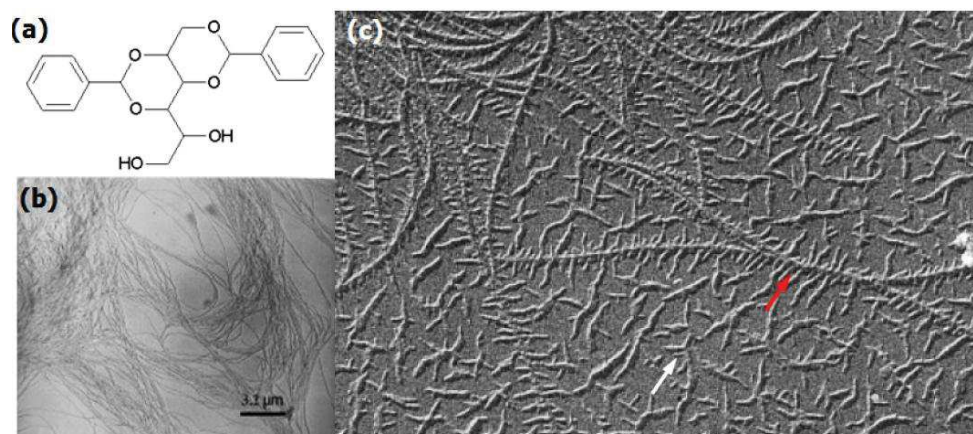


Figure 21: a) Structure chimique du **DBS**, images MET en champ clair b) des fibres de **DBS** et c) de la nucléation hétérogène du polyéthylène (**PE**) par le **DBS**<sup>81</sup>.

Wittman et Lotz ont employé la méthode de décoration avec des polymères pour mettre en évidence la cristallisation du polyéthylène sur les fibrilles de **DBS**<sup>81</sup>.

La Figure 21b montre les fibrilles de **DBS** et 21c les fibrilles de **DBS** décorées par le polyéthylène. On observe que les lamelles de polyéthylène s'orientent aléatoirement lors de la cristallisation sur le substrat. En revanche, les lamelles de polyéthylène (flèche en rouge) sont orientées perpendiculairement à l'axe des fibres de **DBS** prouvant donc l'effet nucléant du **DBS** sur le polyéthylène. Dans ce cas précis, la morphologie est un critère déterminant le caractère nucléant et sera utilisée ultérieurement pour juger de l'action des organogélateurs comme agents nucléants.

On peut aussi prouver le caractère nucléant d'un composé par analyse thermique. Il existe deux méthodes:<sup>58</sup>

- Lors de cristallisation dans des conditions anisothermes, la présence d'agents nucléants se caractérise par une augmentation de la température de cristallisation. Dans ces conditions, la variation de la température de cristallisation est liée aux variations simultanées (mais opposées) du nombre de germes (N) et de la vitesse de croissance (G).

- Lors de cristallisation dans des conditions isothermes, la présence d'agents nucléants se caractérise par une réduction du temps de demi-cristallisation ( $t_{1/2}$ ) Cette réduction est uniquement liée à l'augmentation du nombre de germes (N), la vitesse de croissance (G) étant constante pour une température  $T_C$  donnée.



Ainsi, Treat et al.<sup>82</sup> ont étudié la température de cristallisation du **P3HT** avec et sans l'agent nucléant **BTA** (Figure 22).

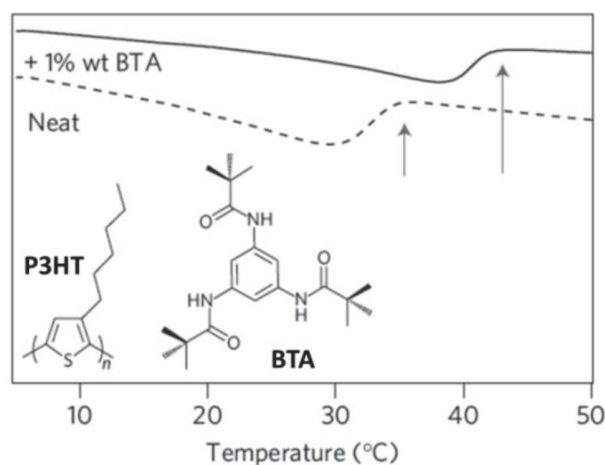
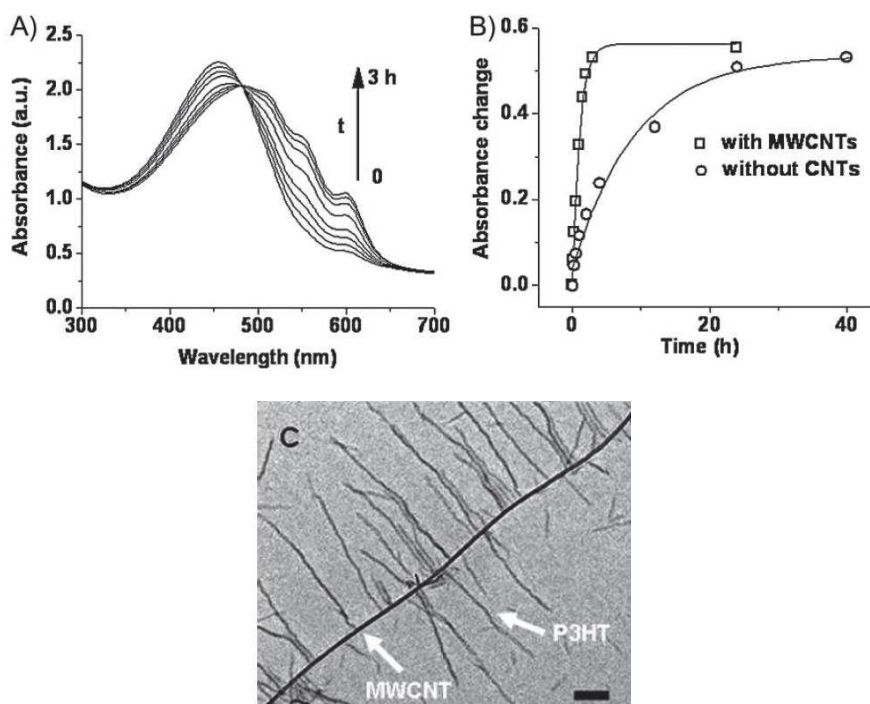


Figure 22: Courbes DSC montrant la température de cristallisation du **P3HT** avec et sans présence de tris-tert-butyl-1,3,5-benzenetrisamide (**BTA**)<sup>82</sup> en solution dans le p-xylène.

Le **P3HT** dans le p-xylène avec et sans agent nucléant est chauffé en solution jusqu'à son état dissocié. Son refroidissement en température est suivi par DSC et des températures de cristallisation peuvent être déterminées. Nous observons donc qu'en présence de **BTA**, le **P3HT** cristallise à plus haute température (différence de 7 °C) (Figure 22b). D'après le paragraphe précédent, ceci prouve qu'il y a un effet nucléant du **BTA** sur le **P3HT**.

Les agents utilisés ci-dessous sont des organogélateurs n'ayant aucune propriété électronique intéressante. Si maintenant des matériaux semi-conducteurs sont utilisés comme agents nucléants, cela peut avoir un intérêt pour l'électronique organique. Liu et al.<sup>30</sup> en 2009 puis Misra et al.<sup>29</sup> et Luo et al.<sup>28</sup> en 2014 ont étudié les hybrides entre les nanotubes de carbones (**CNTs**) et le **P3HT**. Liu et al. ont réalisé leur étude par spectroscopie d'absorption UV-Vis sur une solution de **P3HT** dans l'anisole (Figure 23). L'absorbance du pic à 600 nm est suivie en fonction du temps. On observe que la cinétique de cristallisation est accélérée en présence des **CNTs**. D'un point de vue morphologique, une étude par MET a révélé la présence d'une structure en shish-kebab (Figure 23c) avec en shish les nanotubes de carbones et en kebabs les fibrilles de **P3HT**. La direction de formation de ces fibrilles de **P3HT** est orientée

perpendiculairement à l'axe des CNTs et le grand axe de ces nanofibrilles correspond à la direction de  $\pi$ - $\pi$  stacking.



En utilisant comme agent nucléant des composés à base de pérylène, Bu et al.<sup>83</sup> ont fait croître du **P3HT** sur des cristaux de PBI N,N' substitués par des chaînes n-octyles (**PBI-L8**) (Figure 24 ci-dessous).

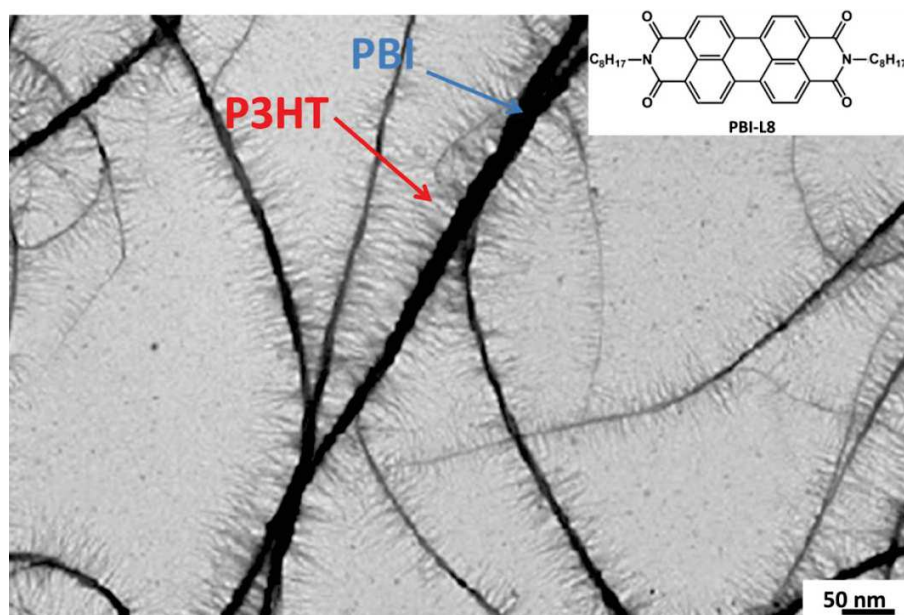


Figure 24: Image MET en champ clair de la structure en shish-kebab obtenue pour les composites **PBI:P3HT**<sup>83</sup>.

Comme pour les composés **CNTs:P3HT**, on obtient une structure en shish-kebab avec les cristaux unidimensionnels de PBI constituant le shish et les nanofibrilles de **P3HT** constituant les kebabs (Figure 24). Ces superstructures sont obtenues dans des films déposés par drop casting à partir des solutions dans de l'orthodichlorobenzène, chloroforme ou chlorobenzène. Ces structures en shish-kebab ont aussi été obtenues pour d'autres systèmes hybrides avec pour agent nucléant des composés à base de pérylène et en polymère le **P3OT** et le **P3DDT**. Sarbu et al.<sup>84</sup> ont suivi la cinétique de cristallisation en solution du **P3HT** seul (Figure 25a) et nucléé par le **PBIC8** (Figure 25b) dans le p-xylène par spectroscopie UV-Visible.

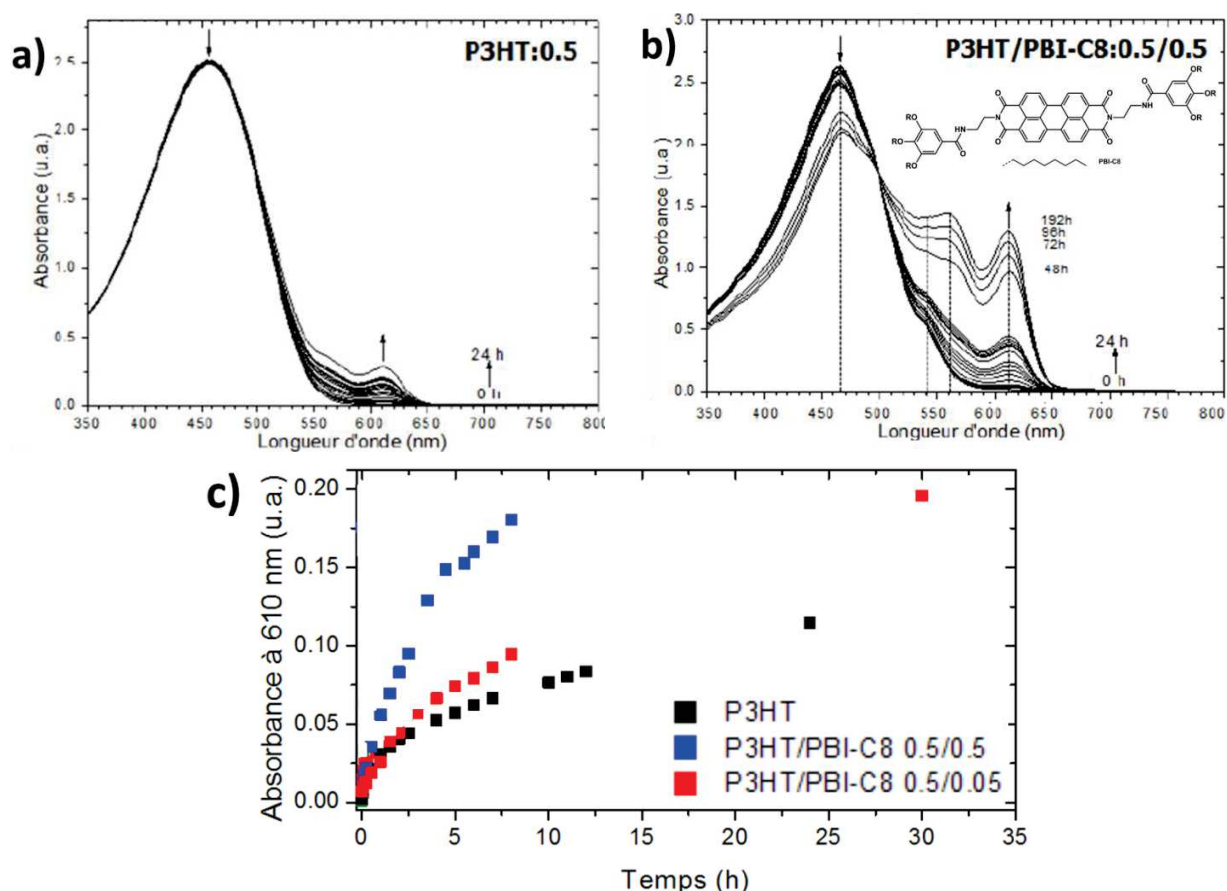


Figure 25: Evolution des spectres d'absorption UV-Visible en fonction du temps du a) **P3HT** dans le *p*-xylène, b) composite **PBI-C8:P3HT** dans le *p*-xylène. c) Comparatif de l'évolution de la valeur de l'absorption en fonction du temps pour la contribution à 610 nm entre des solutions de **P3HT** à 0.5mg/mL en présence de **PBI-C8** pour différentes proportions **P3HT**:agent nucléant.

En analysant la variation de la contribution à 610 nm en fonction du temps et des composites (Figure 52c), on en déduit que la cinétique de cristallisation du **P3HT** est plus rapide en présence du **PBI-C8** mais surtout que l'état final en solution est beaucoup plus cristallin en présence d'agent nucléant.

Cette formation de structure en shish-kebab entre matériaux donneurs et accepteurs est un processus qui pourrait être utilisé dans le domaine du photovoltaïque organique car il permet de générer de manière contrôlée une morphologie nanostructurée entre des matériaux électrons-donneurs (polymères semi-conducteurs de type p comme par exemple le **P3HT**) et électrons-accepteurs (systèmes à base de pérylène ou de naphthalène). Pour le moment, peu d'articles

montrent l'impact de l'utilisation d'agents nucléants sur les propriétés photovoltaïques. Bechara et al. avec l'ajout d'un copolymère<sup>85</sup>, Berson et al.<sup>86</sup> avec l'ajout de nanotubes de carbones et Sharenko et al.<sup>87</sup> par l'ajout de **DMDBS** ont démontré une augmentation du rendement de conversion électrique dans les cellules solaires. Cependant aucun d'entre eux n'a démontré qu'une structure en shish-kebab entre agent nucléant et polymère semi-conducteur est présente au sein de la couche active.

### III. Introduction au concept d'organogélateurs

#### III.1. Définition

La notion de structure supramoléculaire a été introduite par Lehn et al. pour définir des molécules liées par des interactions non covalentes et menant à des objets en une, deux ou trois dimensions<sup>88-90</sup>. Lorsque ces assemblages se font entre des molécules organiques et en présence de solvant, des gels peuvent se former: on parle alors d'organogélateurs.

Le processus de gélification de ces organogélateurs se fait en plusieurs étapes (Figure 26): en partant d'une solution isotrope, des agrégats en 1D se forment par un processus de croissance anisotrope, puis ces agrégats 1D s'entrecroisent pour former un réseau tridimensionnel<sup>91,92</sup>.

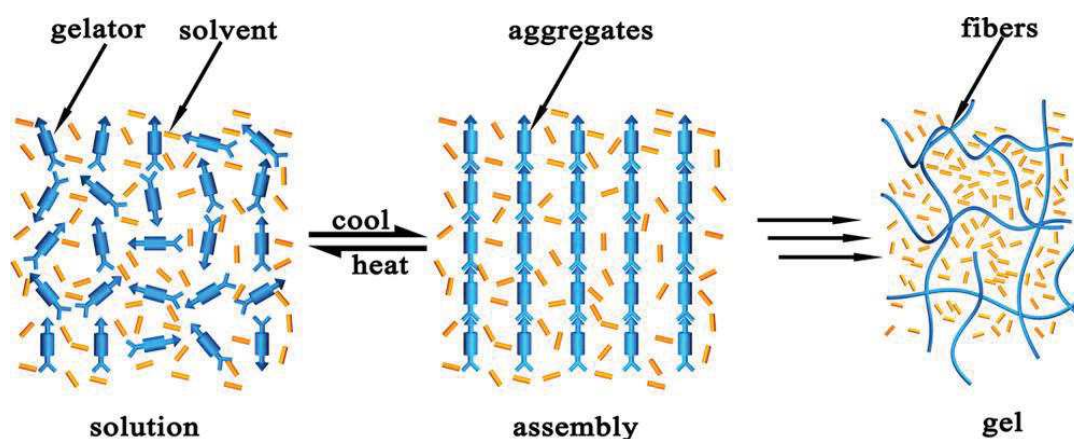


Figure 26: Schéma représentant les différentes étapes de formation d'un gel en partant d'une solution isotrope<sup>91</sup>.

Dans le cas où ces organogélateurs sont des molécules possédant plus d'une unité aromatique (naphthalène, anthracène, pyrène,...), on les nomme des «  $\pi$ -gels ». Grâce à la délocalisation des électrons  $\pi$  au sein de ces molécules<sup>93</sup>, ces systèmes présentent des propriétés électroniques intrinsèques telles que la photoluminescence<sup>94</sup>, un caractère semi-conducteur ou conducteur<sup>95</sup>. A partir de ces  $\pi$ -gels, il est possible d'obtenir des matériaux conducteurs qui peuvent être utilisés dans des diodes électroluminescentes organiques (OLED)<sup>96</sup>, des transistors organiques à effet de champ (OFET)<sup>97,98</sup> et des dispositifs photovoltaïques (PVD)<sup>99,100</sup>. Quand ces matériaux sont utilisés dans de tels dispositifs, ils sont sous forme d'agrégats de formes et de dimensions



différentes donnant donc lieu à des propriétés électroniques différentes. Afin de contrôler finement la morphologie de ces objets solides obtenus, un des moyens utilisés est de jouer sur les interactions non covalentes entre les molécules comme le  $\pi$ -stacking et les liaisons hydrogènes<sup>101</sup>. Le choix des différents composants moléculaires de la molécule organogélatrice joue un rôle primordial dans la morphologie et la structure moléculaire des agrégats. Cependant, à ce jour il est impossible de prédire avec précision quelle molécule se comportera comme un gel. Empiriquement, la présence de groupes fonctionnels permettant la création de liaison hydrogène (groupes hydroxyles, amides, urée, acide carboxylique,...) et/ou la présence d'un cœur aromatique permettant le  $\pi$ -stacking facilitent le processus de gélification.

### III.2. Cas particulier des rylènes diimides

#### III.2.a. Définition

Dans le cas des organogélateurs avec des cœurs aromatiques, la classe des rylènes est intéressante<sup>10,102,103</sup>. Les rylènes font partis de la famille des hydrocarbures et peuvent être considérés comme des oligomères de naphthalène avec des liaisons entre les positions 1 et 1' et entre 8 et 8' d'unités naphthalène adjacentes. Il existe plusieurs classes de rylènes allant du naphthalène au quaterrylène (Figure 27).

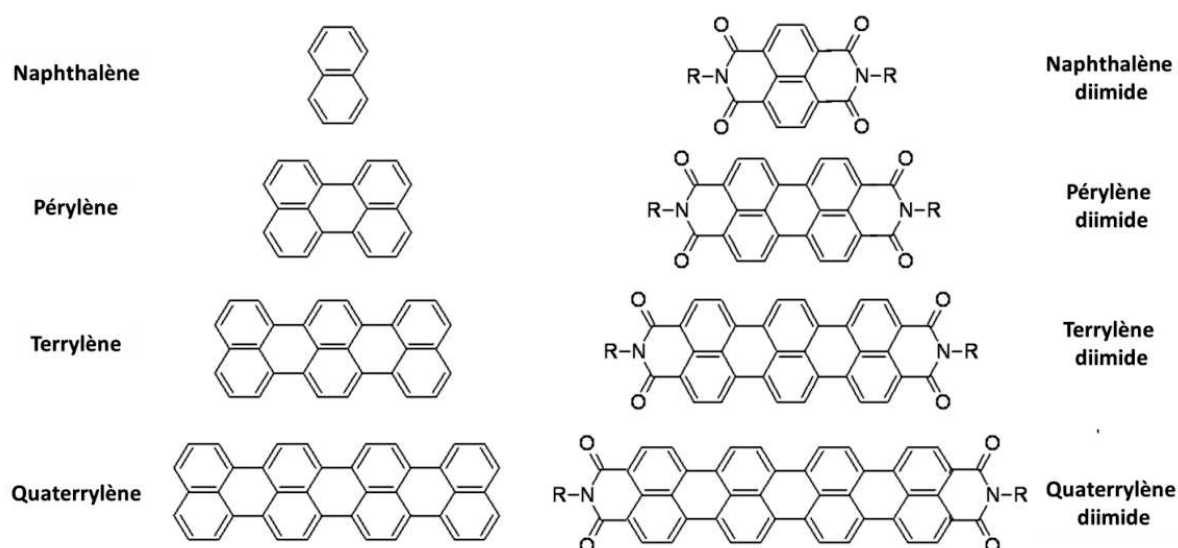


Figure 27: Représentation des différentes classes de rylènes et de rylènes diimides.

Les rylènes diimides sont des rylènes auxquels on a ajouté aux unités de naphthalène terminales des groupements dicarboxyimides (Figure 27). Les rylènes diimides sont intéressants car ils sont conducteurs d'électrons et on peut moduler leurs propriétés électroniques en contrôlant les substituants situés sur l'atome d'azote ou sur le squelette conjugué du rylène. Ces composés peuvent montrer des grandes affinités électroniques, des mobilités d'électrons élevées et d'excellentes stabilités chimiques, thermiques et photochimiques<sup>10</sup>.

### III.2.b. Composés à base de pérylène

Les pérylène-3,4,9,10-tétracarboxyles diimides connus également sous le nom de pérylènes diimides ou pérylènes bisimides (PBI) sont des dérivés issus du dianhydride de pérylène-3,4,9,10-tétracarboxyl (**PTCDA**).

Le type de substituants latéraux ainsi que leur position sur le cœur pérylène ont une influence sur les propriétés des PBIs<sup>104</sup>. Ainsi les substituants placés en position « bay » influent sur les propriétés optiques et électroniques du composé<sup>105</sup> alors que les composants en position « imide » n'ont qu'un léger effet sur les niveaux d'énergie moléculaire et jouent principalement un rôle sur la solubilité du matériau et ses propriétés d'agrégation<sup>9,106-108</sup> (notamment si les groupements permettent de créer des liaisons hydrogène ou d'interactions de type  $\pi$ -stacking additionnelles) (Figure 28).

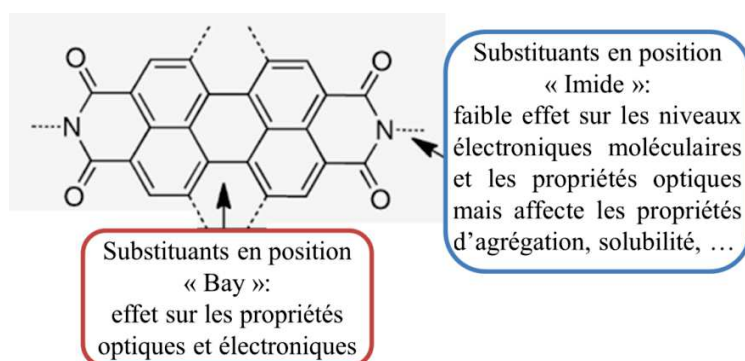


Figure 28: Structure chimique d'un composé à cœur pérylène bisimide et influence de la position des substituants latéraux.

Initialement utilisés en tant que colorants, les PBIs absorbent en grande partie le domaine visible (400 – 600 nm) avec des coefficients d'extinction  $\epsilon$  élevés. A l'état solide, ils sont



majoritairement rouges, mais peuvent avoir d'autres couleurs: orange, marron, vert, noir. Ces variations sont reliées au pouvoir d'agrégation important de ces molécules. Ces colorants présentent également des stabilités thermiques et à la lumière remarquables<sup>109</sup>. Les PBIs présentent une absorption importante dans le domaine visible, associée à des rendements quantiques de fluorescence élevés et à une bonne stabilité photochimique<sup>110-112</sup>. Les composés à cœur pérylène bisimide présentent des propriétés de photoconductivité ou de transport de charge remarquables. Le potentiel de réduction de ces composés est relativement bas avec la première vague entre -0.3 V et -1.3 V et la deuxième vague entre -0.7 V et -1.5 V. Ceci correspond à des caractéristiques intéressantes pour des applications en tant que matériaux accepteurs d'électrons. En effet, ces composés peuvent avoir une mobilité d'électrons allant jusqu'à 6 cm<sup>2</sup>/V.s pour des monocristaux de dicyanopérylène<sup>113</sup> et sont donc utilisés dans les transistors à effet de champ et les cellules photovoltaïques organiques<sup>8,102,103,114</sup>. Plus précisément dans le domaine photovoltaïque, les dérivés de PBI sont des bons candidats pour remplacer les matériaux à base de fullerènes. En effet, l'affinité électronique des PBI est proche de celle des fullerènes (environ -4 eV pour des PBIs non modifiés sur le cœur de pérylène) et ils possèdent l'avantage de leur facilité de design chimique et de leur organisation supérieure grâce à un empilement très favorable par  $\pi$ -stacking. Les PBIs ont également été employés dans la recherche fondamentale afin de mieux comprendre la complexité des réactions de transferts d'électrons ou d'excitons<sup>115</sup>. En effet, telles les espèces neutres, les formes ionisées des PBIs possèdent des empreintes spectrales spécifiques et bien définies. Ceci facilite le suivi spectroscopique des formes ionisées lors des études sur les processus de transferts électroniques<sup>116-119</sup>.

### III.2.c. Structure des agrégats

En solution, spécialement à l'état isolé, les spectres d'absorption des PBIs montrent très peu de variations (Figure 29b en rouge): ils sont tous identiques à celui du pérylène tétracarboxylique diimide (PTCDI)<sup>120</sup> (Figure 29a).

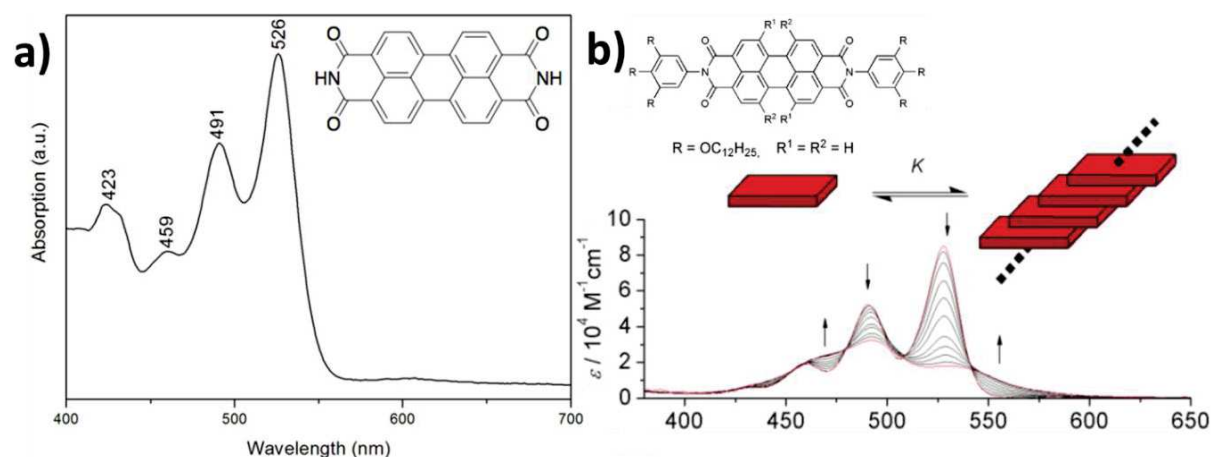


Figure 29: a) Structure chimique du **PTCDI** et spectre d'absorption UV-Visible de son état dissocié (dans le chloroforme). b) Spectres d'absorption UV-Visible d'une solution de PBI avec variation de la concentration. Les types de transitions électroniques sont indiqués sur le spectre. Les flèches indiquent la variation des contributions avec l'augmentation de la concentration<sup>116</sup>.

On observe une structure vibronique avec des absorptions très fortes dans l'intervalle 400 - 550 nm pour un PBI substitué par des groupements alkoxyphényles étudié par Würthner et al.<sup>116</sup>. Cette structure peut être attribuée aux vibrations de respiration du squelette de pérylène<sup>121</sup>; elle est majoritairement composée des transitions  $S_{0-0}$ ,  $S_{0-1}$  et  $S_{0-2}$ . La transition  $S_{0-0}$  est située à 527 nm,  $S_{0-1}$  à 490 nm et la  $S_{0-2}$  à 470 nm. Les contributions  $S_{0-0}$  et  $S_{0-1}$  diminuent lors de l'agrégation (Figure 29b). Dans le cas des systèmes isolés, le spectre représenté sur la Figure 29a présente des variations négligeables (inférieures à 5 nm) si l'on fait varier les substituants en position imides<sup>116</sup>. En revanche, les substituants au niveau du cœur de pérylène peuvent engendrer des décalages du spectre jusqu'à 150 nm. C'est le cas des groupements pyrrolidine qui sont des donneurs d'électrons<sup>122</sup>.

A l'état isolé, « monomère », la molécule de chromophore présente un dipôle de transition. Dans l'état agrégé, l'état excitonique se sépare en deux niveaux par interaction des dipôles de transition<sup>123</sup>. Les dipôles de transition peuvent adopter plusieurs configurations: parallèle, colinéaire, oblique, coplanaire incliné et non planaire. Généralement, le cas des agrégats chromophores suit soit une configuration parallèle, soit colinéaire. Dans les deux cas, les moments dipolaires peuvent être soit déphasés, soit en phase. La Figure 30 présente le schéma énergétique pour les deux configurations.

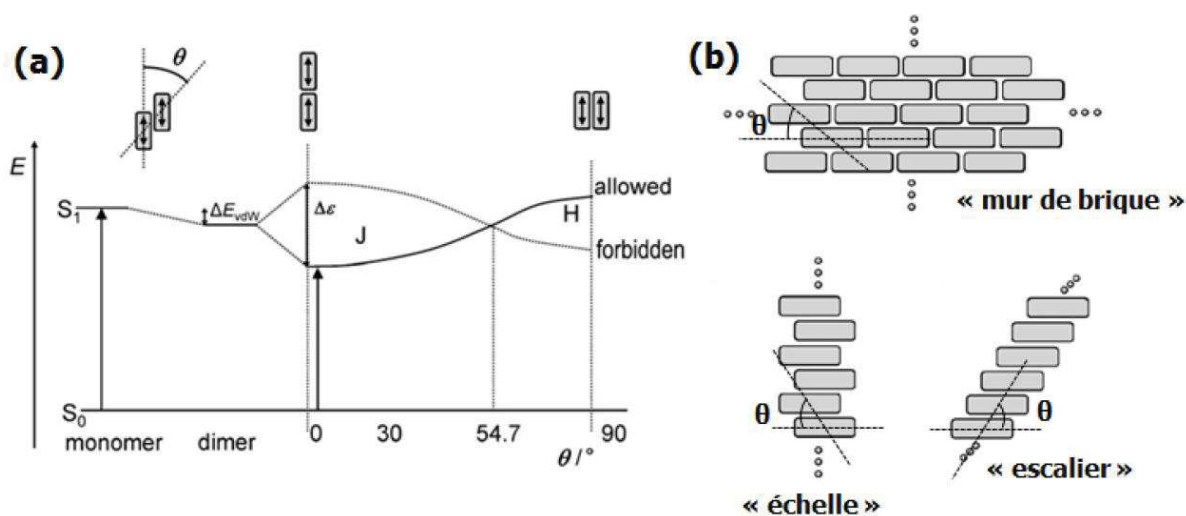


Figure 30: a) Illustration du diagramme énergétique des dimères au sein d'un agrégat en fonction de l'orientation relative des dipôles de transition.  $\theta$  représente l'angle entre les centres de deux dipôles adjacents et la direction du dipôle de transition. Il faut noter que la transition depuis l'état fondamental  $S_0$  n'est permise que pour l'un des deux états excités en fonction de l'angle  $\theta$ . Pour  $\theta < 54.7^\circ$ , l'état excité à basse énergie est accessible (déplacement bathochrome), on forme des agrégats de type J. Pour  $\theta > 54.7^\circ$ , l'état excité à haute énergie est accessible (déplacement hypsochrome) et on forme des agrégats de type H.  $\Delta E_{vdW}$  = énergie de stabilisation de l'état  $S_1$ , qui tient compte des interactions de van der Waals entre l'état excité et l'état fondamental de la molécule voisine. b) Schéma des arrangements possibles des agrégats de type J, on parle de « mur de brique », d'« échelle » et de structure en « escalier »<sup>124</sup>.

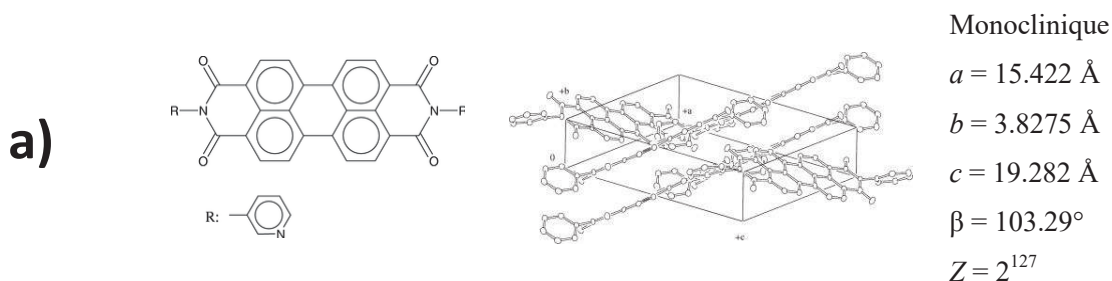
Pour éviter les effets de répulsion, les moments dipolaires doivent être en phase, avec un décalage des centres des dipôles plus ou moins important. Le décalage des centres des dipôles adjacents est mesuré par l'angle  $\theta$ . Il faut noter que la transition de l'état fondamental n'est permise que pour un des deux états excités en fonction de l'angle  $\theta$ . En fonction du niveau énergétique de l'état excité, on remarque que la transition de l'état fondamental vers la configuration parallèle ( $\theta = 90^\circ$ ) est équivalente à un décalage hypsochrome (vers le bleu, plus haute énergie) alors que la transition vers la configuration colinéaire ( $\theta = 0^\circ$ ) est équivalente à un décalage bathochrome (vers le rouge, plus basse énergie). Ainsi, les chromophores ayant une configuration parallèle des dipôles donnent la formation des agrégats de type H, et les chromophores avec une configuration colinéaire donnent des agrégats de type J. On remarque que du point de vue de l'angle  $\theta$ , la transition entre les deux types d'agrégats se fait pour  $\theta = 54.7^\circ$ . Ainsi pour  $\theta > 54.7^\circ$ , les agrégats obtenus sont de type H et pour  $\theta < 54.7^\circ$  les agrégats

sont de type J. Des études supplémentaires concernant la géométrie de l'arrangement des agrégats de type J, présentés en Figure 30b. Il s'agit des arrangements « mur en briques », « échelle » ou « escalier ». Pour l'ensemble de ces arrangements, on peut définir un angle de dérive  $\theta$  entre les agrégats adjacents<sup>124</sup>.

Cette théorie ne s'applique que dans l'hypothèse de dipôles « ponctuels » tels que la distance entre dipôles  $r$  est suffisamment grande devant  $d = p/q$ . Dans le cas contraire, des modèles plus complexes sont nécessaires pour rendre compte des interactions électroniques au sein des systèmes. Dans ce cas, les excitons à transfert de charge intermoléculaires (CTE) peuvent jouer un rôle important. Dans leur études sur la modélisation des spectres vibroniques des PBIs, Gao et al. ont montré la nécessité d'inclure les contributions des CTE dans la compréhension des propriétés photophysiques des PBIs ayant des distances d'empilement inférieures à 4.5 Å ou qui forment des agrégats avec des molécules non parallèles<sup>125</sup>. En revanche, les définitions données aux deux types d'agrégats à partir de la théorie de l'exciton de Frenkel restent valables.

### III.2.d. Impact des substituants latéraux sur l'empilement moléculaire des PBIs

Les pérylènes bisimides ont été largement étudiés dans la littérature: les substituants de ces molécules jouent aussi un rôle sur l'empilement moléculaire. En effet, en changeant la position des atomes sur les substituants<sup>126-128</sup>, l'espaceur entre le cœur pérylène et les groupes phényles<sup>129,130</sup> ou la longueur des chaînes alkyles<sup>131</sup>, l'empilement moléculaire final peut très fortement varier (Tableau 1 ci-dessous).



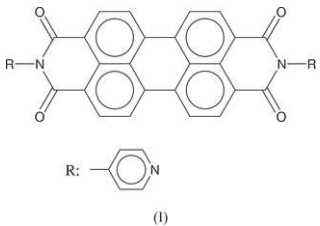
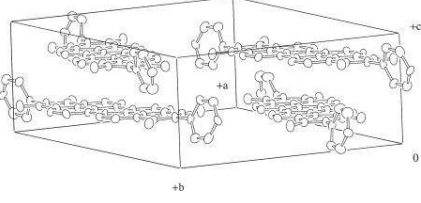
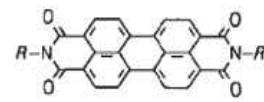
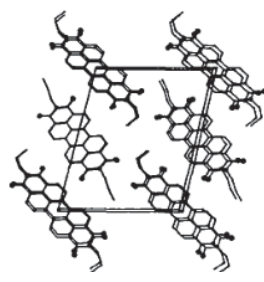
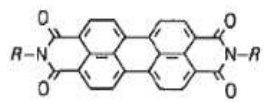
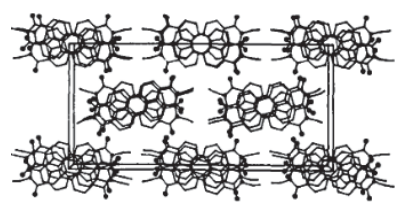
<b>b)</b>	 <p>(I)</p>		<p>Orthorhombique  <math>a = 21.232 \text{ \AA}</math>  <math>b = 15.890 \text{ \AA}</math>  <math>c = 6.9311 \text{ \AA}/2</math>  <math>= 3.45 \text{ \AA}</math>  <math>\beta = 103.29^\circ</math>  <math>Z = 4^{128}</math></p>
<b>c)</b>	 <p>R</p> <p><math>\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3</math></p>		<p>Triclinique  <math>a = 18.077 \text{ \AA}</math>  <math>b = 14.258 \text{ \AA}</math>  <math>c = 4.689 \text{ \AA}</math>  <math>\alpha = 89.93^\circ</math>  <math>\beta = 111.30^\circ</math>  <math>\gamma = 104.24^\circ</math>  <math>Z = 4^{131}</math></p>
<b>d)</b>	 <p>R</p> <p><math>\text{CH}_2\text{-CH}_3</math></p>		<p>Orthorhombique  <math>a = 34.333 \text{ \AA}</math>  <math>b = 16.659 \text{ \AA}</math>  <math>c = 6.906 \text{ \AA}</math>  <math>Z = 8^{131}</math></p>

Tableau 1: Influence des substituants latéraux sur les propriétés structurales des PBI.

Gauche: structure chimique des molécules, milieu: empilement moléculaire obtenus par monocristaux et droite: maille obtenue.

Entre les molécules présentées en a) et en b), seule la position de l'atome d'azote sur les substituants pyridyles change. Cette modification induit un changement de maille: monoclinique pour a) et orthorhombique pour b) et des empilements entre cœurs PBIs totalement différents. Pour la molécule présentée en a), l'axe d'empilement est l'axe **b** et vaut  $3.8 \text{ \AA}$  alors que pour la molécule présentée en b), c'est l'axe **c** qui vaut  $6.9 \text{ \AA}$  (distance de  $\pi$ -stacking de  $3.45 \text{ \AA}$ ). Les molécules présentées en c) et en d) n'ont que la longueur des chaînes alkyles qui change et cela

implique une maille différente (triclinique pour c) et orthorhombique pour d)) avec un empilement entre cœurs PBIs différent. Pour la molécule c), les cœurs PBIs s'empilent les uns au-dessus des autres en étant bien alignés selon l'axe **c** à 4.7 Å alors que pour la molécule d), les molécules subissent une légère rotation entre chaque pas de l'empilement selon l'axe **c** à 6.9 Å. En a), on a un empilement cofacial avec rotation entre deux PBI selon **c**. En c), on a un empilement appelé « cofacial décalé » qui implique une distance d'empilement plus grande mais aussi des contacts courts de type  $\pi$ -stacking. Ces quatre exemples montrent l'influence majeure des petites variations de la structure chimique des PBIs sur leur empilement à l'état solide.

Dans le cas des molécules présentées ci-dessus, il n'y a que l'interaction de  $\pi$ -stacking qui entre en jeu. Les substituants latéraux peuvent cependant apporter des interactions additionnelles comme les liaisons hydrogène. Dans le cas ci-dessus, les structures ont été déterminées par analyse RX de monocristaux. Malheureusement, il est très rare d'obtenir des monocristaux de composés impliquant des groupements amides. Pour déterminer la structure de ces composés, il faut combiner les informations obtenues par différentes techniques: spectroscopiques, optiques et de diffraction pour établir des modèles d'empilement structuraux. Pour déterminer plus finement les structures moléculaires de ces composés, la diffraction électronique ou de rayons X est une solution. Percec et al. ont étudié des dérivés du pérylène bisimide avec des dendrons de type trialkoxyphényles et ont fait varier l'espaceur entre le cœur pérylène et le groupement phényles<sup>132,133</sup> et la longueur des chaînes alkyles terminales<sup>134</sup> (Figure 31). En recoupant les informations obtenues par DSC et par WAXS, ils ont proposé un modèle d'empilement moléculaire pour chaque composé et conclu que les substituants latéraux avaient un impact sur celui-ci.



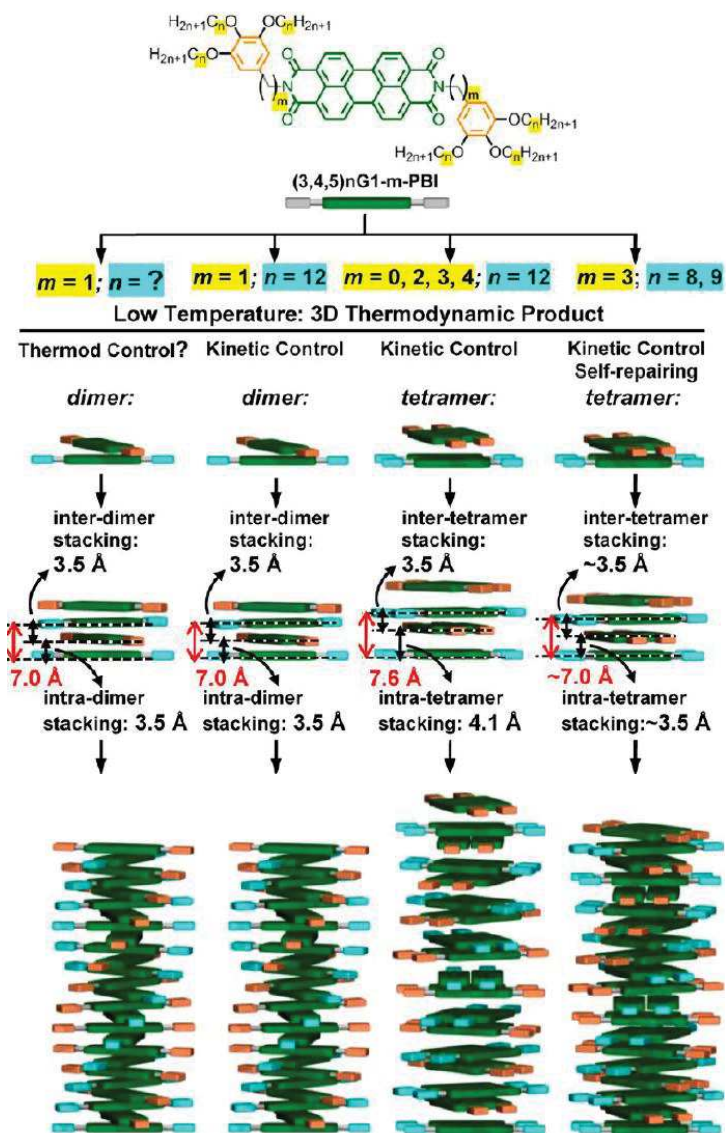


Figure 31: Structure chimique et proposition d'un modèle moléculaire de composés à base de cœur pérylène bisimide avec différents espaceurs et différentes longueurs de chaînes octyles. Figure d'après la référence de Percec et al.<sup>134</sup>.

En effet, tous les composés présentés forment des hélices supramoléculaires mais certains forment des dimères, d'autres des tétramères et la distance d'empilement peut varier de 3.5 à 4.1 Å.

### III.2.e. Notion de polymorphisme

Si l'impact des substituants du cœur pérylène sur l'empilement moléculaire est évident, pour une même molécule, on peut aussi avoir différentes variations structurales: c'est ce qu'on appelle le polymorphisme. Ce phénomène est d'un intérêt majeur car si la molécule est identique et seul l'empilement moléculaire change, on peut établir une corrélation entre l'empilement moléculaire et les propriétés électroniques/optiques obtenues<sup>135</sup>. Le pérylène bisimide présente un polymorphisme typique qui peut être contrôlé par traitement thermique<sup>136,137</sup>, par traitement en vapeurs de solvant<sup>137,138</sup> ou par la vitesse de préparation des échantillon en solution<sup>139</sup>. Ce polymorphisme implique un changement de l'empilement moléculaire et par conséquent de la morphologie et des signatures optiques et spectroscopiques. Ainsi, dans les travaux de Sarbu et al.<sup>137</sup>, le polymorphisme de la molécule de **PBIC10** (Figures 32 et 33) est identifié par spectroscopie d'absorption UV-Visible. Suite à un traitement en vapeur de chloroforme, le film mince de **PBIC10** présente un spectre UV-Visible caractéristique d'agrégats de type J (Figure 32 spectre en vert). Suite à un traitement thermique à 190 °C, le film présente un spectre caractéristique d'agrégats de type H (Figure 32, spectre en rouge).

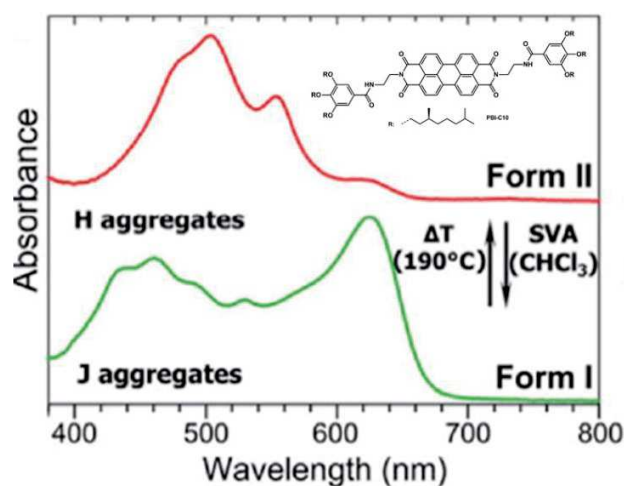


Figure 32: Spectres d'absorption UV-Visible du **PBIC10** à l'état solide pour chaque forme<sup>137</sup>.

Les films sont de couleur verte et rouge respectivement. Par des analyses de diffraction électronique et de spectroscopie infrarouge polarisée, Sarbu et al.<sup>140</sup> ont proposé un modèle d'empilement moléculaire pour chaque forme. Les agrégats de type J sont constitués



d'empilements colonnaires avec une distance d'empilement de 4.8 Å alors que les agrégats de type H et possèdent un empilement en hélice à double brin moléculaire avec une distance d'empilement à 4.6 Å et une grande période de l'hélice de 97 Å.

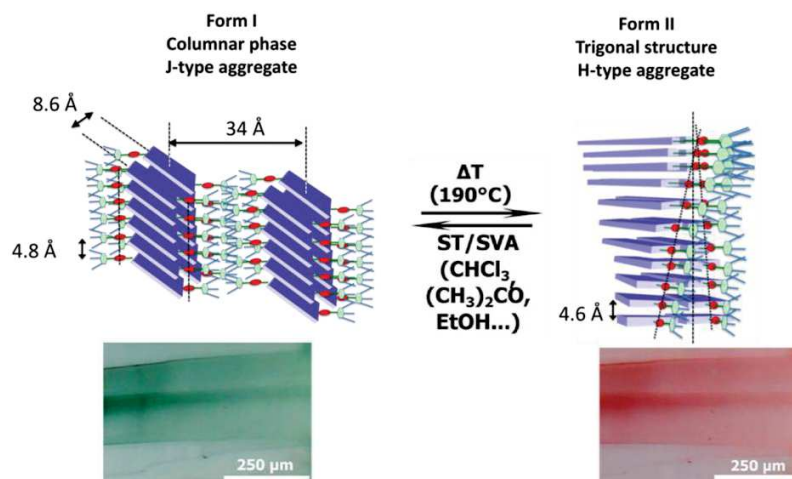


Figure 33: Polymorphisme du **PBIC10** à l'état solide. Proposition d'un modèle d'empilement moléculaire pour chaque forme et couleur des films minces selon la forme du **PBIC10**<sup>140</sup>.

### III.2.f. Composés à base de naphthalène diimide

Les dérivés du pérylène bisimide s'avèrent intéressants pour l'électronique organique. Le seul point faible de ces composés est leur très forte agrégation en solution. L'astuce est alors d'utiliser un cœur conjugué plus petit que celui du pérylène: un cœur naphthalène. La mobilité d'électrons maximale obtenue pour les composés à base de cœur naphthalène diimide est du même ordre que celle obtenue pour des monocristaux de pérylènes c'est-à-dire  $6 \text{ cm}^2/\text{V.s.}$ <sup>141</sup> En comparaison avec des études menées sur les pérylènes bisimides, les composés à base de cœur naphthalène diimide ont déjà été bien étudiés dans la littérature. Les substituants latéraux ont un impact sur les propriétés d'agrégation en solution<sup>142-145</sup>, à l'état solide<sup>141,146,147</sup> et donc sur les propriétés électroniques<sup>102,148-151</sup>. Ces molécules ont même été utilisées en tant que capteur colorimétrique d'ions métalliques<sup>152</sup> ou d'isomères<sup>153</sup>. A nouveau, le phénomène de polymorphisme a pu être observé<sup>154,155</sup> et les structures correspondantes déterminées dans certains cas sur des monocristaux<sup>154,155</sup>. Contrairement au groupement PBI, les NDI peuvent s'empiler non pas entre

cœurs NDI mais par leur substituants phényles<sup>156</sup> ou même avec des molécules de dihydroxynaphthalene<sup>153</sup>. Purdum et al.<sup>154</sup> ont mesuré la mobilité d'électrons de deux formes d'une même molécule de NDI (une forme donnant une maille monoclinique et l'autre triclinique): dans la forme triclinique, la mobilité de charge est supérieure de deux ordres de grandeur à celle de la forme monoclinique.

Mais contrairement aux PBIs, les études structurales sur les dérivés du naphthalène sont rares: les seules structures moléculaires proviennent de monocristaux<sup>141,149,155,157-159</sup>. Dans les autres cas, des modèles très simples d'empilement sont proposés, basés la plupart du temps sur les résultats de spectroscopies ou de diffraction mais rares sont les études qui combinent ces deux types de techniques d'analyses. A nouveau, les spectres d'absorption UV-Visible des composés à base de cœur NDI sont tous identiques lorsque l'on est à l'état dissocié (spectre à 65 °C sur la Figure 34a) correspondant à la vibration du squelette NDI. En revanche, les NDIs agrégés ne montrent pas toujours des déplacements de bandes importants permettant d'identifier des agrégats de type J ou de type H (Figure 34a spectre à 25 °C).

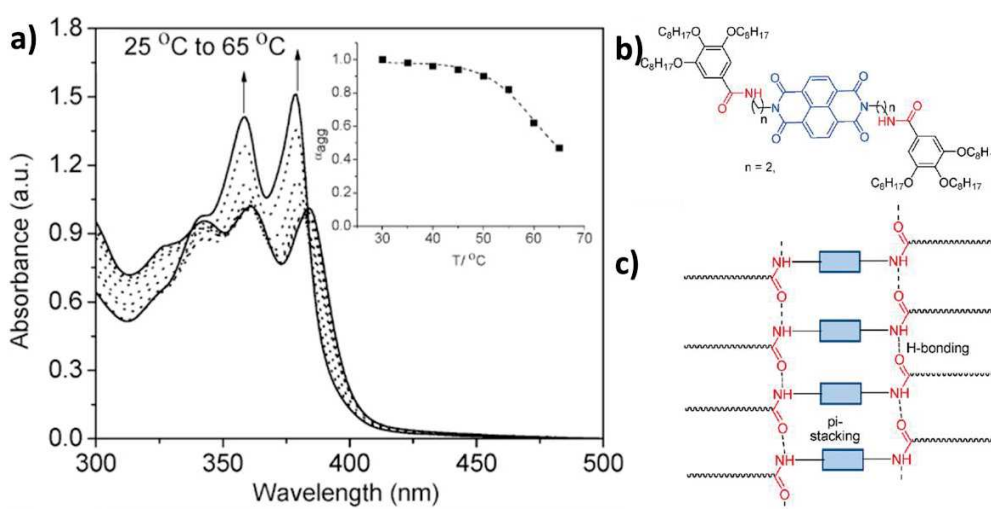


Figure 34: a) Spectres d'absorption UV-Visible en fonction de la température (de 25 °C à 65 °C) dans MCH/CHCl<sub>3</sub> (95/5) de NDI-2, b) structure chimique du NDI-2 et c) empilement moléculaire proposé pour ces gels de NDI<sup>144</sup>.

De plus, ces dérivés, comme ceux du PBI forment des objets qui ne sont pas cristallins mais plus désordonnés (comme les gels et les hélices supramoléculaires des PBI). La diffraction

électronique ou les RX ne donnent que peu d'informations. Le plus souvent les modèles d'empilement proposés sont « empiriques » pour ces structures (comme proposé par Molla et al.<sup>144</sup> Figure 34c, avec les molécules de NDIs empilées grâce à des liaisons symétriques entre les amides de part et d'autre du cœur NDI), avec la plupart du temps des calculs de minimisation d'énergie<sup>151</sup>. L'analyse par diffraction électronique combinée à la spectroscopie Infrarouge polarisée sur des échantillons orientés permet d'obtenir des modèles d'empilement plus précis. L'étude de Sarbu et al.<sup>140</sup> sur les formes I et II du **PBIC10** illustre très bien la validité de ce type d'approche.

Le but de cette thèse est d'élaborer des systèmes composites organogélateurs/polymères semi-conducteurs ayant une structure en shish-kebab et d'étudier leurs propriétés en cellules solaires. Les organogélateurs envisagés sont des semi-conducteurs de type n à cœur NDI ou PBI et sont associés à des polymères semi-conducteurs de type p dans les composites. On cherche ainsi à obtenir des nano-composites ayant des morphologies nanostructurées et adaptées pour des hétérojonctions en volume.

## Bibliographie

- (1) Shaheen, S. E.; Brabec, C. J.; Sariciftci, N. S.; Padinger, F.; Fromherz, T.; Hummelen, J. C. 2.5% Efficient Organic Plastic Solar Cells. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *78*, 841–843.
- (2) Zhao, J.; Li, Y.; Yang, G.; Jiang, K.; Lin, H.; Ade, H.; Ma, W.; Yan, H. Efficient Organic Solar Cells Processed from Hydrocarbon Solvents. *Nat. Energy* **2016**, *1*, 15027.
- (3) Hauch, J. A.; Schilinsky, P.; Choulis, S. A.; Rajoelson, S.; Brabec, C. J. The Impact of Water Vapor Transmission Rate on the Lifetime of Flexible Polymer Solar Cells. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *93*, 103306.
- (4) Jørgensen, M.; Norrman, K.; Gevorgyan, S. A.; Tromholt, T.; Andreasen, B.; Krebs, F. C. Stability of Polymer Solar Cells. *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 580–612.
- (5) Dimroth, F.; Grave, M.; Beutel, P.; Fiedeler, U.; Karcher, C.; Tibbits, T. N. D.; Oliva, E.; Siefer, G.; Schachtner, M.; Wekkeli, A.; *et al.* Wafer Bonded Four-Junction GaInP/GaAs//GaInAsP/GaInAs Concentrator Solar Cells with 44.7% Efficiency: Wafer Bonded Four-Junction Concentrator Solar Cells with 44.7% Efficiency. *Prog. Photovolt. Res. Appl.* **2014**, *22*, 277–282.
- (6) Scharber, M. C.; Koppe, M.; Gao, J.; Cordella, F.; Loi, M. A.; Denk, P.; Morana, M.; Egelhaaf, H.-J.; Forberich, K.; Dennler, G.; *et al.* Influence of the Bridging Atom on the Performance of a Low-Bandgap Bulk Heterojunction Solar Cell. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 367–370.
- (7) Tamayo, A. B.; Walker, B.; Nguyen\*, T.-Q. A Low Band Gap, Solution Processable Oligothiophene with a Diketopyrrolopyrrole Core for Use in Organic Solar Cells. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 11545–11551.
- (8) Würthner, F.; Stolte, M. Naphthalene and Perylene Diimides for Organic Transistors. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 5109.
- (9) Singh, T. B.; Erten, S.; Günes, S.; Zafer, C.; Turkmen, G.; Kuban, B.; Teoman, Y.; Sariciftci, N. S.; Icli, S. Soluble Derivatives of Perylene and Naphthalene Diimide for N-Channel Organic Field-Effect Transistors. *Org. Electron.* **2006**, *7*, 480–489.
- (10) Guo, X.; Tu, D.; Liu, X. Recent Advances in Rylene Diimide Polymer Acceptors for All-Polymer Solar Cells. *J. Energy Chem.* **2015**, *24*, 675–685.

- (11) Sun, Y.; Welch, G. C.; Leong, W. L.; Takacs, C. J.; Bazan, G. C.; Heeger, A. J. Solution-Processed Small-Molecule Solar Cells with 6.7% Efficiency. *Nat. Mater.* **2011**, *11*, 44–48.
- (12) Yang, X.; Loos, J. Toward High-Performance Polymer Solar Cells: The Importance of Morphology Control. *Macromolecules* **2007**, *40*, 1353–1362.
- (13) Scharber, M. C.; Sariciftci, N. S. Efficiency of Bulk-Heterojunction Organic Solar Cells. *Prog. Polym. Sci.* **2013**, *38*, 1929–1940.
- (14) Yu, G.; Gao, J.; Hummelen, J. C.; Wudl, F.; Heeger, A. J. Polymer Photovoltaic Cells: Enhanced Efficiencies via a Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions *Science* **1995**, *270*, 1789–1791
- (15) Watkins, P. K.; Walker, A. B.; Verschoor, G. L. B. Dynamical Monte Carlo Modelling of Organic Solar Cells: The Dependence of Internal Quantum Efficiency on Morphology. *Nano Lett.* **2005**, *5*, 1814–1818.
- (16) Zhang, R.; Yang, H.; Zhou, K.; Zhang, J.; Yu, X.; Liu, J.; Han, Y. Molecular Orientation and Phase Separation by Controlling Chain Segment and Molecule Movement in P3HT/N2200 Blends. *Macromolecules* **2016**, *49*, 6987–6996.
- (17) Haruk, A.; Mativetsky, J. Supramolecular Approaches to Nanoscale Morphological Control in Organic Solar Cells. *Int. J. Mol. Sci.* **2015**, *16*, 13381–13406.
- (18) Peet, J.; Kim, J. Y.; Coates, N. E.; Ma, W. L.; Moses, D.; Heeger, A. J.; Bazan, G. C. Efficiency Enhancement in Low-Bandgap Polymer Solar Cells by Processing with Alkane Dithiols. *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 497–500.
- (19) Wu, W.-R.; Jeng, U.-S.; Su, C.-J.; Wei, K.-H.; Su, M.-S.; Chiu, M.-Y.; Chen, C.-Y.; Su, W.-B.; Su, C.-H.; Su, A.-C. Competition between Fullerene Aggregation and Poly(3-Hexylthiophene) Crystallization upon Annealing of Bulk Heterojunction Solar Cells. *ACS Nano* **2011**, *5*, 6233–6243.
- (20) Aloui, W.; Adhikari, T.; Nunzi, J.-M.; Bouazizi, A. Effect of Thermal Annealing on the Structural, Optical and Dielectrical Properties of P3HT:PC70BM Nanocomposites. *Mater. Res. Bull.* **2016**, *78*, 141–147.
- (21) Erb, T.; Zhokhavets, U.; Gobsch, G.; Raleva, S.; Stühn, B.; Schilinsky, P.; Waldauf, C.; Brabec, C. J. Correlation Between Structural and Optical Properties of Composite Polymer/Fullerene Films for Organic Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 1193–1196.

- (22) Kiel, J. W.; Eberle, A. P. R.; Mackay, M. E. Nanoparticle Agglomeration in Polymer-Based Solar Cells. *Phys. Rev. Lett.* **2010**, *105*.
- (23) Hopkinson, P. E.; Staniec, P. A.; Pearson, A. J.; Dunbar, A. D. F.; Wang, T.; Ryan, A. J.; Jones, R. A. L.; Lidzey, D. G.; Donald, A. M. A Phase Diagram of the P3HT:PCBM Organic Photovoltaic System: Implications for Device Processing and Performance. *Macromolecules* **2011**, *44*, 2908–2917.
- (24) Bertho, S.; Oosterbaan, W. D.; Vrindts, V.; D'Haen, J.; Cleij, T. J.; Lutsen, L.; Manca, J.; Vanderzande, D. Controlling the Morphology of Nanofiber-P3HT:PCBM Blends for Organic Bulk Heterojunction Solar Cells. *Org. Electron.* **2009**, *10*, 1248–1251.
- (25) Miller, S.; Fanchini, G.; Lin, Y.-Y.; Li, C.; Chen, C.-W.; Su, W.-F.; Chhowalla, M. Investigation of Nanoscale Morphological Changes in Organic Photovoltaics during Solvent Vapor Annealing. *J Mater Chem* **2008**, *18*, 306–312.
- (26) Zang, L. Interfacial Donor–Acceptor Engineering of Nanofiber Materials To Achieve Photoconductivity and Applications. *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 2705–2714.
- (27) Li, L.; Li, B.; Hood, M. A.; Li, C. Y. Carbon Nanotube Induced Polymer Crystallization: The Formation of Nanohybrid Shish–kebabs. *Polymer* **2009**, *50*, 953–965.
- (28) Luo, Y.; Santos, F. A.; Wagner, T. W.; Tsoi, E.; Zhang, S. Dynamic Interactions between Poly(3-Hexylthiophene) and Single-Walled Carbon Nanotubes in Marginal Solvent. *J. Phys. Chem. B* **2014**, *118*, 6038–6046.
- (29) Misra, R. D. K.; Depan, D.; Challa, V. S. A.; Shah, J. S. Supramolecular Structures Fabricated through the Epitaxial Growth of Semiconducting poly(3-Hexylthiophene) on Carbon Nanotubes as Building Blocks of Nanoscale Electronics. *Phys Chem Chem Phys* **2014**, *16*, 19122–19129.
- (30) Liu, J.; Zou, J.; Zhai, L. Bottom-up Assembly of Poly(3-Hexylthiophene) on Carbon Nanotubes: 2D Building Blocks for Nanoscale Circuits. *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, *30*, 1387–1391.
- (31) Attias, A. J. Polymères Conjugués et Polymères Conducteurs Électroniques. *Techniques de l'Ingénieur E1862*, 1-20
- (32) Reiss, P.; Couderc, E.; De Girolamo, J.; Pron, A. Conjugated Polymers/Semiconductor Nanocrystals Hybrid Materials—preparation, Electrical Transport Properties and Applications. *Nanoscale* **2011**, *3*, 446–489.

- (33) Verilhac, J.-M.; LeBlevenec, G.; Djurado, D.; Rieutord, F.; Chouiki, M.; Travers, J.-P.; Pron, A. Effect of Macromolecular Parameters and Processing Conditions on Supramolecular Organisation, Morphology and Electrical Transport Properties in Thin Layers of Regioregular poly(3-Hexylthiophene). *Synth. Met.* **2006**, *156*, 815–823.
- (34) Brinkmann, M. Structure and Morphology Control in Thin Films of Regioregular poly(3-Hexylthiophene). *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2011**, *49*, 1218–1233.
- (35) Prosa, T. J.; Winokur, M. J.; Moulton, J.; Smith, P.; Heeger, A. J. X-Ray Structural Studies of Poly (3-Alkylthiophenes): An Example of an Inverse Comb. *Macromolecules* **1992**, *25*, 4364–4372.
- (36) Lim, J. A.; Liu, F.; Ferdous, S.; Muthukumar, M.; Briseno, A. L. Polymer Semiconductor Crystals. *Mater. Today* **2010**, *13*, 14–24.
- (37) Tashiro, K.; Kobayashi, M.; Kawai, T.; Yoshino, K. Crystal Structural Change in Poly (3-Alkyl Thiophene) S Induced by Iodine Doping as Studied by an Organized Combination of X-Ray Diffraction, Infrared/Raman Spectroscopy and Computer Simulation Techniques. *Polymer* **1997**, *38*, 2867–2879.
- (38) Dag, S.; Wang, L.-W. Packing Structure of Poly(3-Hexylthiophene) Crystal: Ab Initio and Molecular Dynamics Studies. *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 5997–6000.
- (39) Kayunkid, N.; Uttiya, S.; Brinkmann, M. Structural Model of Regioregular Poly(3-Hexylthiophene) Obtained by Electron Diffraction Analysis. *Macromolecules* **2010**, *43*, 4961–4967.
- (40) Zen, A.; Saphiannikova, M.; Neher, D.; Grenzer, J.; Grigorian, S.; Pietsch, U.; Asawapirom, U.; Janietz, S.; Scherf, U.; Lieberwirth, I.; *et al.* Effect of Molecular Weight on the Structure and Crystallinity of Poly(3-Hexylthiophene). *Macromolecules* **2006**, *39*, 2162–2171.
- (41) Wu, Z.; Petzold, A.; Henze, T.; Thurn-Albrecht, T.; Lohwasser, R. H.; Sommer, M.; Thelakkat, M. Temperature and Molecular Weight Dependent Hierarchical Equilibrium Structures in Semiconducting Poly(3-Hexylthiophene). *Macromolecules* **2010**, *43*, 4646–4653.
- (42) Pascui, O. F.; Lohwasser, R.; Sommer, M.; Thelakkat, M.; Thurn-Albrecht, T.; Saalwächter, K. High Crystallinity and Nature of Crystal–Crystal Phase Transformations in Regioregular Poly(3-Hexylthiophene). *Macromolecules* **2010**, *43*, 9401–9410.



- (43) Yuan, Y.; Zhang, J.; Sun, J.; Hu, J.; Zhang, T.; Duan, Y. Polymorphism and Structural Transition around 54 °C in Regioregular Poly(3-Hexylthiophene) with High Crystallinity As Revealed by Infrared Spectroscopy. *Macromolecules* **2011**, *44*, 9341–9350.
- (44) Rahimi, K.; Botiz, I.; Stingelin, N.; Kayunkid, N.; Sommer, M.; Koch, F. P. V.; Nguyen, H.; Coulembier, O.; Dubois, P.; Brinkmann, M.; *et al.* Controllable Processes for Generating Large Single Crystals of Poly(3-Hexylthiophene). *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 11131–11135.
- (45) Lotz, B. Structure et Morphologie Des Polymères À L'état Condensé *Bulletin de l'Union Des Physiciens* **1981**, *639*, 337.
- (46) Ungar, G.; Zeng, X. Learning Polymer Crystallization with the Aid of Linear, Branched and Cyclic Model Compounds. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 4157–4188.
- (47) Keller, A. A Note on Single Crystals in Polymers: Evidence for a Folded Chain Configuration. *Philos. Mag.* **1957**, *2*, 1171–1175.
- (48) Brinkmann, M.; Wittmann, J.-C. Orientation of Regioregular Poly(3-Hexylthiophene) by Directional Solidification: A Simple Method to Reveal the Semicrystalline Structure of a Conjugated Polymer. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 860–863.
- (49) Mena-Osteritz, E.; Meyer, A.; Langeveld-Voss, B. M.W.; Janssen, R. A. J.; Meijer, E. W.; Bäeurle, P. Two-Dimensional Crystals of Poly(3-Alkyl-Thiophene)s Direct Visualization of Polymer Folds in Submolecular Resolution *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2679–2684
- (50) Brinkmann, M.; Rannou, P. Molecular Weight Dependence of Chain Packing and Semicrystalline Structure in Oriented Films of Regioregular Poly(3-Hexylthiophene) Revealed by High-Resolution Transmission Electron Microscopy. *Macromolecules* **2009**, *42*, 1125–1130.
- (51) Zhang, R.; Li, B.; Iovu, M. C.; Jeffries-EL, M.; Sauv e, G.; Cooper, J.; Jia, S.; Tristram-Nagle, S.; Smilgies, D. M.; Lambeth, D. N.; *et al.* Nanostructure Dependence of Field-Effect Mobility in Regioregular Poly(3-Hexylthiophene) Thin Film Field Effect Transistors. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3480–3481.
- (52) M uller, C.; Zhigadlo, N. D.; Kumar, A.; Baklar, M. A.; Karpinski, J.; Smith, P.; Kreouzis, T.; Stingelin, N. Enhanced Charge-Carrier Mobility in High-Pressure-Crystallized Poly(3-Hexylthiophene). *Macromolecules* **2011**, *44*, 1221–1225.



- (53) Crossland, E. J. W.; Rahimi, K.; Reiter, G.; Steiner, U.; Ludwigs, S. Systematic Control of Nucleation Density in Poly(3-Hexylthiophene) Thin Films. *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 518–524.
- (54) Kline, R. J.; McGehee, M. D.; Kadnikova, E. N.; Liu, J.; Fréchet, J. M. J. Controlling the Field-Effect Mobility of Regioregular Polythiophene by Changing the Molecular Weight. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1519–1522.
- (55) Joseph Kline, R.; McGehee, M. D.; Toney, M. F. Highly Oriented Crystals at the Buried Interface in Polythiophene Thin-Film Transistors. *Nat. Mater.* **2006**, *5*, 222–228.
- (56) Yang, H.; LeFevre, S. W.; Ryu, C. Y.; Bao, Z. Solubility-Driven Thin Film Structures of Regioregular poly(3-Hexyl Thiophene) Using Volatile Solvents. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 172116.
- (57) Hamidi-Sakr, A.; Biniak, L.; Fall, S.; Brinkmann, M. Precise Control of Lamellar Thickness in Highly Oriented Regioregular Poly(3-Hexylthiophene) Thin Films Prepared by High-Temperature Rubbing: Correlations with Optical Properties and Charge Transport. *Adv. Funct. Mater.* **2016**, *26*, 408–420.
- (58) Schneider, S. Etude de la nucléation provoquée du poly(fluorure de vinylidène) (PVDF) et des mélanges PVDF/polymère acrylique, Université de Strasbourg, 1999
- (59) Lauritzen J.I., Hoffman, J.D. Theory of Formation of Polymer Crystals with Folded Chains in Dilute Solution, *Journal of Research of the National Bureau of Standards-A. Physics and Chemistry*, **1960**, *64A*, 73-102
- (60) Binsbergen, F. L.; De Lange, B. G. M. Heterogeneous Nucleation in the Crystallization of Polyolefins: Part 2. Kinetics of Crystallization of Nucleated Polypropylene. *Polymer* **1970**, *11*, 309–332.
- (61) Lauritzen, Jr. J.I.; Hofmann, J. D. J. Rest. Nat. Bur. Stand. **1975** 794A 671.
- (62) Avrami, M. Kinetics of Phase Change. I General Theory. *J. Chem. Phys.* **1939**, *7*, 1103.
- (63) Avrami, M. Kinetics of Phase Change. II Transformation-Time Relations for Random Distribution of Nuclei. *J. Chem. Phys.* **1940**, *8*, 212.
- (64) Evans, U. R. The Laws of Expanding Circles and Spheres in Relation to the Lateral Growth of Surface Films and the Grain-Size of Metals. *Trans. Faraday Soc.* **1945**, *41*, 365.

- (65) Lan, M.; Ren, S.; Wang, Y.; Qiu, J.; Xiao, X. A Novel Dual-Layer Dye Photoreceptor. *Dyes Pigments* **1998**, *38*, 107–113.
- (66) Sirringhaus, H.; Bird, M.; Zhao, N. Charge Transport Physics of Conjugated Polymer Field-Effect Transistors. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 3893–3898.
- (67) Wang, H.; Xu, Y.; Yu, X.; Xing, R.; Liu, J.; Han, Y. Structure and Morphology Control in Thin Films of Conjugated Polymers for an Improved Charge Transport. *Polymers* **2013**, *5*, 1272–1324.
- (68) Boucher, D. S. Effects of Evaporation Velocity and Film Thickness on poly(3-Hexylthiophene) Thin Films Processed from Aggregate Dispersions in Binary Solvent Mixtures. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2016**.
- (69) Kleinhenz, N.; Persson, N.; Xue, Z.; Chu, P. H.; Wang, G.; Yuan, Z.; McBride, M. A.; Choi, D.; Grover, M. A.; Reichmanis, E. Ordering of Poly(3-Hexylthiophene) in Solutions and Films: Effects of Fiber Length and Grain Boundaries on Anisotropy and Mobility. *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 3905–3913.
- (70) Malik, S.; Jana, T.; Nandi, A. K. Thermoreversible Gelation of Regioregular Poly(3-Hexylthiophene) in Xylene. *Macromolecules* **2001**, *34*, 275–282.
- (71) Samitsu, S.; Shimomura, T.; Heike, S.; Hashizume, T.; Ito, K. Effective Production of Poly(3-Alkylthiophene) Nanofibers by Means of Whisker Method Using Anisole Solvent: Structural, Optical, and Electrical Properties. *Macromolecules* **2008**, *41*, 8000–8010.
- (72) Oosterbaan, W. D.; Vrindts, V.; Berson, S.; Guillerez, S.; Douhéret, O.; Ruttens, B.; D'Haen, J.; Adriaensens, P.; Manca, J.; Lutsen, L.; *et al.* Efficient Formation, Isolation and Characterization of poly(3-Alkylthiophene) Nanofibres: Probing Order as a Function of Side-Chain Length. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 5424.
- (73) Berson, S.; De Bettignies, R.; Bailly, S.; Guillerez, S. Poly(3-Hexylthiophene) Fibers for Photovoltaic Applications. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 1377–1384.
- (74) Oh, J. Y.; Shin, M.; Lee, T. I.; Jang, W. S.; Min, Y.; Myoung, J.-M.; Baik, H. K.; Jeong, U. Self-Seeded Growth of Poly(3-Hexylthiophene) (P3HT) Nanofibrils by a Cycle of Cooling and Heating in Solutions. *Macromolecules* **2012**, *45*, 7504–7513.
- (75) Malik, S.; Nandi, A. K. Influence of Alkyl Chain Length on the Gelation Mechanism of Thermoreversible Gels of Regioregular poly(3-Alkyl Thiophenes) in Xylene. *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, *103*, 2528–2537.

- (76) Ihn, K. J.; Moulton, J.; Smith, P. Whiskers of Poly (3-Alkylthiophene) S. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **1993**, *31*, 735–742.
- (77) Clark, J.; Chang, J.-F.; Spano, F. C.; Friend, R. H.; Silva, C. Determining Exciton Bandwidth and Film Microstructure in Polythiophene Films Using Linear Absorption Spectroscopy. *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *94*, 163306.
- (78) Brinkmann, M.; Chandezon, F.; Pansu, R. B.; Julien-Rabant, C. Epitaxial Growth of Highly Oriented Fibers of Semiconducting Polymers with a Shish-Kebab-Like Superstructure. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 2759–2766.
- (79) Brinkmann, M.; Contal, C.; Kayunkid, N.; Djuric, T.; Resel, R. Highly Oriented and Nanotextured Films of Regioregular Poly(3-Hexylthiophene) Grown by Epitaxy on the Nanostructured Surface of an Aromatic Substrate. *Macromolecules* **2010**, *43*, 7604–7610.
- (80) Nagarajan, K.; Levon, K.; Myerson, A. Nucleating Agents in Polypropylene. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2000**, *59*, 497–508.
- (81) Wittmann, J. C.; Lotz, B. Polymer Decoration: The Orientation of Polymer Folds as Revealed by the Crystallization of Polymer Vapors. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **1985**, *23*, 205–226.
- (82) Treat, N. D.; Nekuda Malik, J. A.; Reid, O.; Yu, L.; Shuttle, C. G.; Rumbles, G.; Hawker, C. J.; Chabinye, M. L.; Smith, P.; Stingelin, N. Microstructure Formation in Molecular and Polymer Semiconductors Assisted by Nucleation Agents. *Nat. Mater.* **2013**, *12*, 628–633.
- (83) Bu, L.; Pentzer, E.; Bokel, F. A.; Emrick, T.; Hayward, R. C. Growth of Polythiophene/Perylene Tetracarboxydiimide Donor/Acceptor Shish-Kebab Nanostructures by Coupled Crystal Modification. *ACS Nano* **2012**, 121119160939000.
- (84) Sarbu, A. Structure et auto-organisation d'organogélateurs électron-accepteurs à base de pérylène bisimide, Université de Strasbourg, 2014
- (85) Bechara, R.; Leclerc, N.; Lévêque, P.; Richard, F.; Heiser, T.; Hadziioannou, G. Efficiency Enhancement of Polymer Photovoltaic Devices Using Thieno-Thiophene Based Copolymers as Nucleating Agents for Polythiophene Crystallization. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *93*, 013306.

- (86) Berson, S.; de Bettignies, R.; Bailly, S.; Guillerez, S.; Jusselme, B. Elaboration of P3HT/CNT/PCBM Composites for Organic Photovoltaic Cells. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 3363–3370.
- (87) Sharenko, A.; Treat, N. D.; Love, J. A.; Toney, M. F.; Stingelin, N.; Nguyen, T.-Q. Use of a Commercially Available Nucleating Agent to Control the Morphological Development of Solution-Processed Small Molecule Bulk Heterojunction Organic Solar Cells. *J Mater Chem A* **2014**, *2*, 15717–15721.
- (88) Lehn, J.-M. *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, **1995**.
- (89) Lehn, J.-M. Supramolecular Chemistry Receptors Catalysts and Carriers. *Science* **1985**, *227*, 849-856.
- (90) Lehn, J.-M. *Supramolecular Chemistry/Science*. In *Supramolecular Science: Where It Is and Where It Is Going*; NATO ASI Series; Ungaro, R., Dalcanale, E., Eds.; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, The Netherlands, **1999**; 527, 287.
- (91) Babu, S. S.; Praveen, V. K.; Ajayaghosh, A. Functional  $\pi$ -Gelators and Their Applications. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 1973–2129.
- (92) Suzuki, M.; Hanabusa, K. Polymer Organogelators That Make Supramolecular Organogels through Physical Cross-Linking and Self-Assembly. *Chem Soc Rev* **2010**, *39*, 455–463.
- (93) P Pope, M.; Swenberg, C. E. *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers*, Eds Oxford University Press, **1999**
- (94) Maggini, L.; Bonifazi, D. Hierarchised Luminescent Organic Architectures: Design, Synthesis, Self-Assembly, Self-Organisation and Functions. *Chem Soc Rev* **2012**, *41*, 211–241.
- (95) Skotheim, T. A.; Elsenbaumer, R. L.; Reynolds, J. R.; *Handbook of Conducting Polymers*; Eds.; Marcel Dekker Inc. New York, **1998**
- (96) Müllen, K.; Scherf, U. *Organic Light Emitting Devices*, Eds.; VCH Weinheim, Germany, **2006**
- (97) Muccini, M. A Bright Future for Organic Field-Effect Transistors. *Nat. Mater.* **2006**, *5*, 605.

- (98) Mas-Torrent, M.; Rovira, C. Role of Molecular Order and Solid-State Structure in Organic Field-Effect Transistors. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 4833–4856.
- (99) Sun, S.-S.; Sariciftci, N. S. Organic Photovoltaics Mechanisms, Materials and Devices; Eds.; Taylor and Francis Boca Raton, FL, **2005**
- (100) Hains, A. W.; Liang, Z.; Woodhouse, M. A.; Gregg, B. A. Molecular Semiconductors in Organic Photovoltaic Cells. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6689–6735.
- (101) González-Rodríguez, D.; Schenning, A. P. H. J. Hydrogen-Bonded Supramolecular  $\pi$ -Functional Materials <sup>†</sup>. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 310–325.
- (102) Zhan, X.; Facchetti, A.; Barlow, S.; Marks, T. J.; Ratner, M. A.; Wasielewski, M. R.; Marder, S. R. Rylene and Related Diimides for Organic Electronics. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 268–284.
- (103) Weil, T.; Vosch, T.; Hofkens, J.; Peneva, K.; Müllen, K. The Rylene Colorant Family-Tailored Nanoemitters for Photonics Research and Applications. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9068–9093.
- (104) Huang, C.; Barlow, S.; Marder, S. R. Perylene-3,4,9,10-Tetracarboxylic Acid Diimides: Synthesis, Physical Properties, and Use in Organic Electronics. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 2386–2407.
- (105) Würthner, F.; Thalacker, C.; Diele, S.; Tschierske, C. Fluorescent J-Type Aggregates and Thermotropic Columnar Mesophases of Perylene Bisimide Dyes *Chem. Eur. J.*, **2001**, *7*, 2245-2253
- (106) Ghosh, S.; Li, X. Q.; Stepanenko, V.; Würthner, F.; Control of H- and J-Type  $\pi$  Stacking by Peripheral Alkyl Chains and Self-Sorting Phenomena in Perylene Bisimide Homo- and Heteroaggregates *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 11343–11357.
- (107) Cormier, R. A.; Gregg, B. A. Self-Organization in Thin Films of Liquid Crystalline Perylene Diimides. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 11004–11006.
- (108) Liu, S.-G.; Sui, G.; Cormier, R. A.; Leblanc, R. M.; Gregg, B. A. Self-Organizing Liquid Crystal Perylene Diimide Thin Films: Spectroscopy, Crystallinity, and Molecular Orientation. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 1307–1315.
- (109) Herbst, W.; Hunger, K.; Industrial Organic Pigments (Second Completely Revised Edition); Weinheim, **1997**.
- (110) Bao, Z.; Locklin, J. Organic Field-Effect Transistors; **2006**, Vol. CRC Press.

- (111) Gronheid, R.; Hofkens, J.; Köhn, F.; Weil, T.; Reuther, E.; Müllen, K.; De Schryver, F. C. Intramolecular Förster Energy Transfer in a Dendritic System at the Single Molecule Level. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2418–2419.
- (112) Weil, T.; Wiesler, U. M.; Herrmann, A.; Bauer, R.; Hofkens, J.; De Schryver, F. C.; Müllen, K. Polyphenylene Dendrimers with Different Fluorescent Chromophores Asymmetrically Distributed at the Periphery. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8101–8108.
- (113) Molinari, A. S.; Alves, H.; Chen, Z.; Facchetti, A.; Morpurgo, A. F. High Electron Mobility in Vacuum and Ambient for PDIF-CN<sub>2</sub> Single-Crystal Transistors. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2462–2463.
- (114) Görl, D.; Zhang, X.; Würthner, F. Molecular Assemblies of Perylene Bisimide Dyes in Water. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6328–6348.
- (115) Thompson, B. C.; Fréchet, J. M. J. Polymer–Fullerene Composite Solar Cells. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 58–77.
- (116) Würthner, F. Perylene Bisimide Dyes as Versatile Building Blocks for Functional Supramolecular Architectures. *Chem Commun* **2004**, 1564–1579.
- (117) Serin, J. M.; Brousmiche, D. W.; Fréchet, J. M. J. Cascade Energy Transfer in a Conformationally Mobile Multichromophoric Dendrimer. *Chem Commun* **2002**, 2605–2607.
- (118) O'NEIL, M.; NIEMCZYK, M.; SVEC, W.; Gosztola, D.; GAINES, G.; WASIELEWSKI, M. Picosecond Optical Switching Based on Biphotonic Excitation of an Electron Donor-Acceptor-Donor Molecule. *Science* **1992**, *257*, 63–65.
- (119) Shoaee, S.; An, Z.; Zhang, X.; Barlow, S.; Marder, S. R.; Duffy, W.; Heeney, M.; McCulloch, I.; Durrant, J. R. Charge Photogeneration in Polythiophene–perylene Diimide Blend Films. *Chem. Commun.* **2009**, 5445.
- (120) Oltean, M.; Calborean, A.; Mile, G.; Vidrighin, M.; Iosin, M.; Leopold, L.; Maniu, D.; Leopold, N.; Chiş, V. Absorption Spectra of PTCDI: A Combined UV–Vis and TD-DFT Study. *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* **2012**, *97*, 703–710.
- (121) Würthner, F.; Chen, Z.; Dehm, V.; Stepanenko, V. One-Dimensional Luminescent Nanoaggregates of Perylene Bisimides. *Chem. Commun.* **2006**, 1188.
- (122) Quante, H.; Müllen, K. Quaterylenebis (Dicarboximides). *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 1323–1325.

- (123) Kasha, M.; Rawls, H. R.; Ashraf El-Bayoumi, M. The Exciton Model in Molecular Spectroscopy. *Pure Appl. Chem.* **1965**, *11*, 371-392.
- (124) Würthner, F.; Kaiser, T. E.; Saha-Möller, C. R. J-Aggregates: From Serendipitous Discovery to Supramolecular Engineering of Functional Dye Materials. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3376–3410.
- (125) Gao, F.; Zhao, Y.; Liang, W. Vibronic Spectra of Perylene Bisimide Oligomers: Effects of Intermolecular Charge-Transfer Excitation and Conformational Flexibility. *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 2699–2708.
- (126) Mizuguchi, J.; Hino, K.; Sato, K.; Takahashi, H.; Suzuki, S. *N,N'*-Di-2-Pyridylperylene-3,4:9,10-Bis(dicarboximide). *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Rep. Online* **2005**, *61*, o437–o439.
- (127) Mizuguchi, J.; Hino, K.; Sato, K.; Takahashi, H.; Suzuki, S. *N,N'*-Di-3-Pyridylperylene-3,4:9,10-Bis(dicarboximide). *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Rep. Online* **2005**, *61*, o434–o436.
- (128) Hino, K.; Sato, K.; Takahashi, H.; Suzuki, S.; Mizuguchi, J. *N,N'*-Di-4-Pyridylperylene-3,4:9,10-Bis(dicarboximide). *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Rep. Online* **2005**, *61*, o440–o441.
- (129) Sato, K.; Mizuguchi, J. *N,N'*-Diphenylperylene-3,4:9,10-Bis(dicarboximide). *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Rep. Online* **2006**, *62*, o5008–o5009.
- (130) Mizuguchi, J. *N,N'*-Bis(2-phenethyl)perylene-3,4:9,10-bis-(carboximide), *Acta Crystallographica Section C*, **1998**, *C54*, 1479-1481
- (131) Hädicke, E.; Graser, F. Structures of Three Perylene-3, 4, 9, 10-Bis (Dicarboximide) Pigments. *Acta Crystallogr. C* **1986**, *42*, 195–198.
- (132) Percec, V.; Peterca, M.; Tadjiev, T.; Zeng, X.; Ungar, G.; Leowanawat, P.; Aqad, E.; Imam, M. R.; Rosen, B. M.; Akbey, U.; *et al.* Self-Assembly of Dendronized Perylene Bisimides into Complex Helical Columns. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 12197–12219.
- (133) Percec, V.; Hudson, S. D.; Peterca, M.; Leowanawat, P.; Aqad, E.; Graf, R.; Spiess, H. W.; Zeng, X.; Ungar, G.; Heiney, P. A. Self-Repairing Complex Helical Columns Generated via Kinetically Controlled Self-Assembly of Dendronized Perylene Bisimides. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 18479–18494.



- (134) Percec, V.; Sun, H.-J.; Leowanawat, P.; Peterca, M.; Graf, R.; Spiess, H. W.; Zeng, X.; Ungar, G.; Heiney, P. A. Transformation from Kinetically into Thermodynamically Controlled Self-Organization of Complex Helical Columns with 3D Periodicity Assembled from Dendronized Perylene Bisimides. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 4129–4148.
- (135) Chung, H.; Diao, Y. Polymorphism as an Emerging Design Strategy for High Performance Organic Electronics. *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 3915–3933.
- (136) Sahoo, D.; Peterca, M.; Aqad, E.; Partridge, B. E.; Heiney, P. A.; Graf, R.; Spiess, H. W.; Zeng, X.; Percec, V. Tetrahedral Arrangements of Perylene Bisimide Columns *via* Supramolecular Orientational Memory. *ACS Nano* **2017**.
- (137) Sarbu, A.; Biniek, L.; Guenet, J.-M.; Mésini, P. J.; Brinkmann, M. Reversible J- to H-Aggregate Transformation in Thin Films of a Perylenebisimide Organogelator. *J Mater Chem C* **2015**, *3*, 1235–1242.
- (138) Gregg, B. A. Evolution of Photophysical and Photovoltaic Properties of Perylene Bis (Phenethylimide) Films upon Solvent Vapor Annealing. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 852–859.
- (139) Wagner, W.; Wehner, M.; Stepanenko, V.; Ogi, S.; Würthner, F. Living Supramolecular Polymerization of a Perylene Bisimide Dye into Fluorescent J-Aggregates. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**.
- (140) Sarbu, A.; Hermet, P.; Maurin, D.; Djurado, D.; Biniek, L.; Diebold, M.; Bantignies, J. L.; Mésini, P.; Brinkmann, M. Supramolecular organization of a H-bonded perylene bisimide organogelator determined by transmission electron microscopy, grazing incidence X-ray diffraction and polarized infra-red spectroscopy *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2017**, Advance Article
- (141) Shukla, D.; Nelson, S. F.; Freeman, D. C.; Rajeswaran, M.; Ahearn, W. G.; Meyer, D. M.; Carey, J. T. Thin-Film Morphology Control in Naphthalene-Diimide-Based Semiconductors: High Mobility N-Type Semiconductor for Organic Thin-Film Transistors. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 7486–7491.
- (142) Basak, S.; Nanda, J.; Banerjee, A. Assembly of Naphthalenediimide Conjugated Peptides: Aggregation Induced Changes in Fluorescence. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 6891.



- (143) Basak, S.; Nandi, N.; Baral, A.; Banerjee, A. Tailor-Made Design of J- or H-Aggregated Naphthalenediimide-Based Gels and Remarkable Fluorescence Turn On/Off Behaviour Depending on Solvents. *Chem Commun* **2015**, *51*, 780–783.
- (144) Molla, M. R.; Ghosh, S. Structural Variations on Self-Assembly and Macroscopic Properties of 1,4,5,8-Naphthalene-Diimide Chromophores. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 95–105.
- (145) Ichikawa, M.; Yokota, Y.; Jeon, H.-G.; Banoukepa, G. de R.; Hirata, N.; Oguma, N. Comparative Study of Soluble Naphthalene Diimide Derivatives Bearing Long Alkyl Chains as N-Type Organic Thin-Film Transistor Materials. *Org. Electron.* **2013**, *14*, 516–522.
- (146) Pandeewar, M.; Khare, H.; Ramakumar, S.; Govindaraju, T. Crystallographic Insight-Guided Nanoarchitectonics and Conductivity Modulation of an N-Type Organic Semiconductor through Peptide Conjugation. *Chem Commun* **2015**, *51*, 8315–8318.
- (147) Ofir, Y.; Zelichenok, A.; Yitzchaik, S. 1, 4; 5, 8-Naphthalene-Tetracarboxylic Diimide Derivatives as Model Compounds for Molecular Layer Epitaxy. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 2142–2149.
- (148) Dey, A.; Kalita, A.; Krishnan Iyer, P. High-Performance N-Channel Organic Thin-Film Transistor Based on Naphthalene Diimide. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 12295–12301.
- (149) Jones, B. A.; Facchetti, A.; Marks, T. J.; Wasielewski, M. R. Cyanonaphthalene Diimide Semiconductors for Air-Stable, Flexible, and Optically Transparent N-Channel Field-Effect Transistors. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 2703–2705.
- (150) Kalita, A.; Subbarao, N. V. V.; Iyer, P. K. Large-Scale Molecular Packing and Morphology-Dependent High Performance Organic Field-Effect Transistor by Symmetrical Naphthalene Diimide Appended with Methyl Cyclohexane. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 12772–12779.
- (151) Kolhe, N. B.; Devi, R. N.; Senanayak, S. P.; Jancy, B.; Narayan, K. S.; Asha, S. K. Structure Engineering of Naphthalene Diimides for Improved Charge Carrier Mobility: Self-Assembly by Hydrogen Bonding, Good or Bad? *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 15235.

- (152) Ghule, N. V.; Bhosale, R. S.; Puyad, A. L.; Bhosale, S. V.; Bhosale, S. V. Naphthalenediimide Amphiphile Based Colorimetric Probe for Recognition of Cu<sup>2+</sup> and Fe<sup>3+</sup> Ions. *Sens. Actuators B Chem.* **2016**, *227*, 17–23.
- (153) Mukhopadhyay, P.; Iwashita, Y.; Shirakawa, M.; Kawano, S.; Fujita, N.; Shinkai, S. Spontaneous Colorimetric Sensing of the Positional Isomers of Dihydroxynaphthalene in a 1D Organogel Matrix. *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1622–1625.
- (154) Purdum, G. E.; Yao, N.; Woll, A.; Gessner, T.; Weitz, R. T.; Loo, Y.-L. Understanding Polymorph Transformations in Core-Chlorinated Naphthalene Diimides and Their Impact on Thin-Film Transistor Performance. *Adv. Funct. Mater.* **2016**, *26*, 2357–2364.
- (155) Li, G.-B.; Yang, Q.-Y.; Pan, R.-K.; Liu, S.; Xu, Y.-W. Supramolecular Structural Transformation of N,N'-bis(4-Pyridylmethyl)-Naphthalene Diimide and Fluorescence Water Sensing. *New J Chem* **2017**, *41*, 6160–6166.
- (156) Nicolas-Gomez, M.; Martínez-Otero, D.; Dorazco-González, A. Crystal Structure of N , N '-Bis[(pyridin-4-Yl)methyl]naphthalene Diimide. *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Rep. Online* **2014**, *70*, o985–o986.
- (157) See, K. C.; Landis, C.; Sarjeant, A.; Katz, H. E. Easily Synthesized Naphthalene Tetracarboxylic Diimide Semiconductors with High Electron Mobility in Air. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 3609–3616.
- (158) Kozycz, L. M.; Guo, C.; Manion, J. G.; Tilley, A. J.; Lough, A. J.; Li, Y.; Seferos, D. S. Enhanced Electron Mobility in Crystalline Thionated Naphthalene Diimides. *J Mater Chem C* **2015**, *3*, 11505–11515.
- (159) Ikkanda, B. A.; Iverson, B. L. Exploiting the Interactions of Aromatic Units for Folding and Assembly in Aqueous Environments. *Chem Commun* **2016**, *52*, 7752–7759.

*Chapitre I: Etat de l'art*

*Chapitre I: Etat de l'art*

**Chapitre II: Mécanismes  
d'agrégation, diagramme de phase  
et structure d'organogélateurs à  
cœur naphthalène diimide utilisés  
comme agents nucléants de  
polymères conjugués**

## Sommaire

Résumé .....	86
I. Introduction .....	88
II. Stabilité thermique des composés .....	93
III. Impact de l'espaceur flexible sur les propriétés d'agrégation en solutions des NDIs .....	95
III.1. Rôle du solvant sur la gélification.....	95
III.2. Agrégation des composés <b>NDI2</b> et <b>NDI4</b> en fonction de la concentration.....	97
III.3. Processus de gélification dans la <i>trans</i> -décaline: établissement d'un diagramme de phase .....	99
III.3.a. Construction du diagramme de phase à faibles concentrations .....	100
III.3.b. Analyse FTIR des composés : origine des bandes et différences entre <b>NDI2</b> et <b>NDI4</b> à température ambiante.....	102
III.3.c. Construction du diagramme de phase à hautes concentrations.....	106
III.3.c. Diagramme de phase final .....	108
IV. Influence de la vitesse de refroidissement sur la morphologie et les caractéristiques structurales de l'organogélateur <b>NDI2</b> .....	111
IV.1. Morphologie macroscopique et microscopique des gels .....	111
IV.2. Différences spectroscopiques entre les gels refroidis lentement et rapidement.....	115
IV.3. Différences dans la stabilité thermique des fibres dans les gels selon le type de refroidissement .....	117
IV.4. Impact du séchage sur la morphologie et la structure des fibres de <b>NDI2</b> .....	119
IV.4. Etude structurale: proposition d'un modèle d'empilement moléculaire pour les gels de <b>NDI2</b> .....	122
IV.4.a. Preuve de la similitude des fibres obtenues de la phase gel et celles obtenues par SVA de chloroforme.....	124
IV.4.b. Proposition d'un modèle structural pour les fibres de <b>NDI2</b> .....	128

*Chapitre II: Mécanismes d'agrégation, diagramme de phase et structure d'organogélateurs à cœur naphthalène diimide utilisés comme agents nucléants de polymères conjugués*

V. Influence de la vitesse de refroidissement sur la morphologie et l'empilement moléculaire de l'organogélateur <b>NDI4</b> : comparaison avec <b>NDI2</b> .....	132
V.1. Morphologie macroscopique et microscopique des gels.....	132
V.2. Différences spectroscopiques et dans la stabilité thermiques des gels refroidis lentement et rapidement.....	134
V.3. Etude structurale: proposition d'un modèle d'empilement moléculaire pour les gels de <b>NDI4</b> .....	136
VI. Conclusion.....	139
Bibliographie.....	142

## Résumé

Dans ce chapitre, nous analysons les propriétés d'agrégation de deux composés comportant un cœur naphthalène diimide (NDI) avec pour substituants des groupements amides et des dendrons trialkoxyphényles. Ces deux composés diffèrent par la longueur de la chaîne flexible entre leur cœur naphthalène et leurs groupements amides (2 liaisons C-C pour **NDI2** et 4 pour **NDI4**, Figure 4).

Dans un premier temps, nous étudions la stabilité et le comportement thermique des deux composés. Ensuite, nous analysons leur comportement en solution, plus spécifiquement leur processus d'agrégation dans certains solvants. Un diagramme de phase peut être obtenu dans la *trans*-décaline en déterminant la température de dissociation/agrégation par les spectroscopies UV-Visible (évolution de l'agrégation pour les faibles concentrations) et FTIR (évolution des liaisons hydrogène pour les concentrations élevées).

Dans une dernière partie, on observe l'influence de la vitesse du refroidissement des gels sur la morphologie (SAXS, MOP) et la structure (spectroscopies UV-Visible, FTIR et MET) de ceux-ci. Les deux composés forment des fibres fines (voire des rubans pour **NDI2**) quand la vitesse de refroidissement est lente (7 °C/h) et des amas de fibres lorsqu'elle est rapide (trempe d'une solution à haute température à 0 °C). L'étude des fibres en solution par spectroscopie FTIR montre que :

- **NDI2** met en jeu deux types de liaisons hydrogène, **NDI4** qu'un seul type.
- le changement de vitesse du refroidissement modifie les liaisons hydrogène de **NDI2**, pas celles de **NDI4**.

Les spectres UV-Visible ne changent pas avec la vitesse de refroidissement et ne montrent aucune trace de  $\pi$ -stacking entre cœurs NDI.

Les fibres séchées étudiées par MET en diffraction électronique ne montrent pas de différences de structure pour les gels de **NDI2** quand la vitesse de refroidissement change. En revanche pour les gels de **NDI4**, nous avons une direction de cristallisation préférentielle qui dépend de la vitesse de trempe des échantillons.

On peut aussi obtenir les fibres de **NDI2** par traitement en vapeurs de chloroforme. La phase gel est caractérisée par une maille monoclinique:  $a = 24.3 \text{ \AA}$ ,  $b = 32.3 \text{ \AA}$ ,  $c = 9.87 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \gamma = 90^\circ$  et



*Chapitre II: Mécanismes d'agrégation, diagramme de phase et structure d'organogélateurs à cœur naphthalène diimide utilisés comme agents nucléants de polymères conjugués*

$\beta = 97^\circ$ . Par analogie pour le **NDI4**, nous obtenons une maille telle que:  $a = 24 \text{ \AA}$ ,  $b = 36 \text{ \AA}$  et  $c = 10 \text{ \AA}$ . Un modèle d'empilement moléculaire est proposé pour **NDI2** et **NDI4**.

## I. Introduction

Le but de ce chapitre est d'étudier l'influence de l'espaceur flexible entre le cœur naphthalène diimide et les groupements amides sur les propriétés thermiques et d'agréations de deux organogélateurs à cœur NDI.

Molla et al.<sup>1</sup> ont synthétisé et étudié l'agrégation en solution d'organogélateurs NDI-*n* comprenant un cœur NDI relié à deux dendrons par un espaceur flexible  $-(CH_2)_n-$  et un groupement amide (Figure 1).

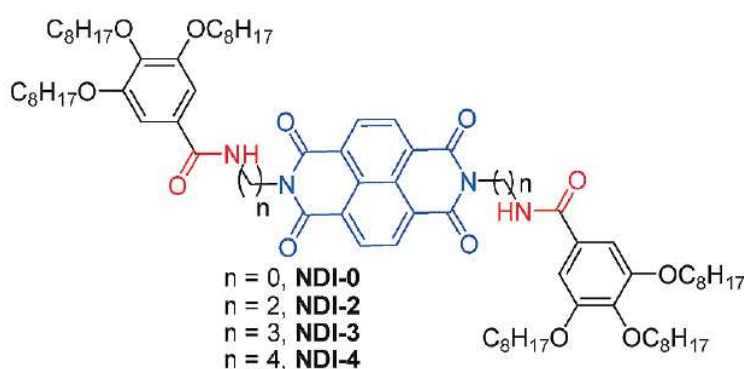


Figure 1: Structure chimique des molécules à cœur NDI étudiés par Molla et al<sup>1</sup>.

Ces auteurs ont montré que ces composés formaient des gels dans le mélange MCH/CHCl<sub>3</sub> (95/5). La formation de gel s'explique par leur auto-assemblage en objets fibrillaires. Un diagramme de phase a été établi pour chaque composé. Aucune étude structurale n'a été menée sur ces composés notamment à cause du désordre structural au sein de ceux-ci et donc à la faible quantité d'informations que fournissent les analyses par diffraction de ces composés. Les seules études structurales complètes ont été faites sur des monocristaux<sup>2,3</sup> de dérivés de NDI mais qui ne forment pas de gels. La longueur de l'espaceur influe sur l'empilement: quand l'espaceur augmente d'un carbone (Figures 2a et c), l'empilement moléculaire devient totalement différent (Figure 2) passant d'une maille monoclinique (Figure 2b) à une maille triclinique (Figure 2d) où la distance d'empilement entre cœurs NDIs passe de 5.1 Å à 3.3 Å.

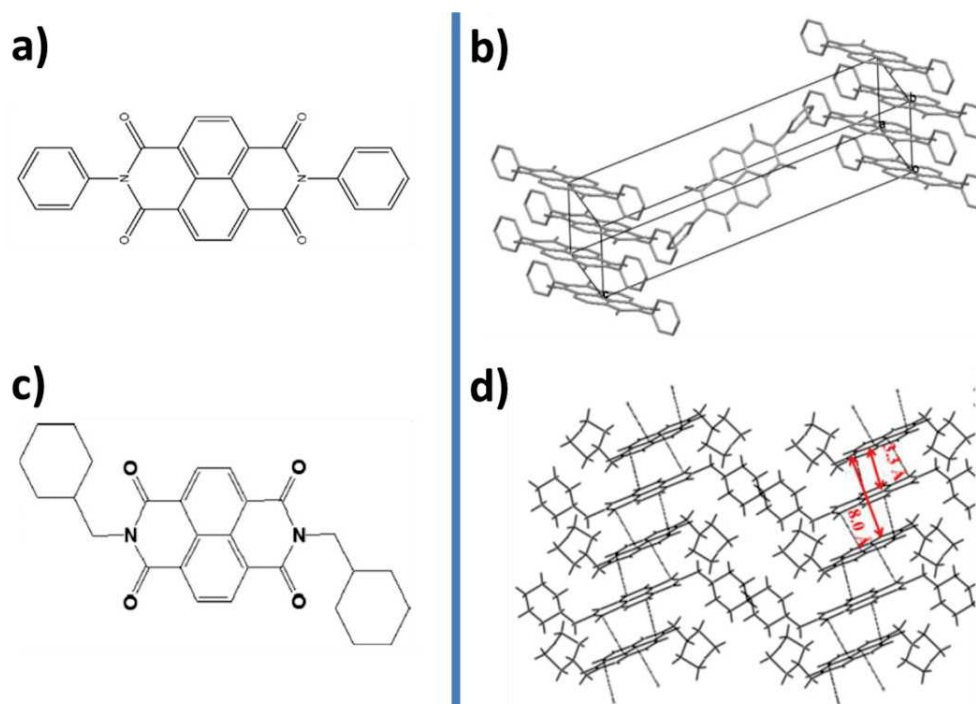


Figure 2: a) et c) Structures chimiques et b) et d) empilements moléculaires correspondants de monocristaux de NDI selon la longueur de leur espaceur flexible<sup>2,3</sup>.

Des études poussées en diffraction et donc des modèles d'empilement moléculaire complexes de composés  $\pi$ -conjugués dendronisés ont été proposés pour des composés à base de cœur PBI. Percec et al.<sup>4</sup> ont étudié des molécules à base de pérylène bisimide avec des espaceurs flexibles différents entre les cœurs PBIs et les groupements trialkoxyphényles (Figure 3). En recoupant les données obtenues par DSC, SAXS et WAXS, Percec et al. ont proposé un empilement moléculaire pour chaque composé et ont noté que l'empilement moléculaire pouvait être modifié en changeant l'espaceur flexible<sup>4</sup>. Pour tous les composés, les modèles proposés sont des hélices supramoléculaires, mais avec des empilements en dimère ou en tétramère et avec des distances de  $\pi$ -stacking différentes (Figure 3). La maille cristalline peut aussi changer de monoclinique (pour  $m = 1$ ) à orthorhombique (pour  $m = 0, 2, 3, 4$ ). Toutefois, ces composés ne comportent pas de groupements amides et leur auto-assemblage est surtout dicté par le  $\pi$ -stacking entre cœurs PBIs.

Chapitre II: Mécanismes d'agrégation, diagramme de phase et structure d'organogélateurs à cœur naphthalène diimide utilisés comme agents nucléants de polymères conjugués

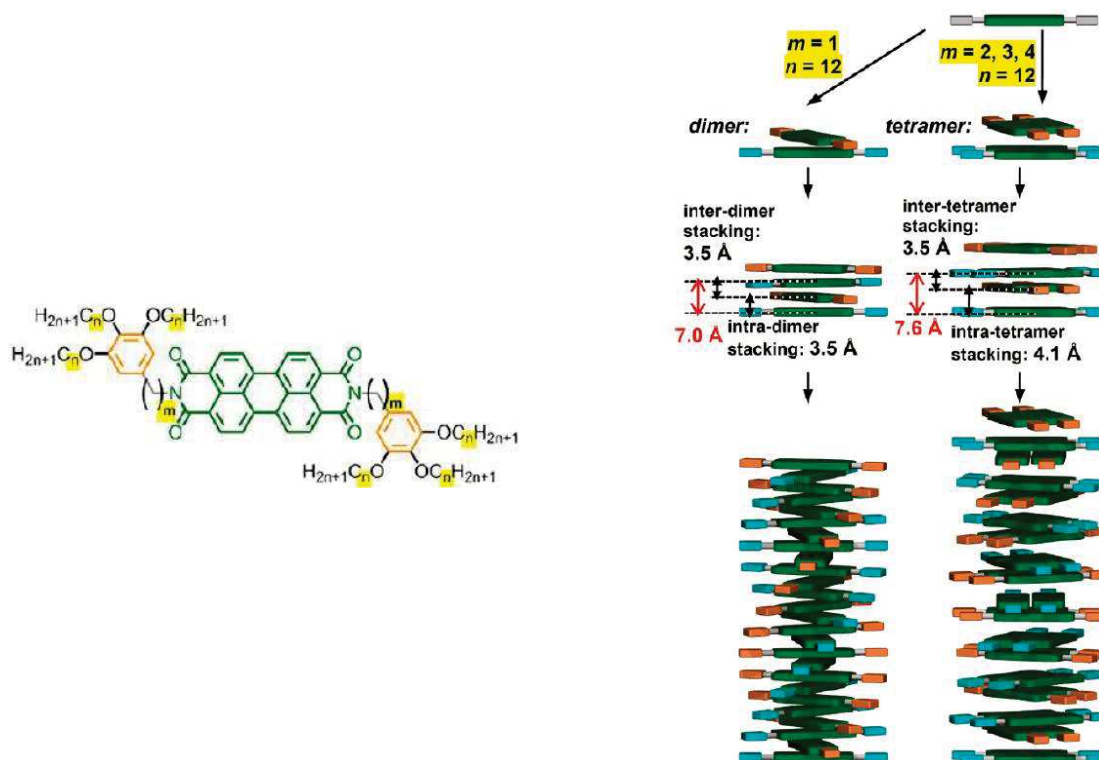


Figure 3: Structure chimique des PBIs étudiés par Percec et al. et modèles d'empilement moléculaire proposés correspondants<sup>4</sup>.

Dans ce chapitre, deux molécules ont été choisies **NDI2** et **NDI4** (voir Figure 4) pour être comparées: ce sont des molécules symétriques à cœur naphthalène diimide avec deux groupements amides et deux dendrons trialkoxyphényles. La seule différence entre ces deux molécules est le nombre de carbone entre leur cœur naphthalène et leurs groupements amides (2 pour **NDI2** et 4 pour **NDI4**).

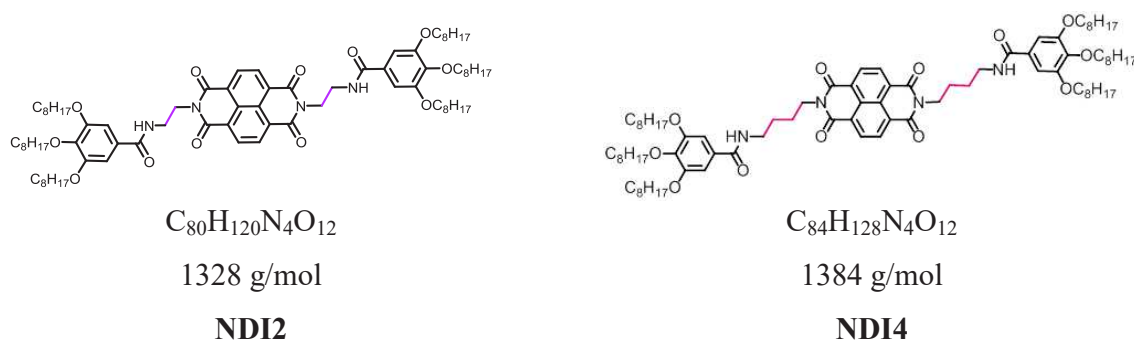


Figure 4: Structure chimique du **NDI2** et du **NDI4**.

Chapitre II: Mécanismes d'agrégation, diagramme de phase et structure d'organogélateurs à cœur naphthalène diimide utilisés comme agents nucléants de polymères conjugués

Ces molécules s'auto-assemblent par deux types d'interactions: le cœur naphthalène permet des interactions de type  $\pi$ -stacking au sein du matériau et les groupements amides des liaisons hydrogène (Figure 5).

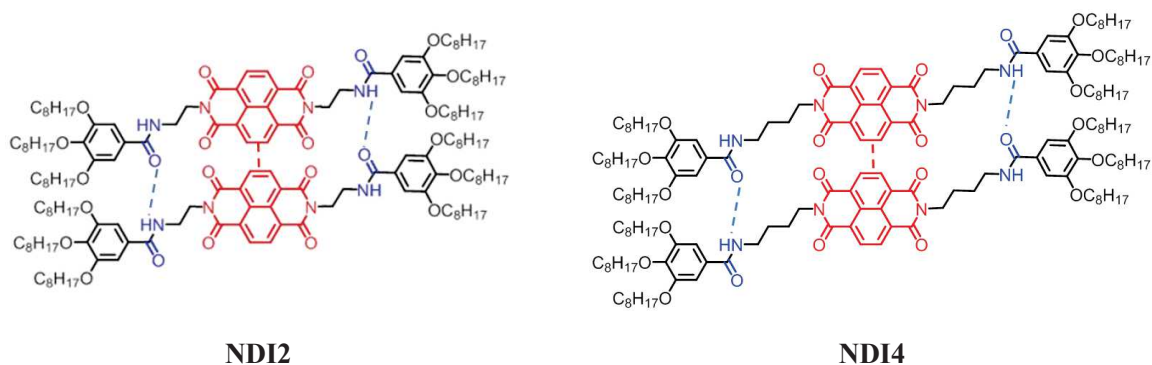


Figure 5: Interactions possibles au sein des composés NDIs:  $\pi$ -stacking (pointillés rouges) et liaisons hydrogène (bleus).

Selon le positionnement des cœurs NDIs par rapport à celui des amides, ces deux interactions peuvent être en compétition lors de la formation d'agrégats<sup>5,6</sup> et induire des empilements moléculaires différents.

Ces deux molécules s'auto-assemblent en solution pour former des gels<sup>1</sup>: ce sont des organogélateurs dans certains solvants. Dans ce chapitre, nous nous intéressons aux propriétés physico-chimiques de ces composés, tout d'abord en solution avec des études spectroscopiques pour étudier les différentes interactions entrant en jeu (le  $\pi$ -stacking avec la spectroscopie UV-Visible et les liaisons hydrogène avec la spectroscopie FTIR) et une étude morphologique des objets in-situ par SAXS. Puis, l'état solide de ces objets est étudié pour donner des indications sur la morphologie dans un premier temps par la microscopie électronique en transmission en champ clair (MET) puis des informations structurales plus poussées en diffraction électronique. Un diagramme de phase (concentration, température) est établi pour **NDI2** et pour **NDI4** dans la *trans*-décaldine. En effet, afin de maîtriser la formation de matériaux hybrides agent nucléant:polymère conjugué, nous devons connaître le mécanisme et les conditions (température, concentration) de formation des organogels utilisés comme agents nucléants. A plusieurs reprises, nous comparons les résultats obtenus pour les composés à base de NDI avec ceux obtenus pour des analogues à base de PBI étudiés par Alexandru Sarbu<sup>7</sup>. La molécule de **PBIC8**

*Chapitre II: Mécanismes d'agrégation, diagramme de phase et structure d'organogélateurs à cœur naphthalène diimide utilisés comme agents nucléants de polymères conjugués*

(Figure 6 ci-dessous) est similaire au **NDI2**, il n'y a que le cœur naphthalène diimide qui est remplacé par un cœur pérylène bisimide.

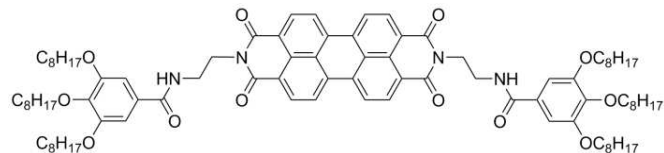


Figure 6: *Structure chimique du PBIC8.*

## II. Stabilité thermique des composés

Les deux composés **NDI2** et **NDI4** sont stables à l'air et à température ambiante<sup>8</sup>. Cependant, nous sommes amenés à les chauffer pour les solubiliser dans certains solvants ou pour étudier leur polymorphisme à l'état solide. Pour les utiliser sans risquer de les dégrader, nous avons mesuré leur température de dégradation à l'état solide par analyse thermogravimétrique (Figure 1 Partie Expérimentale).

Le composé **NDI2** commence à se dégrader à 280 °C, **NDI4** à 350 °C. Le fait d'ajouter des liaisons C-C entre le cœur naphthalène et les groupements phényles stabilise chimiquement le composé<sup>9,10</sup>.

Une fois ces températures de dégradation déterminées, les transitions de phases à l'état solide ont été étudiées par DSC (voir Figure 7 ainsi que le Tableau 1).

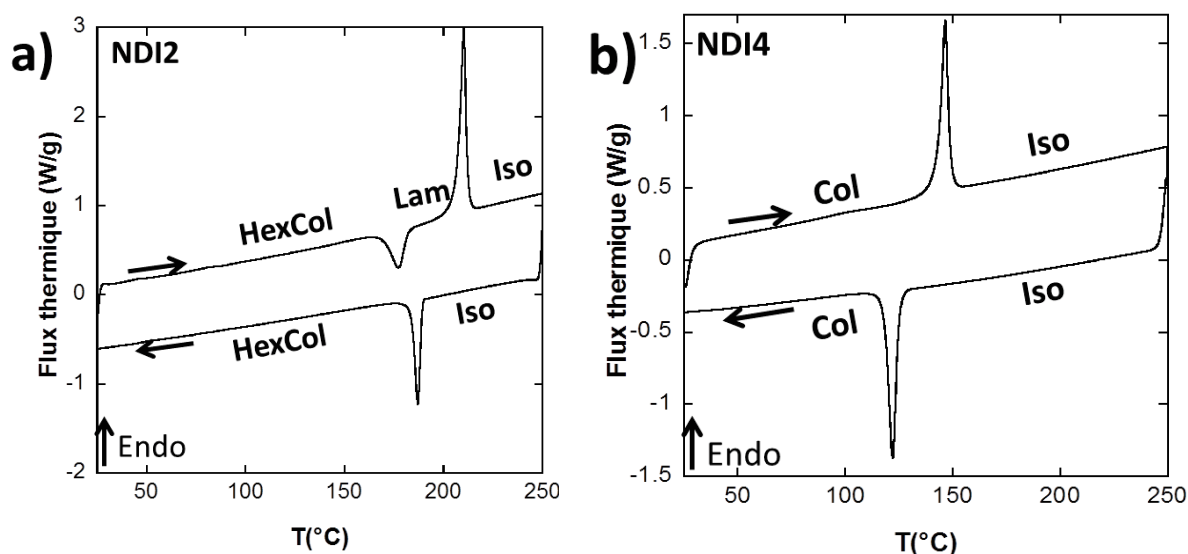


Figure 7: Courbes DSC à 10 °C/min pour a) **NDI2** et b) **NDI4**.

Courbe	Composé	Liste des transitions	
		Chauffe	Refroidissement
a)	<b>NDI2</b>	<b>HexCol - (177 °C, -30 kJ/mol) – Lam – (210 °C, 72 kJ/mol) – Isotrope</b>	<b>Isotrope – (187 °C, -39 kJ/mol) – HexCol</b>
b)	<b>NDI4</b>	<b>Col - (147 °C, 48 kJ/mol) - Isotrope</b>	<b>Isotrope – (122 °C, -52 kJ/mol) - Col</b>

Tableau 1: Liste des températures et enthalpies de transition pour **NDI2** et **NDI4**

On voit une très nette différence entre **NDI2** qui subit trois transitions au cours d'un cycle de DSC (Figure 7a) et **NDI4** qui n'en subit que deux (Figure 7b). Ceci indique que **NDI2** est polymorphe quand la température change alors que **NDI4** ne présente qu'une structure ordonnée à l'état solide. De plus, la température de fusion de **NDI2** (210 °C) est plus élevée que celle de **NDI4** (147 °C) et l'enthalpie de transition correspondante est plus élevée pour **NDI2** que pour **NDI4**. Ceci prouve que les interactions mises en jeu dans le **NDI2** solide sont plus fortes que celles du **NDI4** solide. L'étude détaillée du polymorphisme du **NDI2** sera présentée dans le **Chapitre III**.



### III. Impact de l'espaceur flexible sur les propriétés d'agrégation en solutions des NDIs

#### III.1. Rôle du solvant sur la gélification

Pour étudier les propriétés d'agrégation en solution de nos composés, il a fallu déterminer quels solvants utiliser et dans quel état se trouvent les composés dans ces solvants. Le Tableau 2 ci-dessous est un récapitulatif des solvants utilisés et des phases observées.

Solvant	NDI2	NDI4	Solvant	NDI2	NDI4
Toluène	Soluble*	Soluble*	CCl <sub>4</sub>	Gel*	Gel*
Chloroforme	Soluble	Soluble	Cyclohexane	Gel	Gel
1,2-dichlorobenzène	Soluble*	Soluble*	Décaline	Gel	Gel
Dichlorométhane	Soluble	Soluble	Méthylcyclohexane	Gel*	Gel*
Benzène	Précipité*	Précipité*	o-xylène	Gel	Gel
Acétone	Précipité	Précipité	p-xylène	Gel	Gel
Méthanol	Précipité	Précipité	<i>trans</i> -décaline	Gel	Gel
Ethanol	Précipité	Précipité	Tetrachloroéthylène	Gel*	Soluble*

Tableau 2: Tableau récapitulatif de la solubilité des **NDI2** et **NDI4** dans différents solvants.

\*Informations données par Ghosh et al.<sup>1</sup>

**NDI2** et **NDI4** ont le même comportement dans tous les solvants étudiés. Quand le composé est soluble, sa solubilisation se fait simplement par agitation à température ambiante. Quand il n'est pas soluble, on chauffe le mélange composé/solvant jusqu'à dissolution complète et on laisse refroidir. Deux cas peuvent alors se présenter: soit le composé forme un gel, soit il précipite. Pour vérifier que les produits ne se sont pas dégradés au cours de la solubilisation, nous avons analysé par CCM les solutions pour différentes températures et temps de chauffe. Pour la majorité des solvants, la solubilisation est complète en agitant les solutions pendant 30 minutes à 20 °C en dessous de la température d'ébullition du solvant (soit une température maximale de 120 °C). En revanche, dans la décaline et la *trans*-décaline, la solubilisation se fait à 120 °C au bout de 30 min. Au-delà de cette température, les composés se dégradent.

Chapitre II: Mécanismes d'agrégation, diagramme de phase et structure d'organogélateurs à cœur naphthalène diimide utilisés comme agents nucléants de polymères conjugués

Dans la suite de ce chapitre, nous nous concentrerons sur deux solvants: le chloroforme (pour l'état soluble) et la *trans*-décàline (pour l'état gel) (Voir Figure 8 ci-dessous). Les gels ont été préparés au minimum trois jours avant chaque analyse.

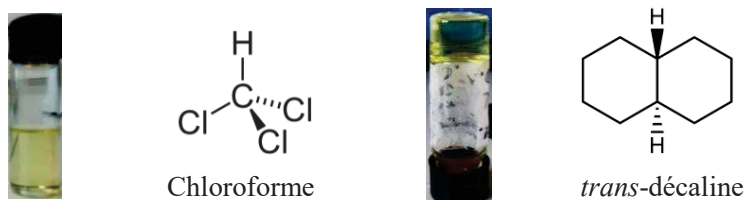


Figure 8: Aspect d'une solution de **NDI2** dans le chloroforme et dans la *trans*-décàline ainsi que les formules chimiques des solvants associées.

Jusqu'à présent, l'agrégation des composés dans les différents solvants n'a été jugée que visuellement. Pour avoir des informations plus précises sur le phénomène d'agrégation, nous avons mesuré, pour la même concentration des composés (0.5 mg/mL), les spectres d'absorption UV-Visible dans le chloroforme (Figure 9 en vert) et dans la *trans*-décàline (Figure 9 en rouge).

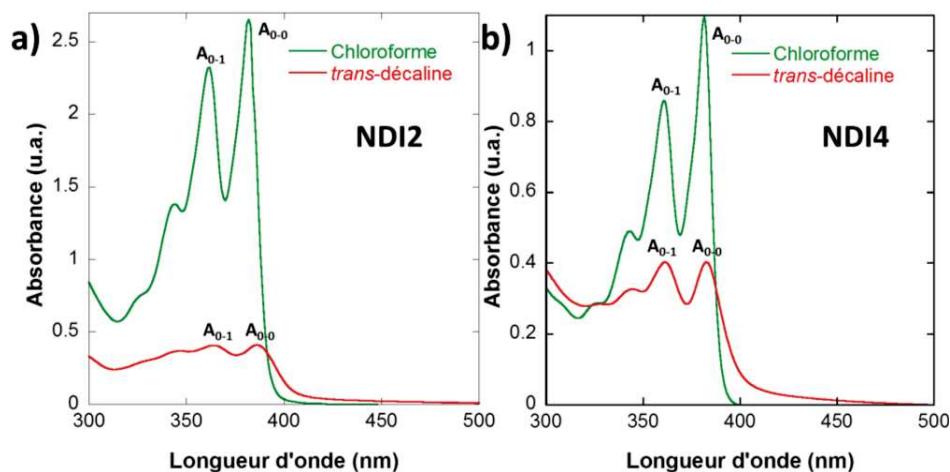


Figure 9: Spectres d'absorption UV-Visible de a) **NDI2** et b) **NDI4** dans du  $\text{CHCl}_3$  (vert) et dans la *trans*-décàline (rouge) à 0.5 mg/mL.

Les deux composés se comportent de la même manière. Pour une même concentration, les spectres dans le chloroforme (en vert) absorbent 3 à 5 fois plus que les spectres dans la *trans*-décàline (en rouge) ce qui montre déjà un phénomène d'agrégation dans la *trans*-décàline. De

plus, la forme du spectre n'est pas la même selon le solvant. Dans le chloroforme, le rapport  $A_{0-0}/A_{0-1}$  est bien supérieur à 1 tandis que dans la *trans*-décaldine, ce rapport est inférieur à 1.

En effet, tout mécanisme d'agrégation tend à fortement modifier le spectre UV-Visible de ce type de molécules. Un fort  $\pi$ -stacking provoque un élargissement et/ou un déplacement important du spectre de la molécule seule. En revanche, si le  $\pi$ -stacking est négligeable, on observe juste une variation de la structure vibronique des spectres UV-Visible avec en particulier un changement des intensités des différentes composantes vibroniques.

Les spectres de **NDI2** (Figure 9a en vert) et de **NDI4** (Figure 9b en vert) dans le chloroforme correspondent à un état dissocié. Ils sont constitués d'une structure vibronique typique de cycles aromatiques. Le mode de phonon impliqué a une énergie de 0.16 eV et correspond à un mode d'étirement de la liaison C=C (dans le spectre IR, les bandes de vibrations C=C correspondent à 0.20 eV). La composante  $A_{0-0}$  est la plus intense dans la structure vibronique de la molécule dissociée. Ceci indique un faible couplage électron-phonon.

Contrairement à ce qui a pu être observé pour les PBIs<sup>11</sup>, il n'y a pas d'apparition de bandes d'absorption vers les plus faibles ou les plus grandes longueurs d'onde, ni même un déplacement significatif de la position des bandes entre l'état dissocié et l'état agrégé. Dans notre cas, on voit un déplacement de 3 nm pour le pic  $A_{0-0}$ , (385 nm dans la *trans*-décaldine contre 382 nm dans le chloroforme). Ceci est trop faible pour être jugé comme étant un agrégat de type J et peut être attribué au solvatochromisme car les spectres sont mesurés dans des solvants différents<sup>12</sup>. L'absence de décalage fort et d'élargissement du spectre UV-Visible à l'état agrégé montre que les cœurs NDIs ne sont pas  $\pi$ -stackés: l'agrégation implique donc d'autres liaisons. On verra plus tard qu'il s'agit des liaisons hydrogène entre amides. Par la suite, la valeur du rapport  $A_{0-0}/A_{0-1}$  sera utilisée comme mesure pour distinguer état agrégé et dissocié.

### III.2. Agrégation des composés NDI2 et NDI4 en fonction de la concentration

Nous avons fait varier la concentration dans le chloroforme et dans la *trans*-décaldine du **NDI2** et du **NDI4** pour déterminer s'il y avait une concentration critique à partir de laquelle l'agrégation a lieu. Les spectres d'absorption UV-Visible mesurés sont présentés sur la Figure 10 ci-dessous pour le **NDI2** dans a) le chloroforme et b) la *trans*-décaldine entre  $10^{-6}$  %m/m et  $10^{-1}$  %m/m.

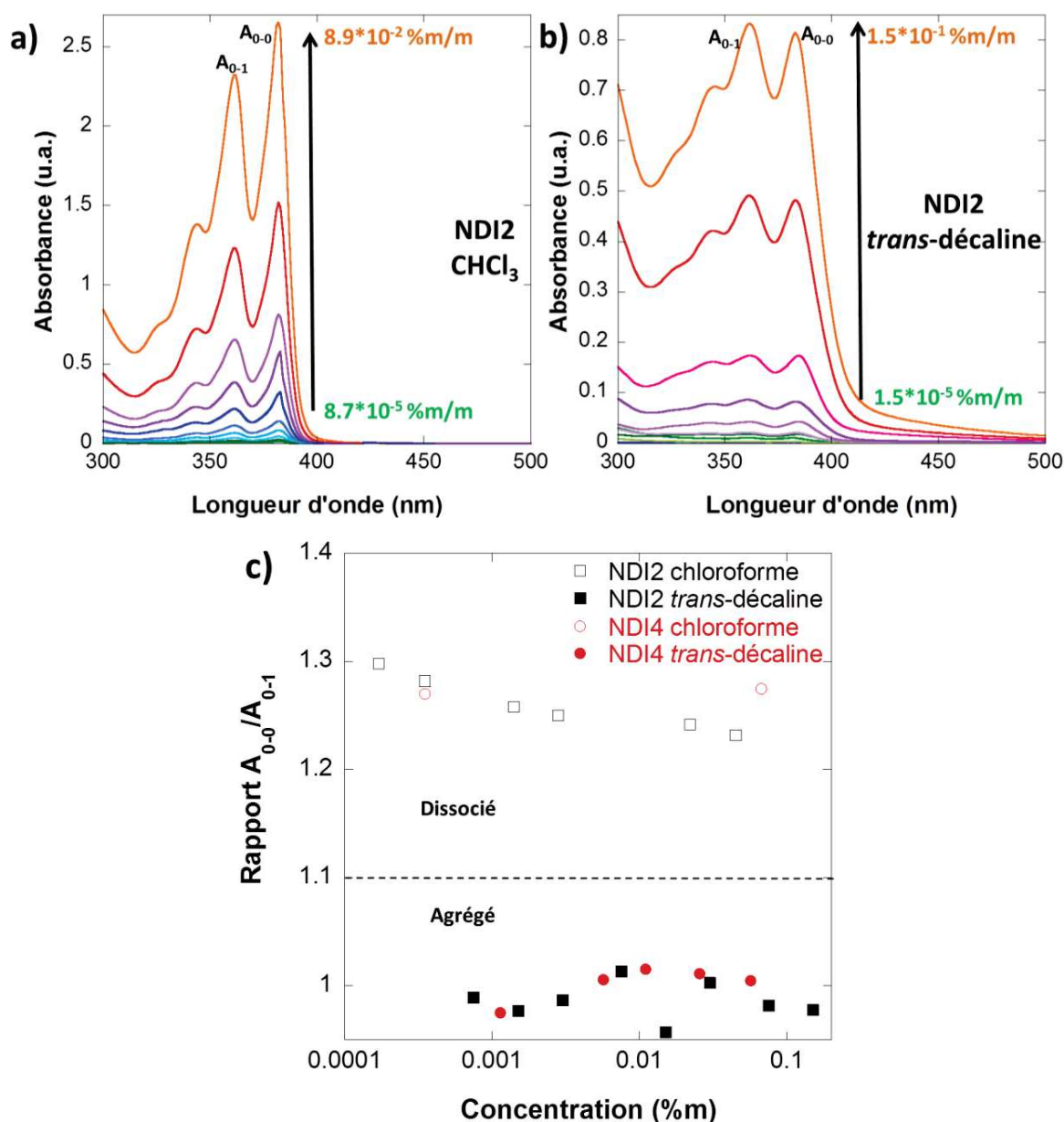


Figure 10: Evolution du spectre d'absorption UV-Visible du **NDI2** en fonction de la concentration dans deux solvants: a) du CHCl<sub>3</sub> et b) de la trans-décaldine de 10<sup>-6</sup> %m/m à 10<sup>-1</sup> %m/m. c) Rapport A<sub>0-0</sub>/A<sub>0-1</sub> pour **NDI2** et **NDI4** dans CHCl<sub>3</sub> et dans la trans-décaldine en fonction de la concentration en pourcentage massique (échelle log).

On observe que de 9.10<sup>-5</sup> %m/m à 9.10<sup>-2</sup> %m/m dans le chloroforme (Figure 10a) et de 1.5.10<sup>-5</sup> %m/m à 1.5.10<sup>-1</sup> %m/m dans la trans-décaldine (Figure 10b), l'absorbance varie de façon

linéaire avec  $c$  et suit donc la loi de Beer-Lambert. Ceci veut dire que le coefficient d'extinction ne dépend pas de  $c$  et donc qu'il n'y a pas de changement dans l'agrégation des différents composés. On peut calculer le coefficient d'extinction molaire (Tableau 3) des composés dans chaque solvant.

Composé/Solvant	CHCl <sub>3</sub>	<i>trans</i> -décàline
<b>NDI2</b>	$2.8.10^3 \text{ M}^{-1}.\text{mm}^{-1}$	$8.5.10^2 \text{ M}^{-1}.\text{mm}^{-1}$
<b>NDI4</b>	$1.5.10^3 \text{ M}^{-1}.\text{mm}^{-1}$	$4.7.10^2 \text{ M}^{-1}.\text{mm}^{-1}$

Tableau 3: Coefficients d'extinction molaire pour **NDI2** et **NDI4** dans le chloroforme et dans la *trans*-décàline.

Ce coefficient est plus élevé dans le chloroforme que dans la *trans*-décàline. Ceci est cohérent avec le fait que l'absorption provient de molécules dissociées dans le chloroforme et de molécules agrégées dans la *trans*-décàline<sup>13</sup>.

Le rapport  $A_{0-0}/A_{0-1}$  (Figure 10c) est égal à 1.26 ( $\pm 0.03$ ) ( $\square$  et  $\circ$ ) dans le chloroforme et à environ 0.99 ( $\pm 0.02$ ) ( $\blacksquare$  et  $\bullet$ ) dans la *trans*-décàline. Ce rapport est le même pour les deux composés (**NDI2**  $\square$  et  $\blacksquare$  et **NDI4**  $\circ$  et  $\bullet$ ) et varie peu avec la concentration. Ceci signifie que les composés **NDI2** et **NDI4** restent solubles dans le chloroforme et agrégés dans la *trans*-décàline à température ambiante sur les domaines de concentrations étudiés.

### III.3. Processus de gélification dans la *trans*-décàline: établissement d'un diagramme de phase

Nous avons voulu établir le diagramme de phase des composés **NDI2** et **NDI4** dans la *trans*-décàline pour déterminer les domaines de stabilité des gels. Pour ce faire, nous avons utilisé deux méthodes: la spectroscopie d'absorbance UV-Visible (suivi de l'agrégation par calcul du rapport  $A_{0-0}/A_{0-1}$ ) et la spectroscopie FT-IR (suivi des liaisons hydrogène). Chaque méthode possède ses limites :

- dans le cas de la spectroscopie UV-Visible, les échantillons ne doivent pas être trop concentrés ( $< 0.3 \text{ \%m/m}$ ) sinon le signal est saturé,

- dans le cas de la spectroscopie FTIR, les échantillons doivent être très concentrés ( $> 0.5 \text{ \%m/m}$ ) pour avoir un rapport signal sur bruit suffisant. Mais pour ces concentrations, il devient très difficile de solubiliser les composés dans la *trans*-décaldine. Donc par spectroscopie IR, nous n'étudions que la concentration à  $0.5 \text{ \%m/m}$ .

La  $\mu$ DSC aurait pu être une alternative mais cette technique demande des concentrations  $> 0.5 \text{ \%m/m}$  et sa température maximale de fonctionnement est de  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ . Comme on le verra plus tard, la température de fusion des échantillons concentrés dépasse cette limite.

### III.3.a. Construction du diagramme de phase à faibles concentrations

Précédemment, nous avons vu que selon que les composés NDIs sont dissociés (chloroforme) ou agrégés (*trans*-décaldine), le spectre d'absorbance change et le rapport  $A_{0-0}/A_{0-1}$  évolue. Quand on chauffe les gels de NDI, à une certaine température, les composés se dissolvent complètement dans le solvant. Cette évolution en fonction de la température a été suivie in-situ par les spectres UV-visible de **NDI2** (Figure 11a) et **NDI4** (Figure 12a) à  $0.11 \text{ \%m/m}$  dans la *trans*-décaldine entre  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  et  $170 \text{ }^\circ\text{C}$ .

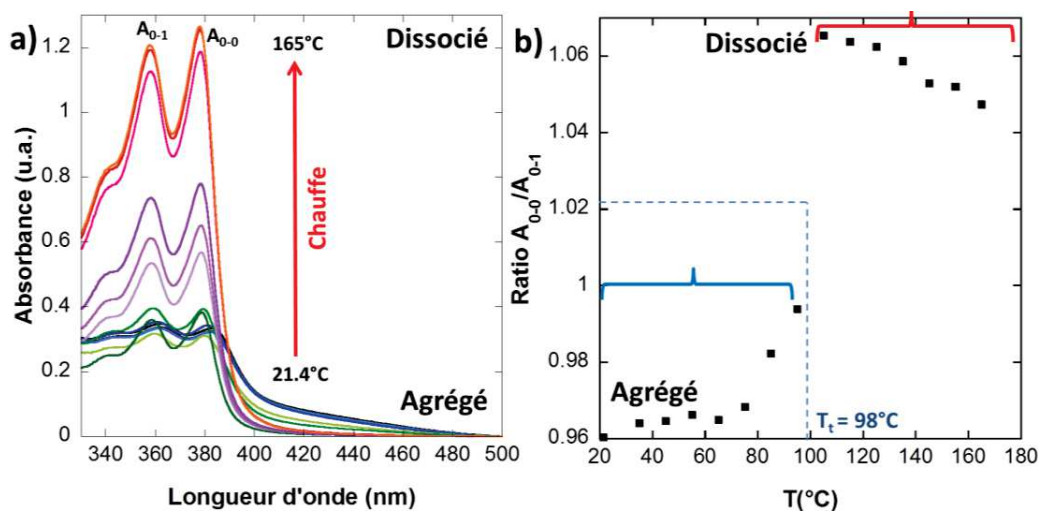


Figure 11: a) Spectres d'absorption UV-Visible en fonction de la température d'une solution de **NDI2** dans la *trans*-décaldine à  $0.11 \text{ \%m/m}$ . b) Evolution du rapport  $A_{0-0}/A_{0-1}$  calculé à partir des spectres UV-Visible en fonction de la température.



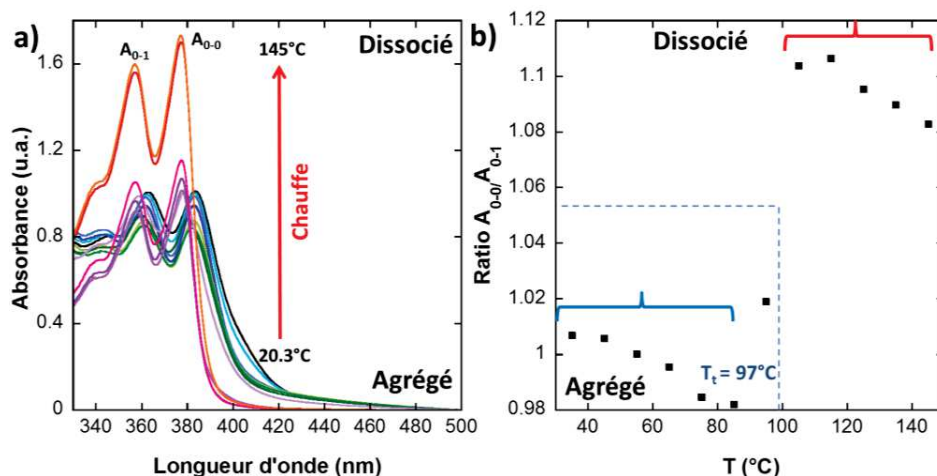


Figure 12: a) Spectres d'absorption UV-Visible en fonction de la température d'une solution de **NDI4** dans la *trans*-décaldine à 0.11 %m/m. b) Evolution du rapport  $A_{0-0}/A_{0-1}$  calculé à partir des spectres UV-Visible en fonction de la température. Les valeurs de températures de transition ont été déterminées comme suit: sur la gamme de température étudiée, nous déterminons la valeur maximale du rapport  $A_{0-0}/A_{0-1}$  et sa valeur minimale. De ces valeurs, on en détermine une valeur moyenne et on détermine la température correspondante. Cette température est donc la température de transition de l'état agrégé à l'état dissocié.

Pour les deux composés, quand la température varie de 30 à 150 °C, l'absorbance augmente et la position du pic  $A_{0-0}$  varie de 385 nm (spectre en noir) à 378 nm (spectre en orange), soit de 7 nm (Figures 11a pour **NDI2** et 12a pour **NDI4**). A haute température (spectres en orange), les spectres du **NDI2** et du **NDI4** dans la *trans*-décaldine ont la même forme que ceux obtenus dans le chloroforme, ce qui montre qu'ils sont dissociés. La variation du rapport  $A_{0-0}/A_{0-1}$  en fonction de la température quantifie plus précisément ces variations (Figures 11b pour **NDI2** et 12b pour **NDI4**). En effet, le rapport donne le domaine de stabilité de l'état agrégé (rapport < 1) et le domaine de stabilité de l'état dissocié (rapport > 1). Un net saut est visible dans la valeur du rapport en fonction de la température et ce saut nous permet de donner une valeur de température de transition. Pour une concentration à 0.11 %m/m, nous déterminons donc une température de transition  $T_t = 98^\circ\text{C}$  pour **NDI2** et  $97^\circ\text{C}$  pour **NDI4**. Nous avons mené la même expérience à différentes concentrations et nous avons établi ainsi le diagramme de phase à faibles concentrations avec les domaines de stabilité de l'état agrégé et de l'état dissocié. La Figure 13 ci-dessous présente les diagrammes de phase obtenus pour **NDI2** (noir) et **NDI4** (rouge) pour des concentrations entre 0.0011 %m/m et 0.11 %m/m.

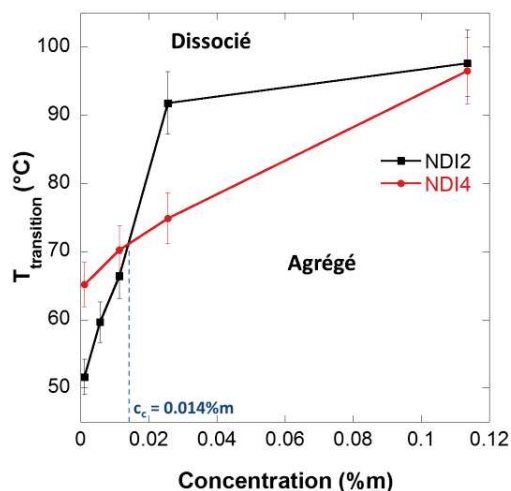


Figure 13: Comparaison des diagrammes de phase de **NDI2** et **NDI4** pour les faibles concentrations.

D'après la comparaison de ces diagrammes, aucun composé n'est plus stable que l'autre sur tout le domaine de concentration étudié. En revanche, une concentration critique peut être donnée:  $c_c = 0.014\%m/m$  en dessous de laquelle le gel **NDI4** est plus stable et au-dessus de laquelle c'est le gel **NDI2** qui est le plus stable thermiquement. Cette tendance devra être confirmée lorsque le diagramme de phase sera complété par les hautes concentrations.

### III.3.b. Analyse FTIR des composés: origine des bandes et différences entre les gels de **NDI2** et **NDI4** à température ambiante.

Pour construire le diagramme de phase de **NDI2** et **NDI4** à plus hautes concentrations, nous avons utilisé la spectroscopie FT-IR en température variable. Cette technique donne des informations sur les liaisons hydrogène. En effet, les amides ont des bandes très caractéristiques dont les fréquences varient lorsqu'ils sont engagés dans des liaisons H. Ces fréquences se situent dans les zones  $3200 - 3500\text{ cm}^{-1}$  et  $1700 - 1500\text{ cm}^{-1}$ . Elles sont recensées sur la Figure 14 et dans le Tableau 4. Nous supposons que les liaisons hydrogène se font entre l'oxygène et l'hydrogène des groupements amides. Les vibrations qui nous intéressent en particulier sont les  $\nu_{\text{NH}}$  et les  $\nu_{\text{COamide}}$ <sup>14</sup>.



Chapitre II: Mécanismes d'agrégation, diagramme de phase et structure d'organogélateurs à cœur naphthalène diimide utilisés comme agents nucléants de polymères conjugués

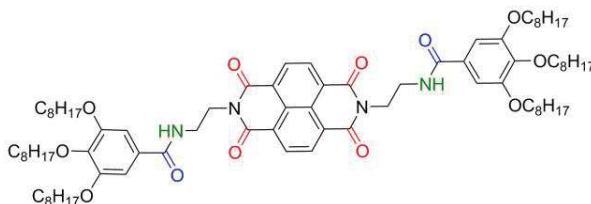


Figure 14: Contribution des différentes liaisons du **NDI2** dans les spectres FTIR.

Bandes	Domaine	Amide lié	Amide non lié
Amide A: élongation N-H $\nu_{\text{NH}}$	3250 – 3440 $\text{cm}^{-1}$	3250 $\text{cm}^{-1}$	→ 3440 $\text{cm}^{-1}$
Imide $\nu_{\text{sCO}}$ , $\nu_{\text{asCO}}$ bande d'élongation C=O du cœur aromatique	1750 - 1650 $\text{cm}^{-1}$		
Amide 1 $\nu_{\text{COamide}}$ bande d'élongation C=O du groupement amide	1690 – 1630 $\text{cm}^{-1}$	1630 $\text{cm}^{-1}$	→ 1695 $\text{cm}^{-1}$
C=C $\nu_{\text{arCC}}$ bande d'élongation C=C du cœur aromatique	1580 $\text{cm}^{-1}$		
Amide 2 $\delta_{\text{NH}}$ bande de déformation CNH + $\nu_{\text{CN}}$ bande d'élongation C-N	1550 – 1500 $\text{cm}^{-1}$	1550-1540 $\text{cm}^{-1}$	1510 $\text{cm}^{-1}$

Tableau 4: Tableau recensant les différentes bandes observées en FTIR<sup>15</sup> dans la région 3200 – 3450  $\text{cm}^{-1}$  et 1800 – 1490  $\text{cm}^{-1}$ , leur position ainsi que la position de ces bandes attendue dans le cas d'amide lié (présence de liaisons hydrogène) ou d'amide non lié.

La position des bandes est un indicateur de la force des liaisons hydrogène. Plus les nombres d'onde des bandes Amide A et Amide 1 sont faibles, plus les liaisons hydrogène sont fortes<sup>16</sup>.

Les spectres obtenus pour les gels de **NDI2** et **NDI4** à température ambiante sont assez similaires dans l'ensemble mais il y a des différences entre ces deux composés (Tableau 5 et Figure 15).

Bandes ( $\text{cm}^{-1}$ )	Amide A $\nu_{\text{NH}}$	Imide $\nu_{\text{sCO}}$ , $\nu_{\text{asCO}}$	Amide 1 $\nu_{\text{COamide}}$	Amide 2
<b>NDI2</b>	3276, 3315 (épaulement)	1706, 1665	1645, 1638, 1634	1537, 1500
<b>NDI4</b>	3272	1705, 1664	1626	1545, 1502

Tableau 5: Différentes positions des bandes observées en FTIR pour les gels de **NDI2** et de **NDI4** dans la trans-décane à température ambiante.

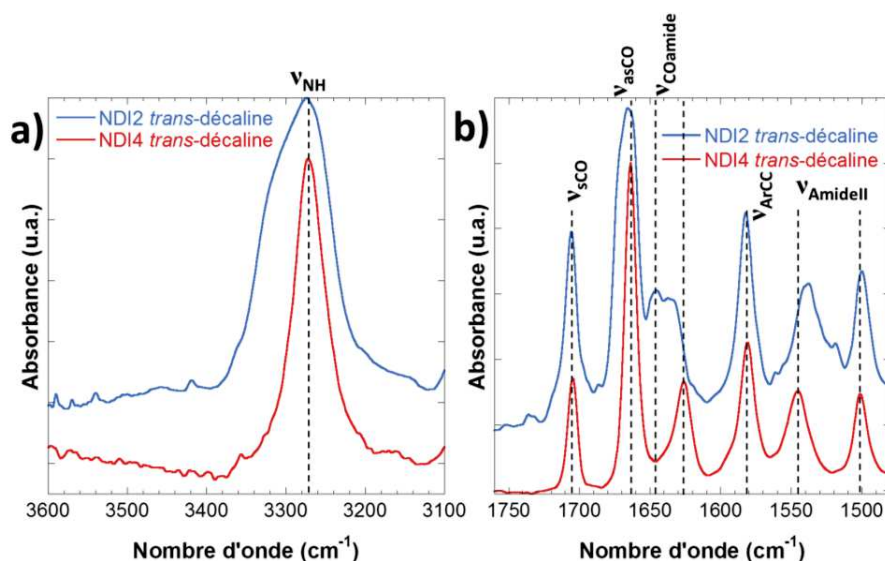


Figure 15: Spectres FTIR des gels de **NDI2** et **NDI4** pour a) la bande Amide A  $\nu_{NH}$  et b) zone de vibrations  $1800 - 1500 \text{ cm}^{-1}$ .

Le spectre à température ambiante du gel de **NDI2** (Figure 15b, courbe bleue) montre 3 modes  $\nu_{COamide}$ . La bande  $\nu_{NH}$  est large et montre un épaulement (Figure 15a, courbe bleue), ce qui révèle au moins deux contributions. Dans les gels de **NDI2**, deux populations de liaisons hydrogène entrent en jeu contrairement au gel de **NDI4** qui ne possède qu'une seule population (Figure 15, courbe rouge). Les fréquences de la bande Amide A (Tableau 5) indiquent que **NDI2** a un type de liaison hydrogène fort ( $3276 \text{ cm}^{-1}$ ) et l'autre type moins fort (épaulement à  $3315 \text{ cm}^{-1}$ ). Les liaisons H dans **NDI4** sont plus fortes ( $3272 \text{ cm}^{-1}$ ) que les deux types de liaison H de **NDI2**.

Nous avons voulu savoir si ce dédoublement de bande obtenu pour le **NDI2** est connu et expliqué dans la littérature. Un composé similaire au **NDI2** avec des chaînes plus longues ( $OC_{11}H_{21}$  à la place de  $OC_8H_{17}$ , Figure 16a) a été étudié dans le cyclohexane et plusieurs contributions dans les liaisons hydrogène ont aussi été observées<sup>17</sup>. Dans la littérature, un composé avec un groupement flexible  $-(CH_2)_6-$  entre le cœur naphthalène diimide et les groupements amides a été étudié à l'état solide<sup>10</sup> (Figure 16d ci-dessous), et le spectre infrarouge correspondant (ici en noir) ne présente qu'une seule contribution pour la bande des C=O amides à  $1634 \text{ cm}^{-1}$ .

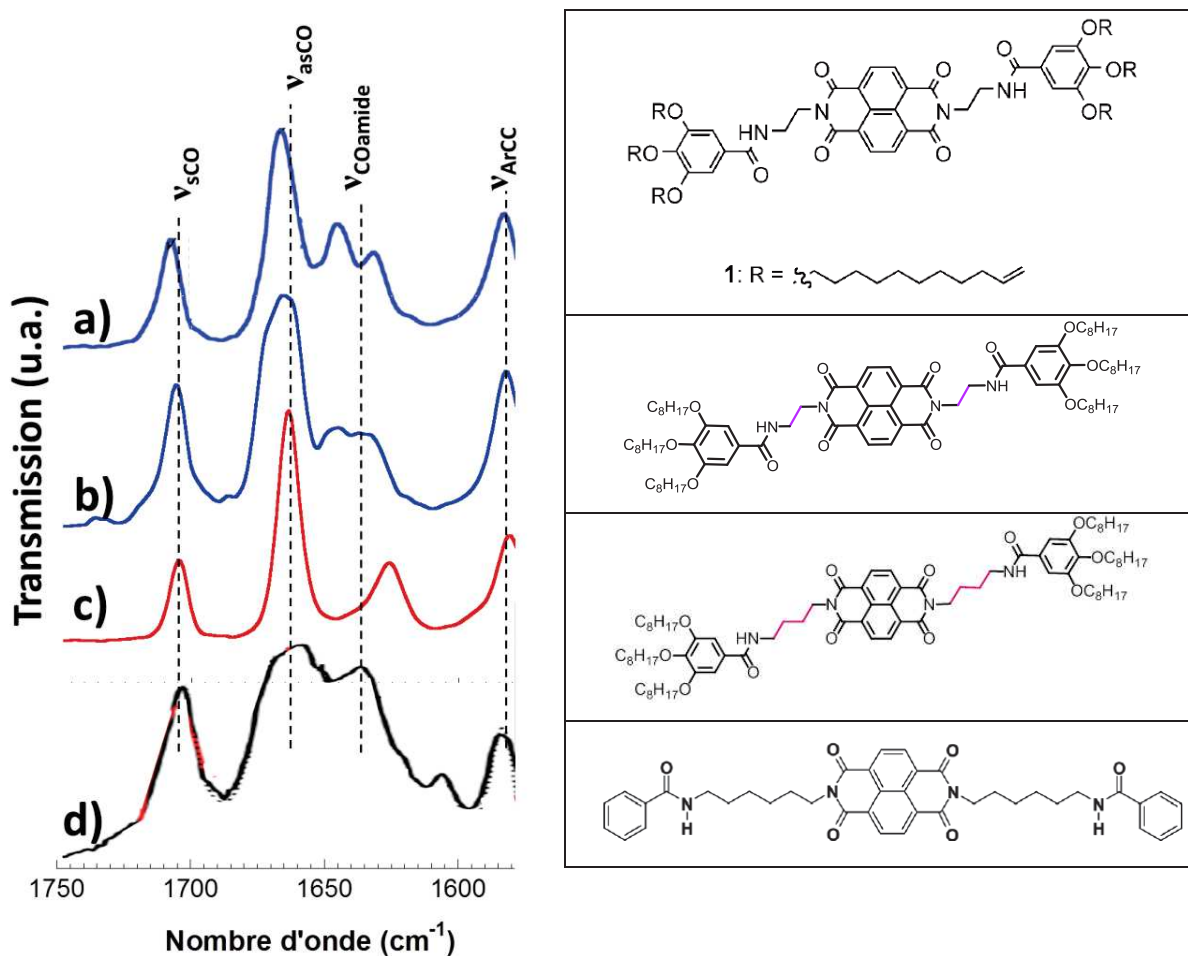


Figure 16: Structure et spectre FTIR a) d'un composé similaire au **NDI2** dans le cyclohexane à température ambiante<sup>17</sup>, b) du **NDI2** et c) du **NDI4** dans la *trans*-décaldine à température ambiante et d) d'un composé avec un groupement flexible  $-(CH_2)_6-$  entre le cœur naphthalène et le groupement amide à l'état solide<sup>10</sup>. Tous les spectres ont été mesurés à température ambiante.

Cette étude prouve que la distance entre le groupement amide et le cœur naphthalène joue un rôle dans l'empilement des molécules par formation de liaisons hydrogène entre groupements amides et que cela peut engendrer plusieurs populations de liaisons hydrogène. Une longueur d'espaceur flexible plus longue permet sans doute d'établir des liaisons hydrogène entre amides plus facilement sans contraintes d'empilement par  $\pi$ -stacking des cœurs NDI.

### III.3.c. Construction du diagramme de phase à hautes concentrations

Afin de déterminer le diagramme de phase des gels **NDI2** et **NDI4** dans la *trans*-décaldine à plus hautes concentrations, nous avons étudié ces gels par spectroscopie FTIR en fonction de la température. Nous avons étudié l'évolution des bandes caractéristiques des liaisons hydrogène en fonction de la température (de 25 °C à 145 °C, tous les 5 °C) pour des gels dans la *trans*-décaldine à 0.5 %m/m (Figure 17 pour **NDI2** et Figure 18 pour **NDI4**). Les valeurs des positions des bandes  $\nu_{\text{NH}}$ ,  $\nu_{\text{sCO}}$ ,  $\nu_{\text{asCO}}$  et  $\nu_{\text{COamide}}$  à 25 °C et à haute température pour les gels de **NDI2** et **NDI4** sont recensées dans le Tableau 6 ci-dessous.

Bandes (cm <sup>-1</sup> )	NDI2		NDI4	
	25 °C	145 °C	25 °C	130 °C
<b>Amide A : <math>\nu_{\text{NH}}</math></b>	3276, 3310 (épaulement)	> 3350	3272	> 3350
$\nu_{\text{sCO}}, \nu_{\text{asCO}}$	1706, 1666	1710, 1673	1706, 1664	1709, 1674
<b>Amide 1: <math>\nu_{\text{COamide}}</math></b>	1645, 1638, 1634	-	1626	-

Tableau 6: Tableau recensant les positions des bandes  $\nu_{\text{NH}}$ ,  $\nu_{\text{sCO}}$ ,  $\nu_{\text{asCO}}$  et  $\nu_{\text{COamide}}$  en FTIR pour les gels de **NDI2** et **NDI4** à 25 °C et à haute température.

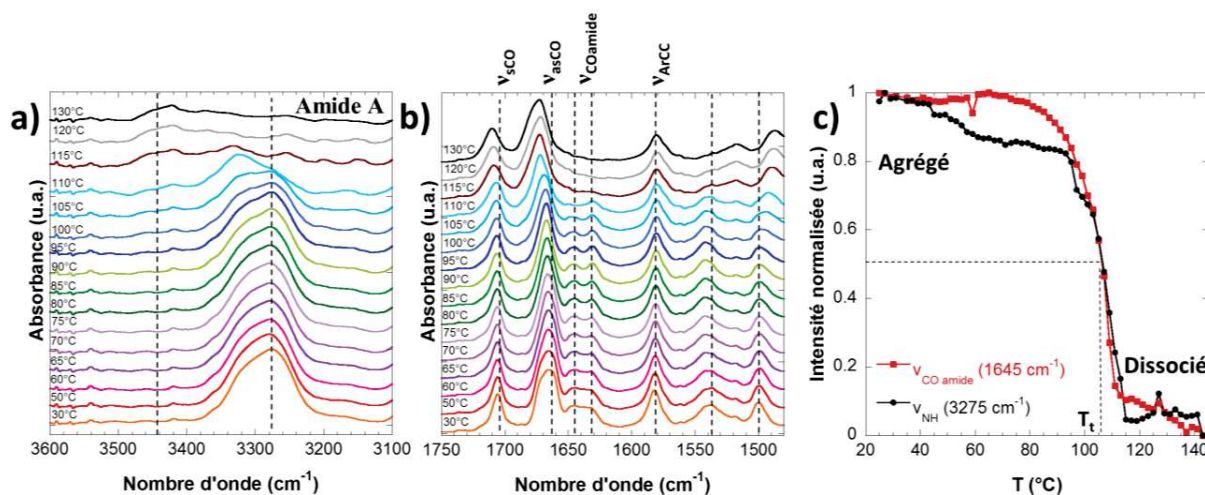


Figure 17: Spectres FTIR d'une solution de **NDI2** à 0.5 %m/m dans la *trans*-décaldine en fonction de la température: a) bande Amide A  $\nu_{\text{NH}}$ , b) zone de vibrations 1800-1500 cm<sup>-1</sup>. c) Evolution de l'intensité des bandes  $\nu_{\text{NH}}$  (noir) et  $\nu_{\text{COamide}}$  (rouge) en fonction de la température ( $T_t = 107$  °C et 106 °C respectivement).

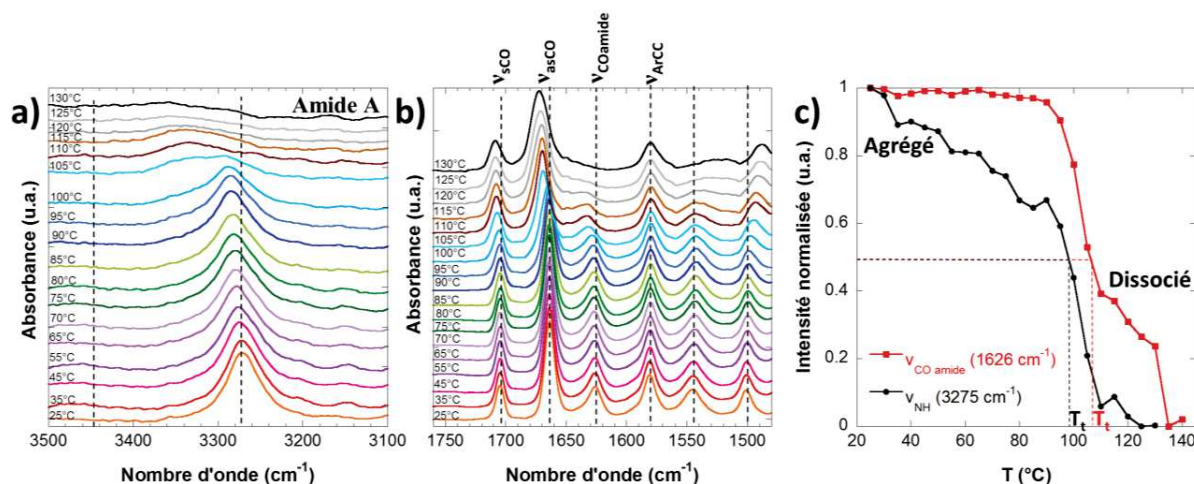


Figure 18: Spectres FTIR d'une solution de **NDI4** à 0.5 %m/m dans la *trans*-décaline en fonction de la température: a) bande Amide A  $\nu_{NH}$ , b) zone de vibrations 1800-1500  $cm^{-1}$ . c) Evolution de l'intensité des bandes  $\nu_{NH}$  (noir) et  $\nu_{COamide}$  (rouge) en fonction de la température ( $T_i = 99\text{ }^{\circ}C$  et  $110\text{ }^{\circ}C$  respectivement).

La position (Figures 17a, b et 18a et b) de certaines bandes évolue avec la température. En effet, les bandes Amide A  $\nu_{NH}$  (Figures 17a et 18a), Imide  $\nu_{sCO}$ ,  $\nu_{asCO}$  et Amide 1  $\nu_{COamide}$  (Figures 17b, 18b) se déplacent vers des nombres d'onde plus élevés lorsque la température augmente, ce qui est significatif de rupture de liaisons hydrogène et donc de la fusion des fibres de **NDI2** et **NDI4** au sein des gels.

L'intensité des bandes Amide A des amides liés (3376 et 3310  $cm^{-1}$  pour **NDI2** et 3272  $cm^{-1}$  pour **NDI4**) diminue avec la température (Figures 17c et 18c). Parallèlement, il y a une augmentation de la bande Amide A des amides libres vers 3460  $cm^{-1}$  (Figures 17a et 18a). On observe la même diminution pour les bandes Amide 1 des amides liées. La bande Amide 1 des amides libres (à haute température) est entre 1680 et 1695  $cm^{-1}$ , mais elle est masquée par la bande  $\nu_{asCO}$  (Figures 17b et 18b). On trace l'évolution de l'intensité de la bande Amide A à 3275  $cm^{-1}$  ainsi que l'intensité de la bande Amide 1 à 1645  $cm^{-1}$  pour **NDI2** et 1626  $cm^{-1}$  pour **NDI4** (Figures 17c et 18c). Ces intensités chutent nettement entre 90  $^{\circ}C$  et 110  $^{\circ}C$ , ce qui correspond au passage de l'état agrégé à dissocié. Grâce à cette nette variation d'intensité, on peut déterminer une température de transition d'environ 107  $^{\circ}C$  pour les gels de **NDI2** et de 105  $^{\circ}C$  pour les gels de **NDI4**. Ces températures sont quasi-identiques pour les deux composés. Ceci indique que même si les gels de **NDI2** et **NDI4** n'ont pas les mêmes liaisons hydrogène, cela n'influe pas sur la température de fusion de leurs fibres au sein du gel.



### III.3.d. Diagramme de phase final

En regroupant les températures de transition obtenues précédemment par spectroscopies UV-Visible et FTIR, nous pouvons à présent établir un diagramme de phase du **NDI2** et du **NDI4** entre 0.0011 %m/m et 0.5 %m/m (Figure 19). A titre de comparaison, on donne le diagramme obtenu pour les mêmes composés par Ghosh et al. dans un mélange Méthylcyclohexane/Chloroforme (95/5) (Figure 20) et celui du **PBIC8** dans le p-xylène (Figure 21).

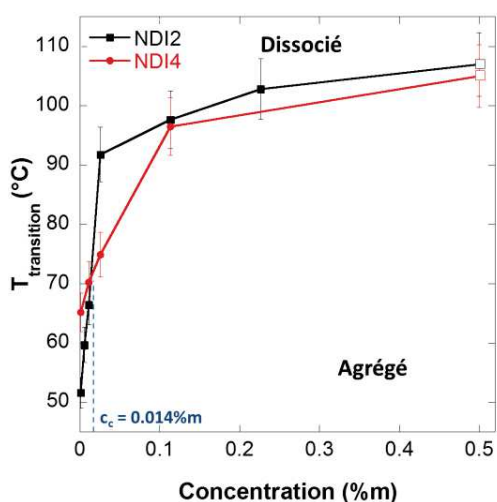


Figure 19: Comparaison des diagrammes de phase complets de 0.0011 %m/m à 0.5 %m/m de **NDI2** et **NDI4** dans la trans-décaldine.

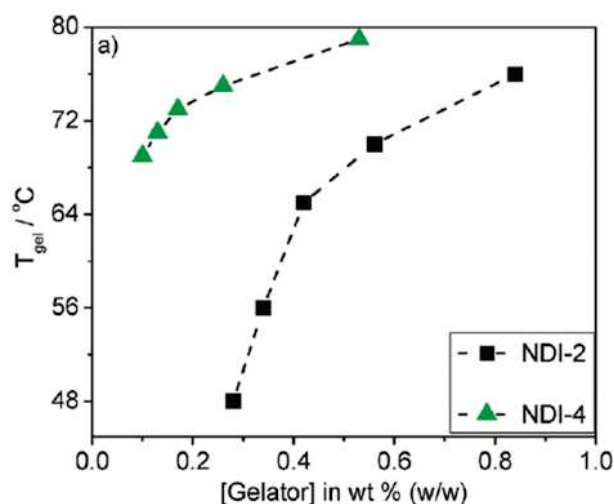


Figure 20: Comparaison des diagrammes de phase de **NDI2** et **NDI4** obtenus par Ghosh et al.<sup>1</sup> dans un mélange MCH/CHCl<sub>3</sub>.

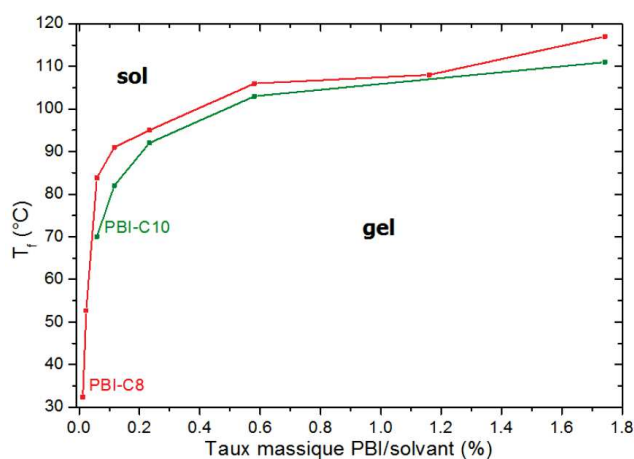


Figure 21: Diagramme de phase du **PBIC8** (de 0.023 %m/m à 1.7 %m/m, rouge) et **PBIC10** (0.058 %m/m à 1.7 %m/m vert) dans le p-xylène<sup>7</sup>.

On observe que selon le solvant utilisé (*trans*-décaline ou mélange MCH/CHCl<sub>3</sub>) et même le composé (**NDI2**, **NDI4**, **PBIC8**) le diagramme de phase a la même allure. On observe une croissance logarithmique de la température de transition des gels en fonction de la concentration et cette croissance est observée assez généralement dans beaucoup de gélateurs<sup>18,19</sup>.

Nous avons essayé de modéliser le diagramme de phase du **NDI2** et du **NDI4** à partir d'équations connues pour les organogélateurs reliant la concentration et la température de transition. On peut montrer en effet que la frontière agrégé-dissocié suit généralement la loi de Schroeder-Van Laar<sup>20</sup>:

$$\ln(c) = -\frac{\Delta H}{RT_{\text{transition}}} + cte$$

avec  $c$  la concentration (en %m/m),  $R$  la constante des gaz parfaits = 8.314 J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>,  $T$  la température de transition de l'état agrégé à dissocié en Kelvins et  $\Delta H$  l'enthalpie de dissociation des gels en kJ/mol.

Ainsi, si l'on trace l'évolution de  $\ln(c)$  en fonction de  $1/T_{\text{transition}}$ , on obtient les courbes suivantes pour **NDI2** (Figure 22 en noir) et **NDI4** (Figure 22 en rouge).

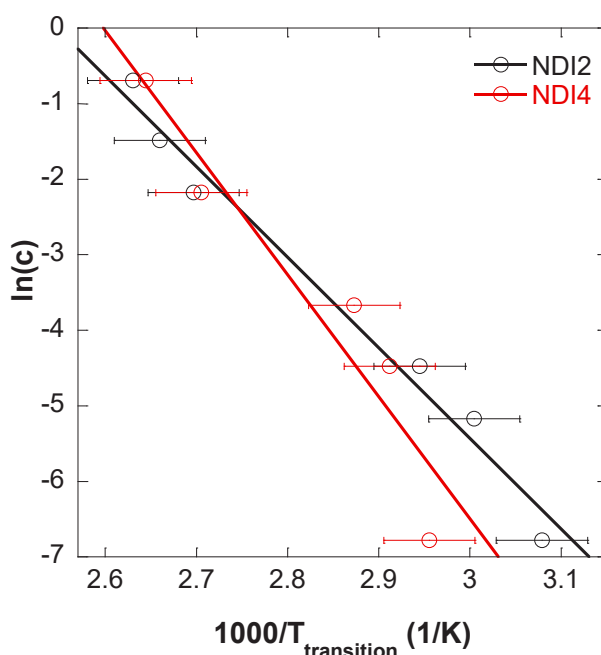


Figure 22: Courbes  $\ln(c)$  en fonction de  $1/T_{\text{transition}}$  pour les gels de **NDI2** (noir) et de **NDI4** (rouge) dans la *trans*-décaline.

On observe une évolution linéaire de  $\ln(c)$  en fonction de  $1/T_{transition}$  pour les deux composés. En déterminant le coefficient directeur de ces droites ( $= -\Delta H/R$ ), on peut remonter à la valeur d'enthalpie de dissociation des gels de **NDI2** et de **NDI4**. Ainsi, pour **NDI2**, l'enthalpie de dissociation  $\Delta H$  vaut 103 kJ/mol et pour **NDI4**, cette enthalpie vaut 149 kJ/mol. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles obtenues par Ghosh et al.<sup>1</sup> pour les mêmes composés (35 kJ/mol pour **NDI2** et 173 kJ/mol pour le **NDI4**) dans le mélange MCH/CHCl<sub>3</sub>. L'enthalpie est plus forte pour le **NDI4** que pour le **NDI2**, en accord avec les spectres FTIR des gels (Figure 18) qui présentent des liaisons hydrogène plus fortes dans les gels de **NDI4** que dans les gels de **NDI2**.

En comparant avec le **PBIC8** (Figure 21), on peut conclure que le cœur utilisé n'impacte pas sur la forme du diagramme de phase obtenu et sur la stabilité thermique du gel, ce qui suggère que la cohésion du gel est assurée principalement par les liaisons hydrogène.

Dans le mélange MCH/CHCl<sub>3</sub> (Figure 20), les températures de transition sont plus faibles pour une même concentration que dans la *trans*-décaldine (Figure 19), par exemple pour **NDI2** à 0.5 %m/m, où la température de transition est de 70 °C contre 107 °C dans la *trans*-décaldine. Ceci montre que le mélange MCH/CHCl<sub>3</sub> est un meilleur solvant que la *trans*-décaldine. En effet, le chloroforme dissocie les liaisons hydrogène entre les amides.

Le diagramme de phase des gels de **NDI2** et de **NDI4** dans la *trans*-décaldine nous sera utile dans le **Chapitre IV** lors de la formation des hybrides afin de connaître le domaine de stabilité des fibres de NDI en solution en fonction de la température et de déterminer les conditions d'élaboration des nano-composites.



#### IV. Influence de la vitesse de refroidissement sur la morphologie et les caractéristiques structurales de l'organogélateur NDI2

Nous avons obtenu les diagrammes de phase du **NDI2** et du **NDI4** dans la *trans*-décaldine et donc le domaine de stabilité des gels. Dans cette partie, nous avons analysé ces gels plus précisément au niveau morphologique et structural. Pour ce faire, nous avons étudié l'impact du refroidissement opéré lors de la formation des gels initiaux sur leur structure. En effet, la vitesse de refroidissement influe sur la morphologie et la structure des objets finaux<sup>21</sup> obtenus dans les gels. La morphologie de ces gels est importante pour élaborer nos hybrides organogélateur:polymère pour les applications photovoltaïques. En effet, pour avoir une génération de charges efficace au sein de la cellule solaire, il faut que l'exciton soit généré dans des domaines dont l'épaisseur est de l'ordre de grandeur de sa longueur de diffusion (une dizaine de nanomètres).

Nous allons tout d'abord étudier les gels de **NDI2** selon le type de refroidissement appliqué.

##### IV.1. Morphologie macroscopique et microscopique des gels

Nous avons solubilisé à chaud (120 °C) les NDIs dans la *trans*-décaldine et nous avons refroidi les solutions soit i) rapidement par une trempe à 0 °C, soit ii) lentement dans un bain d'huile refroidi à environ 10 °C/heure. Pour **NDI2**, nous obtenons les gels présentés dans la Figure 23.

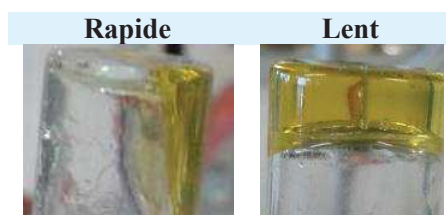


Figure 23: Images des gels de **NDI2** à 0.5 %m/m et avec différentes vitesses de refroidissement.

La vitesse de refroidissement des gels a eu un impact sur leur aspect. Le refroidissement lent donne des gels très transparents. Le refroidissement rapide donne des mélanges opaques, c'est à dire diffusant la lumière. Ce ne sont pas des gels mais des solutions très visqueuses. Donc le

refroidissement lent provoque la formation de petits objets (petites fibres) alors que le refroidissement rapide provoque des hétérogénéités dues à la formation de gros objets.

La microstructure des gels a été analysée en cryofracture (Figure 24). Cette méthode consiste à congeler les gels dans l'azote liquide avec une vitesse de trempe élevée afin que le solvant ne cristallise pas mais soit vitrifié. Les gels, maintenus à froid sont ensuite fracturés, ombrés par du platine puis recouverts de carbone. Après dissolution et lavage du gel, on obtient une réplique qui est observée en MET.

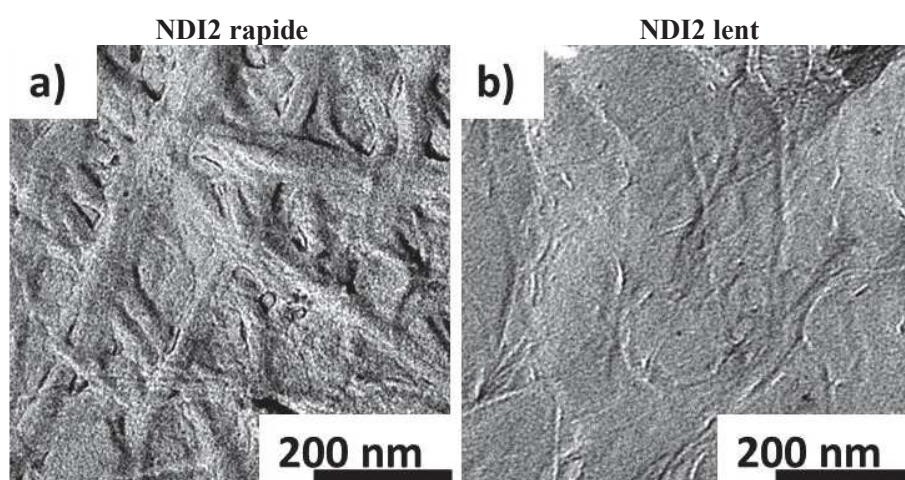


Figure 24: Images de cryofracture des gels de **NDI2** dans la *trans*-décane à 0.011 %m/m.

Nous obtenons une morphologie fibrillaire, ce qui explique la gélification. Les fibres de **NDI2** atteignent plusieurs micromètres de longueur. La vitesse de refroidissement joue sur la largeur de ces fibres: les fibres sont beaucoup plus fines ( $< 10$  nm, Figure 24b) lors d'un refroidissement lent que lors d'un refroidissement rapide où l'on observe des amas de plus grosses fibres (environ 50 à 100 nm, Figure 24a).

Ces changements de dimension des objets peuvent aussi être analysés par une étude SAXS des gels. Nous avons donc mesuré l'intensité diffusée  $I(q)$  en fonction de  $q$  ( $\text{\AA}^{-1}$ ) dans la région 0.01-0.33  $\text{\AA}^{-1}$  (2 – 63 nm) (Figure 25).

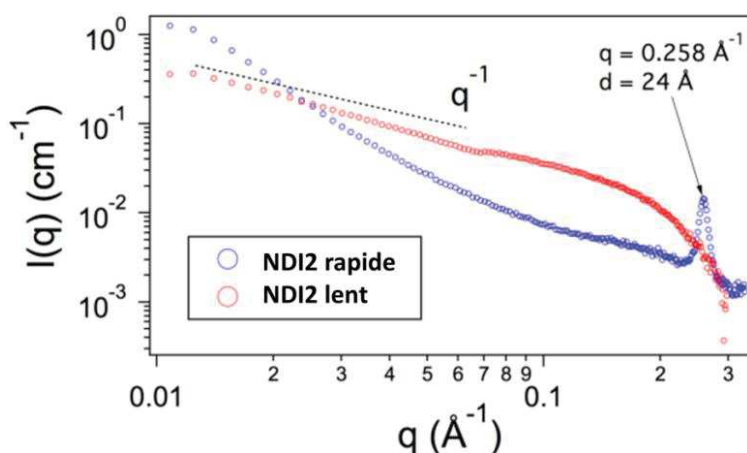


Figure 25: Courbes SAXS de **NDI2** à 0.5 %m/m dans la *trans*-décaline avec différentes vitesses de refroidissement de la solution.

Les courbes diffèrent nettement selon le refroidissement.

Pour le refroidissement rapide (Figure 25, courbe bleue), la pente aux petits angles est proche de  $q^{-4}$ , ce qui prouve que de gros objets sont présents en solution. Nous avons un pic de Bragg à 24 Å ( $0.26 \text{ \AA}^{-1}$ ) ce qui montre un arrangement périodique au sein des agrégats.

Pour le refroidissement lent en revanche (Figure 25, courbe rouge), nous avons une pente aux petits angles en  $q^{-1}$  ce qui correspond au facteur de forme du bâtonnet infini ( $P(q) = \pi/qL$ ). Ceci montre que nous avons des objets fibrillaires, conformément à ce qui est observé en microscopie.

En général, l'intensité diffusée par une solution (en  $\text{cm}^{-1}$ ), en l'absence de corrélation inter-particules s'écrit :

$$I(q) = \phi_V \cdot (\Delta\rho)^2 \cdot V_P \cdot P(q) \quad (1) \text{ où}$$

- $\phi_V$  est la fraction volumique des particules (sans dimension),
- $\Delta\rho$  est la différence des densités de longueur de diffusion entre la particule et le solvant (*trans*-décaline) ( $\text{cm}^{-2}$ ).  $\Delta\rho^2$  est le contraste,
- $V_P$  est le volume des particules sèches ( $\text{cm}^3$ ),
- $P(q)$  le facteur de forme des particules.

En utilisant l'approximation de Guinier de la section, on peut calculer le rayon axial de giration de ces objets en solution,  $R_c$ . Pour des  $q$  petits, le facteur de forme peut être approché par:

$$V_p \cdot P(q) = \frac{\pi \cdot A}{q} e^{-q^2 \cdot R_c^2 / 2} \quad (2)$$

où  $R_c$  est le rayon axial de giration défini par:  $R_c^2 = \frac{\int_0^\infty \Delta\rho(x) \cdot x^3 \cdot dx}{\int_0^\infty \Delta\rho(x) \cdot x \cdot dx}$  (3)

Donc aux petits angles, si l'on trace  $\ln(q \cdot I(q))$  en fonction de  $q^2$  (représentation de Holtzer, Figure 26), on obtient une droite avec pour coefficient directeur  $-R_c^2/2$  (voir Partie expérimentale D).

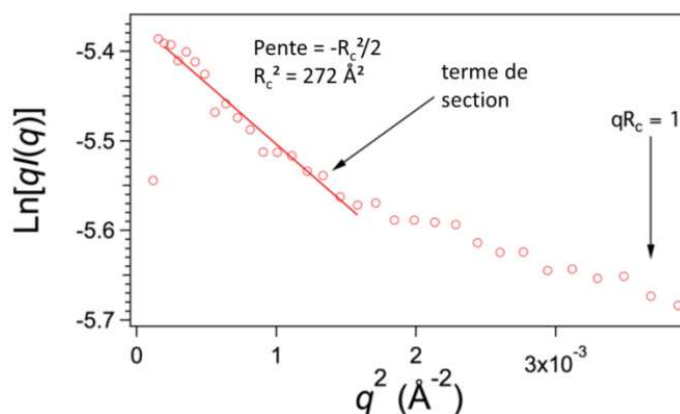


Figure 26: Représentation de Holtzer du composé NDI2 à 0.5 %m/m dans la trans-décaline refroidi lentement.

On détermine ici  $R_c^2 = 272 \text{ \AA}^2$  soit le rayon de giration  $R_c = 16.5 \pm 1 \text{ \AA}$ .

La mesure du rayon de giration est toujours valable quelle que soit la forme de la section. Mais la relation entre  $R_c$  et des mesures géométriques dépend de la forme de la section. On doit donc faire une hypothèse sur la forme des objets. En supposant que nos particules sont des cylindres homogènes de rayon  $R$ , on a la relation  $R_c^2 = R^2/2$  soit  $R = 23 \pm 1 \text{ \AA}$ . On obtient un diamètre de  $46 \text{ \AA}$ , ce qui est du même ordre de grandeur mais plus grand que la distance inter-colonnaire que nous obtenons par MET sur les gels séchés à la fin de ce chapitre. En fait, une erreur vient du fait que nous avons supposé que nous avons des cylindres homogènes alors qu'en réalité ils sont hétérogènes et de type cœur/écorce. Le cœur (cœur naphthalène et les groupements phényles) a une densité de longueur de diffusion très différente de celle des chaînes dans l'écorce (voir

Tableau 1 dans la Partie expérimentale). Une anisotropie de la section, par exemple section elliptique ou rectangulaire peut également expliquer un  $R_c$  plus grand.

Nous ne pouvons pas ajuster les intensités avec un modèle de cylindre simple ou un modèle de cylindre cœur/écorce car ces courbes ne présentent pas d'oscillations. On voit à  $0.07 \text{ \AA}^{-1}$  ( $14.3 \text{ \AA}$ ) une rupture de pente qui suggère que l'on a plusieurs types d'agrégats avec des facteurs de forme différents. La partie au-dessus de cette limite ressemble au facteur de forme d'une sphère de rayon  $< 15 \text{ \AA}$ , celle en dessous montre le facteur de forme du bâtonnet.

L'absence de pic de Bragg pour le refroidissement lent (Figure 25 courbe rouge) peut être due au fait que les gels n'étaient pas complètement bien formés au moment de l'analyse. Une nouvelle analyse SAXS est en cours afin de vérifier cette théorie.

#### **IV.2. Différences spectroscopiques entre les gels refroidis lentement et rapidement**

Nous avons vu que la vitesse de refroidissement influe sur la morphologie des gels: dans certains cas les objets pouvaient être plus fins et/ou plus cristallins que d'autres. Il est donc à présent intéressant de voir si ces changements sont déterminés par des différences dans l'agrégation moléculaire.

Pour évaluer l'agrégation dans les différentes morphologies, nous avons comparé les spectres d'absorption UV-Visible (Figure 27a) et FTIR (Figures 27b et c) pour des gels refroidis lentement (courbes en noir) et rapidement (courbes en rouge).

Les spectres d'absorption UV-Visible sont identiques à température ambiante à part un léger changement dans le rapport  $A_{0.0}/A_{0.1}$  entre le refroidissement rapide et lent. Ceci laisse supposer que l'empilement entre cœurs NDI est identique selon le type de refroidissement.

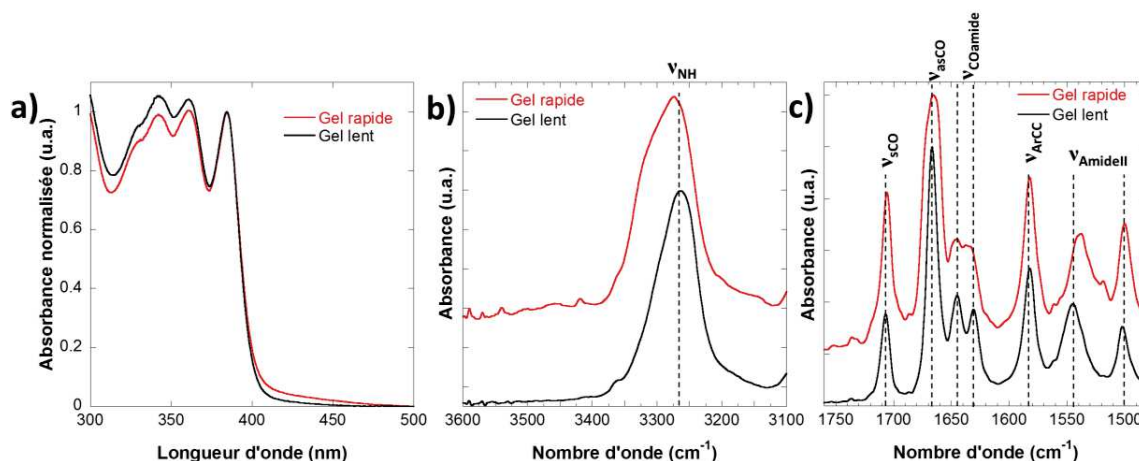


Figure 27: Comparaison des spectres a) d'absorption UV-Visible et des spectres FTIR b) bande Amide A ( $\nu_{NH}$ ) et c) zone  $1760 - 1480 \text{ cm}^{-1}$  du **NDI2** dans la *trans*-décaline refroidissement lent (en noir), et rapide (en rouge).

L'étude des liaisons hydrogène est un peu plus complexe. Les positions des différentes bandes sont répertoriées dans le Tableau 7 ci-dessous.

Bandes ( $\text{cm}^{-1}$ )	Amide A $\nu_{NH}$	Imide $\nu_{sCO}$ , $\nu_{asCO}$	Amide 1 $\nu_{COamide}$	Amide 2
<b>NDI2 gel rapide</b>	<b>3274, 3315</b> (épaulement)	1706, 1665	1645, 1638, <b>1634</b>	1537, 1500
<b>NDI2 gel lent</b>	<b>3264</b>	1707, 1666	1645, <b>1631</b>	1545, 1503

Tableau 7: Différentes positions des bandes observées en FTIR pour les gels de **NDI2** dans la *trans*-décaline à température ambiante selon leur type de refroidissement.

On voit effectivement que plusieurs populations de liaisons hydrogène entrent en jeu pour les deux types de refroidissement. Dans le gel refroidi rapidement (courbe rouge), la bande  $\nu_{NH}$  (Figure 27b, courbe rouge) présente au moins deux contributions: une principale à  $3274$  et une seconde à  $3315 \text{ cm}^{-1}$  sous forme d'épaulement. Dans le cas du refroidissement lent (Figure 27b, courbe noire), on a une bande simple et à plus faible fréquence, ce qui dénote des liaisons hydrogène plus fortes. Les bandes  $\nu_{COamide}$  (Figure 27c) sont également plus élargies dans le cas du refroidissement rapide, ce qui suggère une dispersion en modes. La bande Amide 2, qui est sensible non pas à la force des liaisons H, mais plus à leur géométrie, est très déplacée (une dizaine de  $\text{cm}^{-1}$ ), ce qui montre un mode d'assemblage différent.

Quand il est refroidi lentement, le **NDI2** s'associe toujours par plusieurs types de liaisons H, mais comme le montre la bande  $\nu_{NH}$  (Figure 27b), les liaisons faibles ont disparu ainsi qu'une

partie des modes de  $\nu_{NH}$ . Le refroidissement rapide semble donc piéger des associations amides-amides moins stables, alors que le refroidissement lent leur laisse le temps de se réorganiser vers des formes plus stables.

### IV.3. Différences dans la stabilité thermique des fibres dans les gels selon le type de refroidissement

Nous avons comparé les gels de **NDI2** à température ambiante. A présent, nous voulons savoir si leurs différences impliquent un changement dans la stabilité thermique de ces gels. Nous avons donc suivi l'évolution de l'empilement entre cœurs NDI et des liaisons hydrogène en fonction de la température par spectroscopie UV-Visible et FTIR entre 25 et 150 °C.

Pour les spectres d'absorption UV-Visible, en chauffant les gels à 0.11 %m/m formés avec des vitesses différentes, on observe dans tous les cas, une augmentation de l'absorbance ainsi qu'un déplacement de la bande  $A_{0-0}$  de 7 nm vers les longueurs d'onde plus faibles (Figure 2 Partie expérimentale). Par l'évolution du rapport  $A_{0-0}/A_{0-1}$  en fonction de la température (Figure 28), on peut déterminer des températures de transition entre l'état agrégé et dissocié.

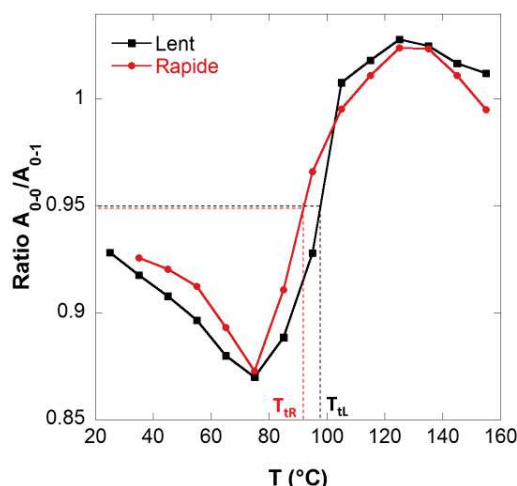


Figure 28: Evolution du rapport  $A_{0-0}/A_{0-1}$  calculé en fonction de la température pour **NDI2** à 0.11 %m/m dans la trans-décaline selon le type de refroidissement appliqué à la solution en fonction de la température.  $T_{tr} = 92$  °C et  $T_{tl} = 98$  °C sont les températures de transition pour les solutions refroidies rapidement et lentement respectivement pour **NDI2**.



Chapitre II: Mécanismes d'agrégation, diagramme de phase et structure d'organogélateurs à cœur naphthalène diimide utilisés comme agents nucléants de polymères conjugués

Ainsi les températures de transition sont de  $T_{IR} = 92\text{ °C}$  pour les gels refroidis rapidement et  $T_{IL} = 98\text{ °C}$  pour les gels refroidis lentement. Les gels refroidis lentement sont légèrement plus stables que ceux refroidis rapidement (6 degrés de différence). Cette différence est d'avantage interprétée comme une conséquence de la différence dans la taille des fibres selon la vitesse de refroidissement. On ne s'attend donc pas à une différence d'empilement moléculaire selon la vitesse de refroidissement.

Pour les concentrations plus élevées (0.5 %m/m), nous avons chauffé ces gels et mesuré les spectres FTIR en fonction de la température entre 25 et 145 °C (Figure 29).

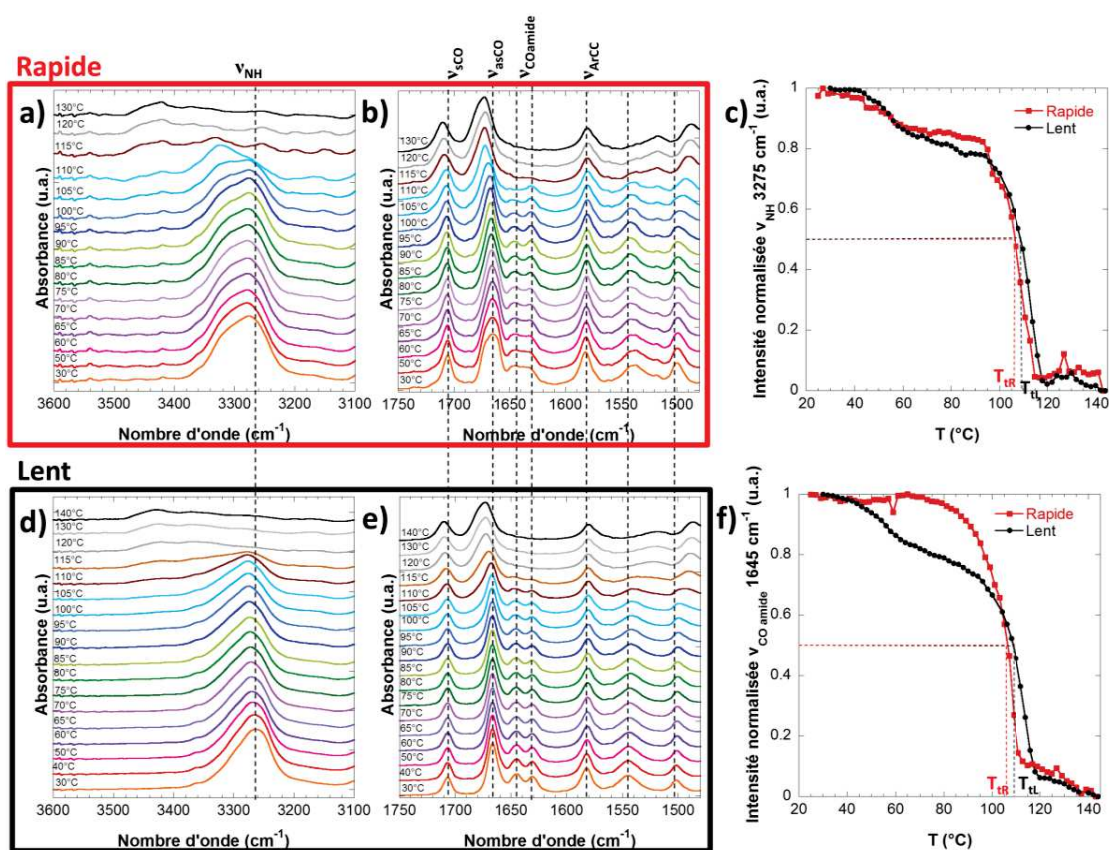


Figure 29: Spectres FTIR d'une solution de NDI2 à 0.5 %m/m dans la trans-décaline en fonction de la température: a) bande Amide A  $\nu_{NH}$  et b) zone de vibrations  $1800-1500\text{ cm}^{-1}$  d'une solutions refroidie rapidement, d) bande Amide A  $\nu_{NH}$  et e) zone de vibrations  $1800-1500\text{ cm}^{-1}$  d'une solutions refroidie lentement. Evolution de l'intensité de la bande c)  $\nu_{NH}$  et d)  $\nu_{COamide}$  en fonction de la température et du type de refroidissement initial de la solution (rapide: rouge et lent: noir). Les températures de transition pour les solutions refroidies rapidement et lentement sont respectivement  $T_{IR} = 107\text{ °C}$  et  $T_{IL} = 109\text{ °C}$  pour  $\nu_{NH}$  et  $T_{IR} = 106\text{ °C}$  et  $T_{IL} = 109\text{ °C}$  pour  $\nu_{COamide}$ .



A nouveau, nous observons une modification de la forme des spectres en fonction de la température avec un déplacement des bandes relatives aux liaisons hydrogène vers les plus hauts nombres d'onde lorsque la température augmente (Figures 29a et b pour le refroidissement rapide et Figures 29d et e pour le refroidissement lent). Comme on l'a fait précédemment pour le diagramme de phase, en analysant l'évolution de l'intensité de la bande Amide A (Figure 29c) et de la bande Amide 1 (Figure 29f) en fonction de la température, nous pouvons mesurer des températures de transition de ces gels quand les intensités chutent de façon abrupte (Figures 29c et 29f). On mesure sur la bande  $\nu_{\text{NH}}$  les températures de transition pour les solutions refroidies rapidement et lentement respectives  $T_{\text{tR}} = 107 \text{ }^\circ\text{C}$  et  $T_{\text{tL}} = 109 \text{ }^\circ\text{C}$  et sur la bande  $\nu_{\text{COamide}}$   $T_{\text{tR}} = 106 \text{ }^\circ\text{C}$  et  $T_{\text{tL}} = 109 \text{ }^\circ\text{C}$ . Les deux bandes donnent les mêmes températures de transition pour chaque échantillon. La température de transition est la même pour les deux types de refroidissement (à  $3 \text{ }^\circ\text{C}$  près ce qui est de l'ordre de grandeur de l'erreur expérimentale). Ceci signifie que la vitesse de refroidissement et donc la morphologie des fibres n'influence pas la température de fusion des gels de **NDI2**.

#### IV.4. Impact du séchage sur la morphologie et la structure des fibres de **NDI2**

Dans la suite du chapitre nous nommerons nos composés comme présentés dans le Tableau 8 ci-dessous.

Appellation	Signification
Gel lent	Gel refroidi lentement
Gel rapide	Gel refroidi rapidement
Xérogel lent	Gel refroidi lentement et séché
Xérogel rapide	Gel refroidi rapidement et séché

Tableau 8: Appellation des échantillons et leur signification.

Nous avons voulu savoir si lors du séchage de nos gels, la morphologie ainsi que les caractéristiques spectroscopiques des objets sont conservées.

Nous avons séché nos gels sur des grilles de MET carbonées par évaporation à l'air ambiant du solvant. Nous avons obtenu les images de MET en champ clair présentées Figure 30a pour les gels refroidis rapidement et 30b pour les gels refroidis lentement.

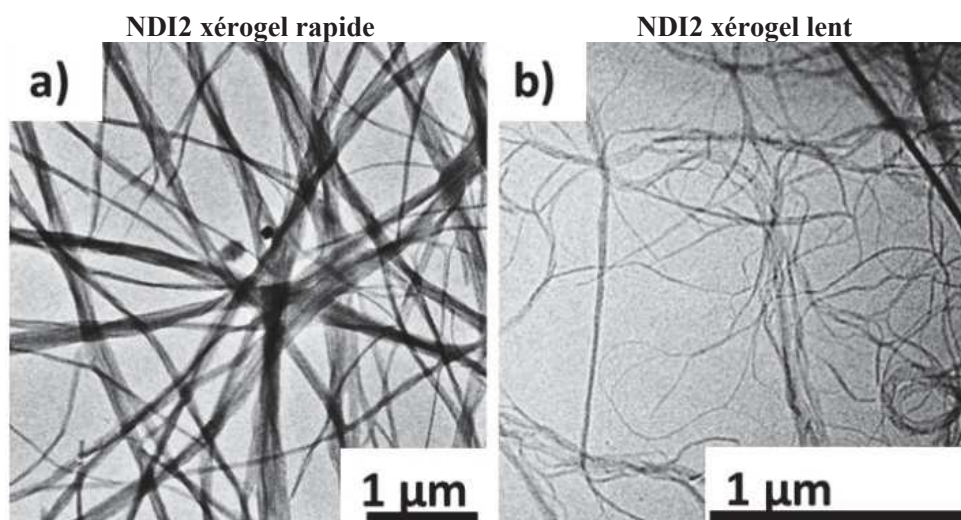


Figure 30: Images de microscopie électronique en transmission des xérogels de **NDI2** dans la *trans*-décaline à 0.011 %m/m a) refroidissement rapide et b) refroidissement lent

Nous retrouvons des fibres plus fines par refroidissement lent que par refroidissement rapide. Cependant, l'épaisseur de ces fibres est plus importante qu'en solution, dû à un effet d'agrégation des fibres lors du séchage des gels. Les différentes largeurs de fibres selon le type de refroidissement sont répertoriées dans le Tableau 9 ci-dessous.

Composé	Type de refroidissement	Gel (Cryofracture)	Xérogel (MET champ clair)
<b>NDI2</b>	Lent	< 10 nm	15 nm – 50 nm
	Rapide	50 nm – 100 nm	100 nm – 200 nm

Tableau 9: Tableau recensant l'épaisseur des fibres des gels séchés de **NDI2** selon le refroidissement initial appliqué.

Ainsi, que ce soit dans les gels ou dans les xérogels, les fibres sont plus fines lors d'un refroidissement lent.

En comparant les spectres d'absorption FTIR à température ambiante (Figure 31), on voit que les spectres sont assez similaires entre ceux des gels (courbes rouge et noire) et ceux des xérogels (courbes bleue et violette). Les différentes positions des bandes des différents échantillons sont présentées dans le Tableau 10.

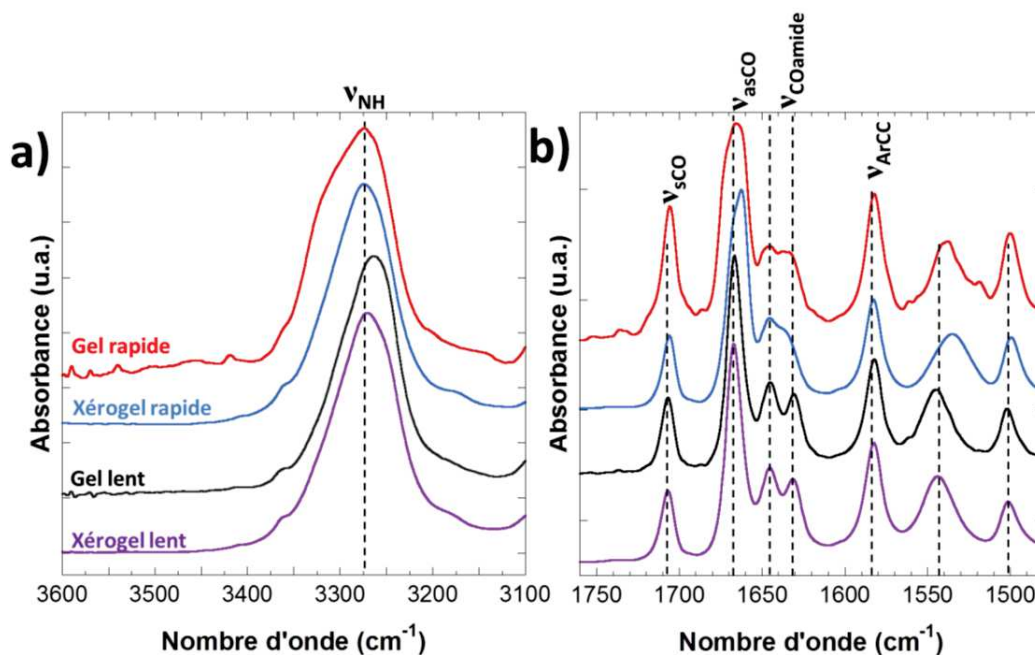


Figure 31: Comparaison des spectres FTIR du **NDI2** dans la *trans*-décaline refroidissement lent (en solution noir, séché violet), et rapide (en solution rouge, séché bleu). a) bande Amide A ( $\nu_{NH}$ ) et b) zone  $1760 - 1480 \text{ cm}^{-1}$ .

Bandes ( $\text{cm}^{-1}$ )	Amide A $\nu_{NH}$	Imide $\nu_{sCO}$ , $\nu_{asCO}$	Amide 1 $\nu_{COamide}$
<b>NDI2 gel rapide</b>	3274, 3315 (épaulement)	1706, 1665	1645, 1638, 1634
<b>NDI2 xérogel rapide</b>	3275	1706, 1663	1645, 1638
<b>NDI2 gel lent</b>	3264	1707, 1666	1645, 1631
<b>NDI2 xérogel lent</b>	3271	1707, 1667	1645, 1632

Tableau 10: Différentes positions des bandes observées en FTIR pour les gels de **NDI2** et de **NDI4** dans la *trans*-décaline à température ambiante selon leur type de refroidissement et lors du séchage.

Lors du séchage, le gel de **NDI2** refroidi lentement conserve le même spectre (courbes noire et violette). On a un léger déplacement de la bande  $\nu_{NH}$  (Figure 31a, courbes noire et violette), mais qui peut être attribué à une compensation inexacte du solvant dans cette zone.

Pour le gel de **NDI2** refroidi rapidement, le séchage donne un spectre très proche du gel, mais on voit que la bande  $\nu_{NH}$  (Figure 31a, courbe bleue) se simplifie et que les contributions à hautes fréquences diminuent. On voit également une légère simplification des bandes Amide 1 et  $\nu_{asCO}$  (Figure 31b courbe bleue). Ceci suggère également que le gel refroidi rapidement contient une

petite fraction de liaisons hydrogène peu stables qui tendent à disparaître lors de processus lents ou lors de séchage.

#### **IV.4. Etude structurale: proposition d'un modèle d'empilement moléculaire pour les gels de NDI2**

Nous avons vu que, selon le type de refroidissement appliqué aux gels, la dimension des fibres peut être modifiée (fibres plus fines lors d'un refroidissement lent). De plus, l'empilement entre les cœurs NDI ne change pas mais la force des liaisons hydrogène entrant en jeu peut être différente. Il doit donc y avoir un changement au niveau de l'empilement moléculaire. Pour avoir des informations plus poussées sur la structure, nous avons étudié les gels de NDIs séchés selon leur vitesse de refroidissement par microscopie électronique en transmission par diffraction électronique (dépôt des solutions de NDI sur des grilles de MET déjà carbonées puis séchage à l'air ambiant pour évaporer le solvant) et par des images en haute résolution avec leur transformée de Fourier. Les résultats obtenus sont présentés Figure 32. Les clichés de diffraction électronique présentés Figures 32a pour le refroidissement rapide et 32c pour le refroidissement lent sont caractéristiques de phases colonnaires. Sur l'équateur nous avons la ou les distances inter-colonnaires des objets (25 et 34 Å) et selon le méridien, nous avons des réflexions correspondant à la périodicité de l'empilement moléculaire dans les colonnes. Une réflexion est plus intense que les autres et donne une distance entre 4.7 et 4.9 Å. Cette distance est typique de celle que l'on retrouve pour les liaisons hydrogène dans les polyamides à 4.9 Å.<sup>22</sup> La distance observée sur les clichés de diffraction entre 4.7 et 4.9 Å correspond donc aux liaisons hydrogène entre les groupements amides des molécules de **NDI2** formant des colonnes moléculaires. De plus, selon les images de diffraction défocalisée correspondantes (Figures 32b et 32d), la direction d'empilement se fait selon l'axe de la fibre de nos organogélateurs. Donc les liaisons hydrogène se font selon l'axe des fibres de NDI. La distance typique de  $\pi$ -stacking étant entre 3.3 et 3.8 Å,<sup>23</sup> il n'y a aucune trace de  $\pi$ -stacking au sein de l'empilement. L'empilement moléculaire est donc imposé par les liaisons hydrogène.



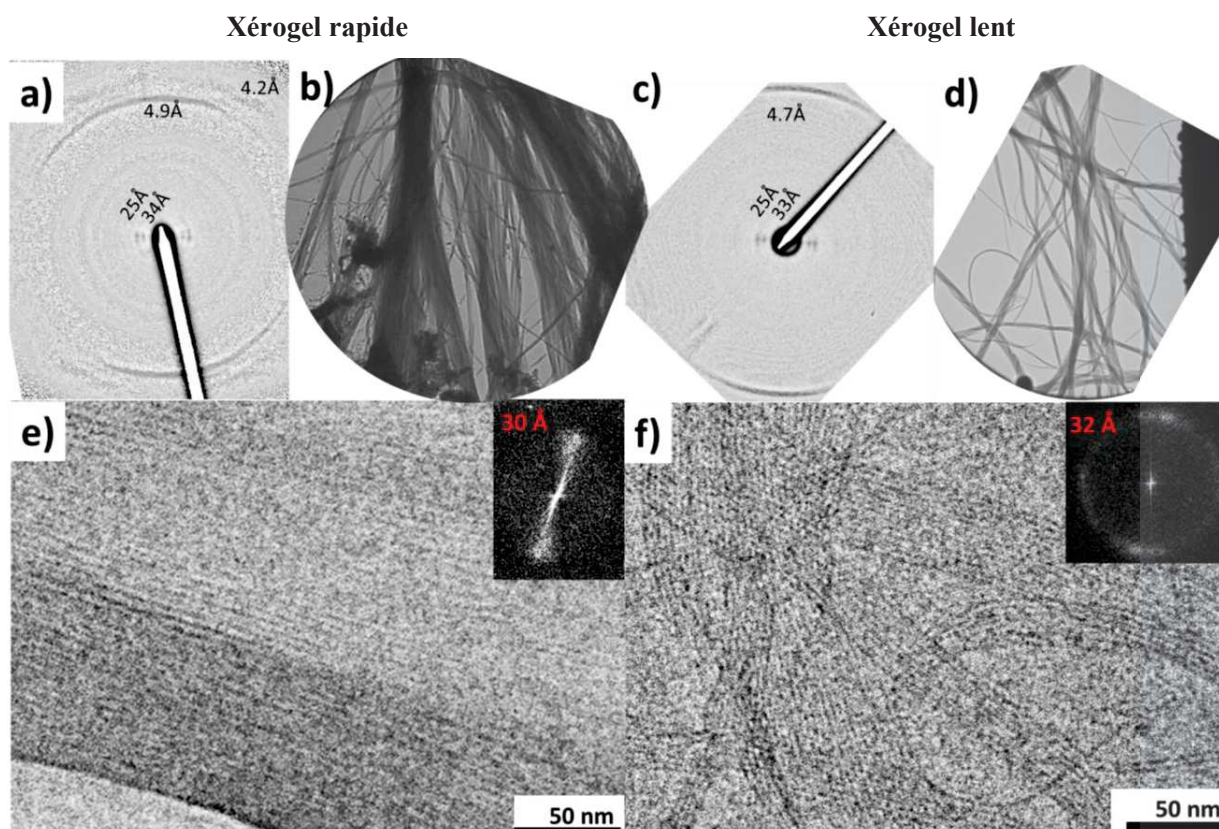


Figure 32: a) et b) Cliché de diffraction électronique et diffraction défocalisée de xérogels de **NDI2** dans la *trans*-décaldine par refroidissement rapide. c) et d) Cliché de diffraction électronique et diffraction défocalisée des xérogels de **NDI2** dans la *trans*-décaldine par refroidissement lent. Images en haute résolution de xérogels de **NDI2** dans la *trans*-décaldine refroidies e) rapidement et f) lentement. A l'intérieur de chaque image sont présentées les images FFT correspondantes.

Les images obtenues en haute résolution (HR-TEM) de ces fibres (Figures 32e pour le refroidissement rapide et 32f pour le refroidissement lent) montrent une alternance de zones sombres et de zones claires avec des périodicités correspondantes aux distances inter-colonnaires déterminées sur les clichés de diffraction électronique. Le contraste dans l'image HR-TEM correspond à une différence de densité électronique entre les cœurs NDI et les couches de chaînes alkyles désordonnées des dendrons. Ces alternances de zones claires et sombres sont présentes sur des longues distances (plus de 200 nm) et prouvent l'empilement des molécules par auto-assemblage à longue distance. On remarque cependant une différence dans ces images entre les deux types de refroidissement appliqués aux gels. Pour le refroidissement lent (Figure 32f), les objets ressemblent plutôt à des rubans en deux dimensions formés par l'association de nano-

fibrilles colonnaires. Ces objets sont flexibles et peuvent se scinder ou fusionner. Pour le refroidissement rapide en revanche (Figure 32e), les rubans sont remplacés par des gros objets tridimensionnels contenant jusqu'à plusieurs centaines de colonnes moléculaires de **NDI2**.

Les distances caractéristiques des gels de **NDI2** obtenues par les différentes méthodes d'analyse sont présentées dans le Tableau 11 ci-dessous.

Méthodes	Refroidissement rapide	Refroidissement lent
SAXS (gel)	24 Å (Pic de Bragg)	23 ± 1 Å (modèle cylindre)
Cliché de diffraction électronique (xérogel)	31 ± 3 Å (11) et 25 ± 1.5 Å (7)	31 ± 2 Å (4) et 26 ± 1.5 Å (4)
HR-TEM (FFT) (xérogel)	28 ± 2 Å (10)	30 ± 2 Å (7)

Tableau 11: Distances caractéristiques des gels de **NDI2** selon le type de refroidissement obtenues par SAXS, clichés de diffraction électronique et HR-TEM.

Pour les deux vitesses de refroidissement, les distances réticulaires des objets sont pratiquement identiques. Cependant, une seule distance caractéristique est obtenue par le SAXS (Figure 25) et par la HR-TEM (Figures 32e et f) alors que deux distances caractéristiques sont visibles sur les clichés de diffraction électronique (Figures 32a et c). Pour le SAXS ceci peut s'expliquer par le fait que l'intensité du pic à 31 Å est beaucoup plus faible que celle du pic à 24 Å, il n'est donc pas visible car masqué sous le reste du signal.

De plus, on n'observe que des structures colonnaires à environ 30 Å de périodicité en HR-TEM (Figures 32e et f) car les fibres sédimentées sur les substrats de carbone présentent un plan de contact préférentiel alors que la diffraction permet d'observer des zones beaucoup plus étendues pour lesquelles différents plans de contact sont présents.

#### IV.4.a. Preuve de la similitude des fibres obtenues de la phase gel et celles obtenues par SVA de chloroforme

Pour les gels de **NDI2**, selon le refroidissement, les clichés de diffraction électronique sont similaires: on observe deux distances inter-colonnaires (25 et 33 Å) et une distance d'empilement de 4.8 Å. Cependant, nous ne possédons que très peu d'informations pour construire un modèle d'empilement et nous avons donc cherché d'autres méthodes permettant

d'obtenir plus d'informations sur la structure des gels. Nous avons remarqué que les fibres solides formant les gels de **NDI2** pouvaient aussi être obtenues par traitement en vapeurs de chloroforme (SVA, Figure 33) d'un film mince de **NDI2**.

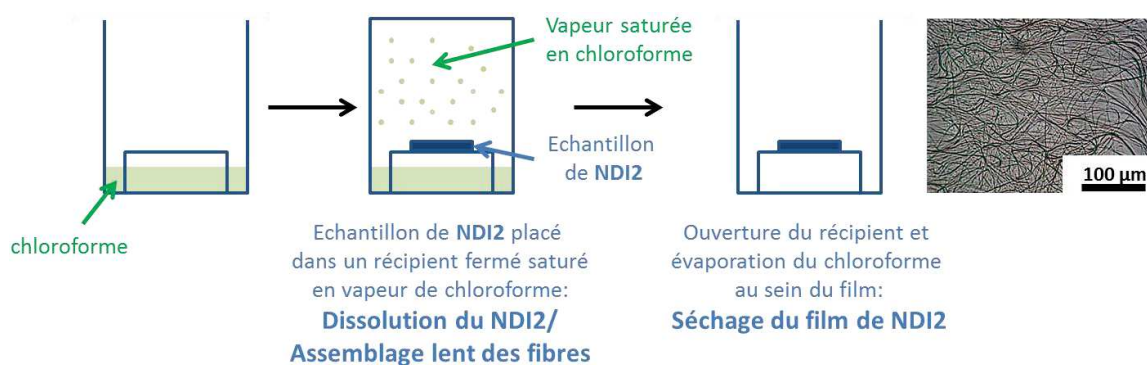


Figure 33: Processus de traitement par vapeurs de chloroforme des échantillons de **NDI2** et images MO des fibres obtenues.

Ce traitement en vapeurs de chloroforme est effectué en mettant l'échantillon de **NDI2** dans un récipient fermé contenant environ 5 mL de chloroforme. Cet échantillon est laissé sous vapeurs de chloroforme pendant 1 voire 2 journées à température ambiante. Le traitement en vapeurs de solvant de chloroforme permet de former des fibres de la phase gel lentement. Les fibres sont très grandes (Image MO Figure 33).

En comparant les spectres FTIR de ces fibres à l'état solide traitées par SVA et ceux des gels refroidis rapidement (Figure 34 et Tableau 12), on est surpris par la très grande similitude. Ces spectres sont presque superposables.

Bandes ( $\text{cm}^{-1}$ )	Amide A $\nu_{\text{NH}}$	Imide $\nu_{\text{SCO}}, \nu_{\text{asCO}}$	Amide 1 $\nu_{\text{COamide}}$	Amide 2
<b>Gel rapide</b>	3274, 3315 (épaulement)	1706, 1665	1645, 1638, 1634	1537, 1500
<b>SVA <math>\text{CHCl}_3</math></b>	3275, 3312 (épaulement)	1705, 1663	1645, 1636	1541, 1499

Tableau 12: Différentes positions des bandes observées en FTIR pour les fibres solides de **NDI2** obtenues par séchage de gels dans la trans-décaline ou par traitement en vapeurs de chloroforme (SVA  $\text{CHCl}_3$ ).

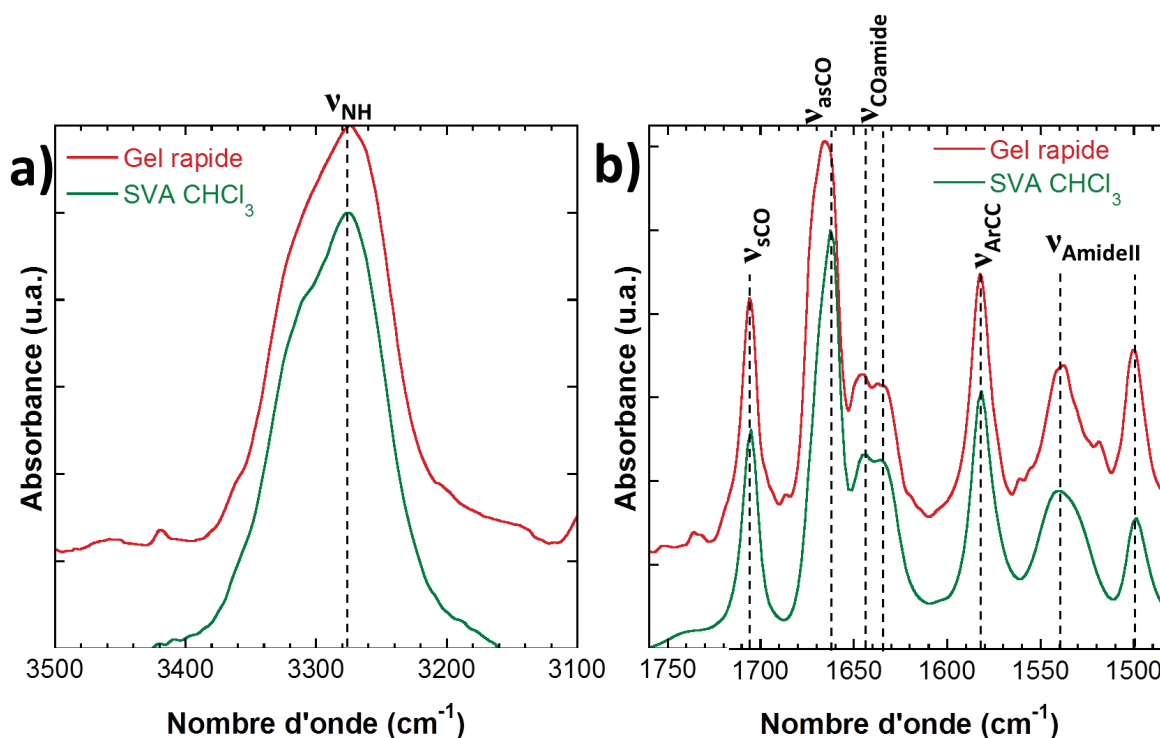


Figure 34: Spectres FTIR du gel de **NDI2** dans la *trans*-décaline refroidis rapidement (rouge) et des fibres obtenues par SVA de chloroforme (vert) a) zone  $\nu_{NH}$  et b) zone  $1750 - 1480\text{cm}^{-1}$ .

Le spectre de l'échantillon obtenu par SVA comporte deux populations de liaisons hydrogène pour la bande Amide A avec une contribution majoritaire à  $3275\text{cm}^{-1}$  (Figure 34a, courbe verte). Pourtant ce spectre obtenu par SVA est à l'état solide et donc on s'attendrait à avoir le même spectre que les xérogels de **NDI2**.

D'après le paragraphe **IV.2.**, nous avons démontré que le dédoublement de bande des gels refroidis rapidement était dû au piégeage des associations amides-amides moins stables, alors que le refroidissement lent leur laisse le temps de se réorganiser vers des formes plus stables. On peut s'imaginer la même chose pour les échantillons traités par SVA.

Sous vapeurs de chloroforme, le film de **NDI2** est tout d'abord dissout. Le film subit ensuite une croissance lente de la phase gel sous forme de longues fibres. Puis une fois le traitement fini, le film sèche rapidement: toutes les liaisons hydrogène n'ont pas eu le temps de se former.

Ce processus est très rapide car le chloroforme est très volatil et correspond donc à un séchage rapide comme pour les gels refroidis rapidement. Dans l'échantillon traité par SVA de chloroforme, il y a donc aussi des associations amides-amides moins stables qui sont piégées lors



du séchage rapide des fibres. D'un point de vue spectroscopique, les fibres obtenues par SVA sont donc identiques aux fibres des gels refroidis rapidement.

En conclusion, l'évaporation rapide du chloroforme, comme le refroidissement rapide dans les gels donne lieu à des liaisons hydrogène qui ne sont pas ordonnées.

D'un point de vue morphologique (Figure 35d), les fibres obtenues par SVA ont les mêmes dimensions que les fibres obtenues des xérogels de **NDI2** refroidis rapidement (Figure 35a) c'est-à-dire plusieurs centaines de micromètres de longueur et plusieurs centaines de nanomètres de largeur.

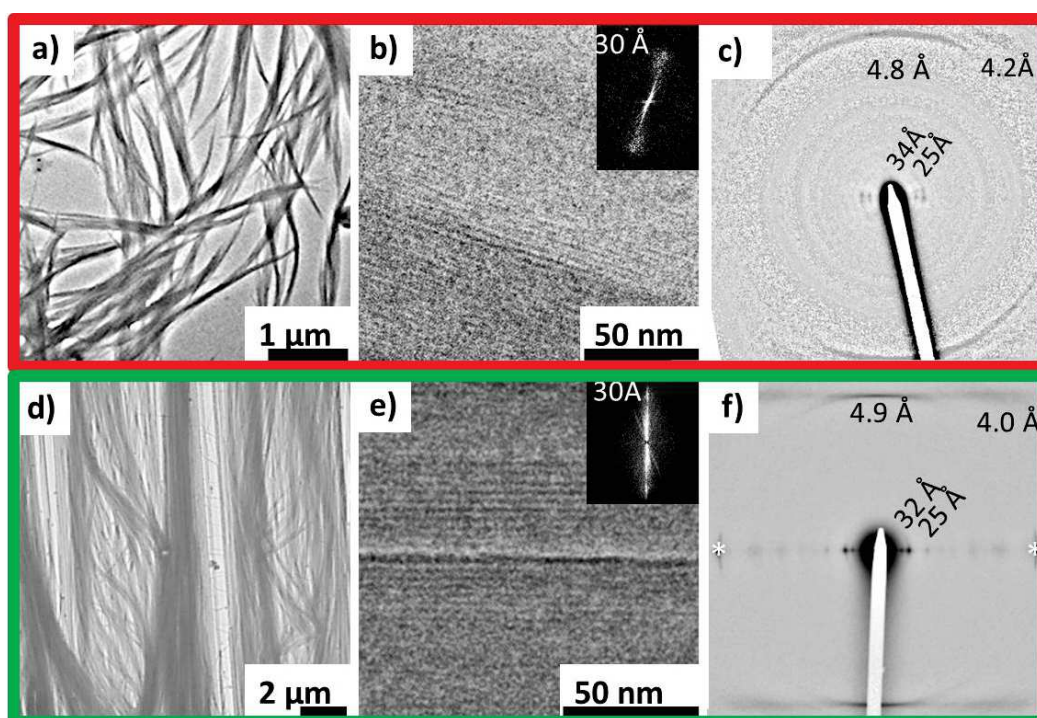


Figure 35: a) et d) Images des fibres obtenues par MET en champ clair, b) et e) haute résolution des fibres et c) et f) clichés de diffraction électronique correspondants. a) à c) correspond aux fibres de **NDI2** du gel séché. d) à f) correspond aux fibres de **NDI2** obtenues par vapeurs de chloroforme.

En comparaison avec les fibres séchées directement du gel, on voit que la haute résolution nous montre le même type d'images: on observe des alternances de zones sombres et de zones claires correspondant à l'empilement des molécules de **NDI2** avec une périodicité de 30 Å (Figure 35b pour le gel refroidi rapidement et 35e pour le SVA). La diffraction électronique correspondante montre un cliché similaire avec des distances colonnaires quasi-identiques (32 et 25 Å) et une

distance d'empilement à 4.9 Å correspondant aux liaisons hydrogène selon l'axe de la fibre (Figure 35c pour le gel refroidi rapidement et 35f pour le SVA). La structure des fibres obtenues par traitement en vapeurs de chloroforme (SVA  $\text{CHCl}_3$ ) est identique à celle obtenue pour le gel séché.

#### IV.4.b. Proposition d'un modèle structural pour les fibres de **NDI2**

Nous avons analysé la poudre de **NDI2** traitée par SVA de chloroforme par diffraction de rayons X pour avoir de plus amples informations sur la structure des fibres de **NDI2** (Figure 36). L'avantage du procédé par SVA est qu'il permet de préparer des quantités importantes (quelques dizaines de mg) de la phase fibrillaire qui peut être étudiée par DRX sur poudre.

Nous avons donc préparé un capillaire de poudre de **NDI2** que nous avons ensuite traité par vapeurs de chloroforme pendant 1 semaine. Sous microscope optique, nous avons vérifié la formation de fibres dans le capillaire avant analyse.

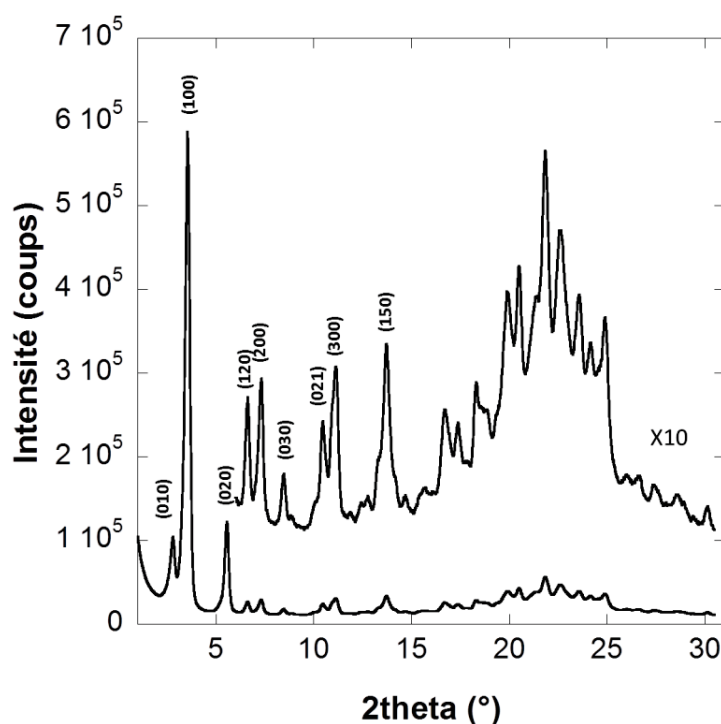


Figure 36: Diffractogramme sur poudre du **NDI2** traité par SVA de chloroforme.

Le diffractogramme obtenu (Figure 36) nous présente un graphe typique d'un composé colonnaire avec deux distances inter-colonnaires de 32 Å indexée (010) et 25 Å indexée (100). La phase est identique à celle obtenue par MET sur les gels séchés.

En relevant toutes les distances réticulaires des pics de diffraction, nous avons pu les indexer (voir Tableau 2 Partie expérimentale) et calculer une maille en utilisant le programme TREOR (Tableau 13).

Paramètres	a	b	c	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
Phase gel (Forme I)	24.3 Å	32.3 Å	9.87 Å	90°	97°	90°
Phase cristalline (Forme IV)	24.3 Å	16.2 Å	9.87 Å	90°	97°	90°

Tableau 13: Paramètres de maille déterminés pour les fibres de **NDI2** par indexation de la diffraction RX sur poudre ainsi que les paramètres de maille des monocristaux de **NDI2**.

En calculant la densité de la maille correspondante, nous avons dû supposer le nombre de molécules  $Z = 4$  par maille pour avoir une densité à 1.17 g/cm<sup>3</sup>.

Dans le **Chapitre III** analysant le polymorphisme du **NDI2**, nous avons identifié une phase cristalline du **NDI2**. On remarque que les paramètres de maille de la phase gel ont une certaine analogie avec ceux de la phase cristalline ( $a = 24.3$  Å,  $b = 16.2$  Å,  $c = 9.87$  Å,  $\alpha = \gamma = 90^\circ$  et  $\beta = 97^\circ$ ), mais on note un dédoublement du paramètre de maille  $b$  dans la phase gel. Ainsi, notre modélisation de la structure du gel s'est faite par analogie avec celle de la phase cristalline. Dans les deux phases, les liaisons hydrogène se font selon l'axe  $c$  ( $9.87$  Å =  $2 \times 4.9$  Å, liaisons hydrogène) qui est le grand axe des fibres. Comme  $c = 9.87$  Å, on a deux molécules non équivalentes liées par liaisons hydrogène entre amides selon l'axe  $c$ . Les paramètres  $a$  et  $b$  correspondent aux distances inter-colonnaires.

Une modélisation structurale permet d'avoir quelques précisions supplémentaires sur le type d'empilement du **NDI2** dans la phase gel. Notre modèle schématisé sur la Figure 37 ci-dessous rend relativement bien compte des principales réflexions observées dans le diffractogramme sur poudre du **NDI2** et de leurs intensités même si on ne peut pas avoir une description précise à l'échelle des positions atomiques des molécules de **NDI2**. Notre modèle décrit un assemblage possible des molécules.

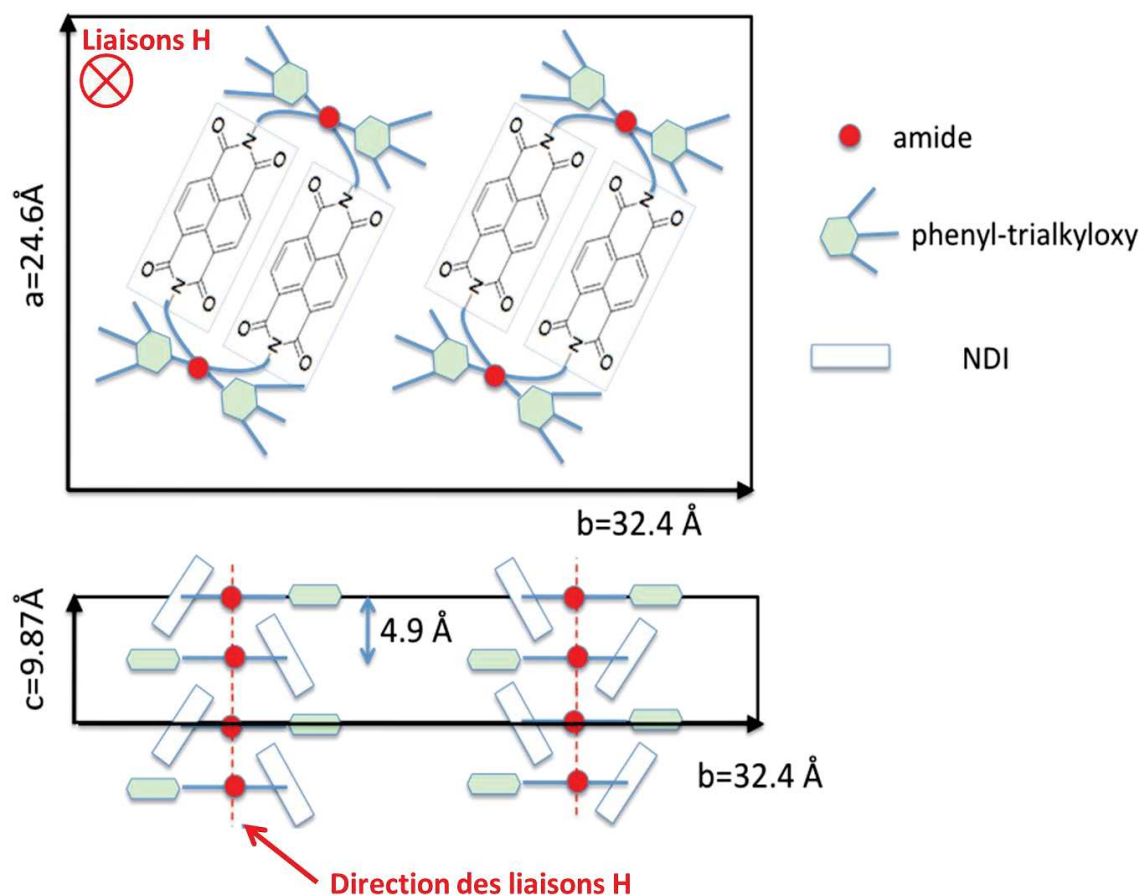


Figure 37: Proposition d'un modèle d'empilement moléculaire pour les fibres de **NDI2**. Haut: projection selon l'axe *c*, bas: projection selon l'axe *a*. Les molécules forment des colonnes selon l'axe *c* qui est l'axe des liaisons hydrogène entre amides. L'empilement ne permet pas aux cœurs NDIs d'être  $\pi$ -stackés.

Dans la maille, on a deux « colonnes » de molécules de **NDI2** liées par liaison hydrogène. Ces deux colonnes sont possiblement liées par un élément de symétrie, un centre d'inversion dans le cas présent (d'autres possibilités existent). Les cœurs NDI sont trop éloignés, ce qui ne permet pas de  $\pi$ -stacking entre ces unités. Ceci est cohérent avec les données UV-Vis qui ne montrent pas d'élargissement et de décalage des bandes d'absorption des transitions du **NDI2** par rapport à l'état non agrégé en solution. Ce modèle rend donc compte de la majorité des informations que nous avons obtenues pour cette forme.

Cependant, ce modèle montre que tous les amides sont impliqués dans des liaisons H équivalentes, ce qui n'est pas cohérent avec les données FTIR qui prouve que plusieurs

*Chapitre II: Mécanismes d'agrégation, diagramme de phase et structure d'organogélateurs à cœur naphthalène diimide utilisés comme agents nucléants de polymères conjugués*

populations d'amides sont impliquées dans différents types de liaisons hydrogène. Pour justifier ces deux populations, nous pouvons supposer l'existence de défauts d'empilement. Ces défauts seraient tels que certains amides seraient impliqués dans des liaisons hydrogène moins favorables. Ceci reste cohérent avec le fait que le gel séché (Forme **I**) est une phase « hors équilibre » dont la structure reste moins bien définie que la phase cristalline (Forme **IV**).

## V. Influence de la vitesse de refroidissement sur la morphologie et les caractéristiques structurales de l'organogélateur NDI4: comparaison avec NDI2

### V.1. Morphologie macroscopique et microscopique des gels

Comme pour les gels de NDI2, nous avons voulu observer l'effet de la vitesse de refroidissement sur les gels de NDI4 dans la *trans*-décaline. Par le même procédé, nous avons obtenu des gels de couleur jaune, transparents pour le refroidissement lent et opaques qui diffusent la lumière pour le refroidissement rapide (Figure 38).

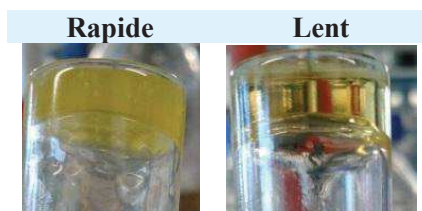


Figure 38: Images des gels de NDI4 à 0.5 %m/m et avec différentes vitesse de refroidissement.

Ceci prouve à nouveau que le refroidissement lent provoque la formation de petits objets (petites fibres) en solution alors que le refroidissement rapide génère des agrégats de fibres au sein du gel. Pour étudier la morphologie des gels, ces objets ont été analysés par cryofracture (objets en solution) (Figures 39a et b) et par MET (xérogels) (Figures 39c et d). Comme pour le NDI2, nous obtenons une morphologie fibrillaire (ce qui est cohérent avec le fait d'obtenir un gel) avec des fibres pouvant aller jusqu'à plusieurs micromètres de longueur. Les largeurs de ces fibres sont répertoriées dans le Tableau 14.



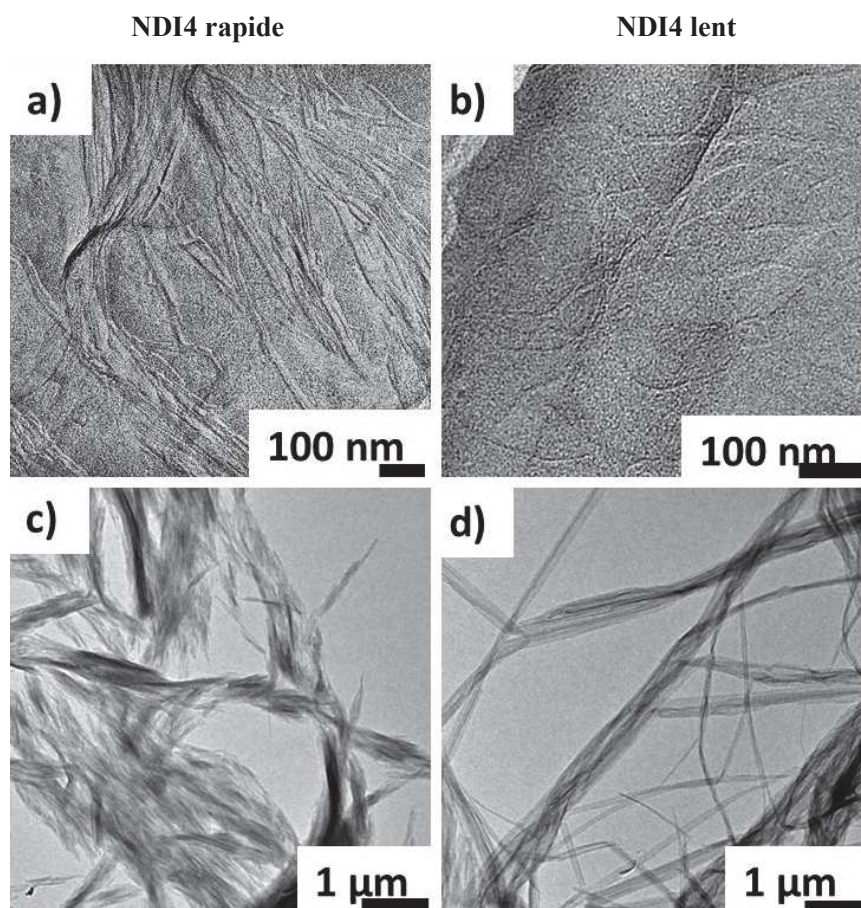


Figure 39: a) et b) Images de cryofracture des gels de **NDI4** dans la *trans*-décaldine à 0.011 %m/m. c) et d) Images de microscopie électronique en transmission en champ clair des xérogels du **NDI4** dans la *trans*-décaldine à 0.011 %m/m.

Composé	Type de refroidissement	En solution	Après séchage
<b>NDI4</b>	Lent	< 10 nm	50 – 400 nm
	Rapide	50 nm – 100 nm	100 nm – 700 nm

Tableau 14: Tableau recensant l'épaisseur des fibres des gels séchés de **NDI4** selon le refroidissement initial appliqué.

Les fibres sont beaucoup plus fines lors d'un refroidissement lent (Figures 39b en solution et 39d à l'état séché) que lors d'un refroidissement rapide où l'on observe des agrégats de grosses fibres (Figures 39a et c) et le processus de séchage engendre un effet d'agrégation des fibres, ce qui augmente l'épaisseur des objets obtenus.



Ces changements de dimension des objets ont été analysés par une étude SAXS des gels. Nous avons donc mesuré l'intensité diffusée  $I(q)$  en fonction de  $q$  ( $\text{\AA}^{-1}$ ) dans la région  $0.01$ - $0.33 \text{\AA}^{-1}$  ( $2 - 63 \text{ nm}$ ) (Figure 40).

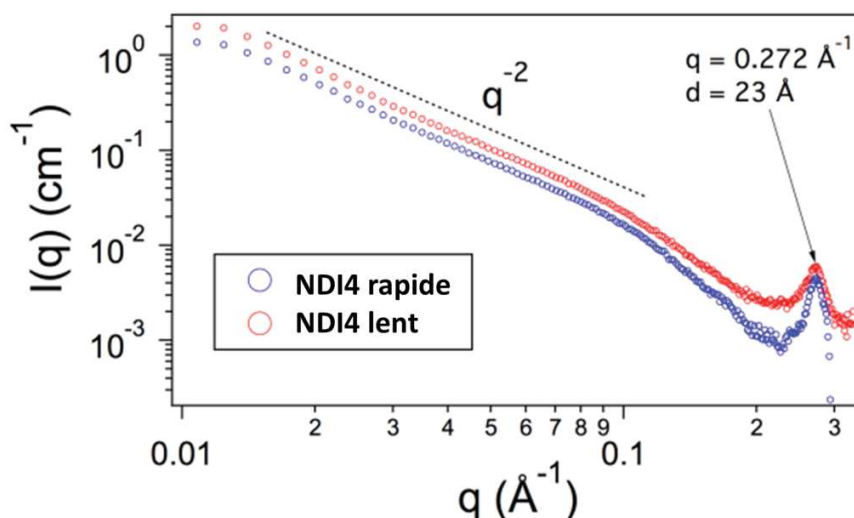


Figure 40: Courbes SAXS de **NDI4** à  $0.5 \text{ \%m/m}$  dans la *trans*-décaldine avec différentes vitesses de refroidissement de la solution. Rouge: refroidissement lent, bleu: refroidissement rapide.

Contrairement à **NDI2**, il n'y a pas de différence majeure entre les courbes du gel refroidi lentement (Figure 40, courbe rouge) et celui refroidi rapidement (Figure 40, courbe bleue). On observe une évolution en  $q^{-2}$  aux petits angles, ce qui pourrait correspondre soit à une morphologie en feuillet, soit à de larges agrégats. Par MET en champ clair, on a vu que ces agrégats pouvaient atteindre pratiquement la taille du  $\mu\text{m}$  ce qui est hors du domaine de mesure du SAXS. Nous avons également un pic de Bragg à  $0.27 \text{\AA}^{-1}$  correspondant à une distance intercolonnaire de  $23 \text{\AA}$ .

## V.2. Différences spectroscopiques et dans la stabilité thermiques des gels refroidis lentement et rapidement

Comme pour les gels de **NDI2**, nous avons voulu savoir si le type de refroidissement appliqué aux gels de **NDI4** ainsi que leur séchage induisaient des différences structurales. Ainsi ces gels ont été analysés par spectroscopie UV-Visible et FTIR à température ambiante. On obtient les spectres UV-Visible (Figure 41a) et FTIR (Figures 41b et c) des gels refroidis lentement (courbe

noire) et rapidement (courbe rouge) et les xérogels (courbe bleue). Les positions des différentes bandes sont présentées dans le Tableau 15.

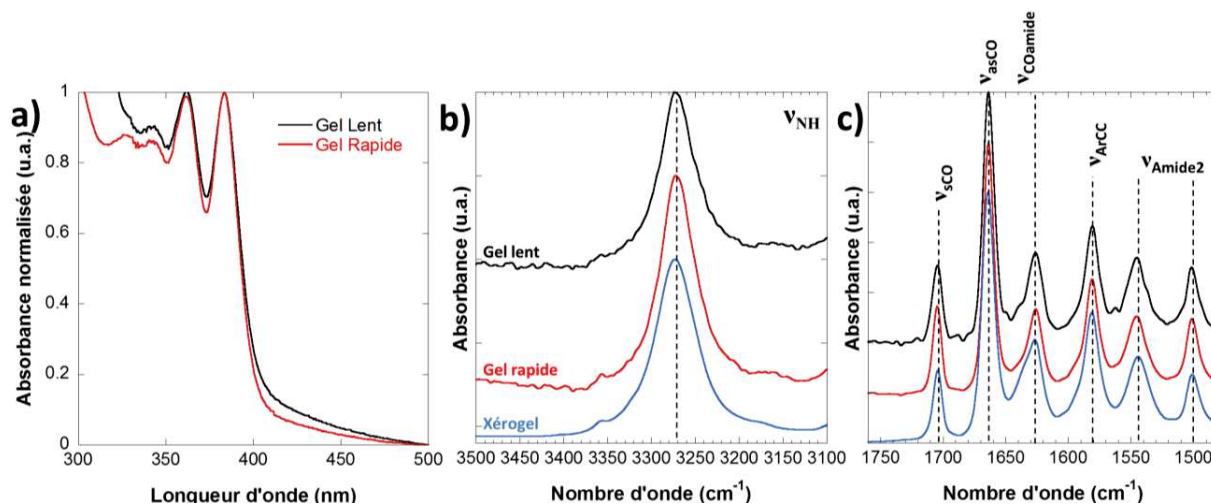


Figure 41: Comparaison des spectres a) d'absorption UV-Visible et FTIR du **NDI4** dans la trans-décaldine refroidissement lent (noir), rapide (rouge) et du xérogel (bleu) b) bande Amide A ( $\nu_{NH}$ ) et c) zone 1760 – 1480  $cm^{-1}$ .

Bandes ( $cm^{-1}$ )	Amide A $\nu_{NH}$	Imide $\nu_{sCO}$ , $\nu_{asCO}$	Amide 1 $\nu_{COamide}$	Amide 2
<b>NDI4</b> gel lent	3273	1704, 1664	1626	1545, 1502
<b>NDI4</b> gel rapide	3272	1705, 1664	1626	1545, 1502
<b>NDI4</b> xérogel	3273	1704, 1665	1627	1544, 1501

Tableau 15: Différentes positions des bandes observées en FTIR pour les gels de de **NDI4** dans la trans-décaldine à température ambiante selon leur type de refroidissement et lors du séchage.

Les gels de **NDI4** refroidis lentement ou rapidement et les xérogels présentent des spectres identiques à températures ambiante ce qui suggère que l'empilement entre cœurs NDI est identique (Figure 40a) et les liaisons hydrogène aussi (Figures 41b et c)

En réalisant une étude par UV-Visible et par FTIR en température des gels de **NDI4** entre 25 °C et 145 °C, nous avons pu obtenir des températures de transition par le rapport  $A_{0-0}/A_{0-1}$  et l'intensité des bandes  $\nu_{NH}$  et  $\nu_{COamide}$  (Figure 42).

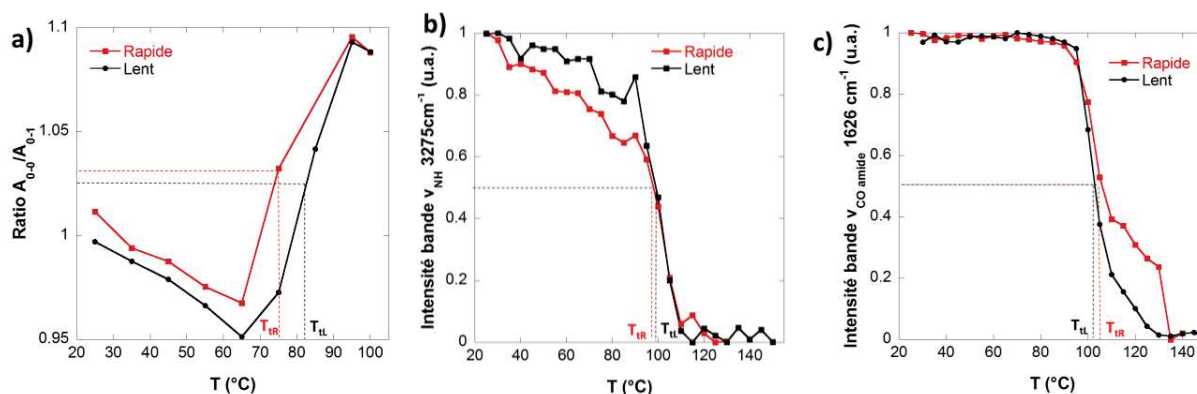


Figure 42: a) Evolution du rapport  $A_{0-0}/A_{0-1}$  calculé en fonction de la température selon le type de refroidissement appliqué à la solution à 0.225 mg/mL dans la trans-décane. Evolution de l'intensité de la bande b)  $\nu_{NH}$  et c)  $\nu_{COamide}$  en fonction de la température et du type de refroidissement initial de la solution à 0.5 %m/m dans la trans-décane. Les températures de transition pour les solutions refroidies rapidement et lentement sont respectivement  $T_{IR} = 75\text{ °C}$  et  $T_{IL} = 82\text{ °C}$  pour le rapport  $A_{0-0}/A_{0-1}$ ,  $T_{IR} = 99\text{ °C}$  et  $T_{IL} = 99\text{ °C}$  pour la bande  $\nu_{NH}$  et  $T_{IR} = 110\text{ °C}$  et  $T_{IL} = 103\text{ °C}$  pour la bande  $\nu_{COamide}$ .

Comme pour les gels de **NDI2**, l'évolution du rapport  $A_{0-0}/A_{0-1}$  (Figure 42a) et de l'intensité des bandes  $\nu_{NH}$  (Figure 42b) et  $\nu_{COamide}$  (Figure 42c) en fonction de la température montre une variation en fonction de la température avec un changement drastique de pente au moment de la transition agrégé-dissocié. On voit que la température de transition pour les gels de **NDI2** est pratiquement identique à celle des gels de **NDI4** (108 °C (Figure 29) contre 105 °C environ (Figure 42)) ce qui correspond à ce qu'on avait déjà démontré précédemment lors de la construction du diagramme de phase de **NDI2** et **NDI4** à hautes concentrations.

### V.3. Etude structurale: proposition d'un modèle d'empilement moléculaire pour les gels de **NDI4**

Nous avons vu que la vitesse de refroidissement modifie la dimension des fibres (fibres plus fines lors d'un refroidissement lent), mais que l'empilement moléculaire semble être conservé pour **NDI4**. Pour avoir des informations plus poussées sur la structure, nous avons étudié les gels de **NDI4** séchés selon la vitesse de refroidissement par MET en mode diffraction électronique et sur la haute résolution (HR-TEM). Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 43.

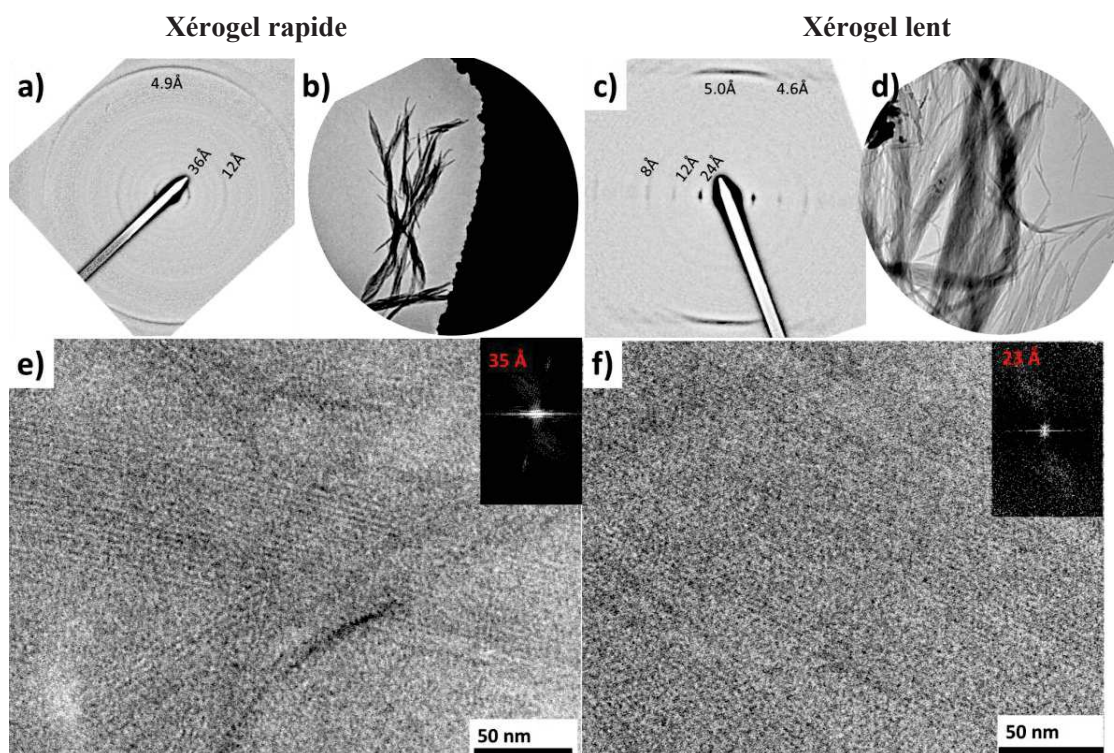


Figure 43: a) et b) Cliché de diffraction électronique et diffraction défocalisée de fibres de **ND14** dans la *trans*-décaldine par refroidissement rapide. c) et d) Cliché de diffraction électronique et diffraction défocalisée de fibres de **ND14** dans la *trans*-décaldine par refroidissement lent. Images en haute résolution de fibres de **ND14** dans la *trans*-décaldine refroidies e) rapidement et f) lentement. A l'intérieur de chaque image sont présentées les images FFT correspondantes.

Méthodes	Refroidissement rapide	Refroidissement lent
SAXS (gel)	23 Å	23 Å
Diffraction (xérogel)	36 ± 1 Å (7),	24 ± 1 Å (16)
HR-TEM (FFT) (xérogel)	35 ± 1 Å (3)	24 ± 1 Å (2)

Tableau 16: Distances caractéristiques des gels de **ND14** selon le type de refroidissement obtenues par SAXS, clichés de diffraction électroniques et HR-TEM.

Nous retrouvons la même allure des clichés de diffraction que pour **ND12** (Figures 42a et c). Nous retrouvons des phases colonnaires mais cette fois-ci, avec une distance d'empilement de 5.1 Å environ. La différence majeure concerne les distances inter-colonnaires: 36 Å pour le refroidissement rapide (Figure 43a) et 24 Å pour le refroidissement lent (Figure 43c). Ce fait se retrouve aussi dans les images obtenues en haute résolution (Figures 43e et f). On retrouve les

alternances de zones claires et de zones sombres avec une certaine périodicité qui correspond aux distances inter-colonnaires que l'on voit sur les clichés de diffraction électroniques. On remarque une nouvelle différence avec le **NDI2**. Pour **NDI2**, la haute résolution montrait une morphologie différente selon le refroidissement appliqué, en particulier des rubans pour le refroidissement lent (Figure 32f). Pour **NDI4**, la morphologie en haute résolution reste la même pour les deux types de refroidissement.

Par ces images en haute résolution MET, on obtient donc une périodicité de 35 Å (Figure 43e) pour les xérogels rapides correspondant à 36 Å sur les clichés de diffraction électronique (Figure 43a). Pour les xérogels lents, nous obtenons une périodicité de 23 Å (Figure 43f) correspondant à 24 Å sur les clichés de diffraction (Figure 43c).

Pourtant, l'étude menée en spectroscopie UV-Visible et en FTIR en solution ne montre aucune différence dans l'agrégation des molécules de **NDI4**. En comparant à la maille cristalline déterminée pour **NDI2**, on peut supposer des similitudes entre les deux composés. On pourrait supposer les axes a et b dans le cas du **NDI4** égaux à 24 et 36 Å, la différence de 4 Å entre 32 et 36 Å pouvant venir de la différence de longueur de molécules entre **NDI2** et **NDI4**. On peut expliquer la différence entre les distances inter-colonnaires ainsi: la direction de croissance préférentielle est selon l'axe **a** (24 Å) pour le refroidissement lent et selon l'axe **b** (36 Å) pour le refroidissement rapide.

Dans les modèles structuraux de molécules à base de cœur NDI et avec des substituants phényles<sup>2,3,24</sup> sans groupements amide, on retrouve un empilement gouverné par le  $\pi$ -stacking. Quand on ajoute des groupements amides, l'empilement est donc mené par les liaisons hydrogène entre les amides.



## VI. Conclusion

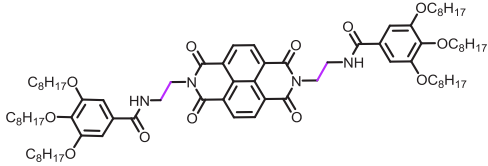

<p style="text-align: center;"><b>NDI2</b></p> 	<p style="text-align: center;"><b>NDI4</b></p> 
2 populations de liaisons H	1 population de liaisons H
Populations de liaisons H différentes selon le type de refroidissement	Même population de liaisons H selon le type de refroidissement
Modèle d'empilement identique des gels selon le type de refroidissement $a = 24.3 \text{ \AA}$ , $b = 32.4 \text{ \AA}$ , $c = 9.87 \text{ \AA}$ , $\alpha = \gamma = 90^\circ$ et $\beta = 97^\circ$	Direction de croissance préférentielle selon le type de refroidissement $a = 24 \text{ \AA}$ , $b = 36 \text{ \AA}$ , $c = 10 \text{ \AA}$ avec croissance préférentielle selon <b>a</b> pour le refroidissement lent et <b>b</b> pour le refroidissement rapide.
Spectres UV-Visible rapport $A_{00}/A_{01} > 1$ pour état agrégé et $< 1$ pour état dissocié Même température de fusion à hautes concentrations des gels de <b>NDI2</b> et de <b>NDI4</b> Même température de fusion entre les fibres des gels refroidis lentement et rapidement Même empilement des cœurs NDIs selon le type de refroidissement Fibres plus fines des gels par refroidissement lent que pour le refroidissement rapide	

Tableau 17: Récapitulatif des similitudes et des différences entre les gels de **NDI2** et ceux de **NDI4**.

Nous avons vu dans ce chapitre le processus d'agrégation en solution des composés **NDI2** et **NDI4**. Ces composés s'avèrent être des organogélateurs de divers solvants, et le processus d'agrégation en solution peut être suivi par les spectroscopies UV-Visible et FTIR.

En effet, les spectres d'absorption UV-Visible des organogélateurs à l'état agrégé (dans la *trans*-décane à température ambiante) et dissocié (dans la *trans*-décane à haute température ou dans le chloroforme) présentent des spectres avec des rapports  $A_{0-0}/A_{0-1} > 1$  à l'état agrégé et  $< 1$  à l'état dissocié. L'évolution de ce rapport en fonction de la température et de la concentration des

organogélateurs dans la *trans*-décaline nous a permis de déterminer des températures de transitions agrégé/dissocié et de construire un diagramme de phase à faibles concentrations. Pour les plus hautes concentrations, la spectroscopie Infrarouge a été utilisée, notamment le suivi des bandes liées aux liaisons hydrogène (Amide A et 1) et des températures de transitions ont pu être mesurées. Les diagrammes de phases ont ainsi été obtenus pour les deux composés dans la *trans*-décaline et les domaines de stabilité des gels déterminés. Ces domaines de stabilité vont nous être précieux lors de la création en solution des hybrides NDI:P3HT dans le **Chapitre IV**.

Une différence majeure est visible entre les gels de **NDI2** et **NDI4**. En effet, les gels de **NDI4** présentent une seule population de liaisons hydrogène identique selon le type de refroidissement appliqué aux gels. Pour le **NDI2** cependant, plusieurs populations de liaisons hydrogène entrent en jeu dans l'empilement moléculaire et dans le cas des gels refroidis rapidement, une population additionnelle est visible sur les spectres FTIR. Cette population additionnelle observée est expliquée par une petite fraction de liaisons hydrogène peu stables et qui n'ont pas eu le temps de s'ordonner lors du processus de refroidissement rapide. Les liaisons hydrogène sont toujours plus fortes dans **NDI4** que dans **NDI2**. La différence du nombre de populations de liaisons hydrogène entre les gels de **NDI2** et de **NDI4** est directement liée à la longueur de l'espaceur flexible entre le cœur NDI qui permet le  $\pi$ -stacking et les groupements amides qui permettent les liaisons hydrogène. Ainsi, lorsque l'espaceur flexible est assez long, les liaisons hydrogène entre amides s'établissent sans doute plus facilement sans contraintes d'empilement par  $\pi$ -stacking des cœurs NDIs.

Dans cette étude, nous avons démontré qu'en présence de groupements amides dans la molécule, ce sont les liaisons hydrogène qui régissent l'empilement moléculaire et pas le  $\pi$ -stacking. Les modèles d'empilement moléculaire proposés tentent de rendre compte au mieux de toutes les informations obtenues sur les gels de **NDI2** et **NDI4**. Des modèles d'empilement ont été proposés pour chaque composé et pour chaque type de refroidissement des gels. Pour les gels de **NDI2**, grâce à la DRX des fibres obtenues par SVA de chloroforme, nous avons pu déterminer une maille :  $a = 24.3 \text{ \AA}$ ,  $b = 32.4 \text{ \AA}$ ,  $c = 9.87 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \gamma = 90^\circ$  et  $\beta = 97^\circ$ . Cette maille est identique selon les deux types de refroidissement, nous supposons juste un léger désordre dans la maille dans le cas des gels refroidis rapidement. Par analogie de la maille proposée pour **NDI2**, nous avons proposé une maille pour **NDI4** :  $a = 24 \text{ \AA}$ ,  $b = 36 \text{ \AA}$ ,  $c = 10 \text{ \AA}$ . Cependant, selon le type de



refroidissement appliqué aux gels de **NDI4**, une direction de croissance préférentielle selon l'axe **a** est observée lors du refroidissement lent et selon l'axe **b** lors d'un refroidissement rapide.

Le type de refroidissement appliqué aux gels permet de moduler la morphologie des fibres de ceux-ci. Ainsi, pour un refroidissement lent, les fibres des organogélateurs obtenues sont plus fines que lors d'un refroidissement rapide. On obtient des fibres de largeurs inférieures à 20 nm dans les gels de **NDI2** et de **NDI4** pour un refroidissement lent contre des fibres de largeurs entre 50 et 100 nm pour les gels refroidis rapidement. Ce contrôle de la taille des fibres des organogélateurs est important pour l'établissement de nos hybrides avec le **P3HT** pour les applications photovoltaïques (**Chapitre IV**). En effet, la taille des domaines donneur/accepteur au sein de la couche active d'une cellule solaire ne doit pas dépasser l'ordre de grandeur de la longueur de diffusion de l'exciton (une dizaine de nanomètres).

## Bibliographie

- (1) Molla, M. R.; Ghosh, S. Structural Variations on Self-Assembly and Macroscopic Properties of 1,4,5,8-Naphthalene-Diimide Chromophores. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 95–105.
- (2) Kalita, A.; Subbarao, N. V. V.; Iyer, P. K. Large-Scale Molecular Packing and Morphology-Dependent High Performance Organic Field-Effect Transistor by Symmetrical Naphthalene Diimide Appended with Methyl Cyclohexane. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 12772–12779.
- (3) Ofir, Y.; Zelichenok, A.; Yitzchaik, S. 1, 4; 5, 8-Naphthalene-Tetracarboxylic Diimide Derivatives as Model Compounds for Molecular Layer Epitaxy. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 2142–2149.
- (4) Percec, V.; Peterca, M.; Tadjiev, T.; Zeng, X.; Ungar, G.; Leowanawat, P.; Aqad, E.; Imam, M. R.; Rosen, B. M.; Akbey, U.; *et al.* Self-Assembly of Dendronized Perylene Bisimides into Complex Helical Columns. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 12197–12219.
- (5) van Herrikhuyzen, J.; Jonkheijm, P.; Schenning, A. P. H. J.; Meijer, E. W. The Influence of Hydrogen Bonding and  $\Pi$ - $\pi$  Stacking Interactions on the Self-Assembly Properties of C3-Symmetrical Oligo(p-Phenylenevinylene) Discs. *Org. Biomol. Chem.* **2006**, *4*, 1539.
- (6) Matthews, R. P.; Welton, T.; Hunt, P. A. Competitive  $\pi$  Interactions and Hydrogen Bonding within Imidazolium Ionic Liquids. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 3238.
- (7) Sarbu, A. Structure et auto-organisation d'organogélateurs électron-accepteurs à base de pérylène bisimide, Université de Strasbourg, 2014.
- (8) Langhals, H. Cyclic Carboxylic Imide Structures as Structure Elements of High Stability, Novel Developments in Perylene Dye Chemistry, *Heterocycles*, **1995**, *40*, 477-500
- (9) Blake, E. S.; Hammann, W. C.; Edwards, J. W.; Reichard, T. E.; Ort, M. R. Thermal Stability as a Function of Chemical Structure. *J. Chem. Eng. Data* **1961**, *6*, 87–98.
- (10) Kolhe, N. B.; Devi, R. N.; Senanayak, S. P.; Jancy, B.; Narayan, K. S.; Asha, S. K. Structure Engineering of Naphthalene Diimides for Improved Charge Carrier Mobility: Self-Assembly by Hydrogen Bonding, Good or Bad? *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 15235.
- (11) Sarbu, A.; Biniek, L.; Guenet, J.-M.; Mésini, P. J.; Brinkmann, M. Reversible J- to H-Aggregate Transformation in Thin Films of a Perylenebisimide Organogelator. *J. Mater. Chem C* **2015**, *3*, 1235–1242.

*Chapitre II: Mécanismes d'agrégation, diagramme de phase et structure d'organogélateurs à cœur naphthalène diimide utilisés comme agents nucléants de polymères conjugués*

- (12) Bayliss, N. S. The Effect of the Electrostatic Polarization of the Solvent on Electronic Absorption Spectra in Solution. *J. Chem. Phys.* **1950**, *18*, 292–296.
- (13) Perkampus, H.-H. Analytical Applications of UV-VIS Spectroscopy. In *UV-VIS Spectroscopy and Its Applications*; Perkampus, H.-H., Ed.; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 1992; pp. 26–80.
- (14) Skrovanek, D. J.; Painter, P. C.; Coleman, M. M. Hydrogen Bonding in Polymers. 2. Infrared Temperature Studies of Nylon 11. *Macromolecules* **1986**, *19*, 699–705.
- (15) Scheinmann, F.; An Introduction to Spectroscopic Methods for the Identification of Organic Compounds, Vol I: Nuclear Magnetic Resonance and Infra-Red Spectroscopy. *Organic Magnetic Resonance*, **1970**, *2*, 629-630.
- (16) Colthup, N.; Daly, L.; Wiberley, S.E.; Introduction To Infrared And Raman Spectroscopy. Academic Press, 1975.
- (17) Mukhopadhyay, P.; Iwashita, Y.; Shirakawa, M.; Kawano, S.; Fujita, N.; Shinkai, S. Spontaneous Colorimetric Sensing of the Positional Isomers of Dihydroxynaphthalene in a 1D Organogel Matrix. *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1622–1625.
- (18) Raghavan, S. R.; Cipriano, B.H.; in *Molecular Gels*, Eds. R. G. Weiss and P. Terech, Springer Netherlands, 2006, Pp. 241–252.
- (19) Liu, Y.; Zheng, N.; Chen, T.; Jin, L.; Yin, B. Monopyrrolotetrathiafulvalene–succinamide Conjugates and Their TCNQ Charge Transfer Complex Based Supramolecular Gels with Multiple Stimulus Responsiveness. *Org. Biomol. Chem.* **2014**, *12*, 6927.
- (20) Raghavan, S. R.; Cipriano, B. H. In *Molecular Gels. Materials with Self-Assembled Fibrillar Networks*; Weiss, G., Terech, P., Eds.; Springer Dordrecht, The Netherlands, 2005; Chapter 8, 241-252.
- (21) Xie, Y.; Noda, I.; Akpalu, Y. A. Influence of Cooling Rate on the Thermal Behavior and Solid-State Morphologies of Polyhydroxyalkanoates. *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, *109*, 2259–2268.
- (22) Bunn, C. W.; Garner, E. V. The Crystal Structures of Two Polyamides ('Nylons'). *Proc. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci.* **1947**, *189*, 39–68.
- (23) Janiak, C. A Critical Account on  $\Pi$ – $\pi$  Stacking in Metal Complexes with Aromatic Nitrogen-Containing Ligands †. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 3885–3896.

*Chapitre II: Mécanismes d'agrégation, diagramme de phase et structure d'organogélateurs à cœur naphthalène diimide utilisés comme agents nucléants de polymères conjugués*

- (24) Tsukada, Y.; Nishimura, N.; Mizuguchi, J. *N, N'*-Bis(2-Phenylethyl)naphthalene-1,8:4,5-Bis(dicarboximide). *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Rep. Online* **2008**, *64*, o5–o5.

*Chapitre II: Mécanismes d'agrégation, diagramme de phase et structure d'organogélateurs à cœur naphthalène diimide utilisés comme agents nucléants de polymères conjugués*

*Chapitre II: Mécanismes d'agrégation, diagramme de phase et structure d'organogélateurs à cœur naphthalène diimide utilisés comme agents nucléants de polymères conjugués*

# **Chapitre III: Polymorphisme du NDI2**



## Sommaire

<i>Résumé</i> .....	149
I. Introduction .....	151
II. Mise en évidence du polymorphisme .....	153
II.1. Morphologie des différentes formes.....	153
II.1. Caractéristiques structurales des différentes formes .....	157
II.3. Caractéristiques spectroscopiques des différents polymorphes.....	158
III. Empilement moléculaire pour les formes <b>III (Lam)</b> et <b>IV (Cr)</b> .....	162
III.1. Empilement moléculaire pour la forme <b>IV Cr</b> .....	162
III.2. Empilement moléculaire pour la forme <b>III Lam</b> .....	164
IV. Modélisation de la structure de la forme <b>II HexCol</b> .....	168
IV.1. Construction d'un modèle en hélice supramoléculaire .....	168
IV.2. Processus de formation de la forme <b>II HexCol</b> à partir du «fondu»: analyse FTIR en température.....	176
V. Proposition d'un modèle d'empilement moléculaire pour la forme <b>I Col</b> .....	179
VI. Transitions entre les différentes phases: établissement d'un diagramme de transition de phases à l'état solide .....	182
VII. Conclusion.....	184
Bibliographie.....	186

## Résumé

Ce chapitre présente le polymorphisme à l'état solide d'un organogélateur à cœur naphthalène diimide: le **NDI2**. La DSC de ce composé, présentée dans le chapitre précédent ainsi que l'étude des gels de **NDI2** mettent en évidence différentes formes solides de ce composé. Une étude par DSC plus poussée (avec différents domaines de températures de cycle) révèle en tout quatre phases.

- la forme **I (colonnaire, Col)**: cette forme est obtenue par séchage des gels de **NDI2**. C'est une phase colonnaire caractérisée par des distances inter-colonnaires de 32 et 24.3 Å et une distance d'empilement de 4.9 Å et des substituants inclinés par rapport à l'axe d'empilement. Elle a une maille monoclinique avec pour paramètres:  $a = 24.3 \text{ Å}$ ,  $b = 32.3 \text{ Å}$ ,  $c = 9.87 \text{ Å}$ ,  $\alpha = \gamma = 90^\circ$  et  $\beta = 97^\circ$ . Cette phase est également obtenue par traitement en vapeurs de solvant de chloroforme de films minces.

- la forme **II (hexagonale colonnaire, HexCol)** est obtenue à partir du fondu ( $T > 220 \text{ °C}$ ). C'est une phase colonnaire hexagonale constituée d'hélices supramoléculaires  $6_1$  avec un pas de l'hélice de 3.6 Å, une longue période de 21.6 Å et une distance entre les hélices de 26 Å. La maille de cette forme est caractérisée par:  $a = b = 58 \text{ Å}$ ,  $c = 21.6 \text{ Å}$ ,  $\alpha = \beta = 90^\circ$  et  $\gamma = 120^\circ$ . Cette phase est métastable et se transforme en forme **III Lam** après recuit à  $T = 180 \text{ °C}$ .

- la forme **IV (cristalline, Cr)** est obtenue après recuit à  $T > 180 \text{ °C}$  et refroidissement à température ambiante. Des monocristaux de cette phase cristalline ont permis de déterminer la structure complète. La maille est monoclinique avec pour paramètres  $a = 24.3 \text{ Å}$ ,  $b = 16.2 \text{ Å}$ ,  $c = 9.87 \text{ Å}$ ,  $\alpha = \gamma = 90^\circ$  et  $\beta = 97^\circ$ . L'empilement des molécules au sein de cette forme est assez particulier et révèle un empilement entre un cœur naphthalène et deux groupements phényles des molécules voisines.

- Au-delà de 100 °C, les chaînes alkyles fondent mais l'organisation par liaisons hydrogène et  $\pi$ - $\pi$  stacking est maintenue. On obtient une dernière forme, la forme **III, Lam**, une phase lamellaire quasi-identique à la forme cristalline **IV, Cr**. Les études in situ par MET montrent que la phase lamellaire possède des paramètres de maille très proches de la phase cristalline

### *Chapitre III: Polymorphisme du **NDI2***

Toutes ces phases possèdent des signatures optiques, spectroscopiques et structurales différentes et les transitions pour passer d'une phase à une autre ont été déterminées par DSC, microscopie optique, spectroscopies UV-Visible et FTIR et microscopie électronique en transmission *in-situ*. La maîtrise du polymorphisme du **NDI2** permet de contrôler la formation de matériaux « hybrides » associant le **NDI2** aux polymères conjugués.

## I. Introduction

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, l'empilement des molécules de NDI varie avec le substituant. Dans la littérature, selon les substituants, les molécules de NDIs peuvent s'empiler de manière à former des cristaux<sup>1-9</sup>, des fibres<sup>10-12</sup> ou des agglomérats non définis<sup>13</sup>. Cependant, une même molécule peut s'empiler de façons différentes selon le mode d'élaboration. Il s'agit alors de polymorphisme à l'état solide<sup>14-18</sup>. Ce polymorphisme peut changer la morphologie en films minces mais surtout changer la structure moléculaire des matériaux et donc des propriétés électroniques.

Dans la thèse d'Alexandru Sarbu, des composés à base de cœur pérylène bisimide ont été étudiés (Figure 1 ci-dessous). Le composé nommé **PBIC8** possède les mêmes substituants que le **NDI2**, seul le cœur conjugué change et influence le polymorphisme de ces composés. En effet dans le cas du **NDI2**, le polymorphisme est clairement prouvé par plusieurs transitions visibles par DSC. En revanche pour le **PBIC8**, aucun polymorphisme n'est observé<sup>19</sup>. Si à présent, les chaînes alkyles sont modifiées (**PBIC10**), on retrouve un polymorphisme à l'état solide avec deux formes distinctes: une forme fibrillaire avec une structure colonnaire et une forme liquide cristalline constituée d'hélices supramoléculaires<sup>15</sup>. Ces deux formes seront comparées aux formes obtenues pour le **NDI2**.

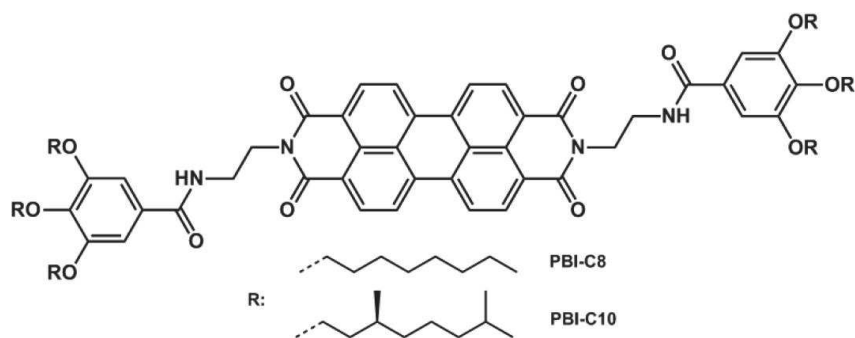


Figure 1: Structure du **PBIC8** et **PBIC10**.

Le but de ce chapitre est d'étudier le polymorphisme à l'état solide du **NDI2** afin de maîtriser ensuite la formation de matériaux hybrides. Nous allons tout d'abord présenter les différentes formes obtenues par traitements thermiques. Leurs signatures optiques, spectroscopiques et structurales vont être déterminées et des modèles structuraux pour chaque forme vont être proposés. Puis, les transitions entre ces différentes formes vont être suivies par DSC, par

### *Chapitre III: Polymorphisme du **NDI2***

spectroscopies UV-Visible (changement dans le  $\pi$ -stacking) et FTIR (pour les liaisons hydrogène) et par microscopie électronique en transmission en fonction de la température afin de clarifier le rôle des interactions de  $\pi$ -stacking et de liaisons hydrogène entre les groupements amides.

## II. Mise en évidence du polymorphisme

### II.1. Morphologie des différentes formes

Nous avons vu dans le chapitre précédent comment obtenir la forme fibrillaire du **NDI2** (gel séché ou SVA de chloroforme). Cette forme fibrillaire est donc l'une des formes solides du **NDI2**. Par traitement thermique, il est possible d'en obtenir d'autres dont les caractéristiques morphologiques sont différentes (Figure 2).

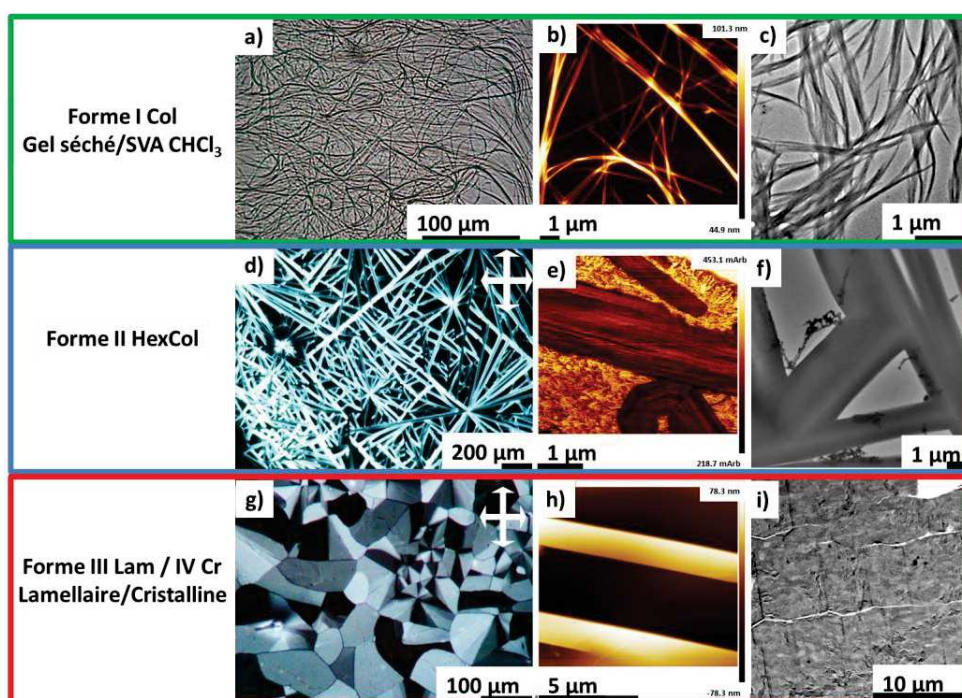


Figure 2: Images obtenues par a), d) et g) Microscopie Optique Polarisée (dépôt sur substrat de verre); b), e) et h) AFM: b) et e) hauteur; h) contraste de phase (dépôt sur substrat de silicium); c), f) et i) MET en champ clair.

Les images obtenues par MOP donnent une idée de la morphologie et de la biréfringence des objets. Les images obtenues par MET en champ clair donnent des dimensions d'objets plus précises. Les images obtenues par AFM permettent de connaître la topographie des phases obtenues.

Les formes **II**, **III** et **IV** contrairement à la forme **I Col** fibrillaire (Figures 2a, b et c) sont très biréfringentes (Figures 2d et g). En effet, les fibres de la phase **I** gel séché sont difficilement visibles en microscopie optique polarisée. Il est nécessaire de travailler en contraste de phase pour les visualiser.

Nous obtenons la forme **II HexCol** par recuit thermique au-delà de la température de fusion du **NDI2** en forme d'aiguilles (Figure 2d) dont la longueur peut atteindre plusieurs micromètres. La largeur est mesurée plus précisément par MET en champ clair (Figure 2f) et varie de 2 à 20  $\mu\text{m}$ . La hauteur de ces aiguilles est mesurée par AFM (Figure 2e, zones brunes foncées) et vaut quelques dizaines de nanomètres.

Toujours selon l'AFM, la surface des aiguilles (Figure 2e, zones brunes foncées) est plane. On observe des zones qui n'ont pas cristallisé (zones jaunes, brun clair, Figure 2e). La morphologie de cette phase est caractéristique d'une phase liquide cristalline.

Une troisième forme est obtenue par recuit du **NDI2** à une température très proche de sa température de fusion. Elle est constituée de grands cristaux sphérolitiques avec une largeur d'une centaine de micromètres (Figures 2g et 2i) et une épaisseur de plusieurs centaines de nanomètres (Figure 2h et son analyse Figure 3 Partie expérimentale).

D'un point de vue morphologique, nous avons obtenu trois formes différentes pour le **NDI2** à l'état solide. Le but de ce paragraphe est de déterminer les conditions exactes pour les obtenir ainsi que les transitions d'une forme à une autre. Pour ce faire, nous avons réalisé plusieurs cycles de DSC sur des domaines de températures différents (Figure 3): de 25 à 250 °C, de 25 à 210 °C et de 25 à 180 °C à 10 °C/min. La liste des transitions ainsi que la valeur des températures et des enthalpies de transition correspondantes sont présentées dans le Tableau 1.



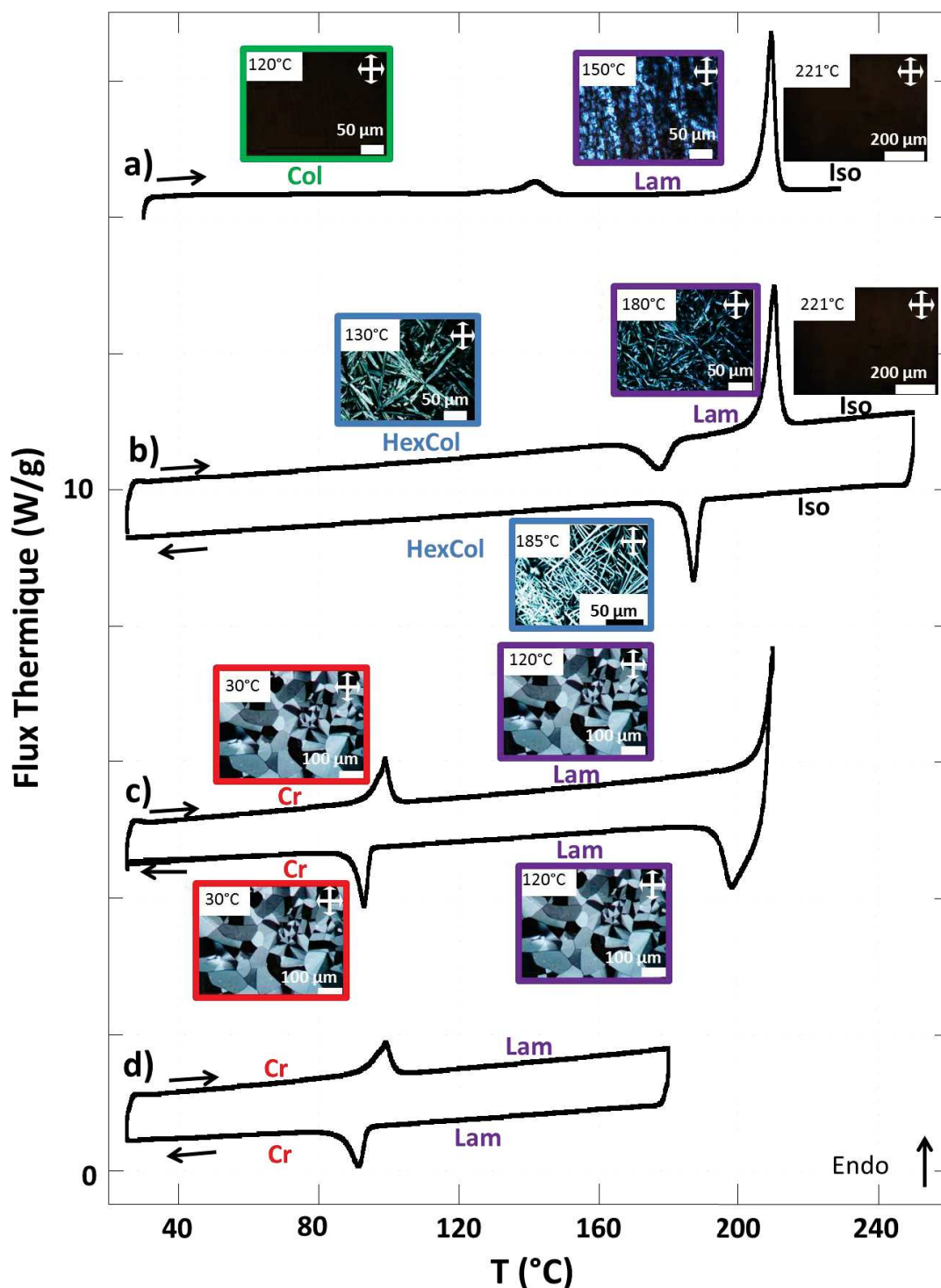


Figure 3: Courbes de DSC à 10 °C/min du NDI2 avec des cycles sur différents domaines de température : a) de 25 à 230 °C en partant de la phase fibrillaire I Col, b) de 25 °C à 250 °C, c) de 25 °C à 210 °C et d) de 25 °C à 180 °C. Les images obtenues par microscopie optique polarisée pour chaque cycle en fonction de la température sont représentées.

Courbe	Chauffe jusqu'à	Liste des transitions	
		Chauffe	Refroidissement
a)	230 °C	<b>I Col</b> - (142 °C, 14 kJ/mol) – <b>III Lam</b> – (210 °C, 75 kJ/mol) – <b>Isotrope</b>	-
b)	250 °C	<b>II HexCol</b> - (177 °C, -30 kJ/mol) – <b>III Lam</b> – (210 °C, 72 kJ/mol) – <b>Isotrope</b>	<b>Isotrope</b> – (187 °C, -39 kJ/mol) – <b>II HexCol</b>
c)	210 °C	<b>IV Cr</b> – (99 °C, 24 kJ/mol) – <b>III Lam - Isotrope</b>	<b>Isotrope</b> – (198 °C, -62 kJ/mol) – <b>III</b> - (93 °C, -28 kJ/mol) – <b>IV Cr</b>
d)	180 °C	<b>IV Cr</b> – (99 °C, 26 kJ/mol) – <b>III Lam</b>	<b>III Lam</b> - (91 °C, -29 kJ/mol) – <b>IV Cr</b>

Tableau 1: Liste des températures et enthalpies de transition correspondantes pour chaque cycle de DSC effectué.

Courbe a): Elle met en évidence une transition endothermique à 150 °C associée à la transition **I Col** (gel séché) → **III Lam**. Les images obtenues par microscopie montrent que la morphologie fibrillaire est conservée mais il y a apparition de zones très biréfringentes lors de la transition vers la phase **III Lam**. Cette transition est irréversible. Il est impossible de revenir vers la phase **I Col** par un traitement thermique une fois passé dans la phase **III Lam**. Ainsi, une fois la température de 150 °C dépassée, nous retombons sur les courbes DSC b), c) ou d) selon la température maximale appliquée. Ceci montre que la phase gel séché (forme **I Col**) n'est pas la forme thermodynamiquement stable, elle se transforme au-delà de 150 °C en forme **III Lam**.

Courbe b): La deuxième courbe (de 25 à 250 °C) met en évidence une transition exothermique entre la forme en aiguille (**II HexCol**) et la forme avec des cristaux (**III Lam**), puis la fusion pour donner la phase isotrope. Comme pour la transition **I Col** → **III Lam**, la transition **II Hexcol** → **III Lam** en microscopie optique présente des objets qui conservent leur forme, seule leur biréfringence change.

Courbe c): Dans ce cas, on ne chauffe pas au-delà de la température fusion de **NDI2**, mais légèrement en dessous ( $\leq 210$  °C). Dans ces conditions, en refroidissant, ce n'est plus la phase **II HexCol** qui se forme mais deux autres phases différentes. Une première phase est stable au-dessus de 100 °C et une deuxième en dessous de 100 °C. Il n'y a aucune différence morphologique entre ces deux formes mais une transition à 100 °C se manifeste avec une

enthalpie de 25 - 30 kJ/mol. Cette enthalpie est typique de fusion de chaînes alkyles<sup>20</sup>. Nous nommerons ces différentes formes **IV Cr** pour  $T < 100\text{ }^{\circ}\text{C}$  et **III Lam** pour  $100\text{ }^{\circ}\text{C} < T < 210\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Enfin, la température de cristallisation de la phase **II HexCol** est de  $187\text{ }^{\circ}\text{C}$  (pour un cycle de DSC jusqu'à  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) alors que la température de cristallisation de la phase **III Lam** est de  $198\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Nous nommerons donc la forme **I Col** la forme fibrillaire et la forme **II HexCol** la phase en forme d'aiguille. La forme **IV Cr** est la forme cristalline à température ambiante. La forme **III Lam** est identique à la forme **IV Cr** mais avec des chaînes alkyles fondues.

## II.1. Caractéristiques structurales des différentes formes

Comme nous l'avons vu précédemment, chaque forme a une morphologie différente. Pour avoir de plus amples informations structurales, nous avons étudié ces différentes formes par diffraction des rayons X sur poudre. Comme nous réalisons ces clichés à température ambiante (Figure 4), cela est possible uniquement pour les formes **I Col** (courbe verte), **II HexCol** (courbe bleue) et **IV Cr** (courbe rouge).

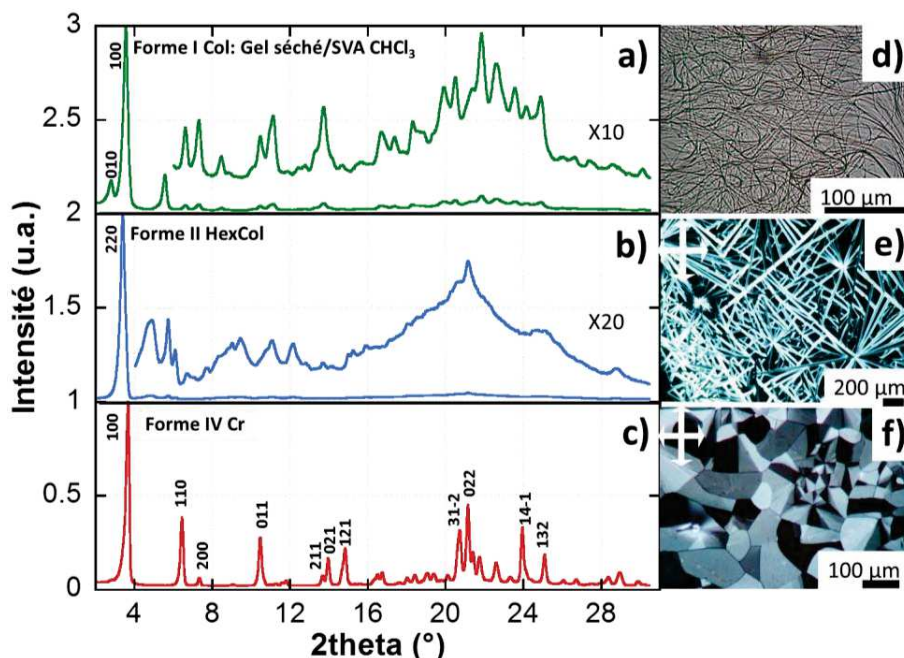


Figure 4: Graphes obtenus par Diffraction par Rayons X sur poudre de la a) forme **I Col**, b) forme **II HexCol** et c) forme **IV Cr**. d), e) et f) images MOP correspondantes aux différentes formes.

Cette analyse nous montre que les formes **I Col** (morphologie fibrillaire, Figure 4a) et **II HexCol** (morphologie en aiguilles, Figure 4b) sont des formes colonnaires sans réelle évidence d'un quelconque  $\pi$ -stacking. Les distances inter-colonnaires obtenues sont 25 et 32 Å pour la forme **I** et de 26 Å pour la forme **II**. En revanche la forme **IV Cr** (morphologie cristalline, Figure 4c) montre un diffractogramme typique d'une phase cristalline. Les diffractogrammes montrent que les phases sont pures. Ce résultat important permettra ultérieurement de déterminer un modèle d'empilement moléculaire pour chaque phase.

### II.3. Caractéristiques spectroscopiques des différents polymorphes

Nous obtenons donc des formes solides morphologiquement et structuralement différentes. Pour avoir des informations plus poussées sur les interactions ayant lieu au sein de chaque forme, nous avons analysé les différentes formes en films minces par spectroscopies UV-Visible (Figure 5a) et FTIR (Figure 5b).

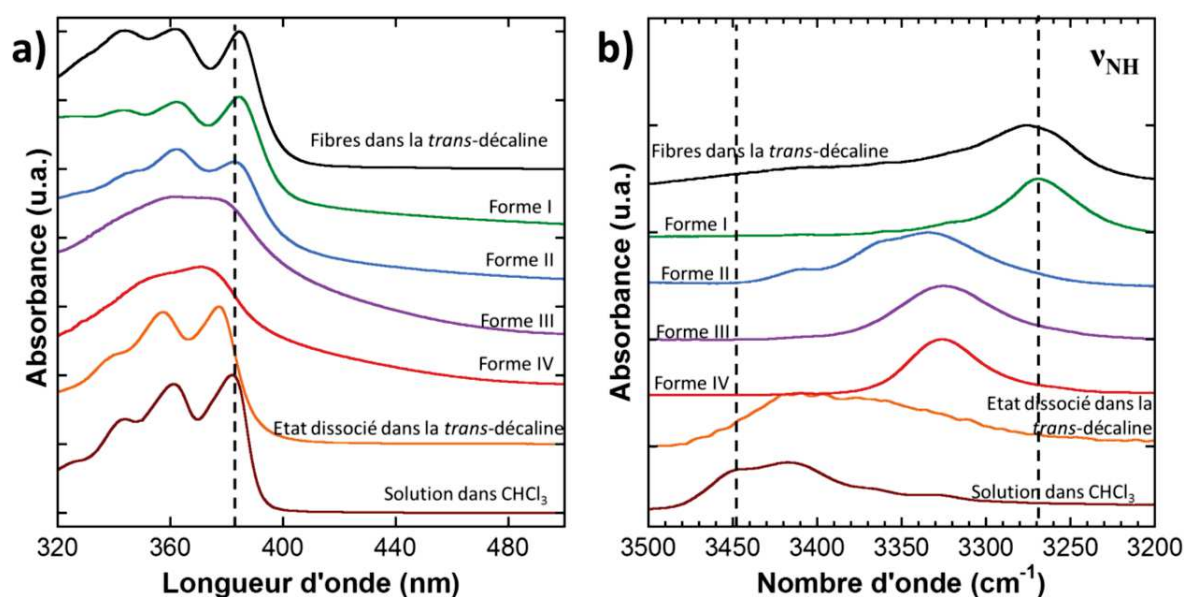


Figure 5: a) Spectres d'absorption UV-Vis et b) FTIR (zone  $\nu_{NH}$ ) des différentes formes solides obtenues comparées avec le gel dans la *trans-décaldine* et la solution dans le chloroforme.

Les signatures spectroscopiques de ces différentes formes ont été comparées entre elles et avec le spectre des molécules de **NDI2** dans le chloroforme et celui des fibres de **NDI2** dans la *trans*-décaldine à température ambiante et à haute température.

a) Analyse des spectres UV-Visible (Figure 5a et Tableau 2)

Les différentes contributions dans les spectres d'absorption UV-Visible selon les formes sont répertoriées dans le Tableau 2 ci-dessous.

Echantillon	A <sub>0-0</sub> (nm)	A <sub>0-1</sub> (nm)	A <sub>0-2</sub> (nm)
Fibres dans la <i>trans</i> -décaldine	385	362	344
Forme <b>I Col</b>	385	362	346
Forme <b>II HexCol</b>	383	362	346
Forme <b>III Lam</b>	376	362	-
Forme <b>IV Cr</b>	371	354	-
Etat dissocié dans la <i>trans</i> -décaldine	378	358	340
Solution dans CHCl <sub>3</sub>	382	361	344

Tableau 2: Position en nm des différents pics obtenus en spectroscopie UV-Visible A<sub>0-0</sub>, A<sub>0-1</sub> et A<sub>0-2</sub>.

Le spectre d'absorption UV-Visible du **NDI2** dans le chloroforme (brun) ainsi que le spectre dans la *trans*-décaldine à haute température (orange) correspondent à l'état dissocié du **NDI2**. Cet état dissocié présente un spectre avec une structure vibronique bien définie et un léger décalage en longueur d'onde (4 nm de décalage pour la position de A<sub>0-0</sub> et A<sub>0-1</sub>) selon le solvant dû au solvatochromisme.

Les spectres de la forme **I Col** (vert) et **II HexCol** (bleu) et des fibres dans la *trans*-décaldine (noir) présentent des spectres assez proches de celui de l'état dissocié du **NDI2**. Une structure vibronique bien définie est toujours présente, seul un léger changement dans les rapports A<sub>0-0</sub>/A<sub>0-1</sub> et un déplacement de la position de A<sub>0-0</sub> de 3 nm par rapport au spectre dans le chloroforme est observé. De plus, aucune bande additionnelle n'apparaît sur les spectres de ces formes à plus haute ou plus basse longueur d'onde. Ceci signifie que les formes **I Col** et **II HexCol** possèdent un  $\pi$ -stacking assez faible voire absent.

En revanche pour les formes **III Lam** et **IV Cr** (spectres violet et rouge), on observe un très grand déplacement de la position du pic A<sub>0-0</sub> comparé aux autres spectres (6 à 11 nm). Les spectres ne présentent pas de structure vibronique bien définie et sont fortement élargis, ce qui est typique d'un  $\pi$ -stacking assez fort des molécules dans ces deux polymorphes.

b) Analyse de la bande des CH<sub>2</sub> des chaînes alkyles et de la bande Amide A des spectres FTIR (Figure 5b et Tableau 3)

Les différentes contributions des spectres FTIR selon les formes sont répertoriées dans le Tableau 3 ci-dessous.

Echantillon	$\nu_{\text{NH}}$ (cm <sup>-1</sup> )	$\nu_{\text{sCO}}$ (cm <sup>-1</sup> )	$\nu_{\text{asCO}}$ (cm <sup>-1</sup> )	$\nu_{\text{COamide}}$ (cm <sup>-1</sup> )	$\nu_{\text{CH}_2}$ chaînes alkyles (cm <sup>-1</sup> )
Fibres dans la <i>trans</i> -décaline	3277	1706	1660, 1666	1637, 1645	-
Forme <b>I Col</b>	3270	1705	1661, 1667	1637, 1645	2924
Forme <b>II HexCol</b>	3334, 3357, 3409	1705	1670	1642, 1651	2926
Forme <b>III Lam</b>	3325	1703	1671	1628	2926
Forme <b>IV Cr</b>	3325	1704	1672	1628	2921
Etat dissocié dans la <i>trans</i> -décaline	3410	1707	1669	> 1645	-
Solution dans CHCl <sub>3</sub>	3418, 3425, 3446	1706	1667	> 1650	2929

Tableau 3: Position en cm<sup>-1</sup> des différents pics obtenus en spectroscopie FTIR:  $\nu_{\text{NH}}$ ,  $\nu_{\text{sCO}}$ ,  $\nu_{\text{asCO}}$ ,  $\nu_{\text{COamide}}$  et  $\nu_{\text{CH}_2}$  des chaînes alkyles.

La position de la bande Amide A ( $\nu_{\text{NH}}$ ) qui représente l'élongation de la liaison N-H diffère selon les formes ce qui reflète des liaisons hydrogène de forces différentes.

Dans le chloroforme (brun) et dans la *trans*-décaline à haute température (orange), la bande Amide A est située à un haut nombre d'onde (> 3410 cm<sup>-1</sup>). Ceci signifie que les groupements amides sont très faiblement liés<sup>21</sup> et donc que les liaisons hydrogène sont très faibles et qu'il y en a peu. Dans le chloroforme et dans la *trans*-décaline à haute température, les spectres sont caractéristiques d'un état dissocié.

La forme **I Col** (vert) et le gel dans la *trans*-décaline (noir) possèdent les liaisons hydrogène les plus fortes car la bande Amide A se situe à des nombre d'onde les plus faibles (3270 et 3277 cm<sup>-1</sup>).

La forme **III Lam** (violet) et la forme **IV Cr** (rouge) présentent une bande Amide A à la même position et possèdent une force de liaisons hydrogène intermédiaire entre la forme **I Col** et la forme **II HexCol**.



La forme **II HexCol** (courbe bleue) présente une bande possédant plusieurs contributions (trois au minimum) dont une à  $3409\text{ cm}^{-1}$  qui montre que cette forme possède une population de groupements amides pratiquement non liés.

La fréquence de la bande des  $\text{CH}_2$  des chaînes alkyles (Tableau 3) nous donnent des informations sur la cristallinité des chaînes alkyles. Plus cette fréquence est haute, plus les chaînes alkyles ont des conformations gauches et moins elles sont ordonnées<sup>22,23</sup>.

Ainsi pour **NDI2** en solution dans le chloroforme (brun), cette bande a une fréquence plus élevée que les autres formes, car le **NDI2** est dissocié et les chaînes latérales sont mobiles.

Pour les formes **I Col** (vert), **II HexCol** (bleu) et **III Lam** (violet), les nombres d'onde de ces bandes sont entre  $2924$  et  $2926\text{ cm}^{-1}$  ce qui montre que les chaînes alkyles sont peu ordonnées.

Pour la forme **IV Cr** (rouge), cette fréquence est de  $2921\text{ cm}^{-1}$  ce qui montre qu'elle possède les chaînes alkyles les plus cristallisées.

En résumé pour la force d'empilement entre cœurs NDIs:

**NDI2**  $\text{CHCl}_3$  ~ **NDI2** *trans*-décaldine ~ forme **I Col** ~ forme **II HexCol** << forme **III Lam** ~  
forme **IV Cr**

et la force des liaisons hydrogène:

**NDI2**  $\text{CHCl}_3$  < forme **II HexCol** < forme **III Lam**, forme **IV Cr** < **NDI2** *trans*-décaldine, forme **I Col**

Nous savons donc quelle forme possède le  $\pi$ -stacking le plus fort et quelle est celle qui possède les plus fortes liaisons hydrogène. En comparant la force de ces liaisons et les stabilités thermiques des différentes phases, on remarque plusieurs choses. La forme thermodynamiquement stable (**IV Cr**) possède à la fois des liaisons hydrogène et du  $\pi$ -stacking. Les formes gel séché **I Col** et **II HexCol** ne montrent aucun  $\pi$ -stacking. Donc on peut dire que la présence simultanée de  $\pi$ -stacking et de liaisons hydrogène entre amides donne une phase thermodynamiquement stable. Lorsque les conditions de formation des phases sont cinétiquement limitées (trop rapides), on forme des liaisons hydrogène mais pas de  $\pi$ -stacking. Ces phases sont alors métastables car elles peuvent se réorganiser lors d'un recuit thermique.



### III. Empilement moléculaire pour les formes **III (Lam)** et **IV (Cr)**

#### III.1. Empilement moléculaire pour la forme **IV Cr**

Une première analyse de la structure de la forme **IV Cr** sur poudre par DRX (Figure 4c) permet de déduire une maille. Dans le cas des films minces présentant des cristaux, nous avons vérifié si cette phase est bien identique à la phase observée dans les poudres. Pour ce faire, nous avons réalisé une étude en diffraction électronique sur des films orientés de la forme **IV Cr** sur **PTFE** orienté. (Figure 6 ci-dessous). Afin d'obtenir des films orientés de cette forme, nous avons tout d'abord du fondre le film de **NDI2** sur le **PTFE** pour que les cristaux s'alignent sur le substrat orienté. Puis un recuit thermique à 180 °C a été réalisé pour avoir uniquement la forme cristalline.

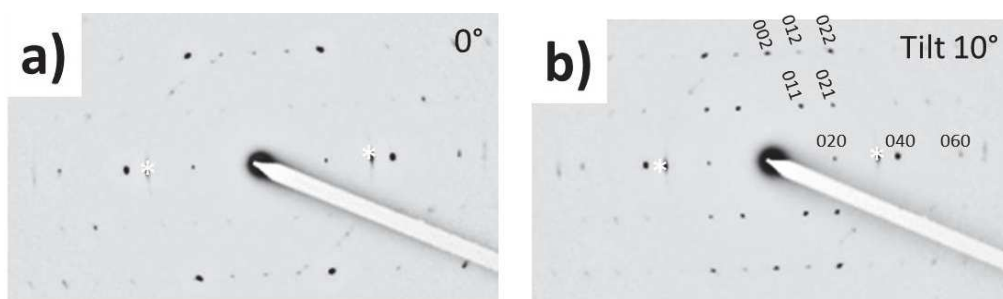


Figure 6: Clichés de diffraction électronique d'un film mince de la forme **IV Cr** du **NDI2** orienté sur du **PTFE** a) sans rotation et b) avec une rotation le long de l'axe **b\***. Les astérisques blanches présentent sur les clichés représentent les réflexions du **PTFE**.

Grâce à un porte-objet spécifique, nous avons pu obtenir des paramètres de maille de la phase présente dans les films orientés sur **PTFE**. Le Tableau 4 regroupe les paramètres de maille déterminés pour la poudre et les films minces cristallins obtenus à partir du fondu.

Paramètres	a	b	c	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
<b>Monocristaux</b>	24.3 Å	16.2 Å	9.87 Å	90°	97°	90°
<b>DRX</b>	24.8 Å	16.6 Å	10.0 Å	90°	103°	90°
<b>MET Rotation-tilt</b>	24.2 Å	16.3 Å	10.1 Å	90°	99.7°	90°

Tableau 4: Paramètres de maille déterminés pour les formes **III Lam** et **IV Cr**.

On voit que les paramètres de maille correspondent bien à une même phase cristalline.

Nous avons eu la chance de faire croître des monocristaux dans un mélange MeOH/CHCl<sub>3</sub>. La structure complète de cette forme peut être déterminée par diffraction de rayons X sur monocristaux et est présentée Figure 7 ci-dessous.

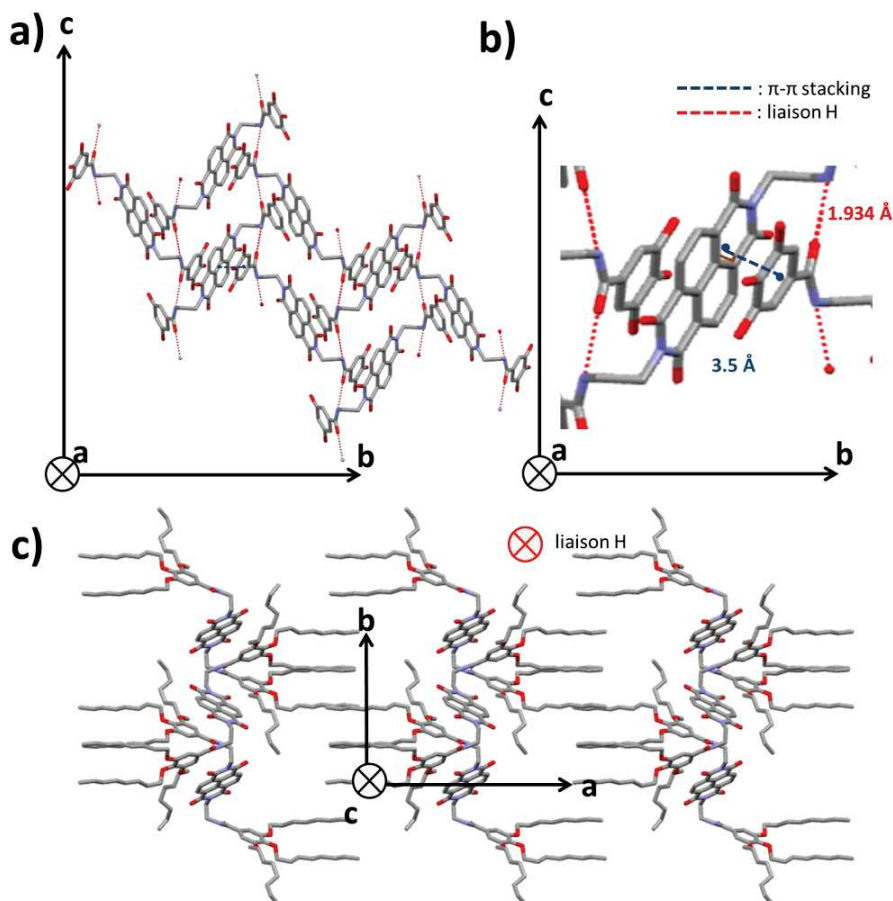


Figure 7: Structure moléculaire de la forme **IV Cr** obtenue par monocristaux : a) projection selon l'axe *a* et b) zoom de cette projection et c) projection selon l'axe *c*. Les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté.

L'empilement moléculaire obtenu pour la forme **IV Cr** est assez loin de ce que l'on attendrait pour de telles molécules. En effet, on peut penser que les cœurs NDIs s'empilent pour former des phases colonnaires. Dans la forme **IV Cr** de **NDI2**, les cœurs NDIs ne sont pas capables de s'empiler par  $\pi$ -stacking et de former des colonnes. En fait, chaque cœur NDI recouvre fortement deux groupements phényles de deux dendrons appartenant à deux molécules voisines. La distance d'empilement cœur NDI - - - Phényle est de 3.5 Å (Figures 7a et b). Cette interaction de  $\pi$ -stacking entre cœur NDI et groupements phényles explique le déplacement et l'élargissement

du spectre d'absorption UV-Visible de cette phase cristalline (Figure 5a). De plus, l'organisation de cette phase est articulée par des liaisons hydrogène entre les groupements NH et C=O de l'amide. Ces liaisons se font le long de l'axe *c* de la maille élémentaire (Figure 7b) avec une distance C=O - - - H-N de 1.9 Å. Cette structure ne présente qu'une seule population d'amides liés, ce qui est cohérent avec son spectre infrarouge présentant une seule bande Amide A à 3325 cm<sup>-1</sup> (Figure 5b) et également une seule bande Amide 1 à 1630 cm<sup>-1</sup> (élongation C=O). La fréquence assez élevée de l'Amide A est également cohérente avec la structure. Les plans CO-NH d'amides consécutifs ne sont pas coplanaires ce qui affaiblit la liaison H.

La projection selon l'axe *c* (Figure 7c) indique que la forme **IV Cr** est une structure en couches avec une alternance de couches de chaînes latérales inter-digitées et de couches de cœurs NDIs et de groupements phényles  $\pi$ -stackés.

### III.2. Empilement moléculaire pour la forme **III Lam**

La forme **III Lam** est obtenue par chauffage de la forme **IV Cr**. La transition **IV Cr**  $\rightarrow$  **III Lam** se caractérise en DSC (Figure 3c et d) par un pic à 100 °C avec une enthalpie d'environ 25 kJ/mol qui correspond à la fusion des chaînes alkyles. Cette transition ne s'accompagne pas d'un changement morphologique. De même, la forme du spectre d'absorption UV-Visible (Figure 8a) et la majorité des bandes en FTIR restent identiques lors de cette transition (Figures 8b et c).

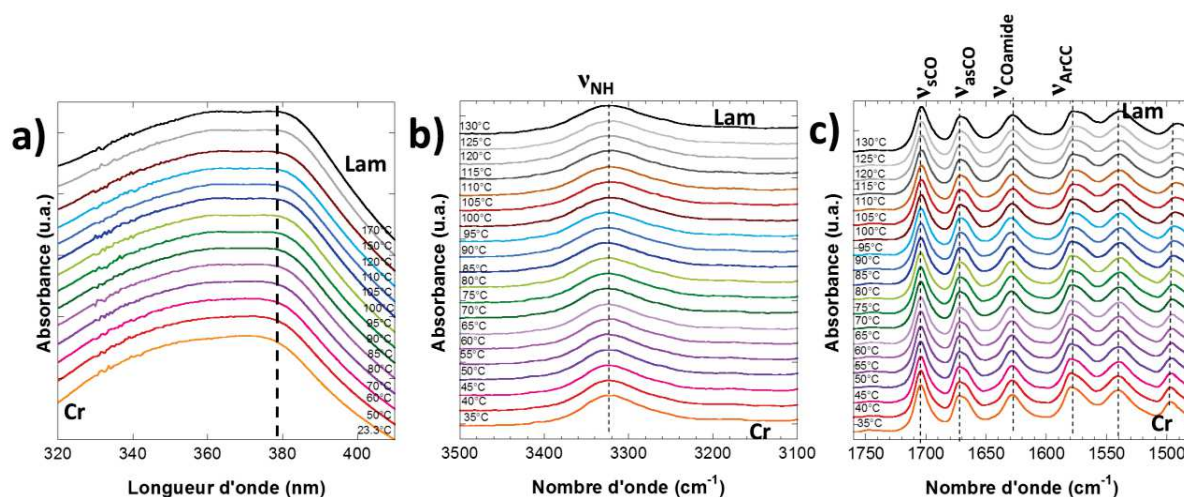


Figure 8: Evolution spectroscopique de la transition forme **IV Cr**  $\rightarrow$  forme **III Lam** a) UV-Visible (zone 320-400 nm) et FTIR b) bande amide  $\nu_{NH}$  et c) zone 1800-1480 cm<sup>-1</sup> en fonction de la température (20 °C

à 170 °C).

Pour la spectroscopie FTIR, il n'y a pas de changement dans les liaisons hydrogène (Figures 8b et c). Mais la fréquence des bandes d'élongation CH des chaînes alkyles augmente. Cette élongation a un mode symétrique ( $\nu_{sCH_2}$  vers  $2850\text{ cm}^{-1}$ ) et un mode asymétrique ( $\nu_{asCH_2}$  vers  $2920\text{ cm}^{-1}$ ) (Figure 9a). La position de la bande  $\nu_{asCH_2}$ , augmente avec la température d'environ  $5\text{ cm}^{-1}$  (Figure 9b).

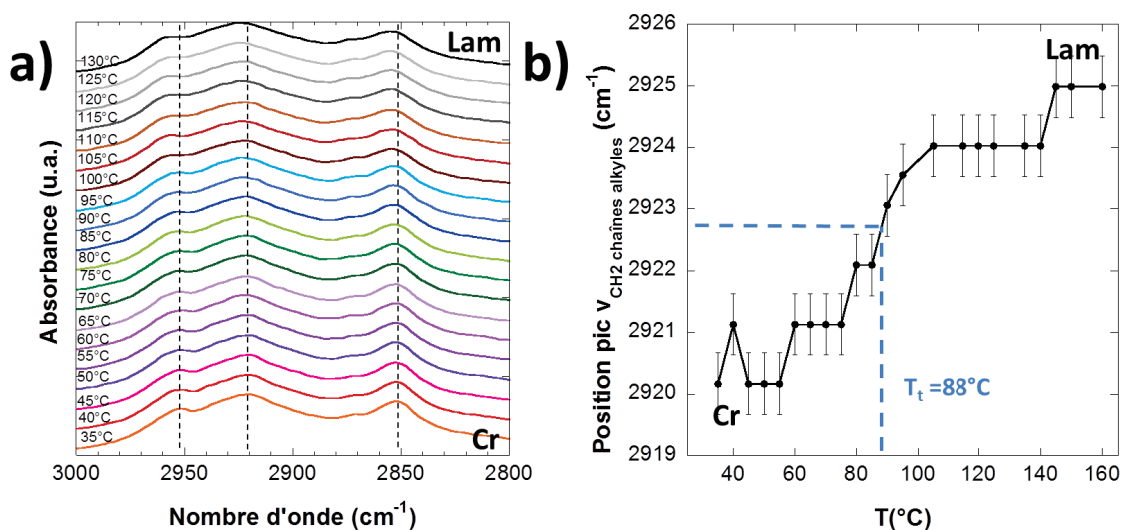


Figure 9: Evolution spectroscopique de la transition forme **IV Cr** → forme **III Lam** a) zone  $\nu_{CH_2}$  des chaînes alkyles en fonction de la température (20 °C à 170 °C). b) Evolution de la position  $\nu_{CH_2}$  des chaînes alkyles à  $2920\text{ cm}^{-1}$  en fonction de la température.

Ce déplacement signifie que les chaînes alkyles ne sont plus cristallisées dans la phase **III Lam** mais désordonnées. L'évolution du déplacement de cette bande en fonction de la température nous donne une température de transition d'environ  $90\text{ °C}$  (Figure 9b) proche de celle obtenue par la DSC ( $100\text{ °C}$ ).

Nous avons donc prouvé qu'entre la forme **IV Cr** et la forme **III Lam** les chaînes alkyles passent d'un état cristallisé à un état fondu alors que ni le  $\pi$ -stacking, ni les liaisons hydrogène entre amides ne sont modifiées. Par conséquent, afin d'avoir une vision plus claire de cette transition, nous avons analysé un film orienté en MET et suivi le changement du cliché de diffraction en fonction de la température.

La Figure 10 montre trois clichés expérimentaux: le cliché de la forme **IV Cr** à 30 °C (Figure 10a), le cliché de la même zone à 150 °C (Figure 10b) et le cliché de la même zone après refroidissement à température ambiante (Figure 10c).

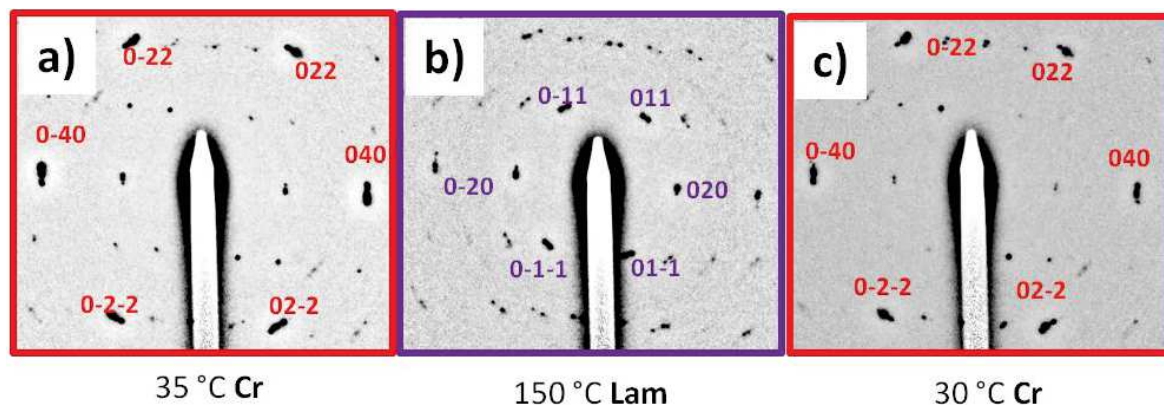


Figure 10: Evolution des clichés de diffraction électronique obtenus par MET in situ en fonction de la température: de 35 °C (a) à 150 °C (b) et retour à 30 °C (c).

Tout d'abord ce que l'on remarque c'est qu'en fonction de la température et jusqu'à 170 °C (Figure 10b), les clichés de diffraction sont caractéristiques d'un état cristallin, avec des réflexions plus ou moins intenses selon la forme **III Lam** ou la forme **IV Cr**. Grâce à la structure déterminée de la forme **IV Cr**, il nous est possible d'indexer les réflexions obtenues sur les clichés de diffraction électroniques des formes **III Lam** et **IV Cr**.

A température ambiante, les réflexions les plus intenses sont celles indexées (0, 2, 2), (0, 4, 0), (0, 2, -2), (0, -2, -2), (0, 4, 0) et (0, -2, 2) et le cliché de diffraction obtenu correspond à celui simulé de la phase cristalline. Quand la température augmente jusqu'à 170 °C, ces réflexions deviennent de moins en moins intenses et les réflexions à (0, 1, 1), (0, -2, 0), (0, 1, -1), (0, -1, -1), (0, 2, 0) et (0, -1, 1) deviennent les plus intenses. Ce changement dans les clichés de diffraction nous a incités à calculer un cliché d'une structure de la forme **IV Cr** sans tenir compte des chaînes alkyles cristallisées. En effet, si ces chaînes sont fondues, elles donnent lieu à un halo diffus dans le cliché de diffraction, mais ne contribuent plus aux intensités des taches de la forme cristalline. Le cliché de la Figure 11a est celui obtenu pour la forme **IV Cr** sans chaînes alkyles.



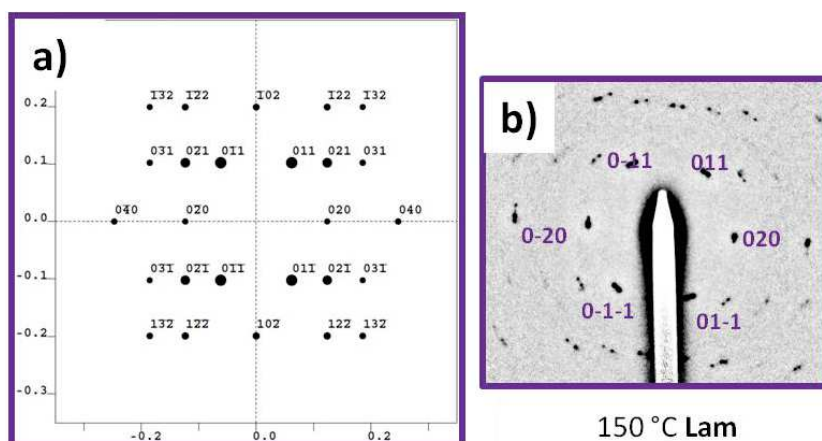


Figure 11: a) Cliché simulé de la forme **IV Cr** sans les chaînes alkyles et b) cliché de diffraction électronique expérimental de la forme **III Lam** (150 °C).

On observe clairement que les raies les plus intenses sont du type  $(0, \pm 1, \pm 1)$  et  $(0, \pm 2, 0)$  comme celles observées dans le cliché à 150 °C (Figure 11b). Par conséquent, ce résultat valide l'hypothèse selon laquelle la forme **III Lam** est isostructurale à la forme **IV Cr** mis à part les chaînes alkyles désordonnées/fondues dans la forme **III Lam**.

Pour la forme **III Lam**, on peut s'attendre à une variation du paramètre **a** par rapport à la forme **IV Cr** en raison de la fusion des chaînes alkyles. Mais nos expériences MET ne permettent pas d'observer la structure selon cette direction (nos cristaux ont un axe de zone  $[100]$ ).

La forme **III** est donc une phase lamellaire (**Lam**) et la forme **IV** est une phase cristalline (**Cr**). Nous pouvons donc proposer un modèle d'empilement moléculaire de cette forme **III Lam** (Figure 12) qui est identique à celui de la forme **IV Cr** mais avec les chaînes alkyles fondues.

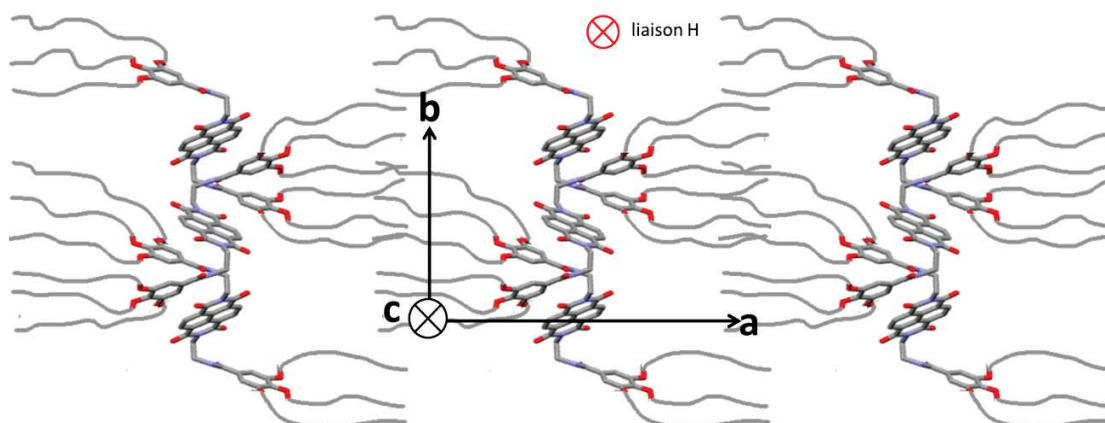


Figure 12: Structure moléculaire proposée de la forme **III Lam**: projection selon l'axe **c**.

## IV. Modélisation de la structure de la forme II HexCol

### IV.1. Construction d'un modèle en hélice supramoléculaire

La DRX sur poudre obtenue pour la forme **II HexCol** indique une mésophase colonnaire, avec une distance entre les colonnes de 26 Å (Figure 4b). Il est impossible de fournir plus d'informations sur l'assemblage moléculaire si ce n'est une possible répétition intra-colonnaire à 4.2 Å correspondant au pic à 21.2° (Figure 4b). C'est pour cela que des films minces orientés de cette forme ont été préparés sur **PTFE** orienté et leur structure analysée par diffraction électronique. Après fusion puis recristallisation, des aiguilles orientées de la forme **II HexCol** sont obtenues sur le **PTFE**. La Figure 13a présente un cliché de diffraction électronique typique de ces aiguilles orientées.

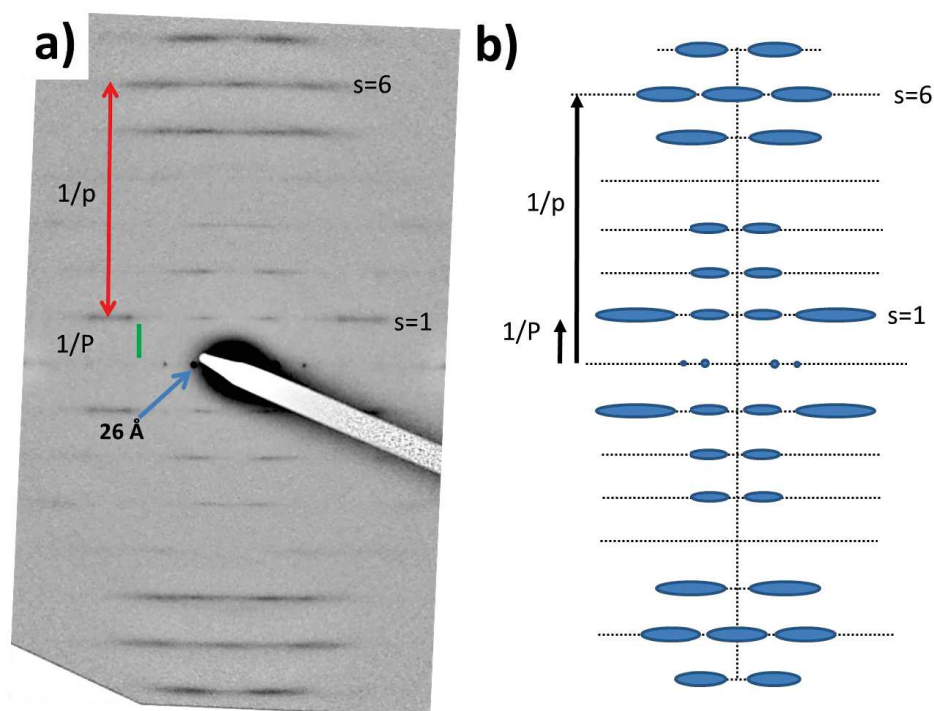


Figure 13: a) Cliché de diffraction électronique de la forme **II HexCol** du NDI2 et b) cliché schématique.



Tout d'abord, ces clichés indiquent un remarquable niveau d'organisation qui n'aurait pas pu être déduit du diffractogramme sur poudre. Ces clichés sont constitués d'un ensemble de strates sur lesquelles des réflexions sont localisées. Ces strates sont perpendiculaires au grand axe des aiguilles de la forme **II HexCol**. De plus, des réflexions fortes sont observées sur la 1<sup>ère</sup>, 5<sup>ème</sup>, 6<sup>ème</sup> et 7<sup>ème</sup> strates (voir la figure schématique Figure 13b). La première réflexion méridionale est localisée sur la 6<sup>ème</sup> strate. Ceci indique que les molécules de **NDI2** s'assemblent en hélices supramoléculaires. Plus spécifiquement, elles s'organisent en structure hélicoïdale  $6_1$  avec l'axe de l'hélice parallèle à la direction des chaînes de **PTFE**. En effet, le cliché de diffraction d'une hélice  $6_1$  est composé de réflexions qui sont localisées sur les strates d'ordre **l** où **l** est défini comme  $l = 6m \pm n$  avec m et n entiers<sup>24</sup>. Le pas de l'hélice entre molécules de **NDI2** est à 3.6 Å (p) et la première strate nous donne la valeur de la longue distance de l'hélice à 21.6 Å (P). Ceci veut dire que chaque couche successive de molécules de **NDI2** dans les hélices tourne de 60° (= 360°/6) le long de l'axe de l'hélice. Sur le plan équatorial des clichés de diffraction électronique (Figure 13a), on retrouve la distance entre ces hélices de 26 Å. D'autres molécules à base de rylène, comme le pérylène bisimide forment des assemblages hélicoïdaux; cela a été démontré par des mesures de dichroïsme circulaire<sup>25</sup>. Mais très peu d'études structurales ont été entreprises pour essayer de résoudre la structure de tels assemblages supramoléculaires aussi complexes. Récemment, un dérivé PBI similaire au **NDI2** a montré la formation d'hélices  $21_1$ .<sup>15</sup> La structure de ce composé sera présentée en détails plus loin dans ce paragraphe. Le cliché de diffraction électronique présenté Figure 13a montre aussi que les réflexions sur les 5<sup>ème</sup>, 6<sup>ème</sup> et 7<sup>ème</sup> strates sont allongées dans la direction perpendiculaire à l'axe de l'hélice. Cet allongement est la conséquence d'un désordre entre hélices adjacentes, en accord avec le caractère liquide cristallin de la forme **II HexCol**. La MET en haute résolution (HRTEM) apporte des informations supplémentaires pour construire le modèle de l'assemblage en hélice. La Figure 14 présente des franges régulières observées par HRTEM quand le film subit une rotation de  $\pm 30^\circ$  le long de l'axe de l'hélice. Ces franges ne sont pas visibles lorsque l'échantillon n'est pas tourné.

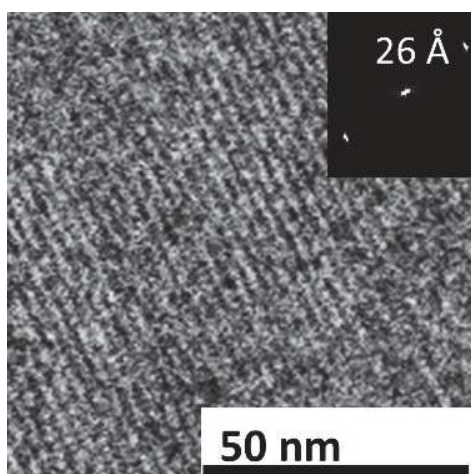


Figure 14: Image obtenue en haute résolution MET de la forme II HexCol du NDI2.

La périodicité des franges dans l'image HRTEM (Figure 14) est de 26 Å. Elle est identique à la période entre les colonnes obtenues par DRX et par les clichés de diffraction.

Cette expérience de rotation a aussi été menée en diffraction électronique (Figure 15 ci-dessous). Les seuls changements visibles sur les clichés de diffraction en fonction de l'angle d'inclinaison imposé se situent au niveau de l'équateur. En effet, l'intensité de la réflexion à 26 Å varie en fonction de l'angle d'inclinaison (Figure 15a à d) avec un maximum d'intensité entre 20° et 30° (Figure 15 à droite)

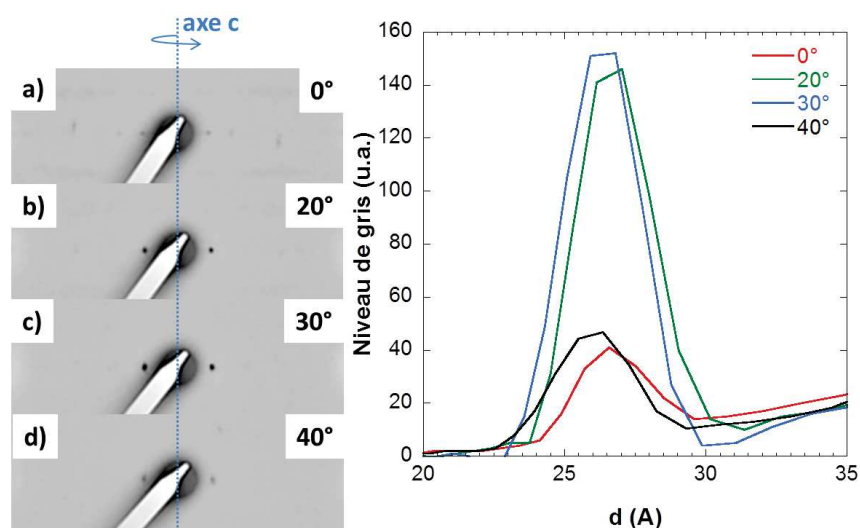


Figure 15: a) à d) clichés de diffraction obtenus par expérience en rotation tilt (0° à 40°) selon l'axe de l'hélice et intensité du signal équatorial selon l'angle d'inclinaison (droite).

Le fait que la rotation selon l'axe de l'hélice est nécessaire pour observer les images en HRTEM et le maximum d'intensité de la raie à 26 Å sur les clichés de diffraction électronique démontre que les hélices sont assemblées dans une maille hexagonale ou pseudo-hexagonale.

Pour rendre compte des clichés de diffraction (Figure 13), nous pouvons choisir soit une maille trigonale avec  $a = b = 58 \text{ \AA}$ ,  $c = 21.6 \text{ \AA}$  et  $\gamma = 120^\circ$  ( $\alpha = \beta = 90^\circ$ ), soit une maille rectangle qui donne lieu à un empilement pseudo-hexagonal avec  $a = 36 \text{ \AA}$ ,  $b = 52 \text{ \AA}$  et  $c = 21.6 \text{ \AA}$  ( $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ). La maille trigonale contient trois hélices alors que la maille rectangle n'en contient que deux.

Que ce soit dans la maille trigonale ou rectangle, si on y inclut des hélices  $6_1$  formées d'un seul brin de molécules **NDI2** empilées de manière similaire aux hélices de PBI et de quaterthiophènes de Frauenrath et al.<sup>25</sup>, les densités cristallines sont trop faibles, de l'ordre de  $0.63 \text{ g/cm}^3$ . Pour cette raison, nous proposons des hélices constituées d'un empilement hélicoïdal de dimères i.e. des hélices formées par l'association de deux "brins" de molécules empilées en hélice (Figure 16). La densité cristalline devient alors  $1.26 \text{ g/cm}^3$ .

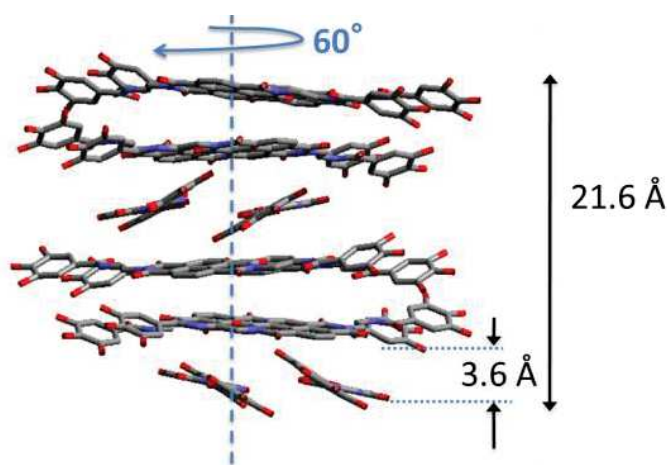


Figure 16: Modèle en hélice du **NDI2** avec une rotation de  $60^\circ$  entre chaque pas de l'hélice.

Cette organisation est aussi en accord avec les structures de composés analogues à base de pérylène bisimide étudiés par Percec et al.<sup>26,27</sup>. En effet, ces analogues de PBI sans amides forment des composés colonnaires tels que les cœurs de PBI sont associés côte-à-côte, puis s'empilent selon une colonne. Nous proposons que les molécules de **NDI2** forment des "dimères" liées par liaisons hydrogène tel que représenté sur la Figure 17.

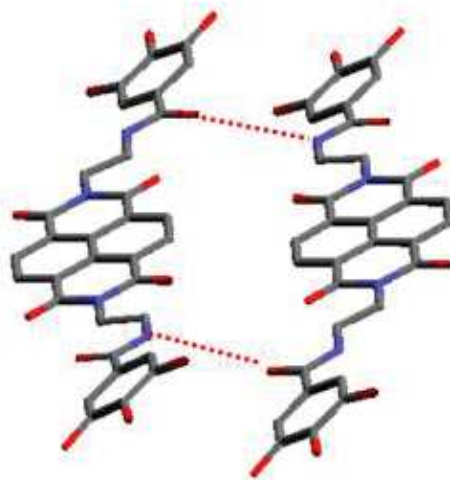


Figure 17: *Liaisons hydrogène intra-dimère dans la structure en hélice.*

En effet, en ajustant la conformation de l'espaceur flexible, on peut créer des liaisons hydrogène intra-dimère entre les groupements amides des deux molécules du dimère. La conséquence est que les liaisons hydrogène entre groupement amides ne se font pas entre les couches de dimères tournées de  $60^\circ$  selon l'axe de l'hélice. Ceci est aussi cohérent avec le fait que la périodicité d'empilement des molécules de **NDI2** n'est pas typique des autres phases observées (proche de 4.8 - 4.9 Å). On observe plutôt une périodicité typique de l'empilement de type  $\pi$ -stacking entre cœurs NDI<sup>28</sup> ( $p = 3.6$  Å), et ce, malgré l'absence de caractéristiques typiques de  $\pi$ -stacking dans le spectre UV-Visible de cette forme.

La formation de ces liaisons hydrogène dans le dimère implique qu'une partie des amides ne sont pas liés. Ainsi, on peut expliquer que le spectre FTIR montre une bande Amide A pratiquement pas liée à  $3409\text{ cm}^{-1}$ . Pour les amides liés, on peut s'imaginer deux populations de liaisons hydrogène non équivalentes ce qui expliquerait les deux populations de liaisons hydrogène faibles dans les spectres FTIR à  $3334$  et  $3357\text{ cm}^{-1}$ .

Ainsi, à partir de ces dimères de NDI, nous avons construit des hélices  $6_1$  par modélisation avec le programme Cerius2 et avons calculé leurs clichés de diffraction électronique pour les mailles trigonale (Figure 18, Modèle 2) et rectangle (Figure 18, Modèle 1).

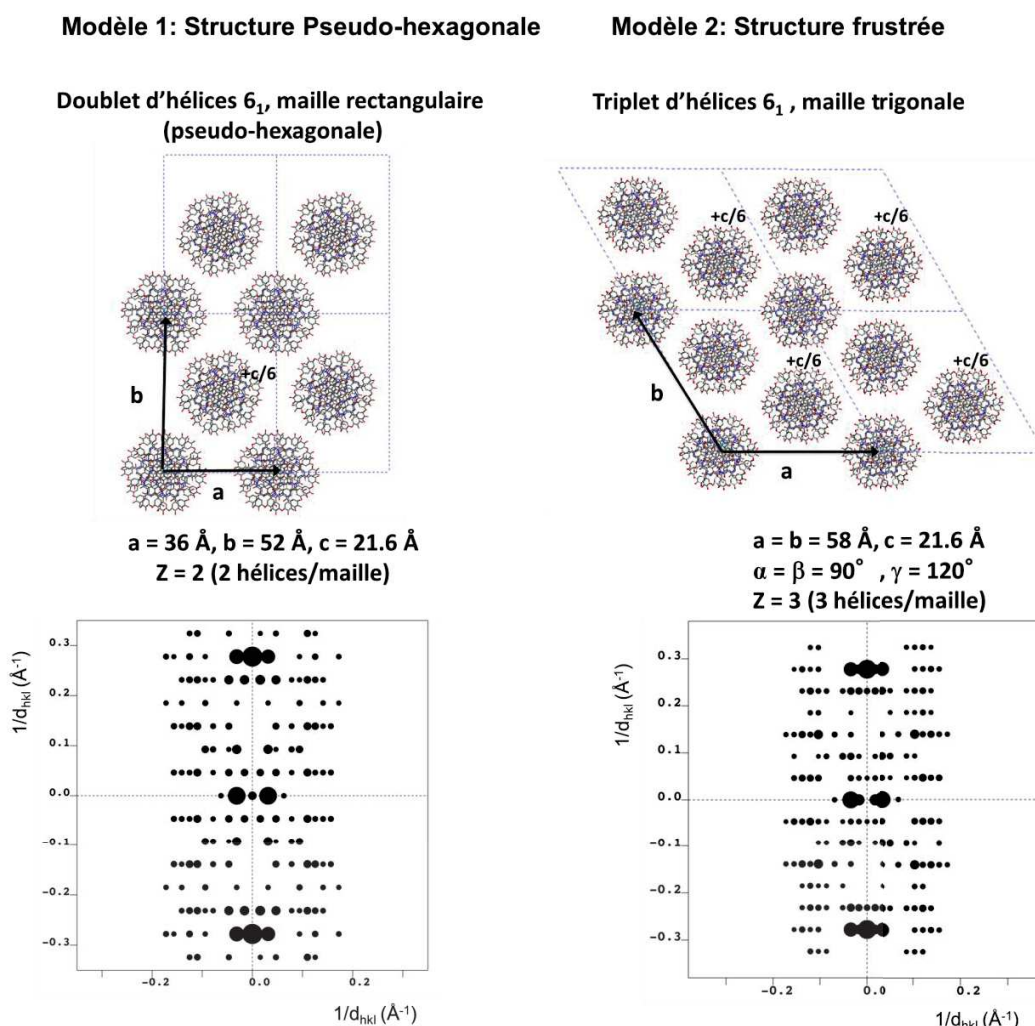


Figure 18: Proposition d'empilement moléculaire pour la forme **II HexCol** du NDI2 avec les clichés de diffraction électronique simulés correspondants. A gauche la maille rectangulaire, à droite la trigonale.

Afin de calculer des clichés approchant au mieux le cliché expérimental, nous avons été amenés à réaliser plusieurs ajustements. Dans un premier temps, nous avons constaté que les barycentres des dimères dans les couches de l'hélice ne peuvent pas être localisés sur l'axe de l'hélice. En effet, si tel est le cas, nous ne pouvons pas reproduire les intensités importantes dans la 1<sup>ère</sup>, 5<sup>ème</sup> et 7<sup>ème</sup> strate du cliché de diffraction et l'intensité de la réflexion 006 devient trop importante. Nous avons donc cherché à déterminer quel rayon de l'hélice permet au mieux de rendre compte du cliché de diffraction. Il semble qu'un ex-centrage de 1.5 - 2.0 Å rend mieux compte des clichés de diffraction expérimentaux. L'ex-centrage de l'hélice combiné à la rotation d'une

couche de dimère de  $60^\circ$  par rapport à la précédente a pour conséquence un recouvrement  $\pi$ - $\pi$  entre cœurs NDIs assez faible. Ceci rend compte de l'allure du spectre d'absorption UV-Visible de cette phase qui ne montre pas d'interaction  $\pi$ - $\pi$  forte entre cœurs NDI ou entre cœur NDI et groupement phényle, contrairement aux phases **IV Cr** et **III Lam** du **NDI2**.

Pour la phase trigonale du **NDI2** (Figure 18, Modèle 1), nous avons cherché à savoir si elle correspondait à une phase dite "frustrée" telle qu'observée précédemment pour un analogue, le **PBIC10** (Figure 19)<sup>15</sup>.

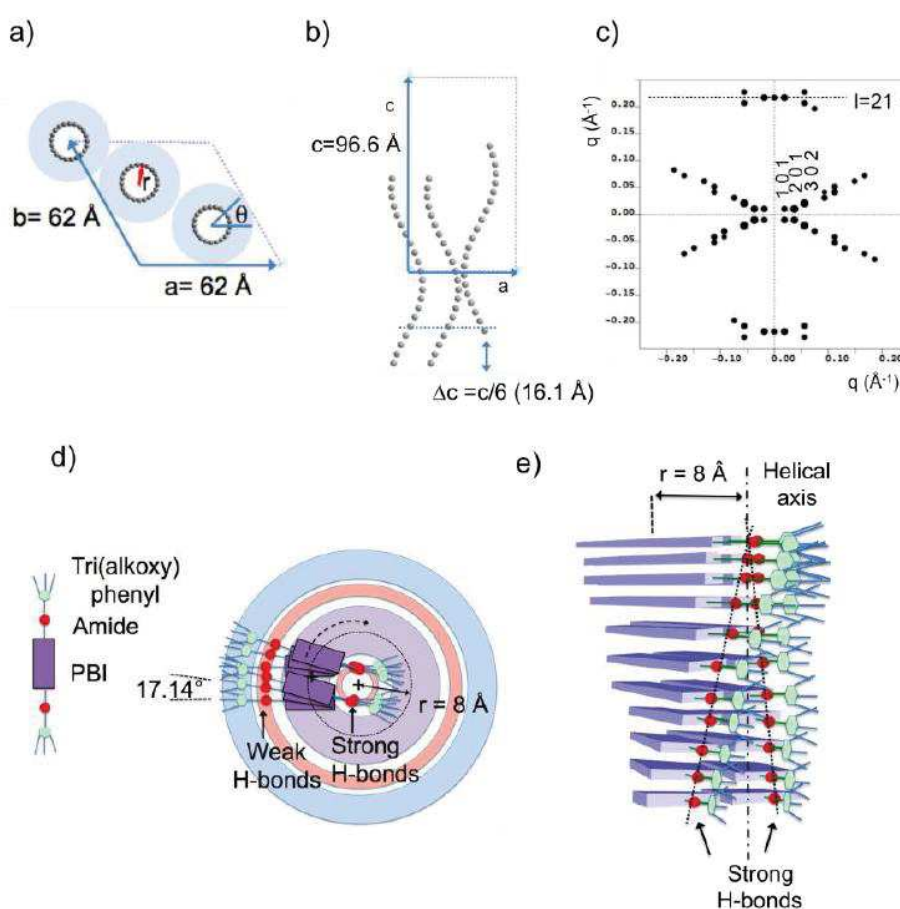


Figure 19: Proposition d'empilement moléculaire pour la forme II du **PBIC10** avec le cliché de diffraction électronique simulé correspondant.

Pour ce dernier organogélateur, il existe une phase trigonale similaire à celle du **NDI2**, mais qui est constituée d'hélices  $21_1$ . L'hélice est fortement ex-centrée (d'un rayon de  $8 \text{ \AA}$ ) et les couches sont aussi formées par des dimères de pérylène bisimide. Le rayon de l'hélice est tel que des



liaisons hydrogène fortes entre amides sont localisées sur l'axe de l'hélice. Toutefois, pour le **PBIC10**, la période d'empilement des dimères est de 4.8 Å ce qui est totalement compatible avec des liaisons hydrogène entre groupements amides le long de l'axe hélicoïdal. En revanche, pour **NDI2**, la période d'empilement des molécules de 3.6 Å n'est pas caractéristique de molécules liées par des liaisons H fortes entre amides entre les couches de l'hélice, contrairement aux trois autres phases identifiées. Ceci est cohérent avec le fait que des liaisons H sont formées au sein des dimères de NDI dans les couches de l'hélice et non le long de l'axe d'empilement (axe **c**).

Dans la structure trigonale frustrée du **PBIC10**, l'une des hélices était décalée de  $c/6$  le long de l'axe **c** et tournée de  $180^\circ$  autour de son axe par rapport aux deux autres hélices de la maille. Ces caractéristiques valent à cette structure d'être qualifiée de « frustrée ». Le concept de structure frustrée a été introduit par B. Lotz dans le cas de polyoléfines (forme  $\beta$  du Polypropylène syndiotactique) pour lesquelles on a un empilement de trois hélices dans une maille trigonale<sup>29</sup>. Dans une structure frustrée, l'une des trois hélices de la maille trigonale possède un environnement local différent des deux autres hélices, elle s'adapte à ses voisines en étant translaturée de  $c/6$  et tournée de  $180^\circ$ . Du point de vue du cliché de diffraction expérimental, la frustration a pour conséquence de renforcer l'intensité des réflexions non méridionales sur la 21<sup>ème</sup> strate du **PBIC10**. Dans le cas du **NDI2**, nous observons le même effet: l'intensité de la 0 0 6 est réduite et redistribuée dans les réflexions adjacentes de la 6<sup>ème</sup> strate. La frustration a une autre conséquence importante sur le cliché de diffraction, elle conduit à augmenter l'intensité des raies 8 0 1, 9 0 1 et 10 0 1 de la première strate. Ces raies sont en effet particulièrement intenses dans le cliché de diffraction expérimental (Figure 13a). Ainsi, en première approximation, on pourrait penser que la structure de la forme **II HexCol** implique une maille trigonale frustrée.

En considérant une maille rectangle pseudo-hexagonale contenant deux hélices, on arrive aussi à bien rendre compte du cliché de diffraction (Figure 18, Modèle 1). Toutefois, là aussi, on est obligé d'introduire un décalage de  $c/6$  entre les deux hélices pour rendre compte des intensités des réflexions sur les 1<sup>ère</sup>, 5<sup>ème</sup>, 6<sup>ème</sup> et 7<sup>ème</sup> strates. Ce décalage reste difficile à expliquer dans le cas de cette maille rectangle contrairement à la maille trigonale « frustrée ».

Parmi les points qui ne sont pas satisfaisants dans notre modélisation, il y a avant tout l'intensité largement surévaluée de la raie 0 0 6 par rapport au cliché expérimental. Ceci traduit le fait que



dans la structure réelle de la forme **II HexCol**, l'empilement des dimères de **NDI2** n'est pas aussi ordonné au sein des hélices que prévu par notre modèle.

#### IV.2. Processus de formation de la forme **II HexCol** à partir du «fondu»: analyse FTIR en température

Nous avons cherché à comprendre le mécanisme de formation des hélices supramoléculaires  $6_1$ . Nous avons donc réalisé une expérience en température en partant du fondu à 245 °C et nous avons mesuré des spectres FTIR en refroidissement (Figure 20a ci-dessous).

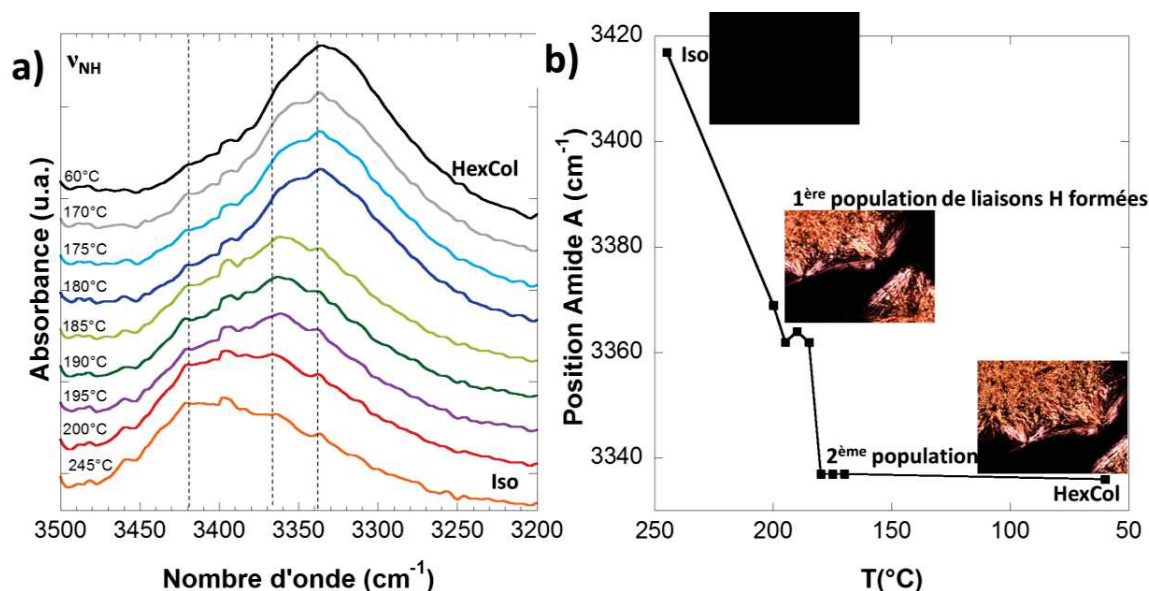


Figure 20: a) Spectres FTIR du **NDI2** en température entre 245 °C et 60 °C en refroidissement (zone Amide A) et b) position du maximum de la bande Amide A en fonction de la température et images MOP correspondantes.

Lorsque les aiguilles de la forme **II HexCol** apparaissent à  $T = 200$  °C (Image MOP à 200 °C, Figure 20b et spectre en rouge Figure 20a), la contribution maximale de la bande Amide A (Figure 20a) est à 3360 cm<sup>-1</sup>. Elle est typique d'amides faiblement liés et désordonnés<sup>30</sup>. Lorsque  $T$  passe sous 180 °C (spectre en bleu), cette contribution est toujours présente mais une deuxième contribution apparaît à 3335 cm<sup>-1</sup> et devient maximale (Figure 20a). Ceci suggère que lorsque les hélices commencent à se former à 200 °C et jusqu'à  $T = 180$  °C, les liaisons H entre **NDI2** sont plutôt faibles et qu'à  $T < 180$  °C, une partie des amides se réorganisent pour se lier

plus fortement. Cette réorganisation pourrait se faire au détriment de la qualité de l'empilement des molécules de **NDI2** dans les hélices  $6_1$  qui apparaît à plus haute température juste en dessous de la température de « cristallisation » c'est à dire 200 °C. En bref, l'expérience de FTIR montre que la structure en hélice subit une transformation de l'organisation des liaisons H entre amides lors du refroidissement après formation des aiguilles de cette structure. La formation de liaisons plus fortes entre les amides est susceptible de désorganiser la structure en hélice formée à plus haute température. Ceci pourrait rendre compte des raies fortement allongées dans le cliché de diffraction (Figure 13a). En particulier, les réflexions sur les 1<sup>ière</sup>, 5<sup>ième</sup>, 6<sup>ième</sup> et 7<sup>ième</sup> strates sont très fortement allongées et forment des continuums d'intensité sur ces strates. Par définition, cet étalement (streaking) est la conséquence d'un désordre dans la structure<sup>31</sup>. La direction de l'étalement des pics de diffraction est perpendiculaire à la direction du désordre. En d'autres termes, le désordre mis en évidence dans les clichés de la forme **II HexCol** est un désordre de translation dans la direction de l'axe **c** donc l'axe des hélices. Ainsi, contrairement à la structure de la maille trigonale parfaite proposée pour laquelle les positions relatives des 3 hélices le long de l'axe **c** sont bien définies, on a plutôt une absence de symétrie translationnelle entre les hélices selon l'axe **c** dans la réalité. On retrouve alors les caractéristiques d'une phase liquide cristalline colonnaire, ce qui aurait pu être conclu laconiquement à partir du cliché de diffraction de poudre. De manière très intéressante, l'étude par diffraction électronique montre qu'il est possible d'obtenir une description bien plus poussée de l'organisation des molécules de **NDI2** que la diffraction de rayons X sur poudre. Mais, il serait nécessaire d'introduire un désordre statistique de l'empilement des hélices  $6_1$  dans le calcul d'un cliché de diffraction pour rendre compte plus précisément des caractéristiques du cliché observé (streaking).

Il est important de noter que lors du refroidissement de la phase en hélice **II HexCol**, on voit une réorganisation des liaisons hydrogène, mais pas de transformation structurale vers la phase **III Lam** qui est plus stable. On peut penser que les interactions de liaisons hydrogène et de  $\pi$ -stacking sont en compétition lors de la constitution des hélices de **NDI2**. En refroidissant l'échantillon, les liaisons hydrogène se forment vers 200 °C et cela perturbe l'empilement par  $\pi$ -stacking des molécules dans les hélices formées à plus haute température. Du coup, l'ordre le long de l'axe des hélices est fortement perturbé et l'empilement des « dimères » se désorganise ce qui explique le faible  $\pi$ -stacking observé en UV-Visible pour la phase **II HexCol**.

En revanche, quand on chauffe cette structure ramenée préalablement à température ambiante, elle transite vers la forme **III Lam** à 177 °C, ce qui est inférieur à la température de formation des hélices à partir du fondu.

Pour avoir une analyse plus quantitative du changement structural au cours de cette transition, nous avons suivi l'évolution de l'empilement des cœurs NDIs (Figure 21a) et des liaisons hydrogène (Figures 21b et c) en fonction de la température.

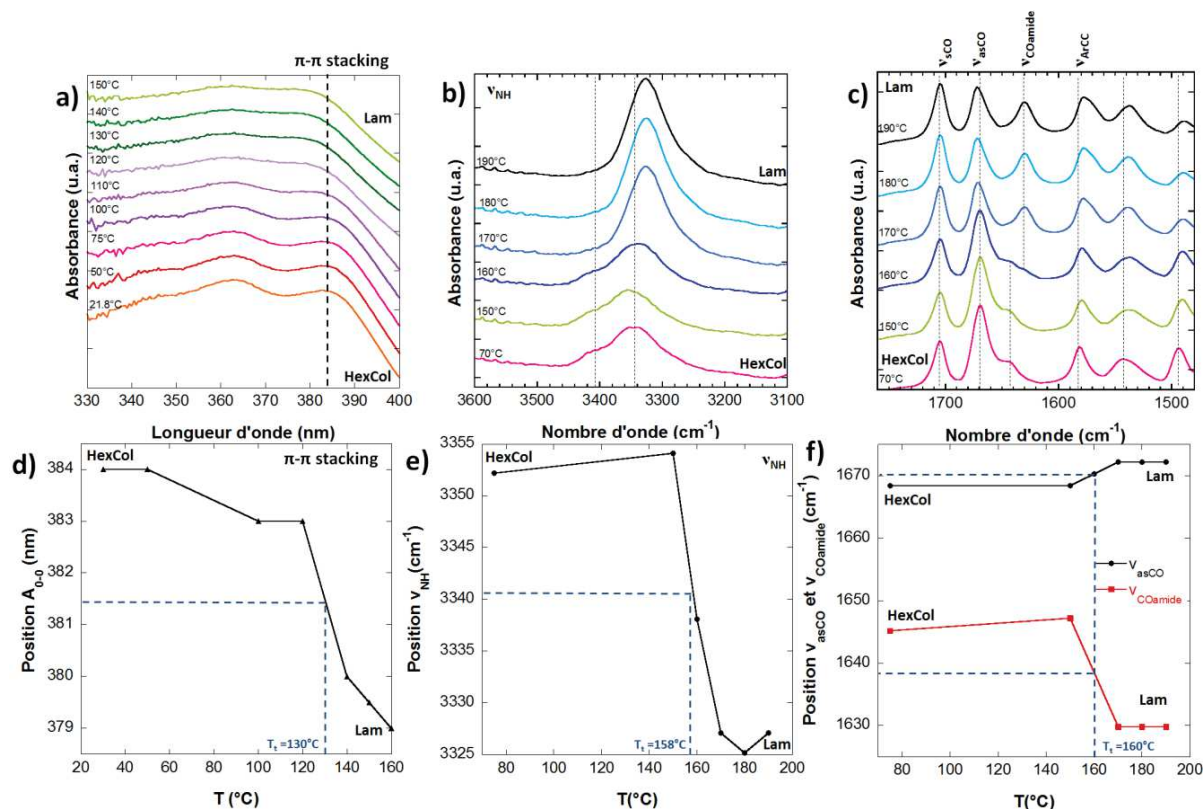


Figure 21: Evolution spectroscopique de la transition forme **II HexCol** → forme **III Lam**: par a) UV-Visible et FTIR b) bande amide  $\nu_{NH}$  et c) zone  $1800 - 1480 \text{ cm}^{-1}$  en fonction de la température (20 °C à 190 °C). Evolution de la position de d)  $A_{0-0}$ , e)  $\nu_{NH}$  et f)  $\nu_{asCO}$  et  $\nu_{COamide}$  en fonction de la température.

Lors de la transition **II HexCol** → **III Lam**, on observe un déplacement de la bande  $A_{0-0}$  (Figure 21d) en spectroscopie UV-Visible rendant le spectre de la phase lamellaire plus large et moins bien défini que celui de la phase **II HexCol**, ce qui suggère que la force du  $\pi$ -stacking est plus élevée dans la phase **III Lam**.

L'étude des liaisons hydrogène en fonction de la température par FTIR ( $\nu_{NH}$ , Figure 18b) montre que la bande Amide A s'affine lorsqu'on passe de la forme **II HexCol** à la forme **III**

**Lam.** Le spectre de la forme **II HexCol** (spectre en rose) comporte plusieurs populations de liaisons hydrogène entre amides alors que la forme **III Lam** ne présente qu'un type de liaisons hydrogène bien défini. De plus, la position des bandes (Figures 21e et f pour la bande  $\nu_{\text{COamide}}$ ) montre que les liaisons hydrogène deviennent plus fortes en augmentant la température. Cette évolution de la position des bandes en fonction de la température nous permet de déterminer une température de transition **II HexCol**  $\rightarrow$  **III Lam** d'environ 160 °C (ce qui est cohérent avec la transition à 177 °C en DSC) mais qui est 30 °C au-dessus de la température pour le  $\pi$ -stacking (130 °C, Figure 21d).

Ceci suggère que lors de la chauffe de la forme **II HexCol**, on a en premier une mise en place d'interactions de  $\pi$ -stacking entre NDI et phényles des molécules adjacentes, puis à plus haute température l'établissement des liaisons hydrogène entre amides.

Pour résumer, la formation de la phase **II HexCol** en hélices supramoléculaires se fait en deux étapes: (i) dès  $T = 200$  °C, les cristaux de cette structure sont formés essentiellement par  $\pi$ -stacking car les liaisons hydrogène entre amides sont rompues à cette température, (ii) pour  $T < 175$  °C, les liaisons entre amides se forment mais ne permettent pas de transiter vers la phase **III Lam**. Il en résulte une structure **II HexCol** métastable lors du refroidissement ultérieur jusqu'à température ambiante. Lors d'un recuit thermique, cette forme métastable se réorganise dans la forme **III Lam**. La réorganisation semble impliquer deux étapes successives: (i) la formation de  $\pi$ -stacking entre NDI et phényles des molécules voisines vers 130 °C, puis (ii) la formation de liaisons hydrogène optimales entre amides vers 180 °C telles que rencontrées dans la phase **III Lam**. L'absence de transition **II HexCol**  $\rightarrow$  forme **III Lam** lors du refroidissement pourrait suggérer un effet cinétique. Peut-être est-il nécessaire de refroidir très lentement la forme **II HexCol** afin de voir la transition vers la forme **III Lam** puis **IV Cr**. Des expériences en ce sens sont en cours.

## V. Proposition d'un modèle d'empilement moléculaire pour la forme **I Col**

La forme **I Col** obtenue par gel séché ou par SVA  $\text{CHCl}_3$  a déjà été présentée dans le chapitre précédent et un modèle d'empilement moléculaire avait été proposé (Figure 22) avec pour

paramètres:  $a = 24.3 \text{ \AA}$ ,  $b = 32.3 \text{ \AA}$ ,  $c = 9.87 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \gamma = 90^\circ$  et  $\beta = 97^\circ$  et une densité de  $1.17 \text{ g/cm}^3$ .

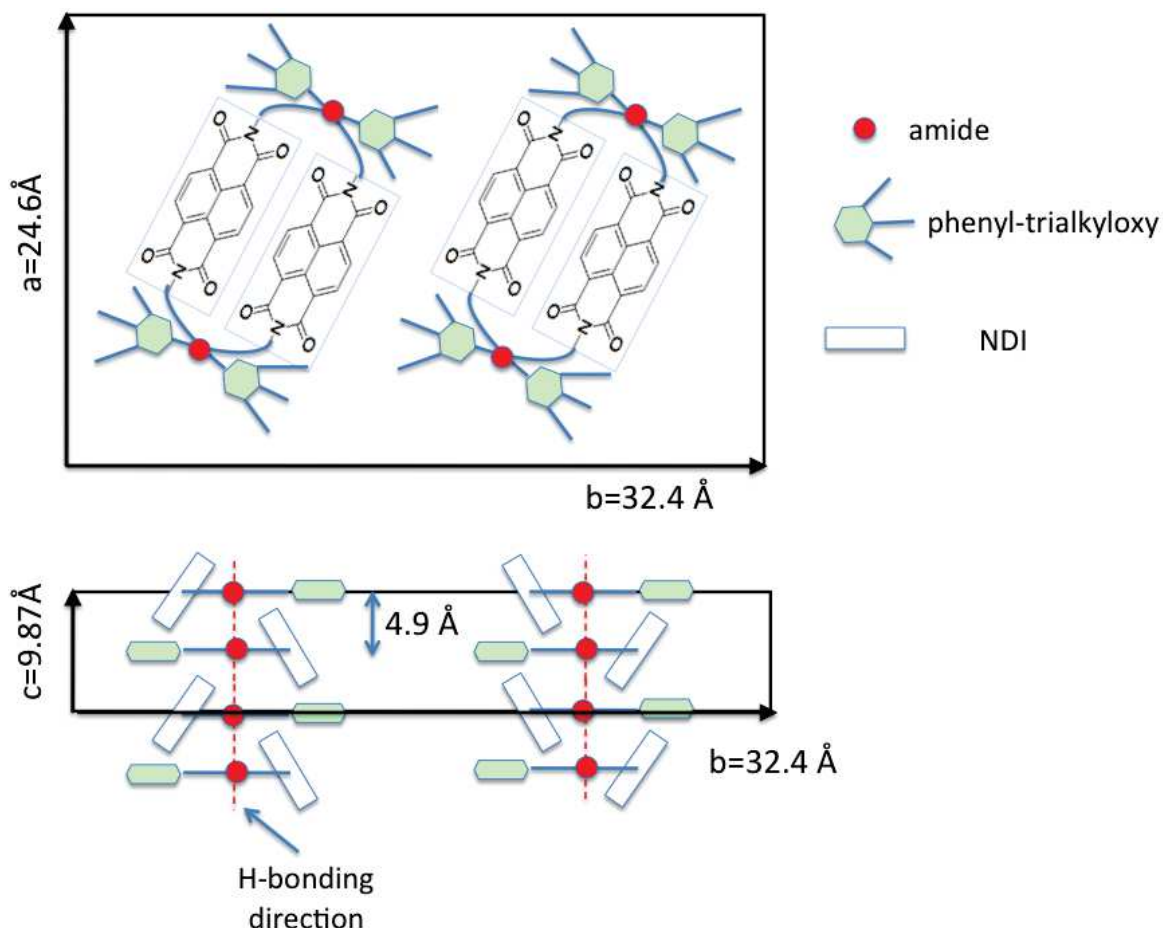


Figure 22: Proposition d'un modèle d'empilement moléculaire de la forme **I Col**: modèle colonnaire.

Il est impossible d'obtenir la forme **I Col** par un traitement thermique. En effet, cette forme fibrillaire est obtenue suite à un traitement par vapeurs de chloroforme, traitement qui a déjà pu révéler des changements de structure pour des composés à base de PBIs<sup>15,32</sup>, ou de NDIs<sup>33</sup>. Cette transition est très lente (1 voire 2 journées) et impossible à suivre par MET ou spectroscopie FTIR. La seule preuve de cette transition se fait par l'étude des matériaux avant et après traitement par chloroforme. Ci-dessous sont présentées les images obtenues par microscopie optique polarisée des échantillons (Figure 23) de la transition de la forme **IV Cr** (Figure 23a) et la forme **II HexCol** (Figure 23c) vers la forme **I Col** (Figures 23b et d). On observe bien la transition des deux formes en forme fibrillaire.



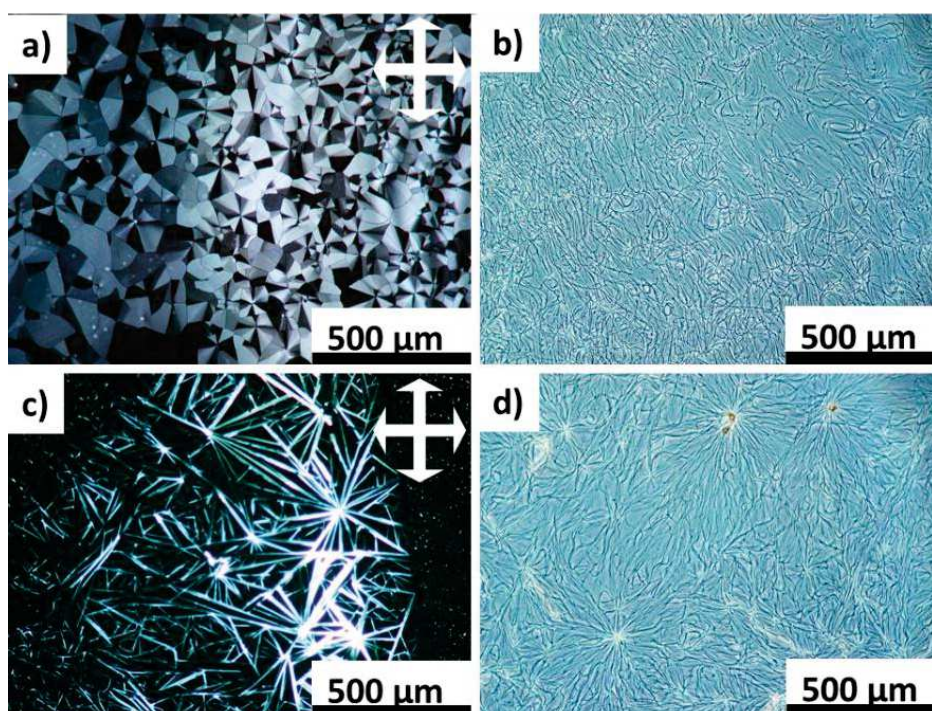


Figure 23: Evolution morphologique de la transition a) forme **IV Cr** → b) forme **I Col** et de la transition c) forme **II HexCol** → d) forme **I Col** obtenue par MO polarisée (a) et c)) et en contraste de phase (b) et d)) après une journée sous vapeurs de chloroforme.

Cette transition se fait en deux étapes: dissolution de la forme initiale puis recristallisation en forme fibrillaire **I Col**. En effet, la forme **IV Cr** est la forme stable de **NDI2** et donc pour obtenir la forme **I Col**, il est nécessaire de rompre les liaisons hydrogène et le  $\pi$ -stacking. C'est exactement ce que permet le traitement par vapeurs de chloroforme qui est connu comme solvant qui rompt les liaisons hydrogène<sup>34</sup>. D'autres solvants ont été testés en vapeurs pour tenter d'obtenir cette phase fibrillaire. Il s'avère que seuls les solvants dans lesquels le **NDI2** est soluble ou forme un gel peuvent induire la transition vers la phase fibrillaire.

## VI. Transitions entre les différentes phases: établissement d'un diagramme de transition de phases à l'état solide

Ce polymorphisme est remarquable à plusieurs titres. D'une part, le nombre de phases identifiées pour ce matériau est très élevé (4) alors que pour l'analogue **NDI4** aucun polymorphisme n'est observé. D'autre part, l'empilement moléculaire très particulier de la forme **IV Cr** avec du  $\pi$ -stacking entre cœur NDI et groupements phényles est unique. Nous avons donc étudié les différentes formes solides du **NDI2**, leur stabilité ainsi que leurs signatures optiques, spectroscopiques et structurales. Toutes les formes solides obtenues possèdent donc un empilement moléculaire différent (Tableau 5).

Forme	<b>I Col</b>	<b>II HexCol</b>	<b>III Lam</b>	<b>IV Cr</b>
Maille	Monoclinique	Hexagonale	Monoclinique	Monoclinique
Densité cristalline (g/cm <sup>3</sup> )	1.17	1.26	1.15	1.15
Structure en dimère?	Oui	Oui	Non	Non

Tableau 5: Tableau récapitulatif des paramètres structuraux de chaque forme du **NDI2**.

Nous avons de plus étudié les transitions entre ces différentes formes. Ceci nous permet donc d'établir un diagramme de transition de phase du **NDI2** à l'état solide (Figure 24). Mis à part la forme **I Col** qui peut être obtenue par un traitement par vapeurs de chloroforme, les autres formes sont obtenues par un traitement thermique bien spécifique. De plus, il y a toujours un moyen de passer d'une forme à une autre.



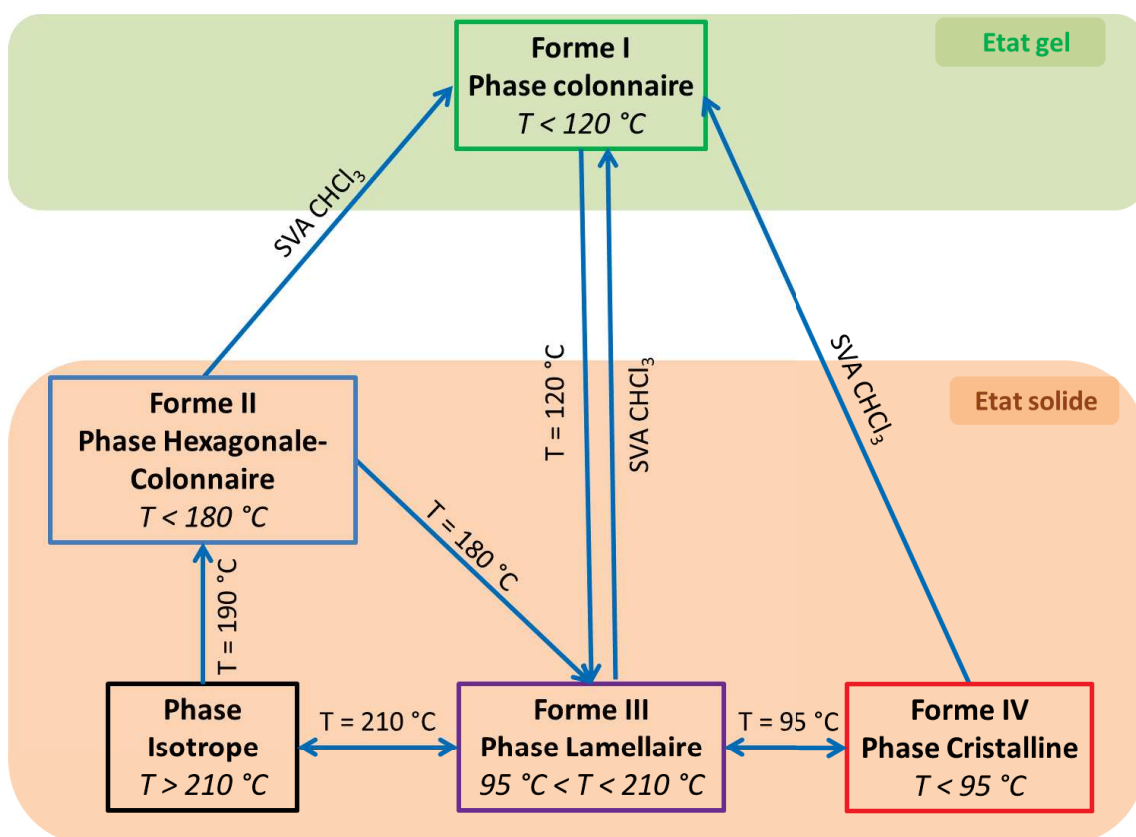


Figure 24: Diagramme présentant toutes les transitions entre les différentes formes solides obtenues. En italique sont présentés les domaines de températures où chaque forme est stable.

La forme **II HexCol** est obtenue par un passage obligatoire par la phase isotrope. La forme **III Lam** est obtenue par traitement thermique: à partir de la forme **I Col** à 120 °C, de la forme **II HexCol** à 180 °C ou de la forme **IV Cr** à 95 °C.

La forme **IV Cr** est obtenue par refroidissement en dessous de 95 °C de la forme **III Lam**.

Enfin, la forme **I Col** peut être obtenue à partir de n'importe quelle autre forme traitée par vapeurs de chloroforme.

Si le recuit dans la phase isotrope ne dépasse pas 210 °C, la forme **III Lam** est obtenue en refroidissant. En revanche, si le recuit est supérieur à 210 °C, c'est la forme **II HexCol** qui est obtenue.

## VII. Conclusion

Le **NDI2** présente un polymorphisme remarquable à l'état solide. L'existence des différentes formes est observée par DSC sur différents domaines de température. Quatre formes différentes ont été obtenues dont une par traitement en vapeurs de solvant et trois autres par un traitement thermique spécifique. Ces formes possèdent des morphologies différentes (fibres, sphérolithes, aiguilles biréfringentes) mais aussi des signatures spectroscopiques et structurales particulières.

La forme cristalline **IV Cr** dont la structure a été déterminée à partir de monocristaux indique un arrangement des molécules original. Les cœurs naphthalène ne s'empilent pas entre eux à grande distance mais sont  $\pi$ -stackés entre deux groupements phényles de deux molécules voisines. Les paramètres de maille déterminés sont:  $a = 24.3 \text{ \AA}$ ,  $b = 16.2 \text{ \AA}$ ,  $c = 9.87 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 97^\circ$  ( $\alpha = \gamma = 90^\circ$ ).

La forme **III Lam** obtenue par recuit de la forme **IV Cr** à  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  possède le même arrangement moléculaire que cette dernière mais avec les chaînes alkyles fondues.

La forme en hélices supramoléculaires (**II HexCol**) est une phase liquide cristalline métastable obtenue à partir du fondu du matériau. C'est une hélice  $6_1$  constituée de deux brins de molécules empilées avec une distance  $p = 3.6 \text{ \AA}$ , une longue distance  $P = 21.6 \text{ \AA}$  et une rotation entre chaque pas de  $60^\circ$ . Une maille de cette forme a été proposée: c'est une maille trigonale frustrée avec pour paramètres  $a = b = 58 \text{ \AA}$ ,  $c = 21.6 \text{ \AA}$ ,  $\gamma = 120^\circ$  ( $\alpha = \beta = 90^\circ$ ). L'empilement de ces hélices est dirigé par les liaisons hydrogène: elles se font entre les dimères constituant cette hélice avec différentes forces. Certains groupements amides ne sont pas liés, ce qui explique les différentes populations de liaisons hydrogène observées sur les spectres FTIR.

La forme **I Col**, déjà étudiée dans le chapitre précédent indique un arrangement en colonne avec pour paramètres:  $a = 24.3 \text{ \AA}$ ,  $b = 32.3 \text{ \AA}$ ,  $c = 9.87 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 97^\circ$  ( $\alpha = \gamma = 90^\circ$ )

Ceci indique que selon l'environnement (température, solvant) les molécules de **NDI2** se réarrangent de manière optimale. Ces transitions ont été suivies optiquement tout d'abord puis par les spectroscopies FTIR et UV-Visible in-situ en température pour suivre l'évolution du  $\pi$ -stacking et des liaisons hydrogène et enfin par MET in-situ en température quand les autres méthodes n'étaient pas suffisantes. Ces suivis nous ont permis de déterminer des températures de transitions et d'établir le diagramme de transition du **NDI2**. Ce diagramme de transition nous permet donc non seulement de savoir comment passer d'une forme à une autre, mais aussi de

### *Chapitre III: Polymorphisme du **NDI2***

connaître les domaines de stabilité de chacune des formes. Cette stabilité va nous être précieuse dans le chapitre suivant sur la nucléation des fibres de **NDI2** sur des polymères semi-conducteurs de type p.

## Bibliographie

- (1) Singh, T. B.; Erten, S.; Günes, S.; Zafer, C.; Turkmen, G.; Kuban, B.; Teoman, Y.; Sariciftci, N. S.; Icli, S. Soluble Derivatives of Perylene and Naphthalene Diimide for N-Channel Organic Field-Effect Transistors. *Org. Electron.* **2006**, *7*, 480–489.
- (2) Dey, A.; Kalita, A.; Krishnan Iyer, P. High-Performance N-Channel Organic Thin-Film Transistor Based on Naphthalene Diimide. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 12295–12301.
- (3) Schab-Balcerzak, E.; Iwan, A.; Krompiec, M.; Siwy, M.; Tapa, D.; Sikora, A.; Palewicz, M. New Thermotropic Azomethine–naphthalene Diimides for Optoelectronic Applications. *Synth. Met.* **2010**, *160*, 2208–2218.
- (4) Shukla, D.; Nelson, S. F.; Freeman, D. C.; Rajeswaran, M.; Ahearn, W. G.; Meyer, D. M.; Carey, J. T. Thin-Film Morphology Control in Naphthalene-Diimide-Based Semiconductors: High Mobility N-Type Semiconductor for Organic Thin-Film Transistors. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 7486–7491.
- (5) Liu, L.; Ren, Z.; Xiao, C.; He, B.; Dong, H.; Yan, S.; Hu, W.; Wang, Z. Epitaxially-Crystallized Oriented Naphthalene Bis(dicarboximide) Morphology for Significant Performance Improvement of Electron-Transporting Thin-Film Transistors. *Chem Commun* **2016**, *52*, 4902–4905.
- (6) Kalita, A.; Subbarao, N. V. V.; Iyer, P. K. Large-Scale Molecular Packing and Morphology-Dependent High Performance Organic Field-Effect Transistor by Symmetrical Naphthalene Diimide Appended with Methyl Cyclohexane. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 12772–12779.
- (7) Kolhe, N. B.; Devi, R. N.; Senanayak, S. P.; Jancy, B.; Narayan, K. S.; Asha, S. K. Structure Engineering of Naphthalene Diimides for Improved Charge Carrier Mobility: Self-Assembly by Hydrogen Bonding, Good or Bad? *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 15235.
- (8) Ofir, Y.; Zelichenok, A.; Yitzchaik, S. 1, 4; 5, 8-Naphthalene-Tetracarboxylic Diimide Derivatives as Model Compounds for Molecular Layer Epitaxy. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 2142–2149.

- (9) Takai, A.; Kajitani, T.; Fukushima, T.; Kishikawa, K.; Yasuda, T.; Takeuchi, M. Supramolecular Assemblies of Ferrocene-Hinged Naphthalenediimides: Multiple Conformational Changes in Film States. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 11245–11253.
- (10) Basak, S.; Nanda, J.; Banerjee, A. Assembly of Naphthalenediimide Conjugated Peptides: Aggregation Induced Changes in Fluorescence. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 6891.
- (11) Basak, S.; Nandi, N.; Baral, A.; Banerjee, A. Tailor-Made Design of J- or H-Aggregated Naphthalenediimide-Based Gels and Remarkable Fluorescence Turn On/Off Behaviour Depending on Solvents. *Chem Commun* **2015**, *51*, 780–783.
- (12) Molla, M. R.; Ghosh, S. Structural Variations on Self-Assembly and Macroscopic Properties of 1,4,5,8-Naphthalene-Diimide Chromophores. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 95–105.
- (13) Iwan, A.; Boharewicz, B.; Tazbir, I.; Sikora, A.; Schab-Balcerzak, E.; Grucela-Zajac, M.; Skorka, Ł. Structural and Electrical Properties of Mixture Based on P3HT:PCBM and Low Band Gap Naphthalene Diimide-Imines. *Synth. Met.* **2014**, *189*, 183–192.
- (14) Chung, H.; Diao, Y. Polymorphism as an Emerging Design Strategy for High Performance Organic Electronics. *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 3915–3933.
- (15) Sarbu, A.; Biniek, L.; Guenet, J.-M.; Mésini, P. J.; Brinkmann, M. Reversible J- to H-Aggregate Transformation in Thin Films of a Perylenebisimide Organogelator. *J Mater Chem C* **2015**, *3*, 1235–1242.
- (16) He, T.; Stolte, M.; Burschka, C.; Hansen, N. H.; Musiol, T.; Kälblein, D.; Pflaum, J.; Tao, X.; Brill, J.; Würthner, F. Single-Crystal Field-Effect Transistors of New Cl<sub>2</sub>-NDI Polymorph Processed by Sublimation in Air. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 5954.
- (17) Cormier, R. A.; Gregg, B. A. Self-Organization in Thin Films of Liquid Crystalline Perylene Diimides. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 11004–11006.
- (18) De Luca, G.; Treossi, E.; Liscio, A.; Mativetsky, J. M.; Scolaro, L. M.; Palermo, V.; Samorì, P. Solvent Vapour Annealing of Organic Thin Films: Controlling the Self-Assembly of Functional Systems across Multiple Length Scales. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 2493.
- (19) Sarbu, A. Structure et auto-organisation d'organogélateurs électron-accepteurs à base de pérylène bisimide, Université de Strasbourg, 2014
- (20) Sienkowska, M. J.; Farrar, J. M.; Zhang, F.; Kusuma, S.; Heiney, P. A.; Kaszynski, P. Liquid Crystalline Behavior of Tetraaryl Derivatives of Benzo[c]cinnoline, Tetraazapyrene,

- Phenanthrene, and Pyrene: The Effect of Heteroatom and Substitution Pattern on Phase Stability. *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 1399.
- (21) Pimentel, G. C.; McClellan, A. The Hydrogen Bond, *Reinhold* **1960**
- (22) R. A. MacPhail, H. L. Strauss, R. G. Snyder and C. A. Elliger, *J. Phys. Chem.*, 1984, *88*, 334–341.
- (23) R. G. Snyder, H. L. Strauss and C. A. Elliger, *J. Phys. Chem.*, 1982, *86*, 5145–5150.
- (24) Cochran, W.; Crick, F. H.; Vand, V. The Structure of Synthetic Polypeptides. I. The Transform of Atoms on a Helix. *Acta Crystallogr.* **1952**, *5*, 581–586.
- (25) Marty, R.; Frauenrath, H.; Helbing, J. Aggregates from Perylene Bisimide Oligopeptides as a Test Case for Giant Vibrational Circular Dichroism. *J. Phys. Chem. B* **2014**, *118*, 11152–11160.
- (26) Percec, V.; Sun, H.-J.; Leowanawat, P.; Peterca, M.; Graf, R.; Spiess, H. W.; Zeng, X.; Ungar, G.; Heiney, P. A. Transformation from Kinetically into Thermodynamically Controlled Self-Organization of Complex Helical Columns with 3D Periodicity Assembled from Dendronized Perylene Bisimides. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 4129–4148.
- (27) Percec, V.; Hudson, S. D.; Peterca, M.; Leowanawat, P.; Aqad, E.; Graf, R.; Spiess, H. W.; Zeng, X.; Ungar, G.; Heiney, P. A. Self-Repairing Complex Helical Columns Generated via Kinetically Controlled Self-Assembly of Dendronized Perylene Bisimides. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 18479–18494.
- (28) Janiak, C. A Critical Account on  $\Pi$ – $\pi$  Stacking in Metal Complexes with Aromatic Nitrogen-Containing Ligands †. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 3885–3896.
- (29) Lotz, B. Frustration and Frustrated Crystal Structures of Polymers and Biopolymers. *Macromolecules* **2012**, *45*, 2175–2189.
- (30) Skrovanek, D. J.; Painter, P. C.; Coleman, M. M. Hydrogen Bonding in Polymers. 2. Infrared Temperature Studies of Nylon 11. *Macromolecules* **1986**, *19*, 699–705.
- (31) Lovinger, A. J.; Lotz, B.; Davis, D. D.; Padden Jr, F. J. Structure and Defects in Fully Syndiotactic Polypropylene. *Macromolecules* **1993**, *26*, 3494–3503.
- (32) Gregg, B. A. Evolution of Photophysical and Photovoltaic Properties of Perylene Bis (Phenethylimide) Films upon Solvent Vapor Annealing. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 852–859.

- (33) Purdum, G. E.; Yao, N.; Woll, A.; Gessner, T.; Weitz, R. T.; Loo, Y.-L. Understanding Polymorph Transformations in Core-Chlorinated Naphthalene Diimides and Their Impact on Thin-Film Transistor Performance. *Adv. Funct. Mater.* **2016**, *26*, 2357–2364.
- (34) Takahashi, F.; Li, N. C. Proton Magnetic Resonance Studies of Hydrogen Bonding in Amine-Acetamide-Chloroform Systems<sup>1</sup>. *J. Phys. Chem.* **1965**, *69*, 2950–2954.



*Chapitre III: Polymorphisme du **NDI2***

# **Chapitre IV: Utilisation d'organogélateurs $\pi$ -conjugués comme agents nucléants de polymères conjugués**

## Sommaire

Résumé .....	193
I. Introduction .....	194
II. Cristallisation du <b>P3HT</b> : influence du solvant et de la température .....	197
II.1. Cristallisation du <b>P3HT</b> en solution.....	197
II.1.a. Méthodologie: étude de la cristallisation en solution par spectroscopie d'absorption UV-Visible.....	198
II.1.b. Influence de la vitesse et de la température de trempe sur la cristallisation du <b>P3HT</b> en solution.....	200
II.1.c. Influence du solvant sur la cristallisation du <b>P3HT</b> en solution.....	205
II.1.d. Cinétique de cristallisation du <b>P3HT</b> en solution: application de la loi d'Avrami ..	206
III. Nanocomposites <b>P3HT</b> :organogélateurs $\pi$ -conjugués .....	209
III.1. Protocole de préparation de matériaux hybrides .....	209
III.1.a. Protocole en une étape .....	209
III.2.b. Protocole séquentiel.....	210
III.3. Mise en évidence du pouvoir nucléant de différents organogélateurs sur le <b>P3HT</b> .....	212
III.3.a. Etude de l'hybride <b>DBS:P3HT</b> .....	212
III.3.b. Etude de l'hybride <b>PBIC8:P3HT</b> .....	215
III.3.c. Etude de l'hybride <b>NDI2:P3HT</b> .....	218
III.3.d. Etude de l'hybride <b>NDI4:P3HT</b> .....	221
III.4. Classification des agents nucléants: analyse quantitative des cinétiques de cristallisation .....	223
III.5. Influence de la nucléation hétérogène sur la stabilité thermique des cristaux de <b>P3HT</b>	226
V. Conclusion .....	229
Bibliographie.....	231

## Résumé

Dans le chapitre précédent, nous avons montré que le **NDI2** et le **NDI4** sont des organogélateurs dans certains solvants et que les fibres de ces organogélateurs sont stables, en solution et à l'état solide sous certaines conditions de température. Dans ce chapitre, nous avons étudié les nano-composites entre des organogélateurs à cœur NDI (**NDI2** et **NDI4**), PBI (**PBIC8**) ou un agent nucléant de référence (**DBS**) avec un polymère semi-conducteur de type p: le **P3HT**. Nous avons tout d'abord étudié le **P3HT** seul en solution dans les solvants où les organogélateurs utilisés forment des fibres (*trans*-décaldine, p-xylène, ...), son processus de cristallisation en solution en fonction du temps et du solvant grâce à l'évolution des spectres UV-Visible. Suite à cela, des conditions d'obtention des nano-composites ont été déterminées et les processus de cristallisation en fonction du solvant, de la proportion organogélateur:**P3HT**, avec et sans présence d'organogélateur ont été comparés. Par la loi d'Avrami, nous avons pu analyser quantitativement les cinétiques de cristallisation et nous avons prouvé un effet nucléant lors de la présence d'organogélateur en solution pour des nano-composites organogélateur:**P3HT**. En effet, la constante de vitesse de cristallisation du **P3HT** en solution peut être augmentée jusqu'à 8 fois en présence d'organogélateur. Cet effet nucléant est optimal pour un rapport organogélateur:**P3HT** 1:5 (1:1) dans la *trans*-décaldine (dans un mélange *trans*-décaldine/p-xylène (80/20)).

Une fois ces solutions séchées, il a été possible d'étudier leur morphologie par MET et nous avons observé des morphologies en shish-kebabs.

## I. Introduction

Comme nous l'avons mentionné précédemment, les NDI et les PBI représentent une classe de matériaux pouvant être utilisés comme accepteurs d'électrons au sein de la couche active d'une cellule solaire organique. En effet, ils possèdent une bonne stabilité thermique et chimique, ainsi que des propriétés optiques et électroniques typiques d'accepteurs d'électrons<sup>1,2</sup>. Quelques exemples de la littérature sont basés sur des mélanges entre le **poly(3-hexylthiophène)** et les PBI<sup>3,4</sup>. Les résultats obtenus ont soulevé différents problèmes liés à l'utilisation de ces systèmes au sein des cellules solaires, tels que l'incompatibilité des morphologies entre les polymères et les PBI en mélange direct ou bien le piégeage des excitons au sein des agrégats de grande taille de PBI. Ceci est directement lié au fait que les systèmes à base de PBI utilisés précédemment sont des cristaux moléculaires donnant des microcristaux de grandes tailles au sein des mélanges avec le **P3HT**. Ce type de morphologie n'est pas adapté à des applications en photovoltaïque organique. Pour cette raison, l'utilisation de nano-fibrilles auto-assemblées peut être avantageuse pour la morphologie d'une hétérojonction volumique donneur/accepteur. Afin d'améliorer le processus de dissociation de l'exciton et le transport des porteurs de charges vers les électrodes, il est nécessaire de contrôler la nature et la taille de l'interface ainsi que la taille des domaines des matériaux donneur et accepteur d'électrons. Ainsi, il serait intéressant d'arriver à réaliser une jonction nano-structurée entre domaines donneur et accepteur tout en assurant une continuité de ces domaines afin de permettre un bon transport de charges. Les études présentées dans ce chapitre de thèse visent à atteindre ce type d'hétérojonction volumique nano-structurée par un procédé physico-chimique simple. *Il s'agit de nucléer les nano-fibrilles d'un polymère semi-conducteur de type poly(alkylthiophène) grâce à un organogélateur jouant ultérieurement le rôle de matériaux électron-accepteur.*

Le processus de nucléation hétérogène des polymères a été largement étudié et ainsi différents type d'agents nucléants ont été envisagés comme le 1,3,5-trichlorobenzène<sup>5</sup>, les organogélateurs<sup>6-10</sup> ou les nanotubes de carbones<sup>11-14</sup>. Les nano-composites obtenus ont montré dans certains cas une structure en « shish-kebab » (Figure 1).

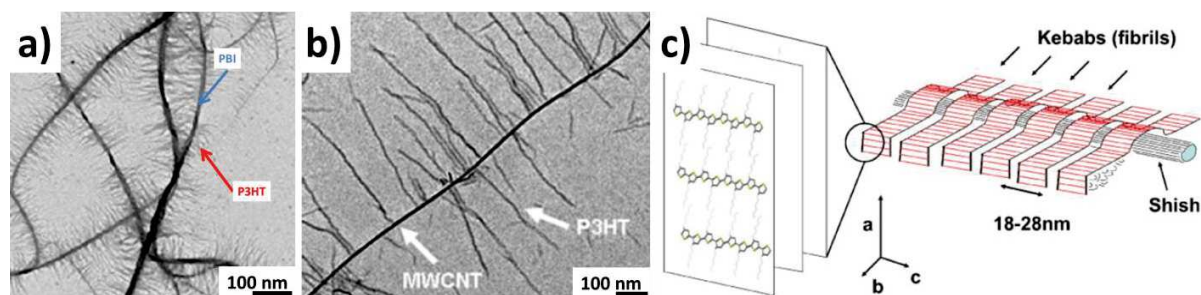


Figure 1: Morphologie en « shish-kebab » obtenue par a) Bu et al.<sup>10</sup> avec pour organogélateur un composé avec un cœur pérylène bisimide PBI et b) Liu et al.<sup>14</sup> avec des nanotubes de carbone. c) Représentation schématique de la structure en shish-kebab (reproduit d'après la référence de Brinkmann et al.<sup>15</sup>).

Cette structure est composée d'un « shish », une fibre de plusieurs microns de longueur constituée par l'organogélateur et des « kebabs », des fibrilles de **P3HT** dont la longueur peut atteindre plusieurs centaines de nanomètres. Les « kebabs » sont nucléés par un mécanisme de nucléation hétérogène sur la fibre du « shish » et croissent perpendiculairement à celle-ci.

Outre la morphologie, il y a d'autres techniques d'analyse qui permettent de prouver un effet nucléant. Treat et al.<sup>8</sup> ont analysé thermiquement des nano-composites **P3HT:BTA** à l'état solide par DSC, et ont remarqué un changement dans la température de cristallisation du **P3HT** en présence de **BTA** dans le p-xylène. En effet, en présence de **BTA**, la nucléation du **P3HT** devient hétérogène et sa température de cristallisation va augmenter d'environ 7 °C.

Les études effectuées par Liu et al.<sup>14</sup> du **P3HT** en solution dans l'anisole avec et sans présence de nanotubes de carbone ainsi que celles de Sarbu et al.<sup>6</sup> entre le **P3HT** et des composés à base de PBI dans le p-xylène ont aussi prouvé un effet nucléant par des études UV-Visible. Le suivi de la contribution du **P3HT** cristallin à 600 nm au cours du temps montre que la cinétique de cristallisation est accélérée en présence de nanotubes de carbone ou de PBI prouvant donc l'effet nucléant.

Dans ce chapitre, nous allons donc tout d'abord étudier le **P3HT** seul, son processus de cristallisation en fonction du temps et du solvant utilisé grâce à la spectroscopie d'absorption UV-Visible, puis nous étudierons la morphologie de ce polymère à l'état solide par MET. Nous déterminerons en particulier les caractéristiques de cinétique et de taux de cristallisation atteints en fonction des conditions de cristallisation (température de trempe, solvant).

Dans un deuxième temps, nous allons présenter la méthode de fabrication des hybrides. Nous montrerons qu'un processus séquentiel est nécessaire pour obtenir des nano-morphologies en shish-kebab.

L'étude par absorption UV-Visible permettra d'identifier les conditions (température, concentration d'agent nucléant, ...) et les agents nucléants permettant d'obtenir les nano-morphologies souhaitées. Outre **NDI2** et **NDI4**, nous étudierons le caractère nucléant d'autres composés à base de pérylène bisimide (**PBIC8**) ainsi qu'un agent nucléant de référence: le dibenzylidène sorbitol (**DBS**)<sup>8,16,17</sup>. L'ensemble de ces agents nucléants utilisés sont représentés sur la Figure 2 ci-dessous.

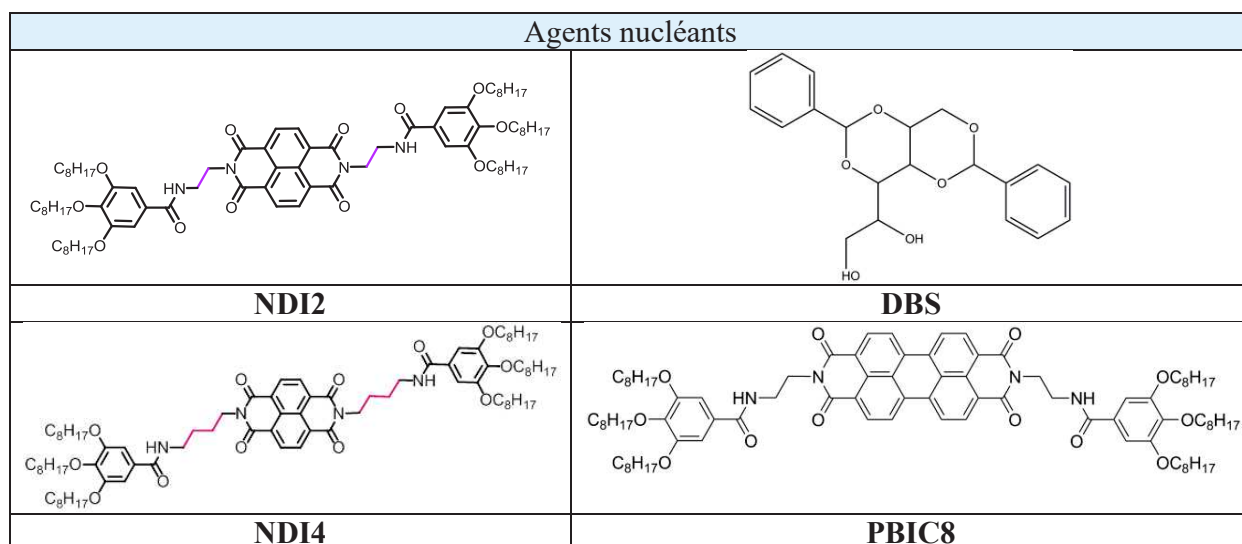


Figure 2: Structure chimique des différents agents nucléants utilisés pour cette étude.



## II. Cristallisation du P3HT: influence du solvant et de la température

### II.1. Cristallisation du P3HT en solution

Selon le solvant, le **P3HT** en solution peut se comporter de trois manières différentes: soit il est totalement soluble (ODCB, chlorobenzène, chloroforme, ...) soit il est insoluble même à chaud (acétone, méthanol, éthanol, ...), soit il est soluble à chaud et cristallise au retour à température ambiante (anisole, p-xylène, dodécane, ...). Le challenge est d'obtenir le meilleur taux de cristallisation de ce polymère afin d'obtenir une mobilité optimale de trous au sein de ce matériau pour des potentielles applications en électronique organique. Dans la littérature, de nombreux solvants ont été étudiés et dans certains cas, une morphologie fibrillaire a été observée<sup>18-20</sup> (Figure 3 ci-dessous).

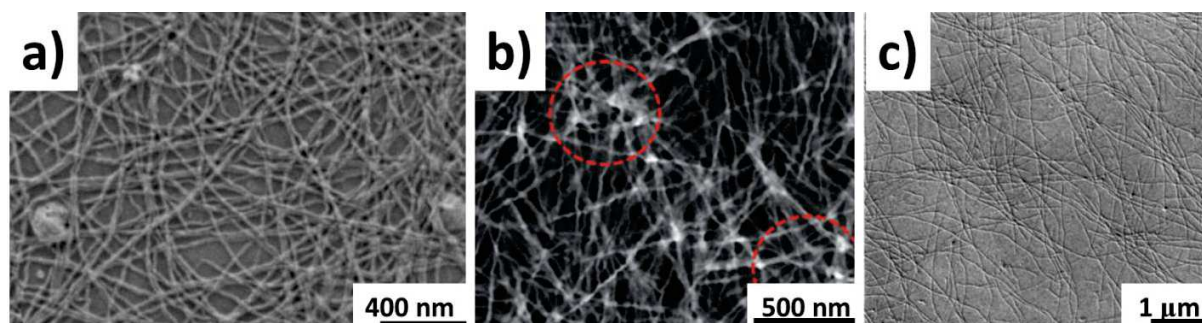


Figure 3: Images obtenues par a) MEB de solution séchée de **P3HT** dans le p-xylène<sup>18</sup> (0.5 %m/m), b) STEM dans un mélange dodécane/1,2-dichlorobenzène<sup>19</sup> (30 mg/mL) et c) MET en champ clair dans le cyclohexanone<sup>20</sup> (0.05 %m/m).

Ces fibrilles peuvent avoir une longueur allant du micromètre (dans le p-xylène, Figure 3a) jusqu'à la dizaine de micromètres (cyclohexanone, Figure 3c) et une épaisseur de 15 à 20 nanomètres. Cette morphologie fibrillaire est importante dans notre étude pour l'élaboration de nos hybrides. Dans les travaux de Berson et al.<sup>18</sup>, la cristallisation du **P3HT** a été étudiée dans le p-xylène par spectroscopie UV-Visible. Cette étude a montré que le **P3HT** cristallisait mieux que dans d'autres solvants étudiés mais cependant, une grande partie des chaînes de **P3HT** restaient solubles (Figure 4 ci-dessous, spectre en noir).

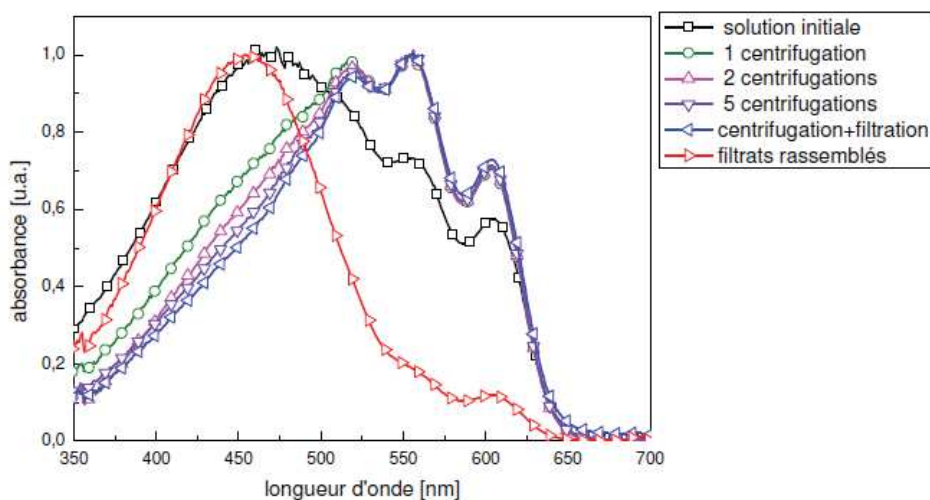


Figure 4: Spectres d'absorption UV-visible d'une solution de **P3HT** à 1 %m/m dans le *p*-xylène (noir), des solutions de parties solides dans le *p*-xylène récupérées après un à cinq cycles centrifugation – élimination (vert, rose, violet), après 2 centrifugations puis filtration (bleu) et spectre d'absorption des filtrats de *p*-xylène rassemblés après l'ensemble des filtrations (rouge).

Pour remédier à ce problème, Berson et al. ont séparé les chaînes de **P3HT** cristallisées et celles dissoutes en solution par une méthode de centrifugation. Ce faisant, ils ont réalisé un fractionnement par cristallisation du **P3HT**. Ainsi, une fraction importante des échantillons de **P3HT** est perdue lors de cette phase de fractionnement. Ceci nous a poussés à chercher d'autres solvants permettant d'atteindre des taux de cristallisation élevés en solution en évitant un fractionnement.

### II.1.a. Méthodologie: étude de la cristallisation en solution par spectroscopie d'absorption UV-Visible

Nous avons étudié le processus de cristallisation du **P3HT** en solution par la spectroscopie d'absorption UV-Visible. Pour ce faire, nous avons dû tout d'abord connaître les contributions du **P3HT** dans le spectre. Nous avons donc dissout le **P3HT** dans la *trans*-décaldine à 100 °C puis nous avons laissé la solution refroidir jusqu'à température ambiante. L'évolution des spectres UV-Visible sont présentés Figure 5 ainsi que l'évolution visuelle des solutions.

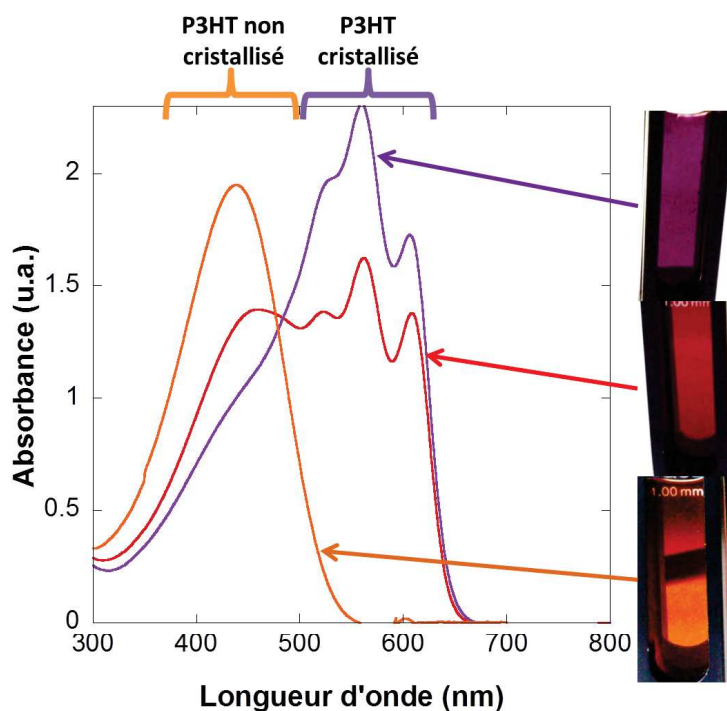


Figure 5: Spectres d'absorption UV-Visible du **P3HT** à 0.15 mg/mL dans la *trans*-décaline avec différentes proportions de cristallinité. En inset est présenté la couleur des solutions en fonction de la cristallinité.

A 100 °C dans la *trans*-décaline, le **P3HT** est complètement dissout et donne une solution jaune/orangée. Cette solution donne le spectre UV-Visible en orange (Figure 5) avec une bande large centrée à 450 nm: c'est la signature d'un état non cristallin<sup>21,22</sup>. Quand cette solution est refroidie à température ambiante, le **P3HT** cristallise et la solution passe d'une couleur jaune à rouge puis violette qui sera sa couleur finale. Ce changement de couleur et de cristallisation se traduit sur les spectres UV-Visible où l'on voit la contribution de la bande de l'état non cristallisé diminuer au fur et à mesure de la cristallisation. De plus, nous avons apparition d'une structure vibronique entre 550 et 700 nm (Figure 5, spectres rouge et violet) prouvant donc la cristallinité du **P3HT** en solution<sup>21,22</sup>. La contribution à 450 nm diminue en fonction du temps et la bande entre 500 et 700 nm augmente avec un point isosbestique à 480 nm environ. Ceci signifie que lors du processus de cristallisation du **P3HT**, il n'y a pas d'état intermédiaire: le **P3HT** passe d'un état non cristallisé (bande centrée à 450 nm) à un état cristallisé (bande entre 500 et 700 nm).

En suivant l'évolution du spectre UV-Visible de fibres cristallisées dans un solvant, nous pouvons étudier:

- la cinétique de cristallisation au cours du temps,
- la fusion du polymère et sa cristallisation en chauffant une suspension de cristaux et en refroidissant une solution de chaînes de **P3HT** non cristallisées respectivement.

Dans tous les cas, nous observons dans l'état final après cristallisation, la présence d'une fraction non cristallisée de **P3HT**. Nous connaissons le spectre représentatif du **P3HT** dissout en solution, donc nous pouvons en déduire par soustraction pondérée de cette contribution au spectre final, la fraction cristallisée de **P3HT** (voir Figure 6 ci-dessous). Par conséquent pour tous les échantillons cristallisés en solution nous pouvons déterminer un taux de cristallisation. Le taux de cristallisation final est fonction de la solubilité des différentes fractions du polymère dans le solvant.

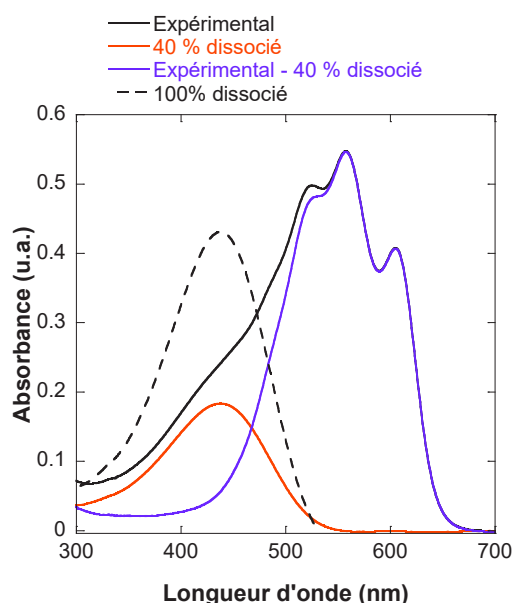


Figure 6: Détermination du taux de cristallisation du **P3HT** en solution par soustraction pondérée du spectre de **P3HT** dissout en solution au spectre expérimental du **P3HT**.

### II.1.b. Influence de la vitesse et de la température de trempe sur la cristallisation du P3HT en solution

Pour un même solvant, la vitesse de refroidissement de la solution joue un rôle sur la cristallisation du **P3HT**. La Figure 7 ci-dessous représente l'évolution en fonction du temps du spectre d'absorption UV-Visible d'une solution de **P3HT** à 0.15 mg/mL dans la *trans*-décane. Cette solution est initialement portée à 100 °C puis trempée soit à 20 °C (Figure 7a), soit à 0 °C (Figure 7b). Sur la Figure 7c, nous avons tracé l'évolution du taux de cristallisation en fonction du temps pour les deux conditions de trempes.

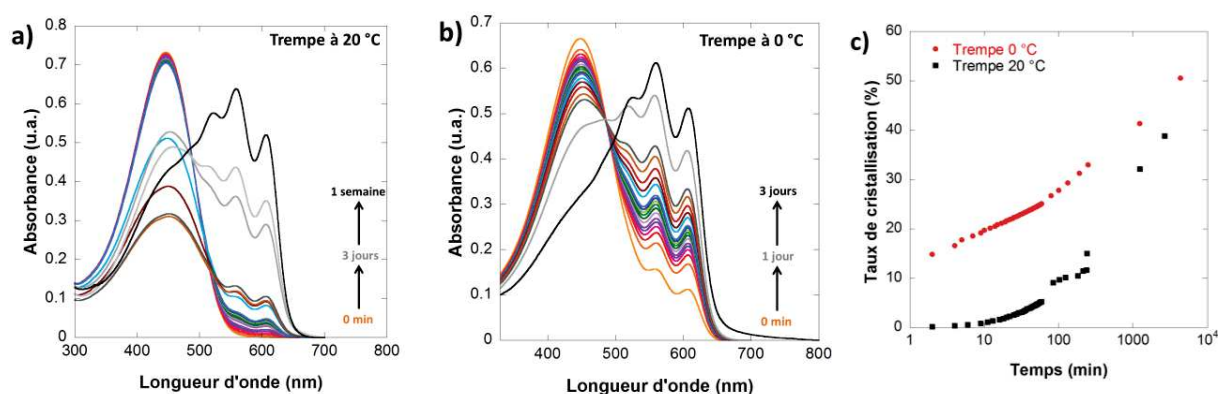


Figure 7: Spectres d'absorption UV-Visible du **P3HT** au cours du temps dans la *trans*-décane à 0.15 mg/mL après une trempes à a) 20 °C et b) à 0 °C. c) Evolution du taux de cristallisation en % du **P3HT** dans la *trans*-décane en fonction du temps et de la trempes appliquée.

La température de la trempes influe sur (i) la cristallinité finale atteinte et (ii) la cinétique du processus de cristallisation. L'état final cristallisé est atteint au bout d'une semaine pour une trempes à 20 °C (Figure 7a, spectre en noir) contrairement à la trempes à 0 °C où l'état final est atteint au bout de 3 jours (Figure 7b, spectre en noir). Nous pouvons noter que l'état final du **P3HT** dans la *trans*-décane est assez remarquable dans le sens où il montre un état très cristallin (Figure 7b, spectre en noir). Nous montrons que le taux de cristallisation peut atteindre 51 % par trempes à 0 °C, alors qu'il n'est que de 39 % pour une trempes à 20 °C. La trempes à 0 °C se distingue aussi par un taux de cristallinité élevé qui est atteint assez rapidement (15 % après 2 minutes), alors que ce même taux est atteint après plus de 100 min pour la trempes à 20 °C. Ceci traduit le taux de nucléation beaucoup plus élevé pour l'échantillon trempes à 0 °C.

Nous remarquons aussi que la structure vibronique du spectre de la forme cristallisée par trempes à 0 °C est très bien définie. Il est connu que la structure vibronique est d'autant mieux résolue que les cristaux de **P3HT** sont bien formés. Le rapport  $A_{0-0}/A_{0-1}$  permet de remonter à la largeur



de bande excitonique  $W$ .<sup>23</sup> Celle-ci est d'autant plus faible que le **P3HT** est bien cristallisé. Nous obtenons dans notre cas une valeur  $W = 50$  meV qui traduit bien cette forte cristallinité. Cette valeur de  $W$  à 50 meV est identique à celle obtenue par Crossland et al.<sup>24</sup> pour des sphérolithes de **P3HT** obtenus par auto-ensemencement.

Par comparaison avec les résultats de Berson et al.<sup>18</sup>, nous voyons que nous pouvons atteindre des taux de cristallisation dans la *trans*-décaldine élevés sans être obligé de fractionner l'échantillon. Ce taux de cristallisation élevé dans la *trans*-décaldine suggère un taux de nucléation du **P3HT** très élevé dans ce solvant. Nous tenons à préciser que le solvant utilisé a été méticuleusement purifié afin de prévenir tout effet de nucléation hétérogène par des impuretés du solvant. Un taux de nucléation élevé devrait se traduire au niveau de la morphologie par des cristaux de petites tailles. Pour vérifier ce point, nous avons analysé la morphologie des fibrilles de **P3HT** en fonction de la vitesse de trempe. La Figure 8 représente les champs clairs MET des différents échantillons.

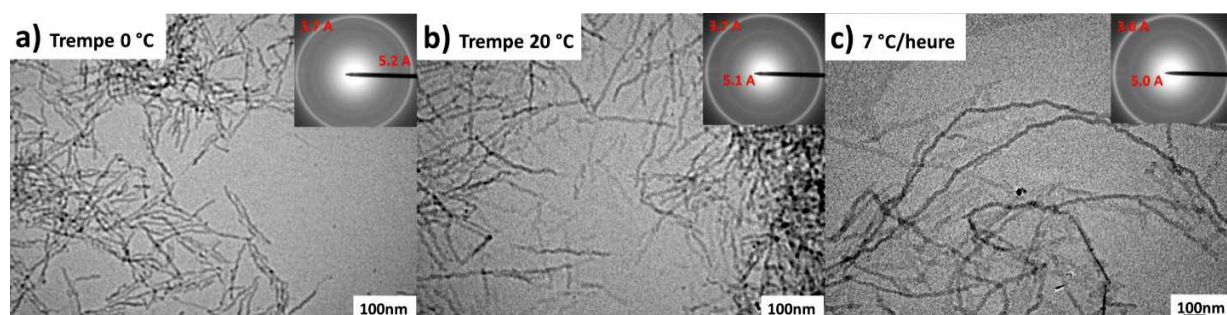


Figure 8: Images en champ clair des fibrilles de **P3HT** obtenues par a) trempe à 0 °C, b) trempe à 20 °C et c) refroidissement lent à 7 °C/h.

Les trois images de la Figure 8 sont à la même échelle. On remarque donc que plus la vitesse de refroidissement appliquée à la solution de **P3HT** est lente (Figure 8c), plus les fibrilles sont longues. Elles peuvent avoir des longueurs de 100 – 200 nm pour un refroidissement rapide par trempe à 0 °C (Figure 8a), à plusieurs centaines de nanomètres pour une trempe à 20 °C (Figure 8b) jusqu'à environ 1  $\mu\text{m}$  pour un refroidissement lent (Figure 8c). Dans tous les cas, les fibrilles de **P3HT** obtenues dans la *trans*-décaldine sont bien plus courtes que celles obtenues dans l'anisole<sup>25</sup> ou le p-xylène<sup>26</sup>. Ceci montre bien une différence de taux de nucléation du **P3HT** dans ces solvants. Dans le cas d'une trempe à 0 °C dans la *trans*-décaldine, on observe le taux de

nucléation le plus élevé, ce qui se traduit par des cristaux de courte taille. Concernant les clichés de diffraction, ils sont caractéristiques de fibrilles de **P3HT** de Forme **I** avec une orientation « edge-on » sur le substrat (présence de la raie (020) et absence des (h00)). On ne note pas de différences importantes selon les conditions de préparation.

Nous avons voulu savoir si ces différences de dimension résultent en une différence de température de fusion des fibrilles. En effet, d'après les travaux de Liu et al. sur la cristallisation du **P3HT** dans l'anisole, on peut s'attendre à des différences de température de fusion des cristaux de dimensions différentes<sup>27</sup>.

Nous avons réalisé l'expérience suivante: les échantillons de **P3HT** cristallisés par trempe à 0 et à 20 °C ainsi qu'un échantillon refroidi lentement (7 °C/h) ont été soumis à une rampe de chauffe constituée de paliers de 5 °C pendant 30 minutes par palier. Pour chaque température, on a relevé l'absorbance du pic  $A_{0-0}$  par spectroscopie UV-Visible. Le rapport  $X = A_{0-0}(T) / A_{0-0}(T = 20\text{ °C})$  mesure le taux de cristallisation relatif à l'état initial. Les courbes d'évolution  $X = f(T)$  pour les différents échantillons sont représentées sur la Figure 9.

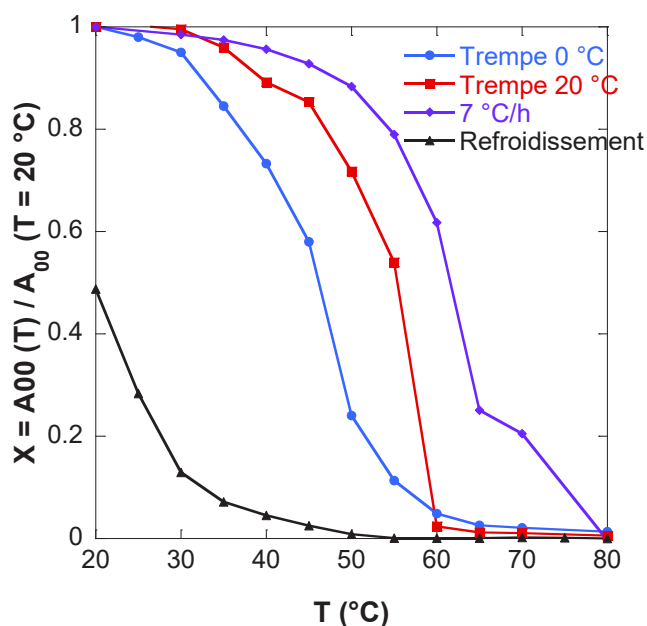


Figure 9: Evolution de  $X = A_{0-0}(T) / A_{0-0}(T = 20\text{ °C})$  du **P3HT** dans la trans-décaldine à 0.15 mg/mL en fonction de la température (chauffe) des fibres de **P3HT** selon leur type de refroidissement: trempe à 0 °C (●), trempe à 20 °C (■) et refroidissement lent à 7 °C/h (◆). La courbe de refroidissement de ces solutions à partir de 100 °C est aussi représentée (▲).



Une valeur  $X = 1$  correspond à l'état cristallisé initial. La valeur de 0 est atteinte lorsque les cristaux de **P3HT** sont totalement dissociés dans le solvant. La température de fusion des fibres de **P3HT** est déterminée par la température à laquelle le paramètre  $X$  atteint la valeur de 0.5. On remarque que selon le type de refroidissement appliqué, la température de fusion n'est pas la même (Tableau 1). On constate en particulier une température de fusion élevée dans le cas d'une cristallisation très lente dans la *trans*-décaldine. La comparaison avec la littérature montre que ces températures de fusion sont remarquablement élevées par rapport à celles observées pour d'autres solvants du type p-xylène<sup>28</sup>.

Type de refroidissement	Trempe 0 °C	Trempe 20 °C	7 °C/heure
Température de fusion (°C)	46	55	62

Tableau 1: Température de fusion des fibres de **P3HT** à 0.15 mg/mL dans la *trans*-décaldine selon le type de refroidissement.

On remarque que pour une trempe à 0 °C (Figure 9, ●), les fibres sont les moins stables thermiquement ( $T_{\text{fusion}} = 46$  °C) alors que pour un refroidissement très lent dans un bain d'huile à 7 °C/heure (Figure 9, ◆), les fibres sont les plus stables ( $T_{\text{fusion}} = 62$  °C). Ces résultats confirment l'impact de la morphologie des cristaux de **P3HT** obtenus en fonction des conditions de cristallisation sur la température de fusion des cristaux.

Sur la courbe (▲) nous avons aussi représenté l'apparition de la cristallisation en fonction de la température lorsque celle-ci retourne à température ambiante (même cycle en température par paliers successifs en sens inverse). Après fusion à haute température, l'échantillon n'a pas gardé un effet mémoire de la morphologie des cristaux initiaux. De ce fait, toutes les courbes en refroidissement ont tendance à se superposer. Lors du refroidissement de la solution, on observe un seuil de cristallisation vers 50 °C. Cette température est importante pour l'élaboration de nos nano-composites par un protocole séquentiel (voir III.2.b.). Nous chercherons à obtenir la température de la solution pour laquelle l'agent nucléant forme des fibres en premier pour pouvoir nucléer ensuite le **P3HT**. Les courbes de refroidissement sont intéressantes car elles nous permettent de déterminer la température à laquelle il faut travailler pour réaliser les matériaux hybrides nano-structurés ( $T = 50$  °C).

### II.1.c. Influence du solvant sur la cristallisation du P3HT en solution

Dans le paragraphe précédent, nous avons vu que le **P3HT** atteignait un fort taux de cristallisation dans la *trans*-décaldine. L'utilisation de la *trans*-décaldine pure peut toutefois s'avérer problématique pour la réalisation de cellules solaires. En effet, l'utilisation d'un accepteur d'électrons de type **PCBM** ne peut pas se faire dans la *trans*-décaldine car le **PCBM** s'agrège trop fortement dans ce solvant (cf **Chapitre V**). Pour cette raison, nous avons cherché à savoir comment l'utilisation de certains mélanges de solvants pouvait impacter la cristallisation du **P3HT**. Deux grandeurs sont importantes à identifier: (i) le taux de cristallisation final et (ii) la vitesse pour atteindre cet état final. Le choix du co-solvant est dicté par la nécessité d'obtenir un gel des agents nucléants considérés par la suite. Il s'avère que le *p*-xylène est parfaitement adapté pour cela.

La Figure 10 ci-dessous présente les cinétiques de cristallisation de **P3HT** lors d'une trempe à 0 °C dans a) la *trans*-décaldine et b) dans un mélange *trans*-décaldine/*p*-xylène (80/20).

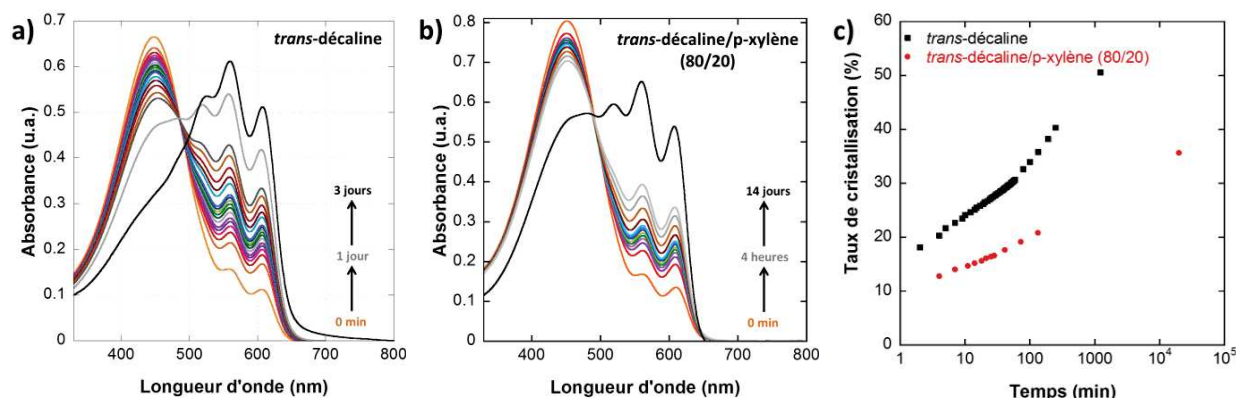


Figure 10: Spectres d'absorption UV-Visible du **P3HT** en solution au cours du temps dans a) la *trans*-décaldine et b) un mélange *trans*-décaldine/*p*-xylène (80/20). c) Evolution du taux de cristallisation en % du **P3HT** en fonction du temps et du solvant utilisé.

La composition du solvant influe clairement sur (i) la cristallinité finale atteinte et (ii) la cinétique du processus de cristallisation. En effet, on observe dans la *trans*-décaldine un taux de cristallinité final de 51 % contre 36 % dans le mélange *trans*-décaldine/*p*-xylène. De plus, l'état final est obtenu après 3 jours dans la *trans*-décaldine contre 14 jours dans le mélange de solvants!

La cristallisation est plus rapide dans la *trans*-décaldine que dans le mélange de solvants. Dans le cas du p-xylène pur, les cinétiques sont encore plus lentes<sup>6,18</sup>.

### II.1.d. Cinétique de cristallisation du P3HT en solution: application de la loi d'Avrami

Pour avoir une analyse plus quantitative du processus de cristallisation du **P3HT**, nous pouvons analyser ce processus par la loi d'Avrami<sup>29-31</sup>:

$$1 - \lambda(t) = 1 - e^{-k.t^n} \quad (1)$$

où  $1 - \lambda(t)$  correspond au taux de cristallisation du **P3HT** au temps  $t$ ,  $n$  est la dimensionnalité du mécanisme de croissance cristalline et  $k$  est la constante de vitesse.

Cette loi d'Avrami peut être réécrite comme suit :

$$\ln(-\ln(\lambda(t))) = \ln(k) + n.\ln(t) \quad (2)$$

de telle sorte que si on trace  $\ln(-\ln(\lambda(t)))$  en fonction de  $\ln(t)$ , on obtient une évolution linéaire. La Figure 11 présente la cinétique de cristallisation du **P3HT** dans la *trans*-décaldine (trempe à 20 °C).

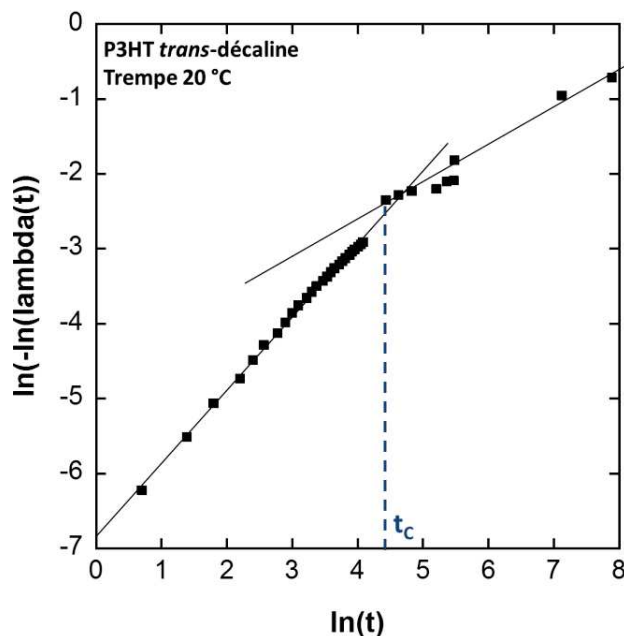


Figure 11: Graphe d'Avrami  $\ln(-\ln(\lambda(t)))$  en fonction de  $\ln(t)$  pour une solution de **P3HT** dans la *trans*-décaldine trempée à 20 °C.

La courbe présente deux régimes caractérisés par des pentes différentes. On note effectivement une évolution linéaire mais avec un changement de pente à partir d'un certain temps qu'on nommera  $t_c$ . Une différence de pente indique une différence du paramètre  $n$ .

Pour  $t < t_c$ , on obtient  $n = 0.98$  et  $k = 0.001 \text{ min}^{-1}$ , ce qui indique une croissance cristalline de type 1D telle que rapportée dans la littérature par de nombreux auteurs ayant étudiés la cristallisation du **P3HT** en solution<sup>31</sup>. Pour  $t > t_c$ , on obtient  $n = 0.5$  et une constante de vitesse plus élevée ( $k = 0.002 \text{ min}^{-1}$ ). L'origine de la deuxième partie de cette courbe de cinétique n'est pas bien comprise. Nous ne pouvons exclure un artefact expérimental tel qu'une sédimentation des cristaux de **P3HT** dans la cuve UV-Vis et qui conduirait à une augmentation « artificielle » de la cristallinité aux temps longs. Pour cette raison, nous ne considérerons que les valeurs de l'ajustement obtenus pour  $t < t_c$ .

En suivant cette approche, nous avons donc pu déterminer des constantes de vitesses  $k$  ( $\text{min}^{-1}$ ) ainsi que des constantes de dimensionnalité  $n$  pour le **P3HT** selon le solvant et la trempe effectuée (Tableau 2).

Composé	<i>trans</i> -décaldine		<i>trans</i> -décaldine/p-xylène (80/20)	
	$n$	$k$	$n$	$k$
<b>P3HT</b> trempe 0 °C	0.17	0.15	0.15	0.18
<b>P3HT</b> trempe 20 °C	<b>0.98</b>	0.0011	-	-

Tableau 2: Comparatif des constantes cinétiques de cristallisation (en  $\text{min}^{-1}$ ) et de dimensionnalité obtenues par la loi d'Avrami pour chaque composites.

Dans le cas de la trempe à 0 °C dans la *trans*-décaldine, on obtient  $n = 0.17$  et  $k = 0.15 \text{ min}^{-1}$ . La constante de vitesse  $k$  indique une cristallisation plus rapide que pour la trempe à 20 °C. En revanche, la dimensionnalité  $n$  donne une valeur étonnamment faible. Ceci peut s'expliquer par le fait que la loi d'Avrami est une loi applicable pour une cristallisation isotherme. Lorsque la solution de **P3HT** est trempée à 0 °C, il y a formation de germes stables à 0 °C. Cependant, cette trempe ne dure que 10 secondes, puis la solution de **P3HT** est réchauffée à température ambiante pour pouvoir suivre la cinétique de cristallisation en UV-Visible. En réchauffant à température ambiante, certains germes de **P3HT** vont disparaître et d'autres vont survivre et croître. Le processus de trempe à 0 °C n'est pas un processus isotherme et c'est probablement pour cela que les constantes de dimensionnalités  $n$  obtenus par la loi d'Avrami sont aussi faibles.

Cette étude du **P3HT** en solution nous a montrés plusieurs points:

- le taux de cristallinité final du **P3HT** dans la *trans*-décaldine est plus élevé et est atteint plus rapidement que dans les autres solvants étudiés (*trans*-décaldine/p-xylène et p-xylène),

- selon le type de refroidissement appliqué, les solutions du **P3HT** dans la *trans*-décaldine atteignent le même état final mais avec des cinétiques différentes. Ainsi, pour la trempe à 0 °C, l'état final est obtenu plus rapidement que pour une trempe à 20 °C ou un refroidissement à 7 °C/h. La trempe à 0 °C est donc une méthode efficace afin d'obtenir un état final du **P3HT** rapidement,

- il est possible de modifier la taille des fibrilles de **P3HT** dans la *trans*-décaldine selon le type de refroidissement appliqué. Pour un refroidissement par trempe à 0 °C, on obtient des fibres de petite taille (plusieurs centaines de nanomètres). En revanche, pour un refroidissement lent à 7 °C/h, il est possible d'obtenir des fibres de la taille du micromètre qui possèdent une température de fusion plus élevée que les fibres obtenues par trempe à 0 °C,

- il est possible de quantifier la cinétique de cristallisation du **P3HT** selon le solvant utilisé et le refroidissement appliqué. Des valeurs de dimensionnalité « n » et de constantes de vitesse « k » peuvent être déterminées grâce à la loi d'Avrami.

Ces informations vont pouvoir être comparées à celles obtenues pour le **P3HT** en présence d'organogélateur.

### III. Nanocomposites P3HT:organogélateurs $\pi$ -conjugués

#### III.1. Protocole de préparation de matériaux hybrides

##### III.1.a. Protocole en une étape

Nous avons voulu tout d'abord obtenir nos nanocomposites par un protocole en une étape: l'organogélateur est mélangé au **P3HT** dans la *trans*-décaldine et dans le mélange *trans*-décaldine/p-xylène (80/20). Ces solutions sont agitées à 120 °C (température où l'organogélateur est solubilisé et le **P3HT** aussi) pour les NDIs et 150 °C pour le **PBIC8** et le **DBS** pendant 30 minutes puis cette solution est trempée à 0 °C (protocole Figure 12a ci-dessous).

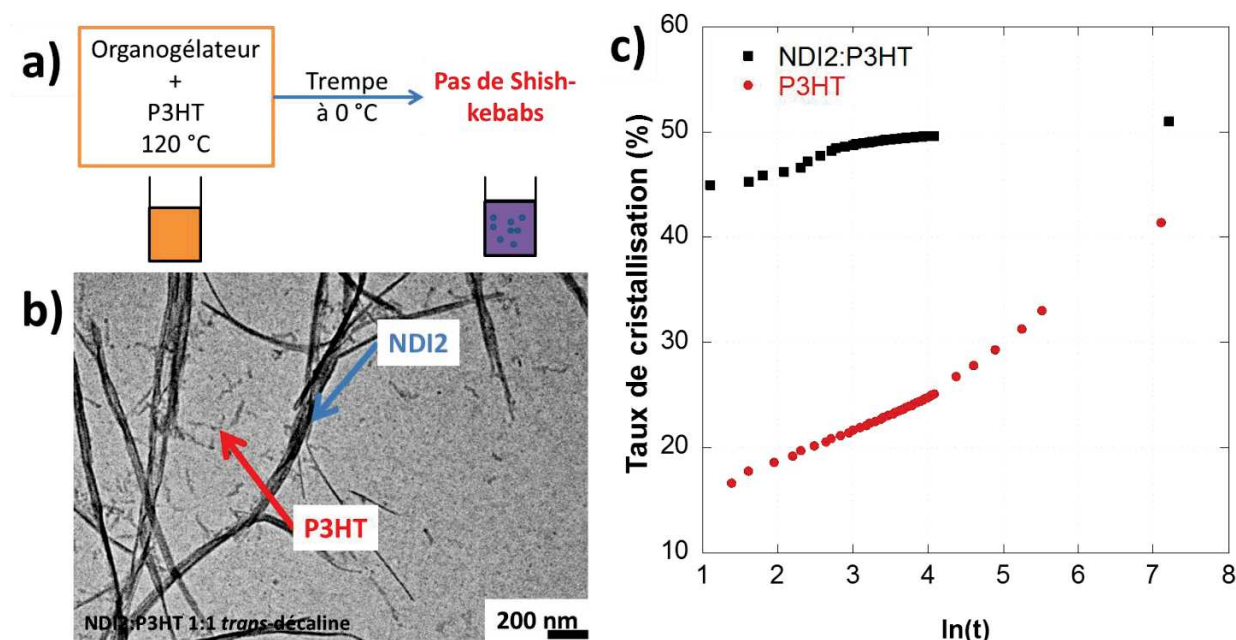


Figure 12: a) Protocole d'élaboration des hybrides organogélateur:**P3HT** en une étape, b) image MET en champ clair des objets obtenus **NDI2:P3HT** en proportion 1:1 dans la *trans*-décaldine et c) taux de cristallisation du **P3HT** seul et dans le mélange **NDI2:P3HT** en fonction du temps.

La Figure 12c compare les cinétiques de cristallisation du **P3HT** en présence et en absence de **NDI2** dans la *trans*-décaldine. On observe que la cristallisation est plus rapide en présence de **NDI2**. En effet, un taux de cristallisation de 50 % est obtenu après un temps relativement court (20 minutes) en présence de **NDI2** alors qu'il faut 3 jours pour atteindre ce même taux de cristallinité sans agent nucléant. Toutefois, l'analyse MET des morphologies de ces hybrides

(Figure 12b) met en évidence plusieurs problèmes: (i) une taille d'agrégats de **NDI2** très grands et (ii) pas d'évidence claire de nucléation en structure shish-kebab.

Ce protocole ne permet malheureusement pas d'obtenir le nano-composite organogélateur:**P3HT** nanostructuré. Notre hypothèse est que la trempe du mélange ne génère pas assez de petites fibres d'agents nucléants pour le polymère.

Nous avons développé un protocole séquentiel décrit dans le paragraphe suivant.

### III.2.b. Protocole séquentiel

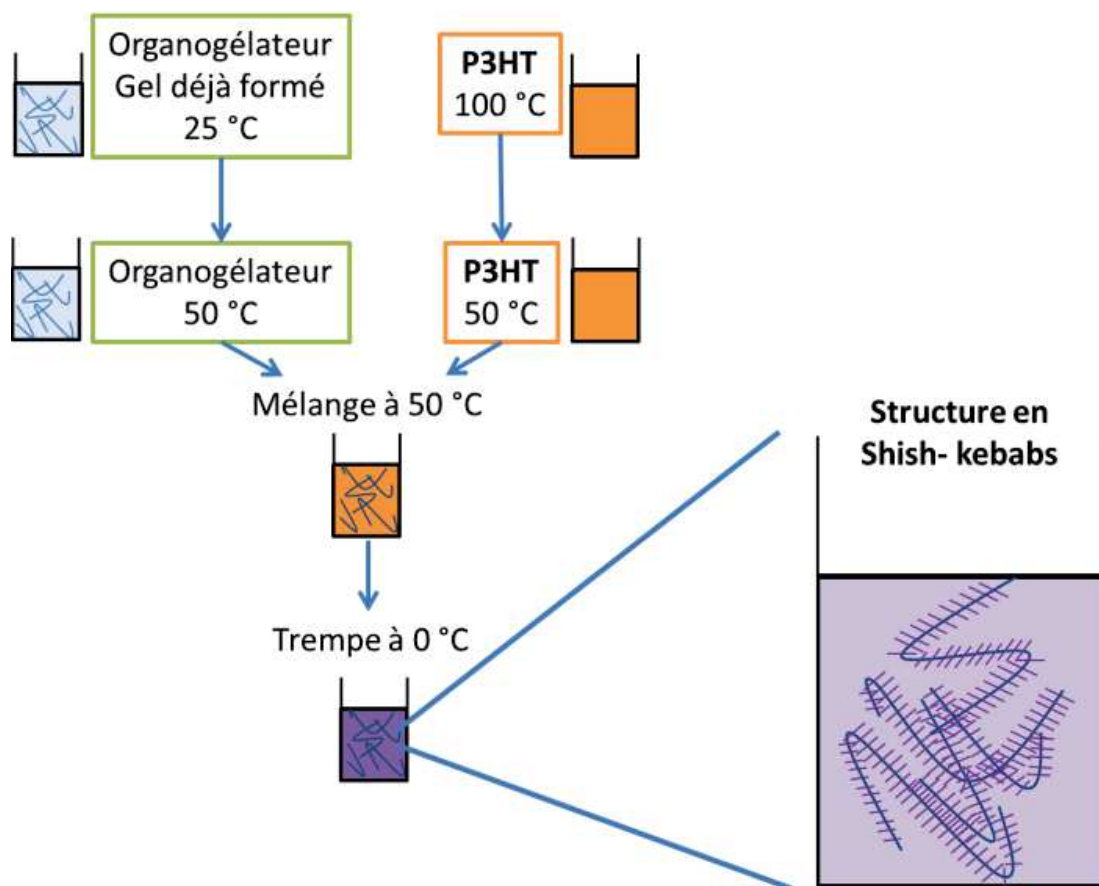


Figure 13: Protocole d'élaboration des hybrides organogélateur:**P3HT**.

Nous avons mis au point un protocole séquentiel qui puisse être utilisé indépendamment de l'agent nucléant considéré. Pour ce faire, il faut être en mesure de « cristalliser » les fibres de l'organogélateur en premier puis induire la nucléation hétérogène du **P3HT** par l'organogélateur.



Le protocole séquentiel comporte 3 étapes: (i) une première étape de formation des fibres de l'organogélateur dans le solvant, (ii) étape d'addition du **P3HT** à la solution contenant les fibres de l'organogélateur à une température  $T_{\text{mélange}}$  et finalement (iii) une étape de trempé durant laquelle la croissance en shish-kebab pourra se faire. Pour déterminer cette température  $T_{\text{mélange}}$ , il nous faut connaître la température de fusion des fibres de tous nos organogélateurs et la température de cristallisation du **P3HT** dans les différents solvants utilisés. Lors des suivis cinétiques, nous partons de solution d'organogélateur à 0.225 mg/mL et de **P3HT** à 0.15 mg/mL. Les températures de fusion des fibres de **NDI2** et **NDI4** à 0.225 mg/mL ont été déterminées dans le **Chapitre I** dans la *trans*-décaldine (0.026 %m/m) par spectroscopie d'absorption UV-Visible en température (en chauffe) et celle dans le mélange *trans*-décaldine/p-xylène a été obtenue de la même manière. Les températures de fusion obtenues sont rappelées dans le Tableau 3.

Composé	DBS	PBIC8	NDI2		NDI4	
			Rapide	Lent	Rapide	Lent
Température de fusion dans la <i>trans</i> -décaldine (°C)	> 150	> 125	92	98	75	82
Température de fusion dans le mélange <i>trans</i> -décaldine/p-xylène (80/20) (°C)	> 100	> 100	74	63	87	75

Tableau 3: Températures de fusions des fibres des organogélateurs dans la *trans*-décaldine et dans un mélange *trans*-décaldine/p-xylène (80/20).

Nous avons donc connaissance de toutes les températures de fusion des fibres de nos différents organogélateurs. La température de cristallisation du **P3HT** dans la *trans*-décaldine et dans le mélange *trans*-décaldine/p-xylène (80/20) est inférieure à 50 °C. Par ailleurs, toutes les températures de fusion déterminées précédemment pour les différents organogélateurs sont supérieures à 50 °C, il est donc possible de générer l'hybride en réalisant le mélange à une température  $T_{\text{mélange}} = 50$  °C (cf Figure 13).

Le protocole expérimental suivi est le suivant: la solution de **P3HT** est chauffée à 100 °C pour bien dissoudre le polymère puis est refroidie à une température  $T_{\text{mélange}}$  à laquelle le **P3HT** ne cristallise pas ou peu ( $> 50$  °C). La solution avec les fibres d'organogélateur est chauffée à la température  $T_{\text{mélange}}$  et est rajoutée à la solution de **P3HT**. Une fois le mélange effectué, celui-ci est trempé à 0 °C pendant 10 secondes et la cinétique de cristallisation est suivie par spectroscopie UV-Visible.

### III.3. Mise en évidence du pouvoir nucléant de différents organogélateurs sur le P3HT

Nous avons déterminé dans le paragraphe précédent les conditions d'élaboration de nos nanocomposites organogélateur:P3HT. Dans le paragraphe qui suit, nous allons comparer les cinétiques de cristallisation du P3HT au sein de nos hybrides en changeant le solvant ainsi que les proportions organogélateur:P3HT. Nous parlerons d'effet nucléant lorsque la cinétique de cristallisation du P3HT en présence d'organogélateur est accélérée par rapport au P3HT seul et lorsque les morphologies de type shish-kebab sont observées en MET.

#### III.3.a. Etude de l'hybride DBS:P3HT

Nous nous intéressons tout d'abord au cas où l'organogélateur est le DBS. En effet le DBS est un agent nucléant bien connu pour les polyoléfines<sup>17,32</sup> et qui va nous servir de référence pour évaluer les autres agents nucléants  $\pi$ -conjugués. Nous avons élaboré nos solutions d'hybrides selon le protocole présenté Figure 13 puis nous avons suivi la cinétique de cristallisation du P3HT par absorption UV-Visible au cours du temps de nos hybrides DBS:P3HT dans la *trans*-décaldine et dans le mélange *trans*-décaldine/p-xylène (80/20). Deux proportions ont été utilisées: DBS:P3HT 1:1 et 1:5. Nous avons obtenu les spectres présentés sur la Figure 14. Le taux de cristallisation du P3HT en fonction du temps et des différents paramètres a été tracé Figure 14c. La première remarque que l'on peut faire est que la présence de DBS aide à la cristallisation du P3HT. En effet, au bout de quelques heures seulement dans la *trans*-décaldine, le P3HT est totalement cristallisé en présence de DBS (Figure 14a spectre en noir et Figure 14c ■ et □) contrairement à 3 jours sans sa présence (+). Dans le mélange *trans*-décaldine/p-xylène, on remarque que le taux de cristallisation est légèrement meilleur en présence de DBS (● et ○) que sans (X). La *trans*-décaldine est donc le solvant qui permet un meilleur effet nucléant du DBS sur le P3HT. Ce résultat est assez original car il semble indiquer que le pouvoir nucléant du DBS dépend du solvant dans lequel a lieu la nucléation hétérogène du P3HT par le DBS.

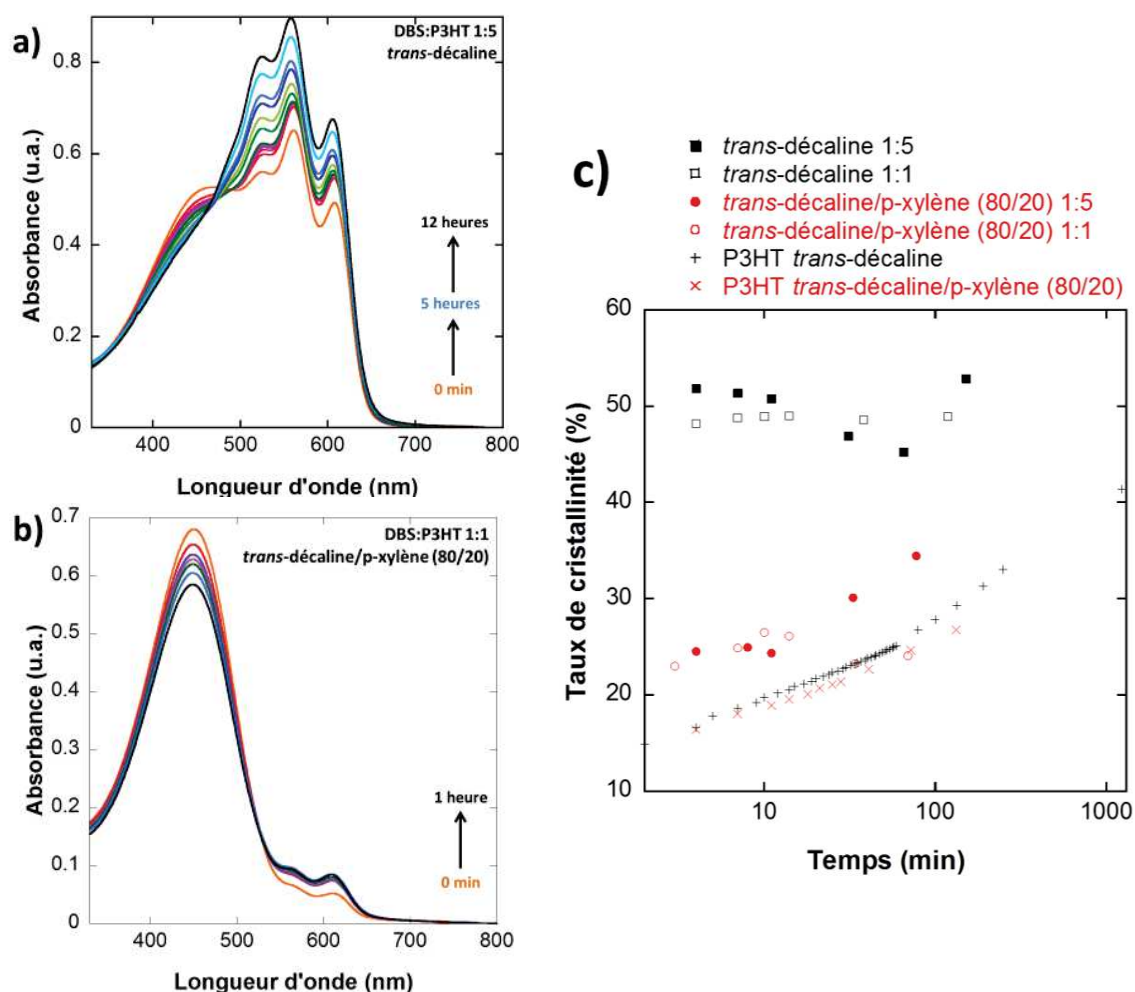


Figure 14: Evolution en fonction du temps des spectres d'absorption UV-Visible des composites **DBS:P3HT** dans a) (1:5) la *trans*-décaline et b) (1:1) un mélange *trans*-décaline/p-xylène (80/20). c) Etude comparative de l'évolution en fonction du temps, de la proportion d'agent et du solvant du taux de cristallinité du **P3HT**, 1 correspondant à 100 % de cristallinité. La concentration du **P3HT** est de 0.15 mg/mL.

Jusqu'ici, il était communément admis que l'effet de nucléation préférentielle du polymère par un agent nucléant était régi par une interaction spécifique à l'interface agent nucléant/polymère<sup>32</sup>. Nos résultats montrent que le solvant semble aussi jouer un rôle. Une possibilité serait que le **DBS** présente du polymorphisme en fonction du solvant utilisé ou des faces de croissance différentes des fibres.

Nos tests ont aussi cherché à déterminer quel est l'effet de la proportion de l'agent nucléant sur l'efficacité de l'effet nucléant. Nos résultats montrent que pour les rapports **DBS:P3HT** de 1:1 et

1:5, l'effet nucléant semble identique. Les cinétiques de cristallisation suggèrent un effet nucléant. Il s'agit de vérifier si les morphologies obtenues sont de type shish-kebab.

Afin d'analyser la morphologie des objets obtenus et de confirmer la formation de structure en shish-kebab, des solutions de nos hybrides ont été séchées sur des grilles de MET puis analysées. La Figure 15 montre les champs clairs et les clichés de diffraction caractéristiques typiques des hybrides **DBS:P3HT**.

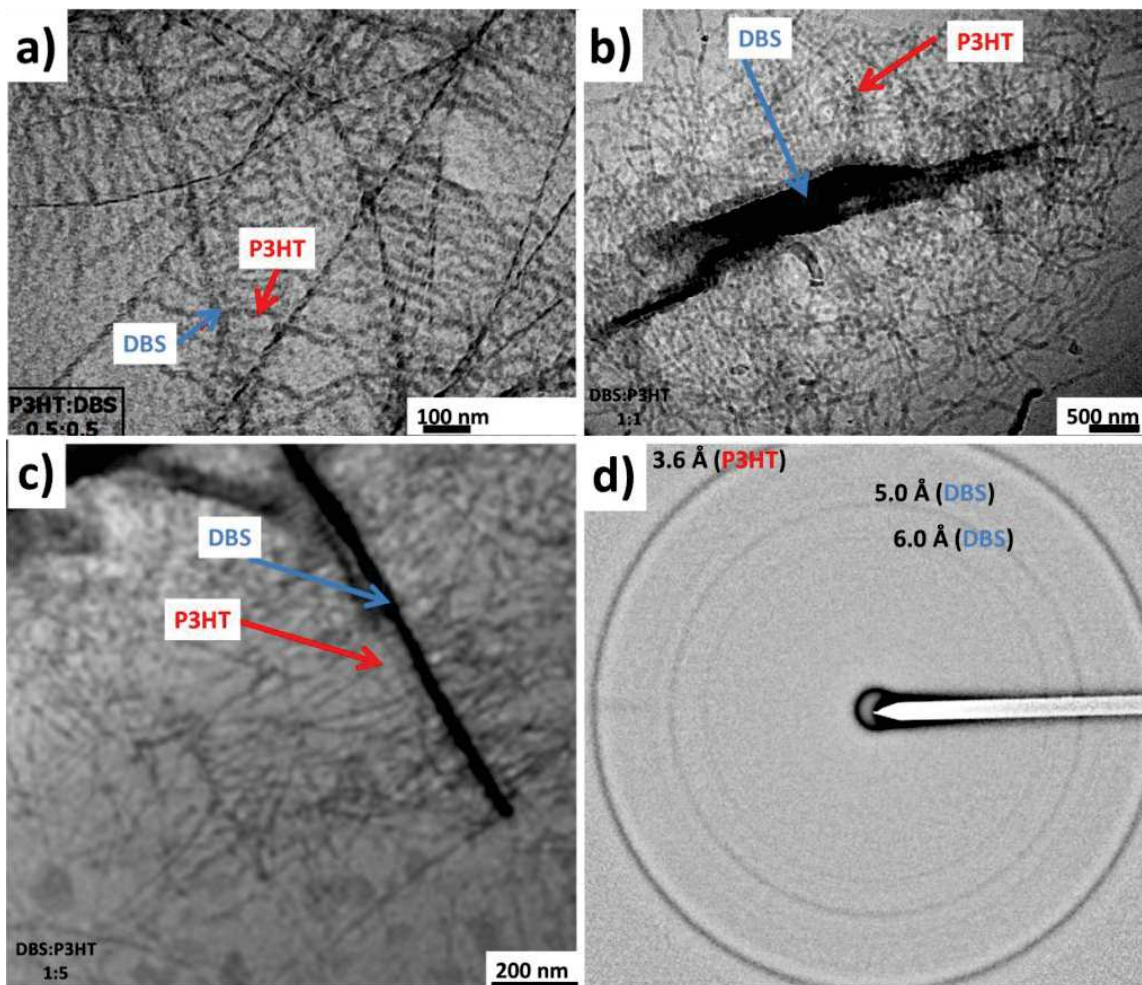


Figure 15: Images en champ clair obtenues par TEM de solutions séchées des composites **DBS:P3HT** (1:1) dans a) le *p*-xylène, b) la *trans*-décaldine et c) un mélange *trans*-décaldine/*p*-xylène (80/20). d) Cliché de diffraction électronique du composite **DBS:P3HT** dans la *trans*-décaldine.

On remarque que peu importe le solvant utilisé (*p*-xylène Figure 15a, *trans*-décaldine Figure 15b et *trans*-décaldine/*p*-xylène Figure 15c), nous obtenons toujours une morphologie en shish-kebab.

On observe que les kebabs ont des dimensions typiques des fibrilles de **P3HT** (entre 15 et 18 nm de largeur) alors que les shishs ont des dimensions bien plus grandes qui sont caractéristiques du **DBS** dans la *trans*-décane. Par conséquent, on a bien nucléation des fibrilles de **P3HT** sur les fibres de **DBS**.

La diffraction électronique de ces objets (Figure 15d) montre plusieurs anneaux à 5.0 Å et 6.0 Å correspondant à la contribution des fibres du **DBS** et un anneau à 3.7 Å caractéristique de la distance de  $\pi$ -stacking du **P3HT**. Le **P3HT** est donc en configuration « edge-on » dans l'hybride **DBS:P3HT**.

### III.3.b. Etude de l'hybride **PBIC8:P3HT**

De la même manière que pour le composite **DBS:P3HT**, nous avons élaboré nos hybrides **PBIC8:P3HT** selon le protocole illustré Figure 13. Puis, nous avons suivi la cinétique de cristallisation du **P3HT** par absorption UV-Visible au cours du temps de nos hybrides **PBIC8:P3HT** dans la *trans*-décane et le mélange *trans*-décane/p-xylène (80/20) trempé à 0 °C. Nous avons obtenu les spectres présentés sur la Figure 16. Le taux de cristallisation du **P3HT** en fonction du temps et des différents paramètres a été tracé Figure 16c. On remarque que le choix du solvant et de la proportion d'agent utilisée détermine l'effet nucléant du **PBIC8** sur le **P3HT**.

Dans la *trans*-décane (Figure 16c ■ et □), le **P3HT** présente une cinétique de cristallisation plus rapide en présence de **PBIC8** et donne un état final cristallisé d'environ 50 % au bout de quelques heures contre 3 jours sans **PBIC8**. La proportion de **PBIC8** n'influence que très peu la cinétique de cristallisation et le taux de cristallisation final du **P3HT**.

Dans le mélange *trans*-décane/p-xylène (80/20) (● et ○), le taux de cristallisation final ainsi que le temps après lequel il est atteint dépend très fortement de la proportion de **PBIC8** utilisé. Ainsi pour une proportion **PBIC8:P3HT** 1:1 (○), le taux de cristallinité final (54 %) est pratiquement identique à celui obtenu pour les hybrides dans la *trans*-décane (environ 50 %) (■ et □) et est obtenu en une journée.



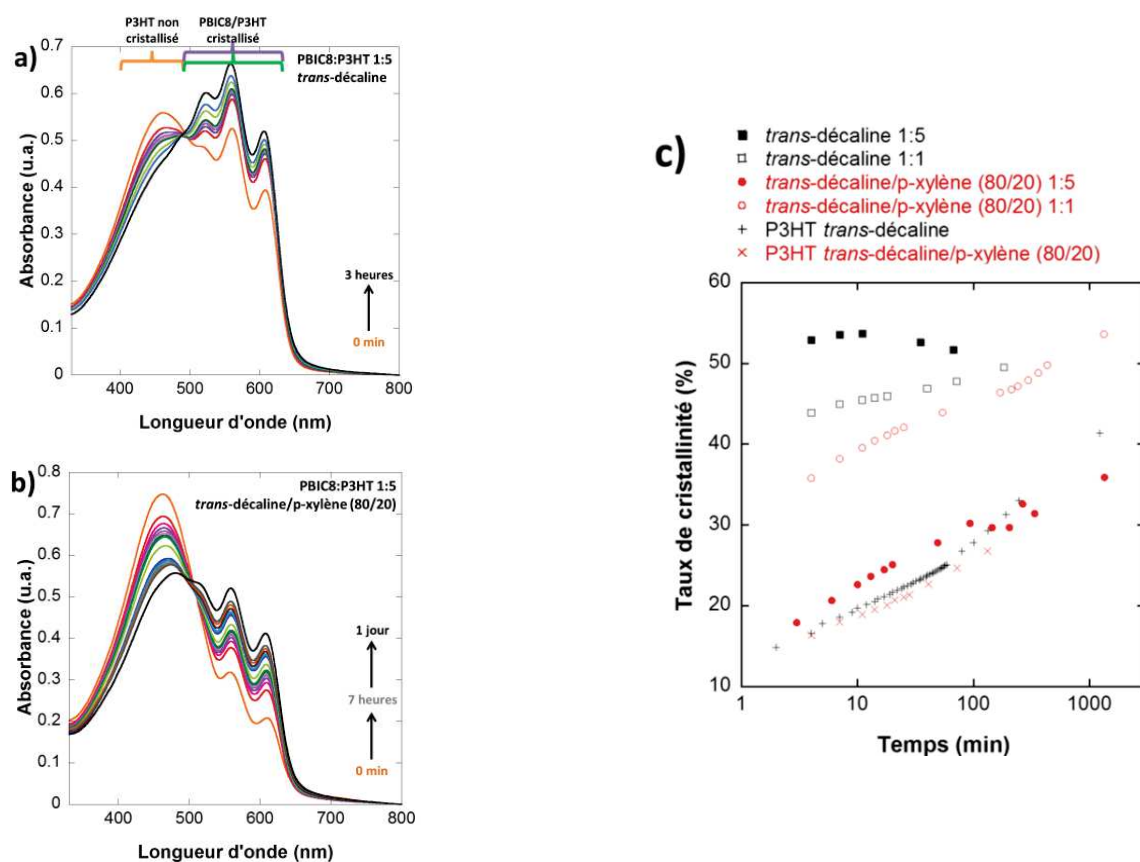


Figure 16: Evolution en fonction du temps des spectres d'absorption UV-Visible des composites **PBIC8:P3HT** (1:1) dans a) la *trans*-décaldine, b) dans un mélange *trans*-décaldine/p-xylène (80/20). c) Cinétique de cristallisation du **P3HT** selon la présence d'agent nucléant **PBIC8** pour différentes proportions de **PBIC8** et du solvant (*trans*-décaldine et mélange *trans*-décaldine/p-xylène).

La cinétique de cristallisation pour cette proportion dans le mélange de solvants est donc plus rapide que celle du **P3HT** seul (X et +) mais est un peu plus lente que celle du **P3HT** dans les hybrides **PBIC8:P3HT** dans la *trans*-décaldine (■ et □). Cependant, pour une proportion **PBIC8:P3HT** 1:5 dans le mélange *trans*-décaldine/p-xylène (80/20) (●), le taux de cristallisation final est plus faible (36 %) et la cinétique de cristallisation est pratiquement identique à celle du **P3HT** seul (X et +). Cette différence d'effet nucléant selon la proportion utilisée a aussi été observée dans les travaux d'Alexandru Sarbu<sup>6</sup> pour les composites **PBIC8:P3HT** dans le p-xylène que nous allons brièvement rappeler dans la suite (voir Figure 17 suivante).

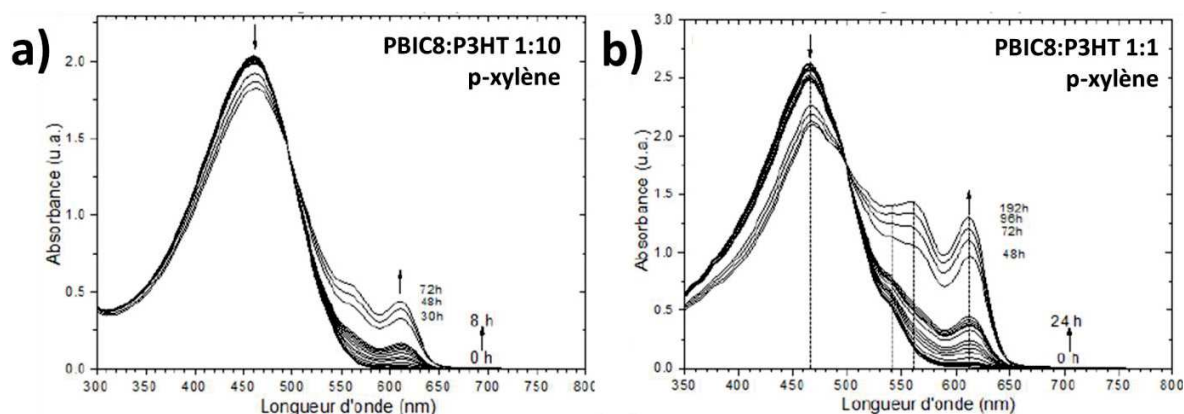


Figure 17: Evolution en fonction du temps des spectres d'absorption UV-Visible des composites **PBIC8:P3HT** dans le *p*-xylène avec une proportion a) (1:10) et b) (1:1).

Dans le *p*-xylène, l'état final du **P3HT** dans le composite **PBIC8:P3HT** comporte encore une bonne partie de **P3HT** dissocié en solution et il y a aussi une proportion optimale d'agent nucléant par rapport au **P3HT** pour que l'effet nucléant soit observé. En effet pour une proportion **PBIC8:P3HT** 1:1 (Figure 17b), le **P3HT** dans ce composite après 72 h est plus cristallisé que pour une proportion 1:10 (Figure 17a).

En comparant les taux de cristallinité finaux ainsi que la cinétique de cristallisation selon le solvant, on peut donc conclure que la *trans*-décaldine est le solvant qui permet un meilleur effet nucléant du **PBIC8** sur le **P3HT**. Contrairement aux études de cinétique de cristallisation dans le *p*-xylène menées par Alexandru Sarbu<sup>6</sup> et Berson et al.<sup>18</sup> sur le **P3HT** seul et dans les hybrides **PBIC8:P3HT**, la *trans*-décaldine présente un haut taux de cristallinité final, sans avoir besoin de passer par une étape de centrifugation de la solution.

On peut donc en conclure que la proportion de **PBIC8** dans la *trans*-décaldine n'influence pas la cinétique et le taux de cristallisation final du **P3HT** dans les hybrides. La présence du **PBIC8** augmente la vitesse de cristallisation du **P3HT** tout en maintenant un taux de cristallinité final proche de 50 %. En revanche dans le *p*-xylène et le mélange *trans*-décaldine/*p*-xylène, une proportion minimale (1:5) de **PBIC8** est nécessaire afin d'obtenir une vitesse et un taux de cristallisation plus élevés en présence de **PBIC8**.

L'analyse des cinétiques nous a donc démontré un effet nucléant du **PBIC8** sur le **P3HT** dans certaines conditions de solvant et de proportion. Il s'agit à présent de vérifier si les morphologies obtenues sont de type shish-kebab. Des solutions de nos hybrides ont été séchées sur des grilles



de MET puis analysées. La Figure 18 montre les images MET en champ clair typiques des hybrides **PBIC8:P3HT**.

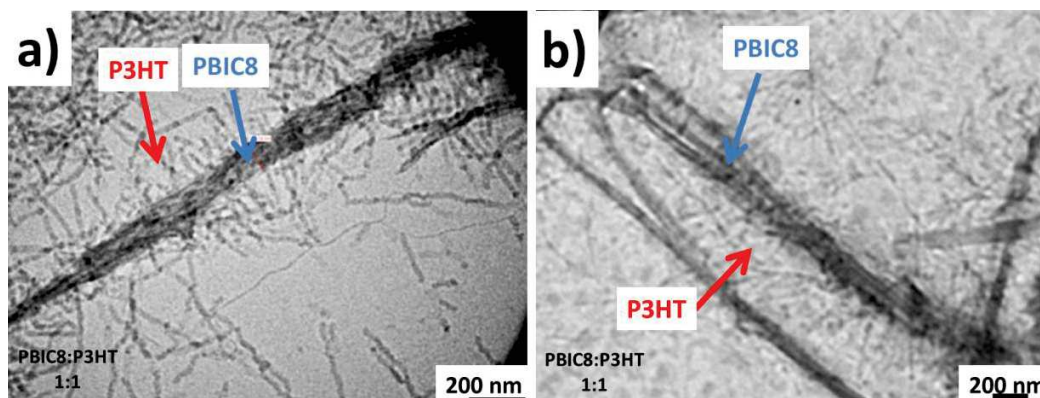


Figure 18: Images en champ clair obtenues par MET des solutions séchées des composites **PBIC8:P3HT** (1:1) a) la *trans*-décaline et b) un mélange *trans*-décaline/*p*-xylène (80/20).

A partir de solution dans la *trans*-décaline (Figure 18c) et dans le mélange *trans*-décaline/*p*-xylène (Figure 18d), comme pour les composites **DBS:P3HT**, on retrouve des morphologies en shish-kebab peu importe les proportions **PBIC8:P3HT** utilisées.

### III.3.c. Etude de l'hybride **NDI2:P3HT**

L'effet nucléant du **NDI2** a été évalué comme précédemment pour le **DBS** et le **PBIC8** (cinétique suivie par spectroscopie UV-Vis et MET). Toutefois, nous savons que la morphologie des fibres de **NDI2** dépend fortement de la vitesse de refroidissement. En effet, seul un refroidissement lent à 7 °C/h permet d'obtenir des fibres de petite taille (cf **Chapitre II**). Dans la suite nous présenterons les résultats de l'effet nucléant pour les fibres préparées par refroidissement rapide (**NDI2R**: trempé à 0 °C) et lent (**NDI2L**: 7 °C/h). Nous allons voir dans un premier temps l'effet nucléant du **NDI2R** puis celui du **NDI2L**.

#### a) Effet nucléant du **NDI2R**.

Les cinétiques de cristallisation du **P3HT** selon le solvant et la proportion de **NDI2R** sont présentées sur la Figure 19.

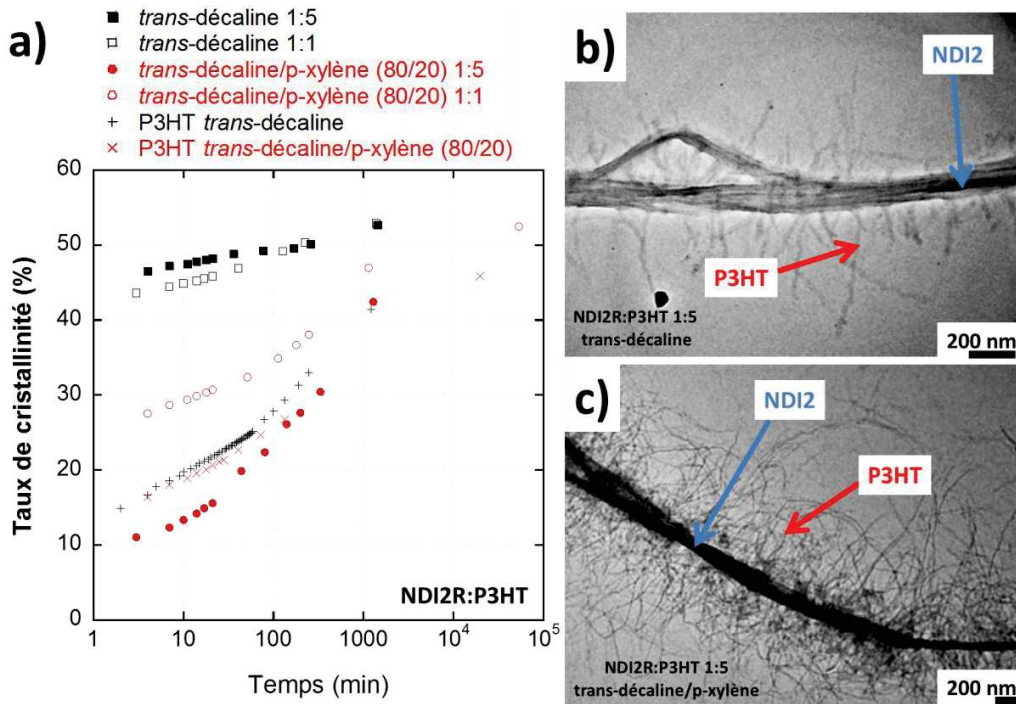


Figure 19: a) Cinétique de cristallisation du **P3HT** selon la présence d'agent nucléant **NDI2R** pour différentes proportions de **NDI2R** et du solvant (*trans-décaline* et mélange *trans-décaline/p-xylène*). Images en champ clair obtenues par MET des solutions séchées des composites **NDI2R:P3HT** (1 :5) dans b) la *trans-décaline*, c) un mélange *trans-décaline/p-xylène* (80/20).

Pour les études dans la *trans-décaline* (Figures 19a ■ et □), le taux de cristallinité final obtenu du **P3HT** dans le composite **NDI2R:P3HT** est identique à celui obtenu pour le **P3HT** seul (+) mais la cinétique de cristallisation du **P3HT** est beaucoup plus rapide dans le cas du composite **NDI2R:P3HT**

En revanche dans le mélange de solvant *trans-décaline/p-xylène* (Figures 19a ● et ○), les cinétiques de cristallisation sont en général assez proches de celle du **P3HT** seul (X). On observe que la proportion 1:1 **NDI2R:P3HT** (○) permet d'obtenir un effet nucléant alors que la proportion 1:5 (●) ne le permet pas.

L'analyse des cinétiques nous a donc démontré un effet nucléant du **NDI2** sur le **P3HT** dans certaines conditions de solvant et de proportion. Il s'agit à présent de vérifier si les morphologies obtenues sont de type shish-kebab. Des solutions de nos hybrides ont été séchées sur des grilles de MET puis analysées. Les Figures 19b et c montrent les images MET en champ clair typiques des hybrides **NDI2R:P3HT** dans la *trans-décaline* et le mélange *trans-décaline/p-xylène* (80/20)

A partir de solution dans la *trans*-décaldine (Figure 19b) et dans le mélange *trans*-décaldine/*p*-xylène (Figure 19c), on retrouve des morphologies en shish-kebab peu importe les proportions **NDI2R:P3HT** utilisées.

**b) Effet nucléant du NDI2L.**

Pour les études dans la *trans*-décaldine (Figure 20a ■ et □), le taux de cristallinité final obtenu du **P3HT** dans le composite **NDI2L:P3HT** est identique à celui obtenu pour le **P3HT** seul mais la cinétique de cristallisation du **P3HT** est beaucoup plus rapide en présence de **NDI2L**.

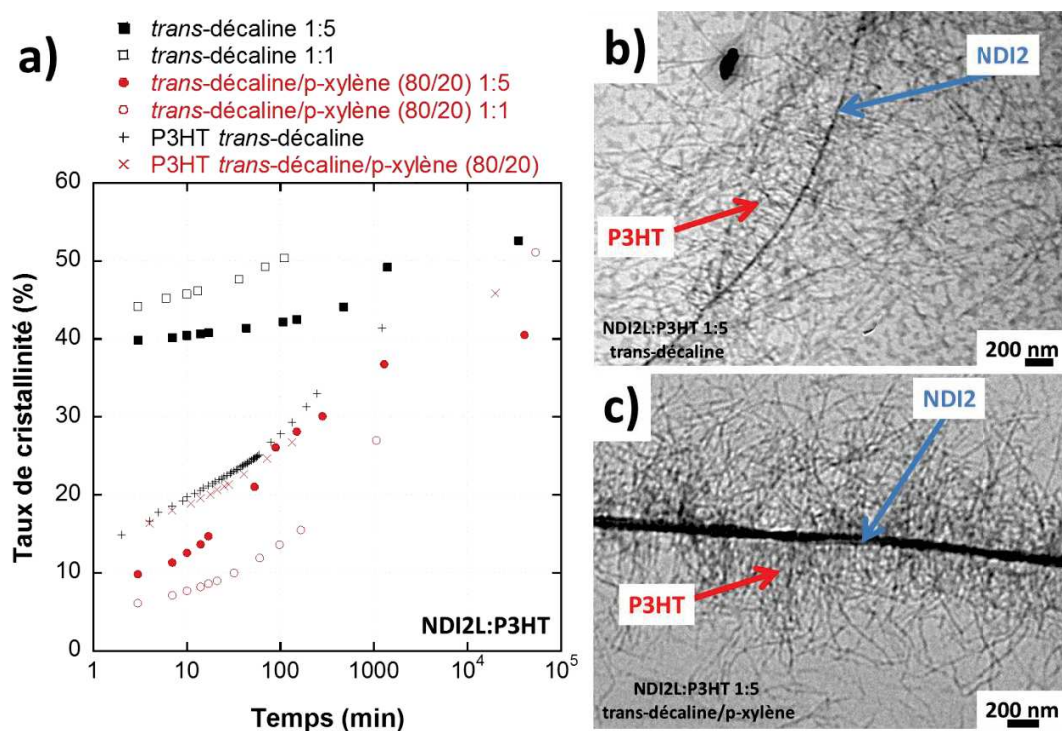


Figure 20: a) Cinétique de cristallisation du **P3HT** selon la présence d'agent nucléant **NDI2L** pour différentes proportions de **NDI2L** et du solvant (*trans*-décaldine et mélange *trans*-décaldine/*p*-xylène). Images en champ clair obtenues par MET des solutions séchées des composites **NDI2L:P3HT** (1:5) dans b) la *trans*-décaldine, c) un mélange *trans*-décaldine/*p*-xylène (80/20).

En revanche dans le mélange de solvant *trans*-décaldine/*p*-xylène (Figure 20a ● et ○), les cinétiques de cristallisation sont en général assez proches de celle du **P3HT** seul (×). Aucune

proportion de **NDI2L** n'a été suffisante pour permettre un quelconque effet nucléant en solution (● et ○).

L'analyse des cinétiques nous a donc démontré un effet nucléant du **NDI2L** sur le **P3HT** dans certaines conditions de solvant et de proportions. Il s'agit à présent de vérifier si les morphologies obtenues sont de type shish-kebab. Des solutions de nos hybrides ont été séchées sur des grilles de MET puis analysées. Les Figure 20b et c montrent les images MET en champ clair typiques des hybrides **NDI2L:P3HT** dans la *trans*-décaldine et le mélange *trans*-décaldine/p-xylène (80/20)

A partir de solution dans la *trans*-décaldine (Figure 20b) et dans le mélange *trans*-décaldine/p-xylène (Figure 20c), on retrouve des morphologies en shish-kebabs peu importe les proportions **NDI2L:P3HT** utilisées. On observe une différence morphologique importante entre les composites **NDI2R:P3HT** et **NDI2L:P3HT**. En effet, dans le cas des composites **NDI2L:P3HT**, les fibres de **NDI2** ont une largeur beaucoup plus fine (50 à 100 nm) comparées aux fibres de **NDI2** dans le composite **NDI2R:P3HT** (plusieurs centaines de nanomètres).

Les composites **NDI2L:P3HT** (Figures 20c et d) présentent ainsi des morphologies de shish-kebab les plus optimales pour les futures applications en cellules solaires car les domaines accepteurs et donneurs sont les plus petits possibles.

#### III.3.d. Etude de l'hybride **NDI4:P3HT**

Comme pour le **NDI2**, nous avons réalisé la même étude pour le **NDI4** (Figure 21) en étudiant aussi l'impact de la taille des fibres de **NDI4** sur l'effet nucléant du **P3HT**. Nous partons donc de deux types de gels de **NDI4**: l'un refroidi lentement, **NDI4L** et l'autre refroidi rapidement, **NDI4R**. Nous avons suivi les cinétiques de cristallisation du **P3HT** seul et en présence des fibres de **NDI4** par absorption UV-Visible (Figures 21a et 21b).



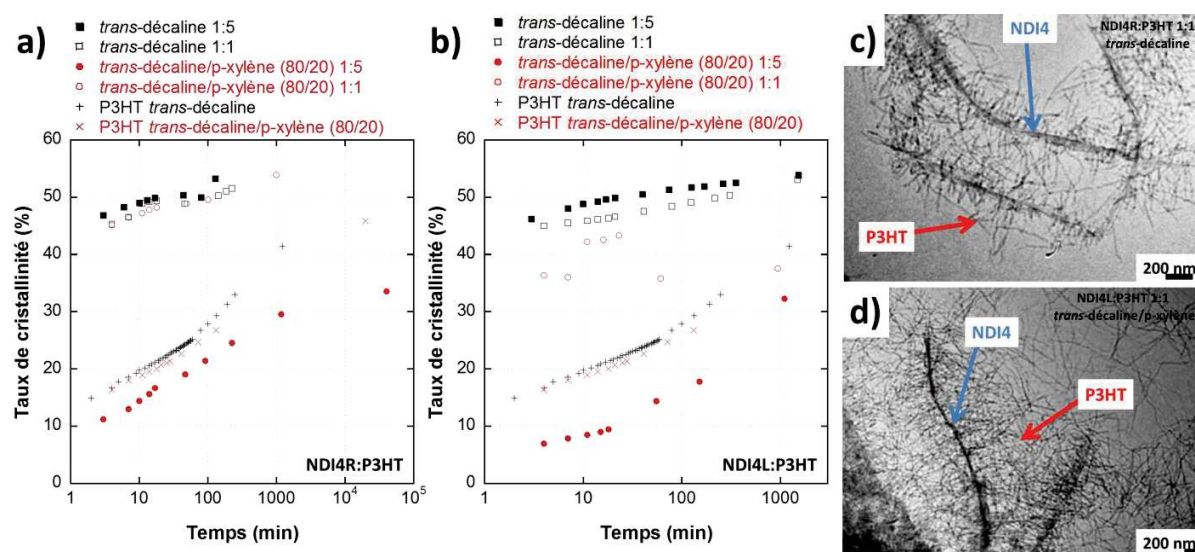


Figure 21: Cinétique de cristallisation du **P3HT** selon la présence d'agent nucléant a) **NDI4R** ou b) **NDI4L** pour différentes proportions d'agent et du solvant (*trans*-décaldine et mélange *trans*-décaldine/*p*-xylène). Images en champ clair obtenues par MET des solutions séchées des composites **NDI4:P3HT** (1:5) dans c) la *trans*-décaldine, d) un mélange *trans*-décaldine/*p*-xylène (80/20).

Le taux de cristallisation du **P3HT** en fonction du temps et des différents paramètres a été tracé Figure 21a pour le composite **NDI4R:P3HT** et Figure 21b pour le composite **NDI4L:P3HT**.

Dans la *trans*-décaldine, la cinétique de cristallisation du **P3HT** dans les composés **NDI4R:P3HT** (Figure 21a ■ et □) et **NDI4L:P3HT** (Figure 21b ■ et □) présente la même tendance. Cette cinétique est plus rapide en présence de **NDI4** que pour le **P3HT** seul. Le taux de cristallinité final du **P3HT** dans les hybrides est atteint au bout de quelques heures contre 3 jours pour le **P3HT** seul.

Dans le mélange *trans*-décaldine/*p*-xylène (Figures 21a et b, ● et ○), on retrouve la même tendance pour les composites **NDI4R:P3HT** et **NDI4L:P3HT**.

- La proportion **NDI4:P3HT** 1:1 (○) présente une cinétique de cristallisation plus élevée que celle du **P3HT** seul. Pour les composites **NDI4R:P3HT** 1:1, on peut noter que la cinétique de cristallisation du **P3HT** est identique à celle obtenue dans la *trans*-décaldine.

- La proportion **NDI4:P3HT** 1:5 (●) présente en revanche une cinétique de cristallisation du **P3HT** quasi-identique à celle du **P3HT** seul (X).

Comme pour le composite **NDI2:P3HT**, dans le mélange de solvant, il y a une proportion minimale d'organogélateur à imposer afin d'obtenir un effet nucléant du **NDI4** sur le **P3HT**.

En l'absence d'un effet nucléant, on s'attend à des cinétiques de cristallisation du **P3HT** identiques à celles observées en l'absence d'agent nucléant. Cependant, on remarque dans certains cas que la cinétique peut être ralentie en présence d'organogélateur (c'est le cas dans le mélange *trans*-décaldine/p-xylène pour une proportion 1:5, Figures 21a et b, ●). Il faut garder à l'esprit qu'en présence d'un gel de l'agent nucléant, la cristallisation du **P3HT** est potentiellement perturbée car les propriétés rhéologiques du milieu où se fait la cristallisation du polymère sont modifiées. Ainsi, on peut comprendre qu'un organogélateur peut avoir un effet négatif sur la cristallisation d'un polymère.

L'analyse des cinétiques nous a donc démontré un effet nucléant du **NDI4** sur le **P3HT** dans certaines conditions de solvant et de proportion. Il s'agit à présent de vérifier si les morphologies obtenues sont de type shish-kebab. Des solutions de nos hybrides ont été séchées sur des grilles de MET puis analysées. Les Figures 21c et d montrent les images MET en champ clair typiques des hybrides **NDI4R:P3HT** et **NDI4L:P3HT** dans la *trans*-décaldine et le mélange *trans*-décaldine/p-xylène (80/20)

On obtient des morphologies typiques de shish-kebab avec des « shish » formés par les fibres de **NDI4** (Figure 21c dans la *trans*-décaldine et 21d dans le mélange *trans*-décaldine/p-xylène). Contrairement au **NDI2**, selon le type de refroidissement appliqué initialement au gel **NDI4**, il n'y a pas de différence majeure dans la taille des fibres finales obtenues (épaisseur entre 50 et 100 nm).

#### **III.4. Classification des agents nucléants: analyse quantitative des cinétiques de cristallisation**

Nos résultats de cinétiques UV-Visible et de microscopie MET montrent que les différents organogélateurs étudiés ont un effet nucléant plus ou moins prononcé sur le **P3HT** dans la *trans*-décaldine et dans le mélange *trans*-décaldine/p-xylène (80/20). L'effet nucléant se traduit sur la vitesse de cristallisation et sur le taux de cristallinité final atteint. Dans le Tableau 4, nous avons

regroupé des taux de cristallinité pour tous les agents nucléants étudiés et toutes les conditions de préparation étudiées pour des temps caractéristiques (1 minute, 1 heure, 1 jour).

Agent nucléant	Proportion	Taux de cristallisation (%)							
		<i>trans</i> -décaldine				<i>trans</i> -décaldine/p-xylène (80/20)			
		1 min	1 h	1 jour	Final	1 min	1 h	1 jour	Final
<b>DBS</b>	1 : 1	52	52	53	54	30	35	35	35
	1 : 5	46	49	50	55	16	23	26	26
<b>PBIC8</b>	1 : 1	47	52	52	52	27	44	54	54
	1 : 5	44	48	50	50	12	28	36	36
<b>NDI2R</b>	1 : 1	45	50	53	53	22	32	47	53
	1 : 5	44	48	49	53	8.0	20	42	42
<b>NDI2L</b>	1 : 1	39	49	50	50	3.6	12	27	51
	1 : 5	36	41	49	53	6.9	21	37	41
<b>NDI4R</b>	1 : 1	38	49	52	52	40	49	54	54
	1 : 5	42	50	53	53	8.7	22	34	38
<b>NDI4L</b>	1 : 1	46	50	53	53	26	35	36	38
	1 : 5	46	52	54	54	5.0	14	32	32
<b>sans</b>	-	14	31	45	51	9	18	21	36
<b>sans, trempe 20 °C</b>	-	0.06	5.3	32	39				

Tableau 4: Comparatif du taux de cristallisation du **P3HT** pour chaque composite.

Clairement, en proportion 1:1 c'est le **DBS** qui conduit au taux de cristallinité le plus élevé dans la *trans*-décaldine après 1 minute. En revanche, c'est le **NDI2L** (1:5) qui conduit au taux de cristallinité le plus faible après 1 min (36 % contre 14 % sans agent nucléant). Toutefois, on observe que le taux de cristallinité final est toujours le même quel que soit l'agent nucléant dans la *trans*-décaldine. Ceci suggère que les agents nucléants accélèrent la cristallisation par nucléation hétérogène sans augmenter globalement la cristallinité.

Dans le mélange *trans*-décaldine/p-xylène, l'effet des agents nucléants est différent. Certains agents nucléants permettent d'atteindre des taux de cristallinité finaux plus élevés par exemple le **PBIC8** et le **NDI2L**. En revanche, d'autres organogélateurs semblent avoir un effet négatif sur la cristallisation avec des taux de cristallinité finaux plus faibles (**NDI4L** 32 % contre 36% pour le **P3HT** seul).



Afin de quantifier le degré d'accélération des cinétiques de cristallisation en fonction des agents et des conditions de préparation, nous avons analysé les courbes cinétiques à l'aide des équations d'Avrami (cf II.1.d.).

Pour toutes les conditions de préparation et des agents nucléants, nous avons obtenu des constantes de vitesse  $k$  et des exposants  $n$ . Etant donné que tous les échantillons ont été préparés par trempe à 0 °C, nous obtenons systématiquement des valeurs de  $n$  très inférieures à 1, ce qui traduit sans doute le caractère anisotherme du procédé de fabrication des nano-composites (cf II.1.d.). En revanche, les constantes de vitesse obtenues donnent une bonne idée des vitesses de cristallisation en fonction des agents nucléants. Sur la Figure 22, nous avons regroupé les constantes de vitesse  $k$  en fonction des agents nucléants et des conditions de préparation des hybrides (solvant, proportion agent nucléant: **P3HT**).

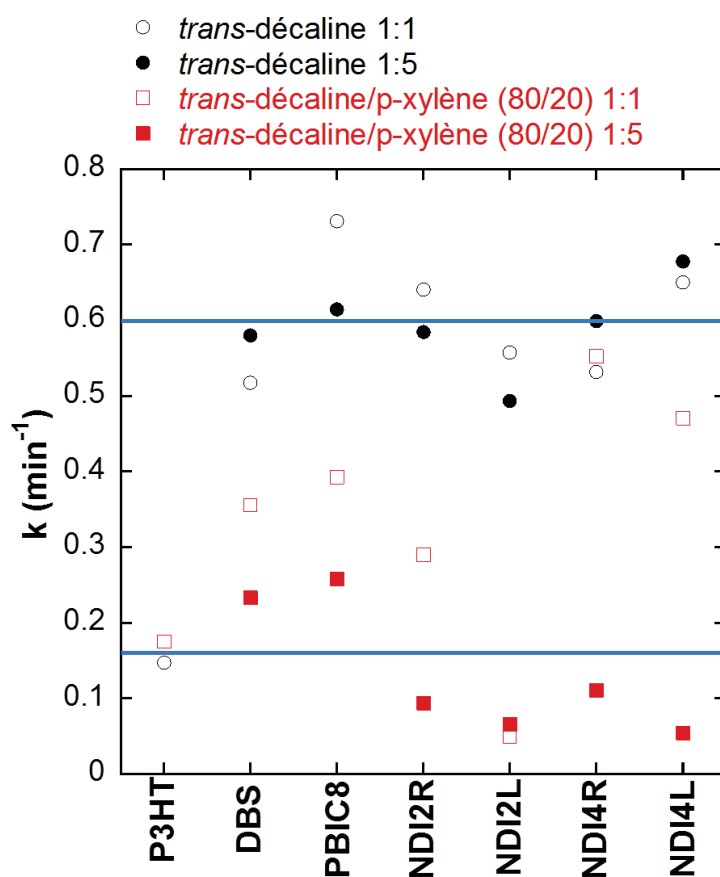
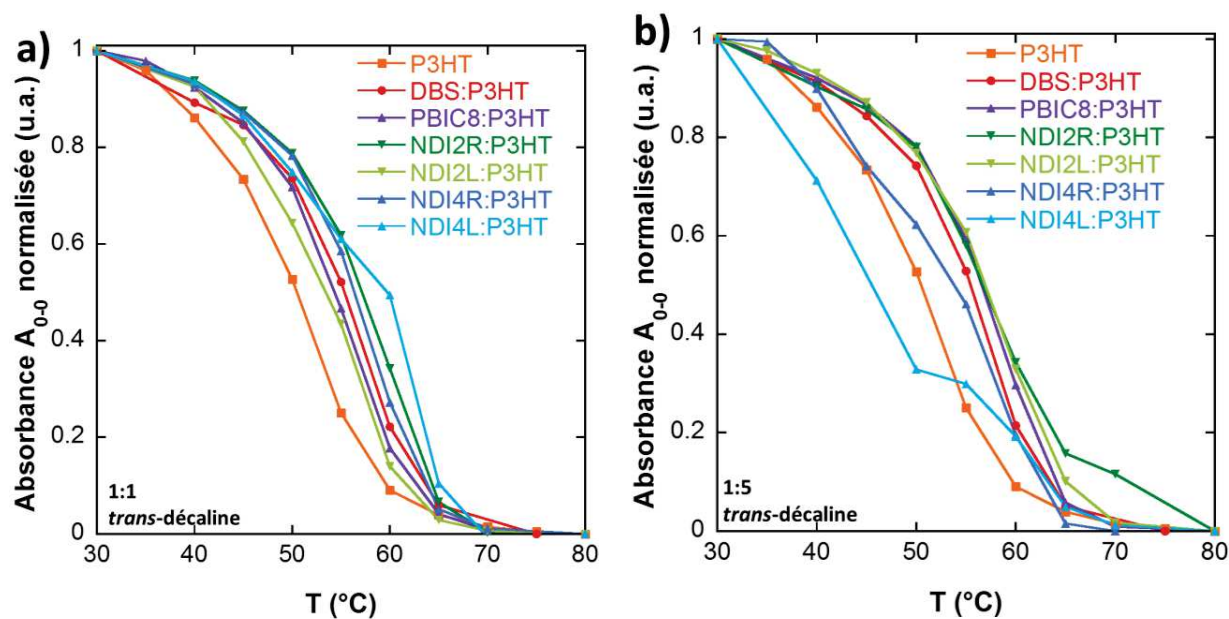


Figure 22: Graphes comparatifs de la cinétique de cristallisation du **P3HT** selon le composite, la proportion et le solvant.

Il y a un effet nucléant évident du **P3HT** dans la *trans*-décaldine (● et ○) en présence d'organogélateur: la constante de vitesse de cristallisation passe de  $0.15 \text{ min}^{-1}$  pour le **P3HT** seul à  $0.7 \text{ min}^{-1}$  pour le **P3HT** en présence de **PBIC8** et cette constante de vitesse est toujours plus élevée en présence d'organogélateur. Dans le mélange *trans*-décaldine/p-xylène en revanche (■ et □), cette constante de vitesse est plus au moins identique avec et sans présence d'organogélateur.

### III.5. Influence de la nucléation hétérogène sur la stabilité thermique des cristaux de P3HT

Les objets hybrides finaux obtenus ont été analysés par spectroscopie UV-Visible en température (chauffé tous les  $5 \text{ }^\circ\text{C}$ ) pour pouvoir déterminer la température de fusion des fibrilles de **P3HT** (Figure 23). En effet, dans le cas d'une nucléation hétérogène du **P3HT**, sa température de fusion devrait augmenter comparé à celle du **P3HT** seul<sup>8</sup>.



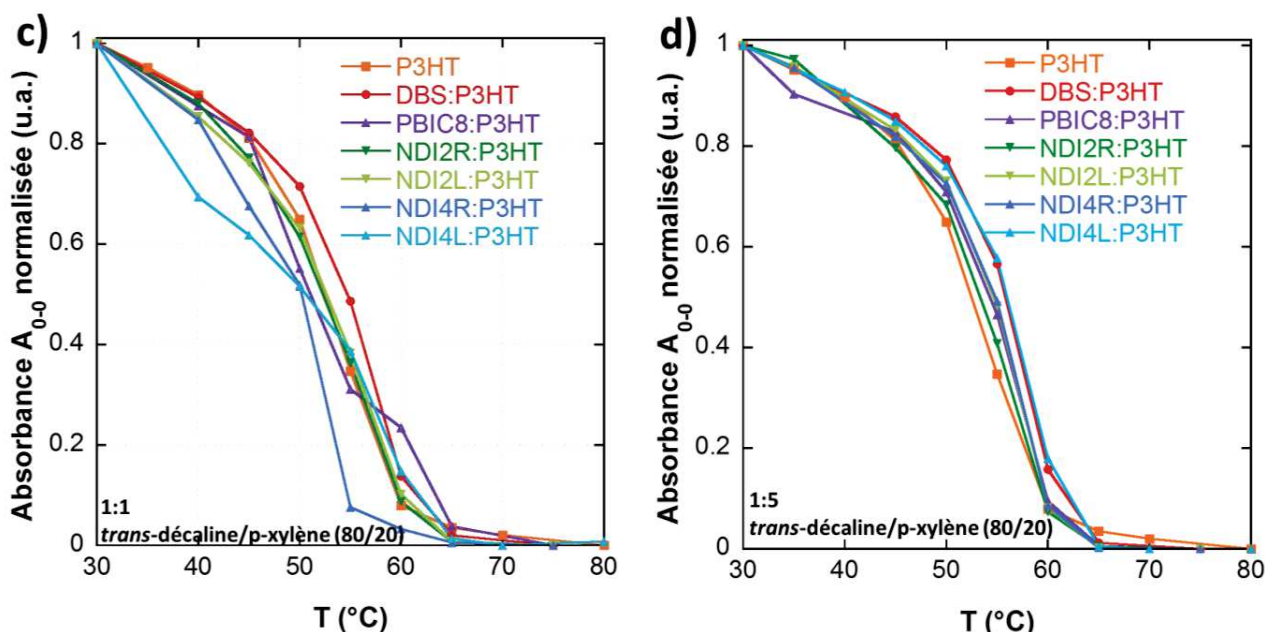


Figure 23: Courbes de fusion des fibrilles de **P3HT** obtenues par l'absorbance UV-Visible de  $A_{0-0}$  du **P3HT** en fonction de la température (chauffé). a) agent:**P3HT** (1:1) et b) agent:**P3HT** (1:5) dans la *trans*-décaldine c) agent:**P3HT** (1:1) et d) agent:**P3HT** (1:5) dans la *trans*-décaldine/*p*-xylène (80/20).

Les absorbances étant normalisée à 1 à 30 °C et 0 à 80 °C, les températures de fusion sont déterminées par la température correspondant à une absorbance de 0.5. Les températures de fusion du **P3HT** déterminées dans chaque composé sont regroupées dans le Tableau 5 ci-dessous.

Agent nucléant	<i>trans</i> -décaldine		<i>trans</i> -décaldine/ <i>p</i> -xylène (80/20)	
	1 : 1	1 : 5	1 : 1	1 : 5
<b>DBS</b>	56 °C (+ 5 °C)	56 °C (+ 5 °C)	55 °C (+ 3 °C)	55 °C (+ 2 °C)
<b>PBIC8</b>	57 °C (+ 6 °C)	54 °C (+ 3 °C)	54 °C (+ 1 °C)	51 °C (- 1 °C)
<b>NDI2R</b>	57 °C (+ 6 °C)	57 °C (+ 6 °C)	53 °C (+ 1 °C)	52 °C
<b>NDI2L</b>	<b>57 °C (+ 6 °C)</b>	53 °C (+ 2 °C)	55 °C (+ 2 °C)	53 °C (+ 1 °C)
<b>NDI4R</b>	54 °C (+ 3 °C)	56 °C (+ 5 °C)	55 °C (+ 2 °C)	50 °C (- 2 °C)
<b>NDI4L</b>	46 °C (- 5 °C)	<b>60 °C (+ 9 °C)</b>	56 °C (+ 4 °C)	51 °C (- 1 °C)
<b>sans</b>	51 °C		52 °C	

Tableau 5: Températures de fusion des fibrilles de **P3HT** obtenues selon le composite et le solvant.

En regardant l'évolution des courbes d'absorbance de  $A_{0-0}$  du **P3HT** en fonction de la température, on remarque que selon le composé, les courbes se superposent presque dans le cas du mélange *trans*-décaline/p-xylène alors que dans la *trans*-décaline, les courbes se distinguent. Si on détermine les températures de fusion des fibrilles de **P3HT**, on remarque que dans la *trans*-décaline, cette température peut augmenter jusqu'à 9 °C en présence d'organogélateur en solution (pour le composite **NDI4L:P3HT**) alors que dans le cas du mélange *trans*-décaline/p-xylène cette variation n'est que de 4 °C (pour le composite **NDI4L:P3HT**). Ceci montre que l'effet nucléant est quasi-inexistant voire absent lorsque l'on est dans le mélange *trans*-décaline/p-xylène et qu'il est bien présent dans la *trans*-décaline. La morphologie en « shish-kebab » observée à partir de séchage de solution dans le mélange *trans*-décaline/p-xylène est donc obtenue lors du processus de séchage et pas initialement en solution. Ceci démontre que les morphologies finales de shish-kebab ne permettent pas de conclure à un effet nucléant des agents nucléants en solution. Les morphologies peuvent se former aussi lors du séchage pendant la préparation des grilles de MET. En effet, nous montrons que, pour les mélanges de solvants analysés et les différents agents nucléants, le taux final de cristallinité n'excède pas 50 – 54 %. Ainsi, il reste une fraction de chaînes dissoutes en solution qui peuvent cristalliser lors du séchage et ainsi générer des shish-kebabs.

## V. Conclusion

Dans la première partie de ce chapitre, nous avons étudié la cristallisation du **P3HT** en solution dans la *trans*-décaldine et le mélange *trans*-décaldine/p-xylène. La méthodologie d'étude de la cristallisation par spectroscopie d'absorption UV-Visible a été présentée. Nous avons démontré qu'il est possible de jouer sur la cristallinité et la morphologie des fibrilles de **P3HT** selon le solvant et la vitesse de refroidissement appliqués. Ainsi, parmi tous les solvants étudiés, la *trans*-décaldine induit un taux de cristallisation pour le **P3HT** sans équivalent. La taille et la température de fusion des fibrilles peuvent être modulées en changeant la vitesse de refroidissement des solutions dans la *trans*-décaldine. Un refroidissement lent (7 °C/h) permet d'obtenir des fibres plus longues (jusqu'à 1  $\mu\text{m}$ ) alors qu'un refroidissement rapide (trempe à 0 °C) présente des fibrilles courtes (100 à 200 nm).

Dans un deuxième temps, nous avons étudié le caractère nucléant d'organogélateurs  $\pi$ -conjugués à cœur NDI et PBI. Nous avons obtenu des morphologies en shish-kebab pour les composés organogélateur:**P3HT** par un protocole séquentiel où les fibres d'organogélateur sont déjà formées avant l'adjonction du **P3HT**.

Les cinétiques de cristallisation en solution avec et sans organogélateurs ont été analysées par la loi d'Avrami. L'effet nucléant se traduit par des cinétiques de cristallisation accélérées, avec des proportions d'agents nucléants optimales dans chaque solvant utilisé (*trans*-décaldine et mélange *trans*-décaldine/p-xylène). Lorsque l'on travaille dans le mélange *trans*-décaldine/p-xylène, les études UV-visible ne révèlent aucun effet nucléant en solution par les cinétiques de cristallisation. Mais les études MET sur films minces séchés démontrent la présence de structure en shish-kebab. Celles-ci se forment lors du séchage c'est-à-dire lorsque le p-xylène (plus volatile) s'évapore en premier et que l'on tend vers un mélange dans la *trans*-décaldine.

Ce que l'on peut de plus noter c'est que dans le mélange de solvant, la taille des fibres des organogélateurs compte. Ainsi par exemple en utilisant pour organogélateur les gels de **NDI2** et **4** refroidis lentement (fibres fines), la cinétique est plus lente qu'en utilisant les gels refroidis rapidement (fibres plus épaisses).

L'étude des objets obtenus a révélé une morphologie en shish-kebab pour tous les composites organogélateurs:**P3HT** analysés. Cette morphologie est composée d'un « shish » constitué par la

fibre de l'organogélateur et de « kebabs » formés par les fibrilles de **P3HT** qui ont nucléées sur l'organogélateur.

L'étude réalisée ici nous montre qu'il y a de nombreuses conditions à remplir afin d'avoir la morphologie en shish-kebab:

- il faut identifier un solvant commun au polymère et à l'agent nucléant,

- il faut que l'organogélateur forme des objets fibrillaires auto-assemblés à une température supérieure à celle à laquelle le polymère cristallise.

Le mécanisme exact de nucléation des agents nucléants  $\pi$ -conjugués sur le **P3HT** n'est pas connu. Il est probable qu'il s'agisse d'un mécanisme de type épitaxie comme observé dans le cas des polyoléfines<sup>32</sup>. Mais notre étude montre aussi que l'efficacité des agents nucléants dépend du solvant utilisé et de la proportion d'agent nucléant:polymère. Le fait que nous travaillons sur des organogélateurs mériterait aussi d'être approfondi. En effet, la gélification de l'environnement dans lequel cristallise le polymère doit aussi influencer cette cristallisation.

## Bibliographie

- (1) Würthner, F. Perylene Bisimide Dyes as Versatile Building Blocks for Functional Supramolecular Architectures. *Chem Commun* **2004**, 1564–1579.
- (2) Langhals, H.; Jaschke, H.; Bastani-Oskoui, H.; Speckbacher, M. Perylene Dyes with High Resistance to Alkali. *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 2005, 4313–4321.
- (3) Kamm, V.; Battagliarin, G.; Howard, I. A.; Pisula, W.; Mavrinskiy, A.; Li, C.; Müllen, K.; Laquai, F. Polythiophene:Perylene Diimide Solar Cells - the Impact of Alkyl-Substitution on the Photovoltaic Performance. *Adv. Energy Mater.* **2011**, 1, 297–302.
- (4) Shoaee, S.; An, Z.; Zhang, X.; Barlow, S.; Marder, S. R.; Duffy, W.; Heeney, M.; McCulloch, I.; Durrant, J. R. Charge Photogeneration in Polythiophene–perylene Diimide Blend Films. *Chem. Commun.* **2009**, 5445.
- (5) Hartmann, L.; Tremel, K.; Uttiya, S.; Crossland, E.; Ludwigs, S.; Kayunkid, N.; Vergnat, C.; Brinkmann, M. 2D Versus 3D Crystalline Order in Thin Films of Regioregular Poly(3-Hexylthiophene) Oriented by Mechanical Rubbing and Epitaxy. *Adv. Funct. Mater.* **2011**, 21, 4047–4057.
- (6) Sarbu, A. Structure et auto-organisation d'organogélateurs électron-accepteurs à base de pérylène bisimide, Université de Strasbourg, 2014
- (7) Bechara, R.; Leclerc, N.; Lévêque, P.; Richard, F.; Heiser, T.; Hadziioannou, G. Efficiency Enhancement of Polymer Photovoltaic Devices Using Thieno-Thiophene Based Copolymers as Nucleating Agents for Polythiophene Crystallization. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, 93, 013306.
- (8) Treat, N. D.; Nekuda Malik, J. A.; Reid, O.; Yu, L.; Shuttle, C. G.; Rumbles, G.; Hawker, C. J.; Chabinye, M. L.; Smith, P.; Stingelin, N. Microstructure Formation in Molecular and Polymer Semiconductors Assisted by Nucleation Agents. *Nat. Mater.* **2013**, 12, 628–633.
- (9) Chlebosz, D.; Janasz, Ł.; Janus, K.; Gazińska, M.; Goldeman, W.; Ulanski, J.; Pisula, W.; Kiersnowski, A. Formation, Growth and Transformations of Crystalline Phases in Solution-Cast Blends of poly(3-Hexylthiophene) and Perylene Dicarboximides. *Dyes Pigments* **2017**, 140, 491–499.
- (10) Bu, L.; Pentzer, E.; Bokel, F. A.; Emrick, T.; Hayward, R. C. Growth of Polythiophene/Perylene Tetracarboxydiimide Donor/Acceptor Shish-Kebab Nanostructures by Coupled Crystal Modification. *ACS Nano* **2012**, 121119160939000.



- (11) Luo, Y.; Santos, F. A.; Wagner, T. W.; Tsoi, E.; Zhang, S. Dynamic Interactions between Poly(3-Hexylthiophene) and Single-Walled Carbon Nanotubes in Marginal Solvent. *J. Phys. Chem. B* **2014**, *118*, 6038–6046.
- (12) Li, L.; Li, B.; Hood, M. A.; Li, C. Y. Carbon Nanotube Induced Polymer Crystallization: The Formation of Nanohybrid Shish-kebabs. *Polymer* **2009**, *50*, 953–965.
- (13) Misra, R. D. K.; Depan, D.; Challa, V. S. A.; Shah, J. S. Supramolecular Structures Fabricated through the Epitaxial Growth of Semiconducting poly(3-Hexylthiophene) on Carbon Nanotubes as Building Blocks of Nanoscale Electronics. *Phys Chem Chem Phys* **2014**, *16*, 19122–19129.
- (14) Liu, J.; Zou, J.; Zhai, L. Bottom-up Assembly of Poly(3-Hexylthiophene) on Carbon Nanotubes: 2D Building Blocks for Nanoscale Circuits. *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, *30*, 1387–1391.
- (15) Brinkmann, M.; Chandezon, F.; Pansu, R. B.; Julien-Rabant, C. Epitaxial Growth of Highly Oriented Fibers of Semiconducting Polymers with a Shish-Kebab-Like Superstructure. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 2759–2766.
- (16) Mitra, D.; Misra, A. Study on the Effect of Dibenzylidene Sorbitol as a Nucleating Agent on the Crystallization and Morphology of Poly (Ethylene Terephthalate). *J. Appl. Polym. Sci.* **1988**, *36*, 387–402.
- (17) Nagarajan, K.; Levon, K.; Myerson, A. Nucleating Agents in Polypropylene. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2000**, *59*, 497–508.
- (18) Berson, S.; De Bettignies, R.; Bailly, S.; Guillerez, S. Poly(3-Hexylthiophene) Fibers for Photovoltaic Applications. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 1377–1384.
- (19) Newbloom, G. M.; de la Iglesia, P.; Pozzo, L. D. Controlled Gelation of poly(3-Alkylthiophene)s in Bulk and in Thin-Films Using Low Volatility Solvent/Poor-Solvent Mixtures. *Soft Matter* **2014**, *10*, 8945–8954.
- (20) Ihn, K. J.; Moulton, J.; Smith, P. Whiskers of Poly (3-Alkylthiophene) S. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **1993**, *31*, 735–742.
- (21) Roesing, M.; Howell, J.; Boucher, D. Solubility Characteristics of poly(3-Hexylthiophene). *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2017**, *55*, 1075–1087.
- (22) Yamamoto, T.; Komarudin, D.; Arai, M.; Lee, B.-L.; Suganuma, H.; Asakawa, N.; Inoue, Y.; Kubota, K.; Sasaki, S.; Fukuda, T.; *et al.* Extensive Studies on  $\pi$ -Stacking of Poly (3-

- Alkylthiophene-2, 5-Diyl) S and Poly (4-Alkylthiazole-2, 5-Diyl) S by Optical Spectroscopy, NMR Analysis, Light Scattering Analysis, and X-Ray Crystallography. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2047–2058.
- (23) Clark, J.; Silva, C.; Friend, R. H.; Spano, F. C. Role of Intermolecular Coupling in the Photophysics of Disordered Organic Semiconductors: Aggregate Emission in Regioregular Polythiophene. *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *98*, 206406.
- (24) Crossland, E. J. W.; Rahimi, K.; Reiter, G.; Steiner, U.; Ludwigs, S. Systematic Control of Nucleation Density in Poly(3-Hexylthiophene) Thin Films. *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 518–524.
- (25) Samitsu, S.; Shimomura, T.; Heike, S.; Hashizume, T.; Ito, K. Effective Production of Poly (3-Alkylthiophene) Nanofibers by Means of Whisker Method Using Anisole Solvent: Structural, Optical, and Electrical Properties. *Macromolecules* **2008**, *41*, 8000–8010.
- (26) Oosterbaan, W. D.; Vrindts, V.; Berson, S.; Guillerez, S.; Douhéret, O.; Ruttens, B.; D'Haen, J.; Adriaensens, P.; Manca, J.; Lutsen, L.; *et al.* Efficient Formation, Isolation and Characterization of poly(3-Alkylthiophene) Nanofibres: Probing Order as a Function of Side-Chain Length. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 5424.
- (27) Liu, J.; Arif, M.; Zou, J.; Khondaker, S. I.; Zhai, L. Controlling Poly(3-Hexylthiophene) Crystal Dimension: Nanowhiskers and Nanoribbons. *Macromolecules* **2009**, *42*, 9390–9393.
- (28) Oh, J. Y.; Shin, M.; Lee, T. I.; Jang, W. S.; Min, Y.; Myoung, J.-M.; Baik, H. K.; Jeong, U. Self-Seeded Growth of Poly(3-Hexylthiophene) (P3HT) Nanofibrils by a Cycle of Cooling and Heating in Solutions. *Macromolecules* **2012**, *45*, 7504–7513.
- (29) Avrami, M. Kinetics of Phase Change. I General Theory. *J. Chem. Phys.* **1939**, *7*, 1103.
- (30) Avrami, M. Kinetics of Phase Change. II Transformation-Time Relations for Random Distribution of Nuclei. *J. Chem. Phys.* **1940**, *8*, 212.
- (31) Malik, S.; Nandi, A. K. Crystallization Mechanism of Regioregular poly(3-Alkyl Thiophene)s. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2002**, *40*, 2073–2085.
- (32) Wittmann, J. C.; Lotz, B. Polymer Decoration: The Orientation of Polymer Folds as Revealed by the Crystallization of Polymer Vapors. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **1985**, *23*, 205–226.



# **Chapitre V: Utilisation d'organogélateurs à cœur PBI et NDI comme agents nucléants au sein de cellules solaires organiques**

## Sommaire

Résumé .....	237
I. Introduction .....	238
II. Propriétés électroniques des différents composants de l'hybride .....	239
III. Cellules de référence <b>P3HT:PCBM</b> : choix du processus d'élaboration des films minces ..	242
III.1. Morphologie et cristallinité des cellules à base de <b>P3HT:PCBM</b> .....	242
III.2. Tests d'optimisation de la morphologie et de la cristallinité des films minces de <b>P3HT:PCBM</b> .....	244
III.2.a. Trempe dans la <i>trans</i> -décaldine d'un film obtenu par ODCB .....	244
III.2.b. Spin coating et drop casting de solvants permettant la cristallisation du <b>P3HT</b> sur un film obtenu par ODCB.....	245
III.2.c. Traitement par SVA de <i>trans</i> -décaldine d'un film obtenu par ODCB .....	246
III.2.d. Effet de l'utilisation d'un mélange de solvant <i>trans</i> -décaldine/ODCB pour préparer les solutions de <b>P3HT:PCBM</b> .....	248
III.2.e. Solutions de départ avec un mélange <i>trans</i> -décaldine/chlorobenzène.....	249
III.2.f. Solutions de départ avec un mélange <i>trans</i> -décaldine/p-xylène .....	250
IV. Cellules solaires avec agents nucléants .....	253
IV.1. Conditions de mélange .....	253
IV.2. Résultats.....	256
IV.2.a. Effet du solvant.....	256
IV.2.b. Impact de l'agent nucléant sur les rendements des cellules <b>P3HT:PCBM</b> :organogélateur à partir de solution dans le mélange décaldine/p-xylène .....	259
IV.3. Discussion.....	261
V. Conclusion .....	264
Bibliographie.....	265

## *Résumé*

Dans ce chapitre, nous avons utilisé nos systèmes nano-composites organogélateurs: **P3HT** au sein de cellules solaires. Une étude préliminaire a été menée afin d'établir les conditions optimales d'élaboration de ces cellules afin d'obtenir un compromis entre une homogénéité des films minces et une bonne cristallinité du **P3HT**. Nous avons essayé plusieurs procédés. Dans un premier temps, des films homogènes établis à partir de solution dans l'ODCB ont été traités avec des solvants permettant d'augmenter la cristallinité du **P3HT** (p-xylène, *trans*-décaline). Dans un deuxième temps, nous avons joué avec un mélange de deux solvants dans la solution initiale (ODCB/*trans*-décaline, chlorobenzène/*trans*-décaline et p-xylène/*trans*-décaline) dans différentes proportions et nous avons analysé la cristallinité et l'homogénéité des films obtenus. Finalement, le protocole qui permet d'obtenir des films homogènes et un **P3HT** très cristallin est d'utiliser une solution initiale dans un mélange *trans*-décaline/p-xylène en proportion 80/20.

Les cellules solaires mesurées à base de **P3HT:PCBM** et **P3HT:PCBM:organogélateur** n'ont pas présenté le rendement espéré. En revanche, le point positif c'est que le rendement de ces cellules avec des organogélateurs est nettement meilleur que sans organogélateurs (on passe de 0.02 % à presque 1.3 %), ce qui semble mettre en évidence l'effet bénéfique de l'ajout d'agent nucléant sur les performances des cellules solaires fabriquées à partir de solvants non chlorés.

## **I. Introduction**

Les cellules solaires organiques ont beaucoup d'avantages par rapport aux cellules solaires inorganiques, notamment les plus faibles coûts de fabrication, la légèreté et la flexibilité des cellules et un plus faible impact environnemental lors de l'élaboration. Elles sont composées d'un matériau donneur et d'un matériau accepteur d'électrons. Les rendements des cellules atteignent aujourd'hui environ 12 % mais beaucoup de paramètres doivent être optimisés. Par exemple, la cristallinité des matériaux ainsi que la morphologie des couches actives constituant les cellules solaires organiques jouent un rôle important sur les performances des cellules. Ainsi, de nombreuses études se sont penchées sur l'amélioration du rendement de conversion énergétique (ou PCE). Le matériau polymère donneur d'électrons de référence est le **P3HT**: c'est un matériau semi-cristallin dont la morphologie doit être optimisée au sein de cellules solaires. D'une part, des traitements par recuit thermique<sup>1-4</sup> ou vapeur de solvant<sup>5</sup> des couches actives ont montré une augmentation du rendement final des cellules solaires obtenues. D'autre part, l'ajout d'agent nucléant permet de contrôler la cristallinité du **P3HT**<sup>6-9</sup> et parfois même d'augmenter le rendement des cellules solaires<sup>10</sup>. Cependant, l'ajout d'agent nucléant comme matériau accepteur qui permettrait de contrôler la cristallinité du **P3HT** ainsi que la morphologie des domaines donneurs et accepteurs n'a pas encore été étudié. Au vue des morphologies obtenues et décrites précédemment (shish-kebab), nous nous sommes intéressés à la possibilité d'intégrer nos systèmes hybrides au sein de la couche active de cellules solaires. Ces nano-composites possèdent une nano-structuration en shish-kebab potentiellement intéressante en cellules solaires. D'une part, si l'organogélateur est un conducteur de type n et le polymère nucléé de type p, la séparation de charges à l'interface entre les deux matériaux n et p pourrait ainsi être optimisée. D'autre part, la cristallisation du **P3HT** étant améliorée en présence de ces organogélateurs, on pourrait s'attendre à une meilleure mobilité de trous et donc une meilleure extraction des charges.

Dans ce chapitre, nous avons tout d'abord évalué le potentiel des matériaux constituant les nano-composites.

Dans une seconde partie, nous avons établi un processus d'élaboration de films minces pour les cellules solaires afin d'avoir les films les plus cristallins et les plus homogènes



possibles. La spectroscopie d'absorption UV-Visible du **P3HT** ainsi que la microscopie optique et électronique des films minces sont les moyens utilisés pour vérifier ces deux points. Une fois ce processus défini, nous avons caractérisé ces cellules solaires à base de nos hybrides et analysé l'effet de l'ajout d'un organogélateur au sein de la couche active de **P3HT:PCBM**.

## II. Propriétés électroniques des différents composants de l'hybride

Comme décrit dans le **Chapitre I**, une des étapes de fonctionnement d'une cellule solaire organique est la séparation des charges (trous et électrons) à l'interface des domaines de type n et p. Pour une séparation efficace, il faut entre-autre que les niveaux énergétiques LUMO des deux matériaux soient bien positionnés. Le niveau LUMO du matériau accepteur doit être plus faible que celui accepteur d'électrons. Les dérivés de fullerène (**PCBM**) et de rylènes (**NDI** et **PBI**) sont généralement utilisés comme matériaux accepteur dans une cellule à base de **P3HT** (matériau donneur) car ils possèdent des niveaux LUMO adéquates. Nous avons vérifié que les niveaux LUMO de nos organogélateurs à cœur NDI (**NDI2** et **NDI4**) et PBI (**PBIC8**) étaient également bien positionnés. Ceux-ci ont été obtenus par cyclovoltamétrie en film mince pour le **PBIC8**<sup>11</sup> et le **P3HT**<sup>12</sup> et en solution pour les **NDI2** et **NDI4**<sup>13</sup>. La valeur du niveau LUMO du **PCBM-C60** a été mesurée par spectroscopie Photoélectronique<sup>14</sup>. Les valeurs obtenues sont répertoriées dans le Tableau 1 ci-dessous.

Composé	<b>PBIC8</b> <sup>11</sup>	<b>NDI2</b> <sup>13</sup>	<b>NDI4</b> <sup>13</sup>	<b>PCBM-C60</b> <sup>14</sup>	<b>P3HT</b> <sup>12</sup>
$E_{LUMO}$	-3.8 eV	-3.8 eV	-3.7 eV	-3.3 eV	-2.8 eV

Tableau 1: Niveaux énergétiques des différents composés utilisés.

D'après les valeurs de  $E_{LUMO}$  comprises entre -3.8 et -3.3 eV, nous voyons que le transfert de charges peut donc se faire entre les deux types de matériau car le niveau LUMO des matériaux accepteurs (**PBIC8**, **NDI2**, **NDI4** et **PCBM**) est plus faible que celui du **P3HT** (Figure 1).

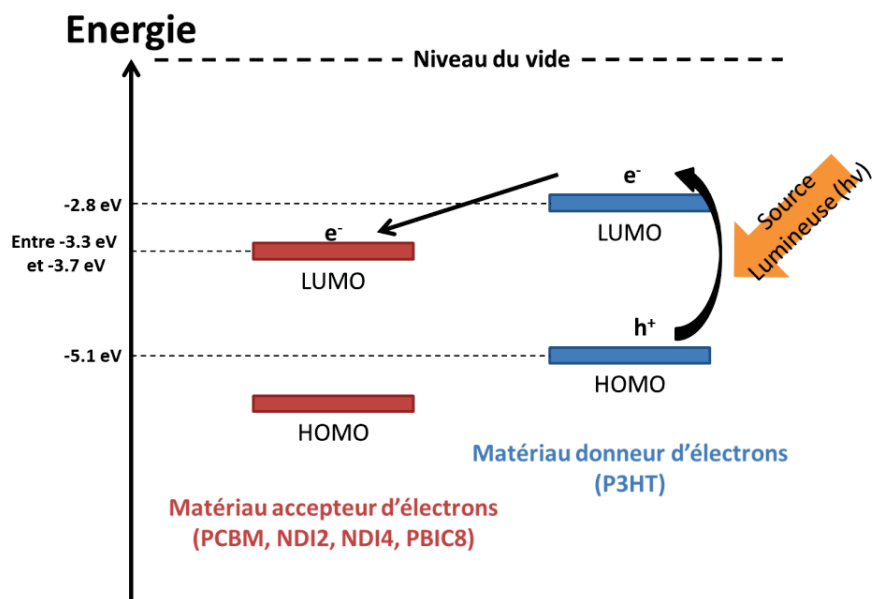


Figure 1: Diagramme des niveaux énergétiques des systèmes accepteurs/**P3HT** avec pour accepteurs: **PCBM**, **PBIC8**, **NDI2** et **NDI4**.

Pour une bonne extraction des charges jusqu'aux électrodes, les matériaux doivent présenter des mobilités de porteurs de charges équilibrées et suffisantes ( $> 10^{-4}$  cm<sup>2</sup>/V.s). Ces mobilités peuvent être déterminées par transistors à effet de champ. Les valeurs moyennes extraites de la littérature sont présentées dans le Tableau 2.

Composé	<b>PBIC8</b> <sup>11</sup>	<b>NDI2/NDI4</b>	<b>PCBM-C60</b> <sup>15</sup>	<b>P3HT</b> <sup>16</sup>
Mobilité	$\mu_e = 10^{-6}$ cm <sup>2</sup> /V.s	-	$\mu_e = 10^{-3}$ cm <sup>2</sup> /V.s	$\mu_h = 10^{-3}$ cm <sup>2</sup> /V.s

Tableau 2: Mobilités d'électrons (**PBIC8**<sup>11</sup>, **NDI2**, **NDI4** et **PCBM**<sup>15</sup>) et de trous (**P3HT**) des différents composés.

De manière générale, le **P3HT** et le **PCBM-C60** présentent des mobilités de charges de l'ordre de  $10^{-3}$  cm<sup>2</sup>/V.s respectivement de trous et d'électrons. Le **PBIC8** caractérisé par Alexandru Sarbu<sup>11</sup> présente une très faible mobilité d'électrons. Nous n'avons pas réussi à mesurer les mobilités d'électrons de nos composés à cœur NDI (même en utilisant toutes les configurations possibles d'OFETs). Les mobilités d'électrons sont trop faibles dans ces systèmes. Ceci est sûrement dû à la présence des chaînes alkyles/dendrons isolants ou du manque de percolation entre les fibres. Un empilement défavorable et un grand degré de désordre au sein des fibres de

**NDI2** et de **NDI4** peut aussi expliquer ces faibles mobilités. On peut cependant noter qu'un composé similaire à **NDI2** et **NDI4** mais avec un espaceur flexible plus grand entre le cœur NDI et les groupements amides<sup>17</sup> a présenté des mobilités d'électrons pouvant aller jusqu'à  $10^{-2}$  cm<sup>2</sup>/V.s.

Les organogélateurs ayant une mobilité d'électrons très faible, nous avons choisi de ne pas utiliser ces matériaux comme accepteurs purs avec le **P3HT** mais en mélange avec un autre matériau accepteur, le **PCBM**. Ainsi, nous avons élaboré des cellules à base de **P3HT:PCBM:organogélateurs** et les avons comparées avec les cellules de référence **P3HT:PCBM**. Les organogélateurs auront pour unique fonction de nucléer le **P3HT**.

### III. Cellules de référence P3HT:PCBM: choix du processus d'élaboration des films minces

#### III.1. Morphologie et cristallinité des cellules à base de P3HT:PCBM

Nous avons tout d'abord choisi d'étudier une cellule de référence **P3HT:PCBM**. Le processus standard d'élaboration de ces cellules solaires se fait à partir d'une solution dans l'odichlorobenzène (ODCB) (Schéma cellule standard en annexe) à 40 mg/mL dans des proportions de **P3HT:PCBM** 1:0.7. Ces cellules, si elles ne subissent aucun traitement thermique présentent des rendements de conversion électriques inférieurs à 0.1 %. Cependant, après un recuit à 160 °C pendant 15 minutes, les rendements atteignent des valeurs de 3 %. L'augmentation du rendement après recuit est due à une optimisation de la morphologie des films et notamment à l'augmentation de la cristallinité du **P3HT**. Cette cristallinité du **P3HT** dans les films minces de **P3HT:PCBM** obtenus peut être évaluée par spectroscopie UV-Visible (Figure 2 ci-dessous). En effet, on note que le **P3HT** est plutôt amorphe avant recuit (orange) et mieux cristallisé après (rouge) (amélioration de la structure vibronique et décalage du spectre vers le rouge). La bande à 350 nm correspond à la contribution du **PCBM**.

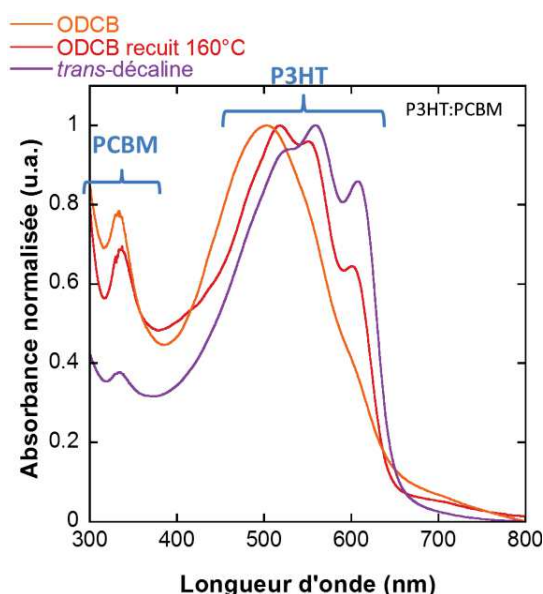


Figure 2: Spectres d'absorption UV-Visible des films minces de **P3HT:PCBM** obtenus à partir de dépôt par spin coating de solutions initiales dans l'ODCB avant (orange) et après recuit (rouge) et dans la trans-décaldine (violet) sans recuit.

Nous avons travaillé précédemment dans la *trans*-décaldine pour former les nano-structures organogélateurs: **P3HT**. Nous aimerions donc élaborer des cellules solaires à partir de solutions dans la *trans*-décaldine. Dans la gamme de concentration des solutions utilisées pour les cellules solaires (20 à 40 mg/mL), les solutions obtenues dans la *trans*-décaldine sont très visqueuses voire forment un gel. Pour prélever la solution et établir des films minces, nous sommes donc obligés de déposer les solutions à chaud à 100 °C.

Comme le montre le spectre UV-Visible en violet (Figure 2), le **P3HT** est très bien cristallisé dans les films préparés à partir de *trans*-décaldine. Le premier point sur la cristallinité du **P3HT** est respecté. D'un point de vue morphologique, les films minces de **P3HT:PCBM** déposés à partir de ce solvant présentent quelques hétérogénéités/agrégats (Figure 3b) comparés aux films minces **P3HT:PCBM** préparés à partir d'une solution dans l'ODCB (Figure 3a).

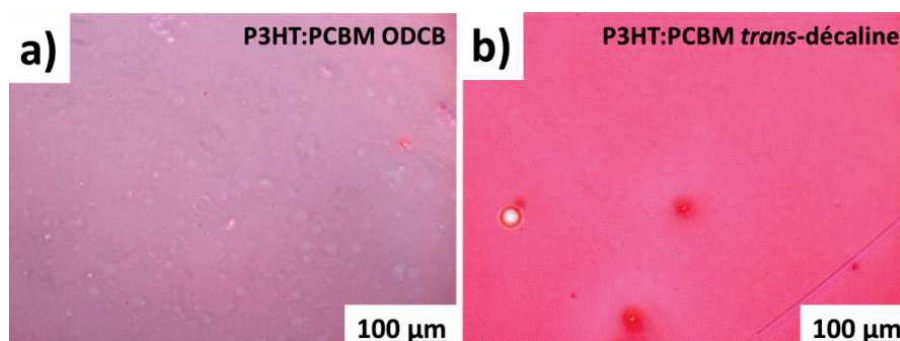


Figure 3: Images obtenues par microscopie optique de films minces de **P3HT:PCBM** de solution dans a) l'ODCB et b) la *trans*-décaldine.

Afin de remédier à ce problème d'hétérogénéités, tout en assurant une meilleure cristallinité du **P3HT**, nous proposons deux alternatives. La première est de partir d'un film homogène de **P3HT:PCBM** déposé à partir d'ODCB et de traiter ce film par des solvants aidant à la cristallisation du **P3HT** (p-xylène, *trans*-décaldine) par drop casting, spin coating, trempe ou SVA de ces solvants. Le traitement doit permettre une recristallisation efficace du **P3HT** et éventuellement une croissance de structures en shish-kebab. La deuxième méthode consiste à changer la composition de départ du solvant en utilisant des mélanges: *trans*-décaldine/ODCB, *trans*-décaldine/chlorobenzène ou *trans*-décaldine/p-xylène.

### III.2. Tests d'optimisation de la morphologie et de la cristallinité des films minces de P3HT:PCBM

#### III.2.a. Trempe dans la *trans*-décaldine d'un film obtenu par ODCB

Nous sommes donc partis de films de **P3HT:PCBM** recuits et non recuits préparés à partir d'une solution dans l'ODCB. Nous avons traité ces films tout d'abord par trempe dans la *trans*-décaldine pendant une journée. Les spectres UV-Visible avant (en rouge) et après trempe (en bleu) dans la *trans*-décaldine sont présentés Figure 4.

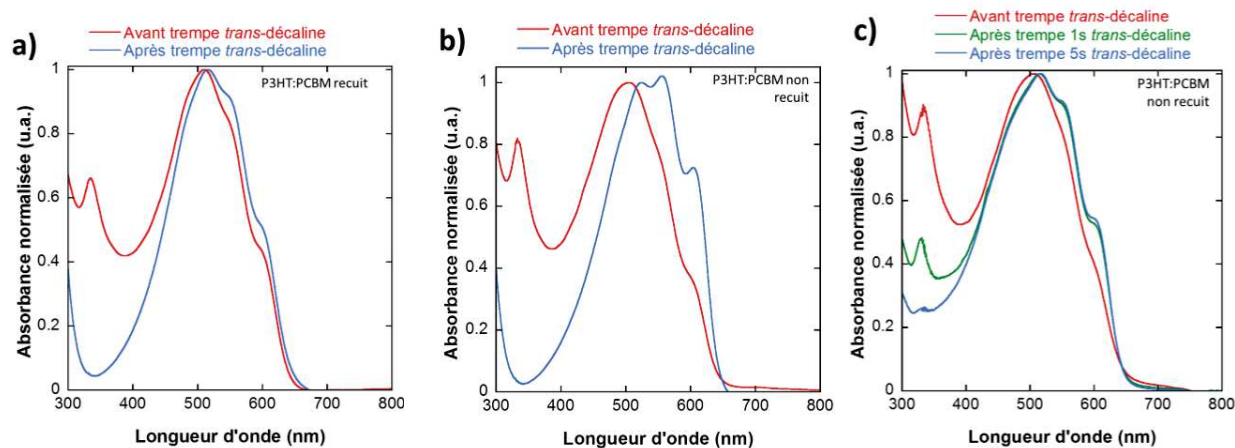


Figure 4: Spectres d'absorption UV-Visible des films minces de **P3HT:PCBM** obtenus à partir de spin coating de solutions initiales dans l'ODCB. Comparaison avant et après trempe pendant une journée dans la *trans*-décaldine pour un film a) recuit et b) non recuit. c) Evolution en fonction du temps de trempe dans la *trans*-décaldine.

On remarque tout d'abord que la cristallinité du **P3HT** des films recuit à 160 °C n'évolue pas beaucoup après une journée de trempe dans la *trans*-décaldine (Figure 4a). En revanche, pour les films non recuits (Figure 4b), le **P3HT** est beaucoup plus cristallisé après une journée de trempe dans la *trans*-décaldine. Cependant, une chose cruciale à noter est la disparition du signal du **PCBM** entre 300 et 400 nm après une journée dans la *trans*-décaldine (spectres en bleus Figures 4a et b). Lorsque nous avons analysé par spectroscopie UV-Visible la solution de *trans*-décaldine

dans laquelle avait trempé le film de **P3HT:PCBM**, le signal du **PCBM** est apparu, confirmant que le **PCBM** a été dissout dans la *trans*-décaldine.

Si on regarde l'évolution du spectre UV-Visible des films de **P3HT:PCBM** non recuit en fonction du temps de trempage dans la *trans*-décaldine (Figure 4c), on remarque que le **PCBM** disparaît au bout de quelques secondes. La trempage dans la *trans*-décaldine est donc un bon moyen pour augmenter la cristallinité du **P3HT** au sein des films mais ne permet pas de conserver le **PCBM** au sein de ses couches dans ces conditions. Cette méthode n'a pas été poursuivie.

### III.2.b. Spin coating et drop casting de solvants permettant la cristallisation du P3HT sur un film obtenu par ODCB

La trempage dans un solvant qui aide à la cristallisation du **P3HT** était donc un processus trop long pour augmenter la cristallinité du **P3HT** sans dissoudre le **PCBM**. Nous avons essayé de diminuer ce temps de « trempage » en déposant les solvants de cristallisation par-dessus la couche de **P3HT:PCBM** non recuite. Nous avons effectué ces traitements soit par drop-casting (en laissant sécher le solvant), soit par spin-coating en laissant pénétrer le solvant puis en enlevant l'excès par spin-coating.

Nous avons donc réalisé un traitement par spin-coating de *trans*-décaldine à température ambiante (Figure 5a), de *p*-xylène à 100 °C (Figure 5b) et par drop-casting de *trans*-décaldine à 50 °C (Figure 5c) sur des films minces non recuits de **P3HT:PCBM**. Nous obtenons les spectres UV-Visible avant (en rouge) et après ces différents traitements (en bleu) présentés sur la Figure 5 ci-dessous.

On remarque que les spectres des films traités par spin-coating (Figures 5a et b, spectres en bleus) ne présentent pas une meilleure cristallinité du **P3HT** après traitement et que le **PCBM** n'est plus présent dans le film mince. Le spin-coating n'est donc pas un processus adapté pour augmenter la cristallinité du **P3HT** et conserver le **PCBM** au sein des films minces. Après drop-casting de *trans*-décaldine à 50 °C, qui correspond en fait à la température de dissolution du **P3HT** dans la *trans*-décaldine, le **P3HT** est un peu mieux cristallisé (Figure 5c, spectre en bleu), le **PCBM** est toujours présent mais les films minces présentent des hétérogénéités dus au séchage du solvant.



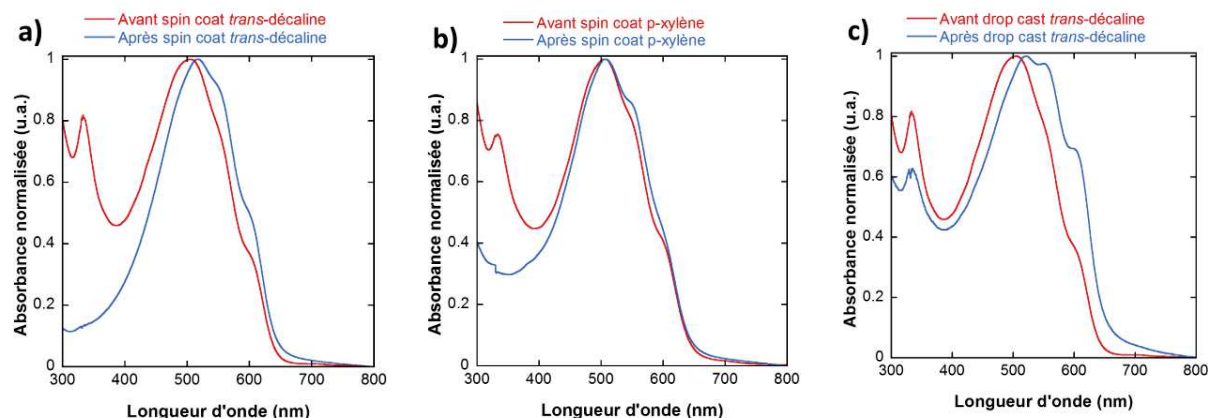


Figure 5: Spectres d'absorption UV-Visible des films minces non recuits de **P3HT:PCBM** obtenus à partir de spin coating de solutions initiales dans l'ODCB. Comparaison avant et après a) spin-coating de *trans*-décaldine à température ambiante, b) spin-coating de *p*-xylène à 100 °C et c) drop casting de *trans*-décaldine à 50 °C.

Nous avons donc essayé une méthode de traitement par vapeurs de solvant (SVA).

### III.2.c. Traitement par SVA de *trans*-décaldine d'un film obtenu par ODCB

Nous avons traité les films minces **P3HT:PCBM** (préalablement recuits ou non) par SVA de *trans*-décaldine à 170 °C d'après le protocole présenté Figure 6.

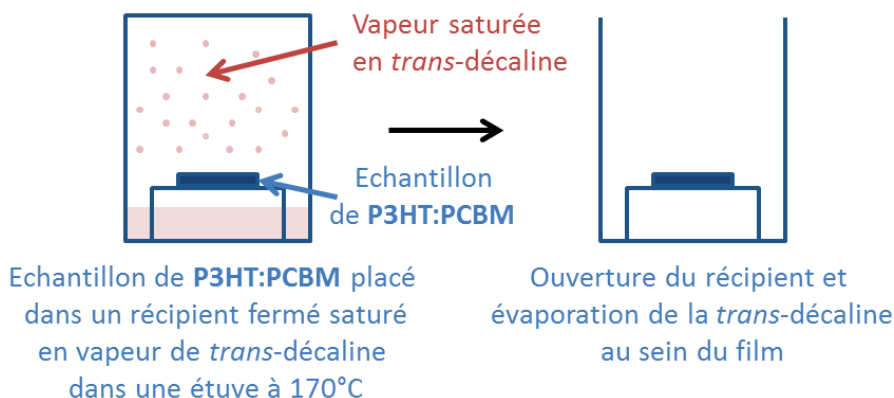


Figure 6: Traitement par SVA de *trans*-décaldine à 170 °C des films de **P3HT:PCBM**.

La *trans*-décaldine étant très peu volatile à température ambiante, nous avons dû faire ce traitement à une température proche de la température d'ébullition du solvant c'est à dire à

170 °C pendant environ 1 heure. On obtient les spectres avant (en rouge) et après traitement (en bleu) présentés Figure 7.

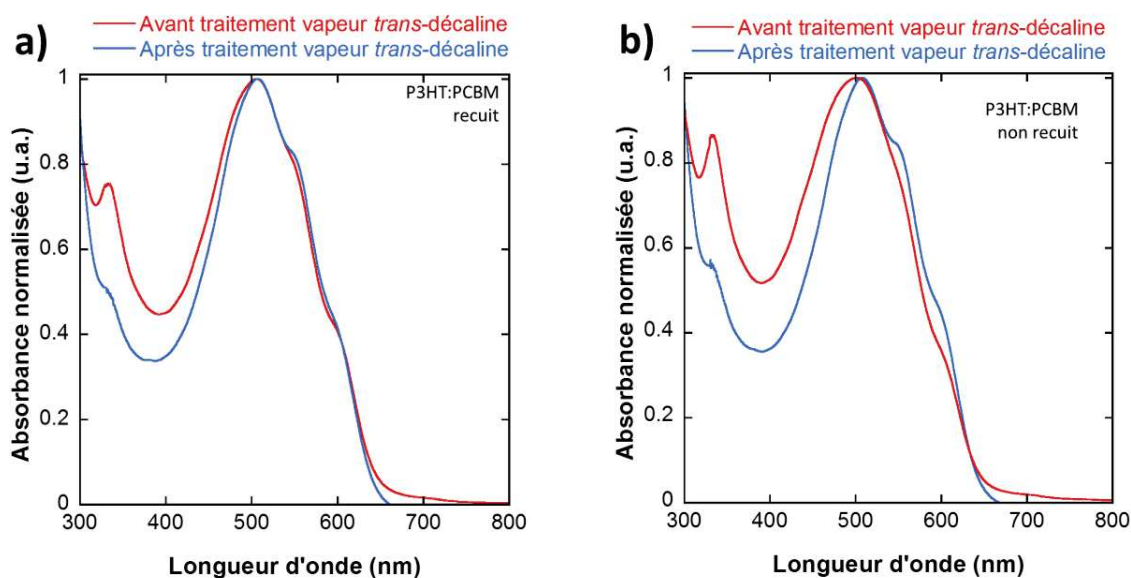


Figure 7: Spectres d'absorption UV-Visible des films minces de **P3HT:PCBM** obtenus à partir de spin coating de solutions initiales dans l'ODCB. Comparaison avant et après traitement par vapeur de *trans*-décaline à 190 °C pendant une journée pour un film a) recuit et b) non recuit.

Les films préalablement recuits à 160 °C ne voient pas la cristallinité du **P3HT** s'améliorer (Figure 7a spectre en bleu) et les films non recuits subissent une très légère amélioration insuffisante par rapport à la cristallinité pouvant être atteinte dans la *trans*-décaline (Figure 7b spectre en bleu).

En conclusion, la méthode consistant à partir d'un film mince de **P3HT:PCBM** homogène et de le traiter par du p-xylène ou de la *trans*-décaline ne permet pas d'améliorer la cristallinité du **P3HT** sans dissoudre le **PCBM**. En effet, le seul processus qui permet d'augmenter considérablement la cristallinité du **P3HT** (trempé dans la *trans*-décaline) est un processus qui enlève le **PCBM** des films minces. Il est de plus intéressant de noter que les différents traitements effectués sont plus efficaces sur les films minces de **P3HT:PCBM** non recuits.

Les post-traitements n'étant pas concluants, nous nous sommes intéressés à des mélanges de solvants.

### III.2.d. Effet de l'utilisation d'un mélange de solvants *trans*-décaldine/ODCB pour préparer les solutions de P3HT:PCBM

Nous avons donc changé le solvant des solutions initiales et nous avons étudié différentes proportions de *trans*-décaldine/ODCB. Nous avons spin-coaté ces solutions de P3HT:PCBM à chaud (100 °C) (Figure 8).

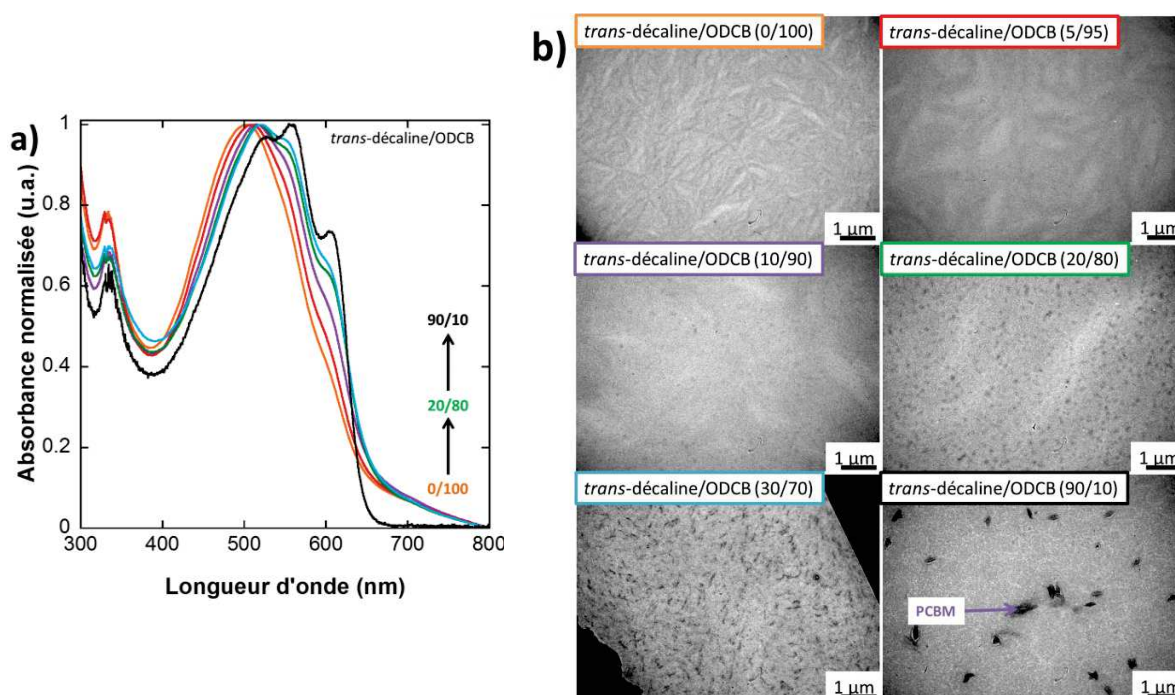


Figure 8: a) Evolution des spectres d'absorption UV-Visible des films minces de P3HT:PCBM obtenus à partir de spin coating de solutions initiales dans différentes proportions *trans*-décaldine/ODCB. b) Evolution morphologique correspondante obtenue par MET en champ clair.

Les spectres UV-Visible des films minces obtenus sont présentés (Figure 8a) en fonction de la proportion initiale de *trans*-décaldine utilisée. On remarque que plus la proportion de *trans*-décaldine est importante par rapport à l'ODCB, plus les films minces obtenus sont cristallins. On passe du spectre en orange pour 0 % de *trans*-décaldine au spectre en noir pour 90 % de *trans*-décaldine. Les images de MET en champ clair obtenues (Figure 8b) montrent la morphologie des films minces de P3HT:PCBM. Ainsi, on remarque qu'à 0 % de *trans*-décaldine (cadre orange), les films sont homogènes et présentent une morphologie fibrillaire alors qu'à partir de 20 % de

*trans*-décaldine (cadre vert) les films présentent des hétérogénéités avec des cristallites de **PCBM**. Si on regarde les spectres UV-Visible correspondant à 20 % de *trans*-décaldine (Figure 8a, spectre en vert) ou moins, le **P3HT** est très faiblement cristallisé. Il est difficile de trouver un compromis entre une bonne cristallinité du **P3HT** et l'homogénéité des films suivant la composition de solvant *trans*-décaldine/ODCB.

### III.2.e. Solutions de départ avec un mélange *trans*-décaldine/chlorobenzène

Si on prend à présent un mélange de solvants *trans*-décaldine/chlorobenzène et que l'on étudie la cristallinité et l'homogénéité des films de **P3HT:PCBM** déposé à chaud à 100 °C et en mode dynamique, on obtient les spectres UV-Visible présentés Figure 9a.

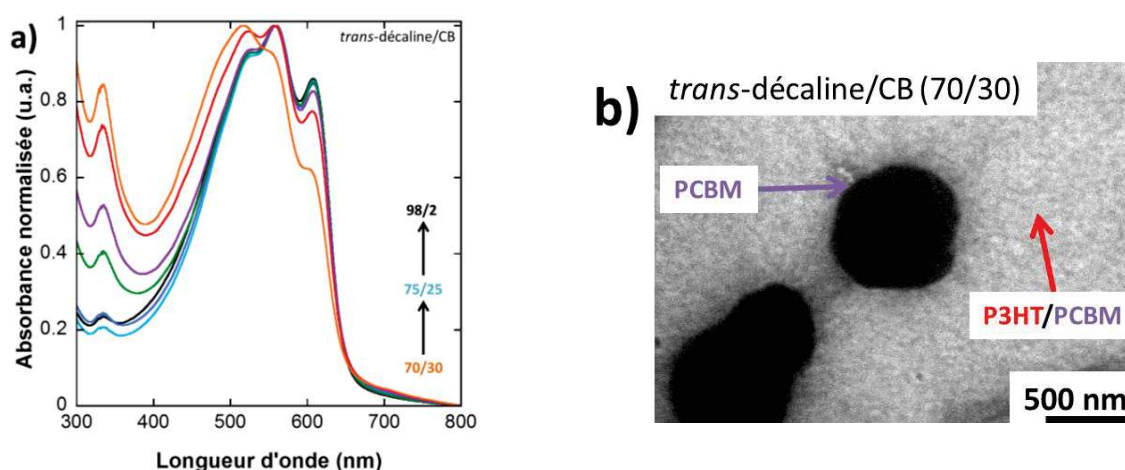


Figure 9: a) Evolution des spectres d'absorption UV-Visible des films minces de **P3HT:PCBM** obtenus à partir de spin coating de solutions initiales dans différentes proportions *trans*-décaldine/CB. b) Image obtenue par MET en champ clair du film mince obtenu à partir d'une proportion *trans*-décaldine/CB de 70/30.

On remarque à nouveau qu'en augmentant la proportion de *trans*-décaldine par rapport au chlorobenzène, le **P3HT** est mieux cristallisé au sein des films minces **P3HT:PCBM**. On passe du spectre en orange pour 70 % de *trans*-décaldine au spectre en noir pour 98 % de *trans*-décaldine (Figure 9a). Au-delà de 70 % de *trans*-décaldine, le **P3HT** commence à être bien cristallisé. Si on analyse par MET en champ clair ce même film préparé avec 70 % de *trans*-décaldine (Figure 9b),

on remarque des grosses hétérogénéités liées notamment à une séparation de phase entre le **P3HT** (zones en gris clair) et le **PCBM** (zones en noir foncé d'environ 500 nm de diamètre).

Le mélange *trans*-décaldine/chlorobenzène n'est donc pas adapté à l'obtention de films minces bien cristallisés et homogènes de **P3HT:PCBM** car les films minces présentent des agrégats de **PCBM** de grande taille (défavorable pour la séparation et l'extraction des charges).

### III.2.f. Solutions de départ avec un mélange *trans*-décaldine/p-xylène

Les mélanges de solvants effectués dans les deux paragraphes précédents ont été réalisés entre la *trans*-décaldine et des bons solvants du **P3HT** et du **PCBM**<sup>18</sup>. Ces mélanges n'ont peut-être pas donné de très bons films parce que le chlorobenzène et l'ODCB sont de trop bons solvants. C'est pourquoi nous avons eu l'idée de remplacer ces bons solvants par un solvant moins bon comme le p-xylène. Nous avons donc élaboré des films minces de **P3HT:PCBM** à partir de solutions dans différentes proportions de *trans*-décaldine/p-xylène déposées à chaud à 100 °C. Les spectres d'absorption UV-Visible des films obtenus sont présentés ci-dessous (Figure 10a).

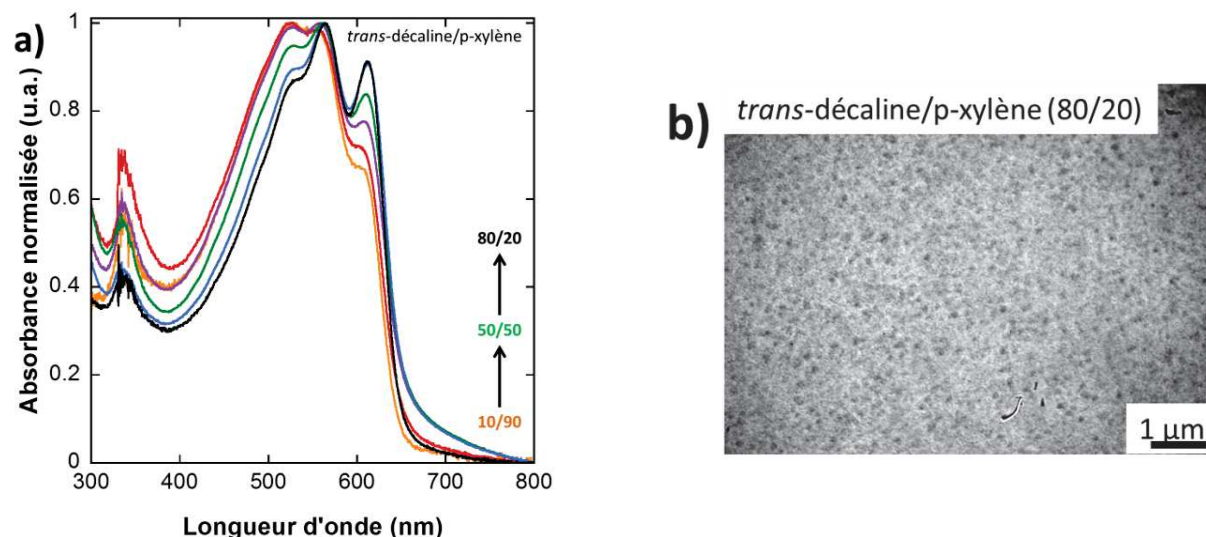


Figure 10: a) Evolution des spectres d'absorption UV-Visible des films minces de **P3HT:PCBM** spin-coatés à partir de *trans*-décaldine/p-xylène en différentes proportions. b) Image obtenue par MET en champ clair du film mince obtenu à partir d'une solution dans le mélange *trans*-décaldine/p-xylène (80/20)



On remarque que même à très faible proportion de *trans*-décaldine (10 %, spectre en orange), le **P3HT** possède déjà une structure vibronique mieux définie que pour les films réalisés à partir d'ODCB. Si on augmente la proportion de *trans*-décaldine, le **P3HT** devient de plus en plus cristallin pour atteindre le spectre en noir à 80 % de *trans*-décaldine. La cristallinité peut être évaluée grâce au rapport  $A_{0-0}/A_{0-1} = 0.91296$  où  $W = 26$  meV (largeur de bande excitonique<sup>19</sup>). Cette valeur de  $W$  est extrêmement faible et traduit un haut taux de cristallinité du **P3HT**. Les films obtenus avec cette proportion de *trans*-décaldine (80 %) ont été analysés par MET en champ clair (Figure 10b). L'image en champ clair montre un film homogène avec quelques hétérogénéités mais beaucoup plus petites que celles obtenues précédemment dans les autres mélanges de solvants. Le mélange 80 % de *trans*-décaldine et 20 % de *p*-xylène permet d'avoir une excellente cristallinité du **P3HT** et des films homogènes. C'est donc ce mélange de solvants *trans*-décaldine/*p*-xylène 80/20 que nous avons choisi pour élaborer nos cellules solaires.

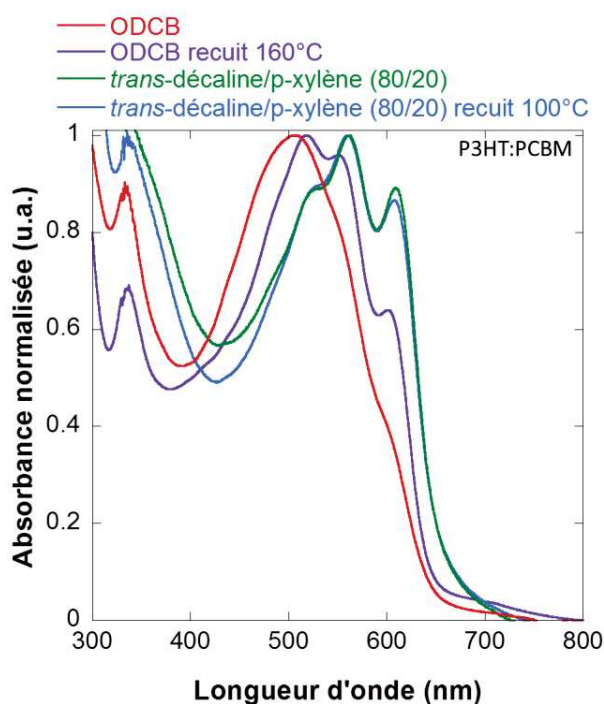


Figure 11: Comparaison des spectres d'absorption UV-Visible des films minces de **P3HT:PCBM** obtenus à partir de spin coating de solutions initiales dans différents solvants (ODCB et *p*-xylène) et avec et sans traitement thermique.

Les films obtenus dans le mélange *trans*-dédaldine/*p*-xylène (spectres vert et bleu) ne varient pas après recuit et la cristallinité du **P3HT** est meilleure que celle des films obtenus en présence

d'ODCB (spectres rouge et violet) même après recuit (spectre en violet). Donc, en présence de *trans*-décaline, aucun recuit thermique n'est nécessaire afin d'améliorer la cristallinité du **P3HT** après dépôt des couches actives.

En conclusion, nous pouvons noter que le solvant de la solution initiale de **P3HT:PCBM** joue un rôle fondamental sur la cristallinité des matériaux mais aussi sur leur morphologie à l'état solide. Ainsi, par un jeu de mélange de solvants, il est possible de contrôler à la fois ces deux paramètres.



## IV. Cellules solaires avec agents nucléants

Les cellules solaires ont été élaborées en partenariat avec Nicolas Zimmerman du laboratoire ICube. Les différents paramètres que l'on peut obtenir suite à l'analyse des cellules solaires sont présentés dans l'annexe de ce chapitre dans la partie expérimentale.

La morphologie fine des films minces des cellules solaires n'a pas pu être étudiée par MET en champ clair à cause de l'épaisseur des films. Cette morphologie n'est étudiée qu'optiquement ou par les valeurs de  $V_{OC}$ , FF et  $J_{SC}$ .

### IV.1. Conditions de mélange

L'étape d'élaboration des cellules solaires se faisant en boîte à gants, nous devons utiliser des solvants anhydres. La *trans*-décaline anhydre n'existant pas, nous avons décidé de la remplacer par de la décaline anhydre. Pour vérifier que le **P3HT** a le même comportement dans la *trans*-décaline et dans la décaline, nous avons analysé sa cristallinité dans ce solvant (Figure 9 Partie expérimentale). Le comportement du **P3HT** est identique dans la *trans*-décaline et dans la décaline, donc la décaline anhydre sera utilisée pour fabriquer nos cellules solaires.

Nous avons donc choisi d'élaborer des cellules solaires à partir de solution dans le mélange décaline/p-xylène anhydre (80/20) avec **P3HT:PCBM**:organogélateur en proportion 1:0.7:0.2 et **P3HT:PCBM** en proportion 1:0.7. La proportion d'organogélateur a été choisie en cohérence avec ce que le **Chapitre IV** nous a présenté comme résultats. En effet, pour la proportion organogélateur:**P3HT** 1:5 les morphologies en shish-kebab ont été obtenues. Nous n'avons pas choisi la proportion 1:1 car en analysant les mobilités des organogélateurs utilisés, une trop grande proportion de ceux-ci pourrait agir comme un poison sur le rendement de conversion des cellules solaires.

Nous avons aussi choisi de comparer nos résultats avec des cellules solaires préparées à partir de décaline anhydre et d'ODCB anhydre **P3HT:PCBM** (1:0.7) et **P3HT:PCBM:PBIC8** (1:0.7:0.2). Comme présenté dans le **Chapitre IV** précédent, nous avons décidé d'établir nos composites par un protocole séquentiel pour les solutions à partir de décaline anhydre et de décaline/p-xylène anhydre afin d'obtenir nos nanostructures en shish-kebabs organogélateur:**P3HT**. Pour ce faire,

nous avons dû déterminer les températures de fusion de nos organogélateurs et de cristallisation du **P3HT**. Les concentrations utilisées dans la solution initiale pour réaliser des cellules solaires étant de 20 mg/mL au total, nous avons donc des concentrations de :

- 11.8 mg/mL de **P3HT** et 8.2 mg/mL de **PCBM** pour les solutions des cellules solaires **P3HT:PCBM**

- 10.5 mg/mL de **P3HT**, 7.3 mg/mL de **PCBM** et 2.1 mg/mL d'organogélateur pour les cellules solaires **P3HT:PCBM:organogélateur**. Pour ce dernier type de cellules solaires, nous sommes partis de deux solutions que nous avons mélangées. La solution S1 est à 21 mg/mL de **P3HT** et 14.6 mg/mL de **PCBM** dans 0.5 mL de solvant et la solution S2 est à 4.2 mg/mL d'organogélateur dans 0.5 mL de solvant. En les mélangeant, on obtient donc bien les concentrations voulues dans 1 mL de solvant.

En établissant un protocole séquentiel, il nous faut connaître les températures de cristallisation du **P3HT** à 21 mg/mL et les températures de fusion de nos organogélateurs à 4.2 mg/mL. Ces températures ont été mesurées par DSC (les études par spectroscopie FTIR étant trop complexes dans des mélanges de solvants) et sont reportées dans le Tableau 3 ci-dessous.

Solvant	<i>trans</i> -décaline/p-xylène anhydre (80/20)						<i>trans</i> -décaline anhydre	
Composé	<b>NDI2L</b>	<b>NDI2R</b>	<b>NDI4R</b>	<b>PBIC8</b>	<b>DBS</b>	<b>P3HT</b>	<b>PBIC8</b>	<b>P3HT</b>
Température de fusion/ Cristallisation (°C)	89	112	103	> 100	> 100	< 60	> 100	< 80
$T_m$ (°C) : Température de mélange avec la solution <b>P3HT:PCBM</b>	70	90	90	100	100	-	100	-

Tableau 3: Températures de fusion (pour les agents nucléants) et de cristallisation (pour le **P3HT**) selon le solvant obtenues par DSC et détermination de la température de mélange des solutions agent seul et **P3HT:PCBM**.

On nomme **NDI2R** et **NDI4R** les gels de **NDI2** et **NDI4** refroidis rapidement et **NDI2L** le gel de **NDI2** refroidis lentement.

Les températures de mélange sont déterminées comme suit: ces températures doivent être supérieures à la température de cristallisation du **P3HT** (60 °C) et inférieures à celles de fusion

des organogélateurs. On en déduit donc des températures de mélanges  $T_m$  de nos solutions S1 et S2 et donc un protocole de mélange pour chaque composite (Figure 12).

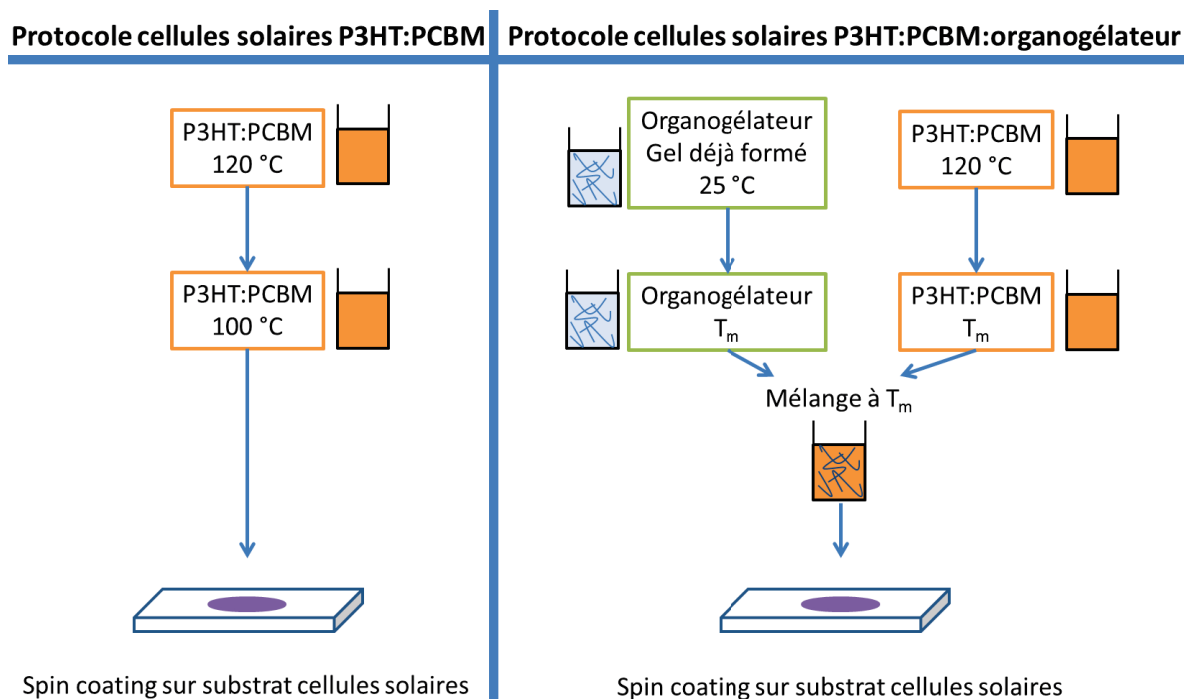


Figure 12: Protocole séquentiel proposé pour l'établissement de cellules solaires **P3HT:PCBM** et **P3HT:PCBM:organogélateur** dans la *trans*-décaldine et dans le mélange *trans*-décaldine/*p*-xylène (80/20).

Les solutions des organogélateurs ont été préparées une semaine à l'avance afin d'avoir leurs fibres bien formées. Pour les composés à base de NDI, les solutions ont été chauffées à 120 °C pendant 30 min puis ont subi soit un refroidissement rapide (trempé à 0 °C, **NDI2R** et **NDI4R**), soit un refroidissement lent (10 °C/heure **NDI2L**). Les solutions de **PBIC8** et de **DBS** ont été agitées pendant 1 heure à 120 °C puis trempées à 0 °C afin d'obtenir les fibres les plus fines possible de ces composés. Pendant la nuit avant le dépôt des solutions, les solutions de **P3HT:PCBM** sont mises à agitation à 100 °C, puis le jour même à 120 °C pendant 1h30. Puis ces solutions sont refroidies à la température  $T_m$  à laquelle elles vont être mélangées aux solutions d'organogélateurs. Pendant 20 minutes, les solutions de **P3HT:PCBM** et les solutions d'organogélateurs restent à  $T_m$  puis sont mélangées entre elles pendant 20 minutes. Les solutions obtenues sont ensuite spin-coatées sur les substrats des cellules solaires.

Avant dépôt de la cathode, les films sont recuits à 160 °C pour les cellules réalisées à partir d'ODCB et de décaline et à 100 °C pour celles à partir du mélange de solvants.

## IV.2. Résultats

### IV.2.a. Effet du solvant

#### (i) Cellules standard P3HT:PCBM (1:0.7)

Nous avons mesuré les caractéristiques des cellules solaires **P3HT:PCBM** avec différents solvants de départ pour étudier l'effet du solvant utilisé et donc du taux de cristallinité du **P3HT** sur le rendement de conversion énergétique des cellules solaires. Nous avons regroupé les résultats dans le Tableau 4 ci-dessous.

Solvant	Recuit	PCE (%)	$J_{SC}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	FF (%)	$V_{OC}$ (V)
ODCB	OUI	<b>3.1 (3.3)</b>	<b>6.9 (7.4)</b>	<b>71 (74)</b>	<b>0.61 (0.61)</b>
		0.1 (0.1)	0.8 (1.0)	28 (35)	0.48 (0.49)
décaline	OUI	1.1 (1.2)	4.6 (4.8)	50 (52)	0.47 (0.48)
		0.2 (0.2)	1.5 (1.7)	24 (27)	0.49 (0.50)
décaline / p-xylène	OUI	0.07 (0.08)	0.9 (1.0)	32 (47)	0.31 (0.44)
		0.02 (0.07)	0.2 (0.3)	51 (82)	0.19 (0.33)

Tableau 4: Récapitulatif des résultats obtenus pour les cellules solaires **P3HT:PCBM**: effet du solvant utilisé et du recuit sur les valeurs du rendement de conversion énergétique (PCE), de la densité de courant de court circuit  $J_{SC}$ , du Facteur de Forme (FF) et de la tension de circuit ouvert  $V_{OC}$ . Les valeurs présentées dans ce tableau sont les valeurs moyennes obtenues sur quatre cellules solaires. Les valeurs entre parenthèses sont les valeurs maximales obtenues.

Pour avoir une représentation plus visuelle, les rendements de conversion énergétiques en fonction du solvant et du recuit sont représentés sur la Figure 13a et les courbes I(V) des films **P3HT:PCBM** recuits sur la Figure 13b.

Les marqueurs pleins donnent les rendements des cellules recuites, les marqueurs creux ceux des cellules non recuites.

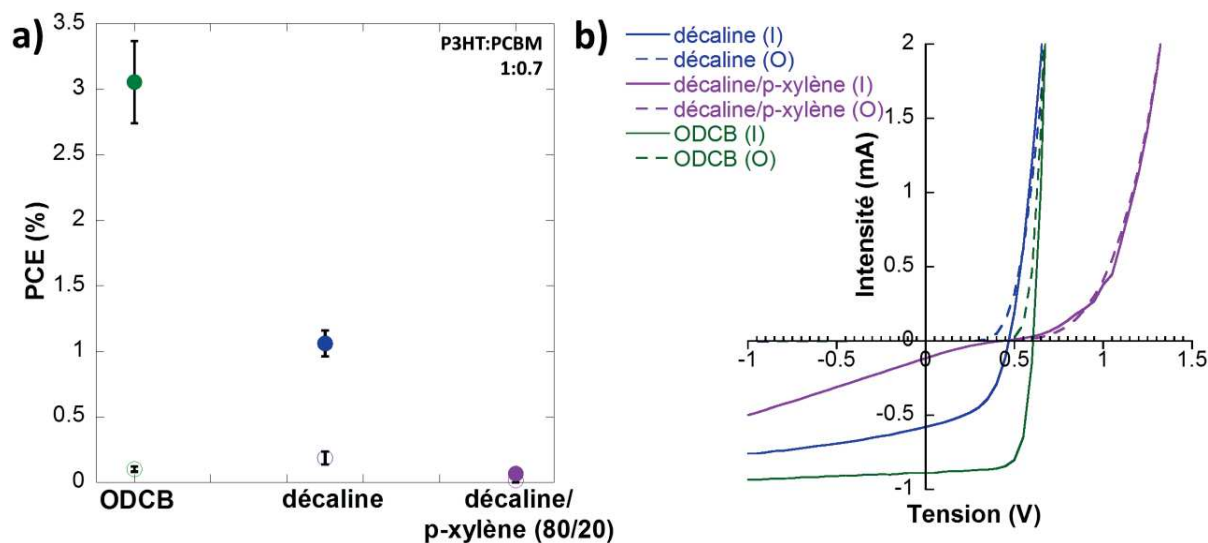


Figure 13: a) Valeurs du PCE (%) et b) courbes  $I(V)$  pour des films recuits en fonction du solvant pour les cellules solaires **P3HT:PCBM**. Les lettres *I* et *O* réfèrent aux courbes sous illumination et sous obscurité respectivement.

Si on compare les cellules solaires **P3HT:PCBM** qui ont subi un recuit (marqueurs pleins) selon le solvant de départ utilisé (Figure 13a), on remarque que le rendement des cellules change très fortement. Il passe de 3.1 % pour des cellules produites à partir de solution dans l'ODCB à 1.1 % dans la décaline et 0.1 % pour le mélange décaline/p-xylène (80/20).

La cause de cette baisse de rendement peut être déterminée en analysant les courbes  $I(V)$  (Figure 13b). En effet, les valeurs de  $J_{SC}$  et de  $V_{OC}$  diminuent entre l'ODCB (vert), la décaline (bleu) et le mélange de solvants (violet) pour les films recuits et non recuits. A partir de solutions dans la décaline et dans le mélange décaline/p-xylène, les films de **P3HT:PCBM** présentent certes un haut de cristallinité du **P3HT** mais la morphologie de la couche active n'est pas idéale pour une bonne séparation des charges. Ceci montre donc que la taille des agrégats dans les films minces obtenus par décaline et décaline/p-xylène n'est pas assez petite comparée à celle des films obtenus par ODCB où le **P3HT** et le **PCBM** sont mieux solubles.

Les résultats obtenus ici entre les différents solvants sont à prendre avec précaution. Les films ont été recuits à 160 °C dans l'ODCB et la décaline contre 100 °C dans le mélange de solvants. La température de recuit n'était peut-être pas assez élevée pour pouvoir améliorer la morphologie fine et les contacts entre les domaines donneur et accepteur et donc obtenir un rendement optimal dans les cellules à partir de décaline/p-xylène.

**(i) Effet du solvant dans le cas de l'ajout d'un agent nucléant: exemple avec le PBIC8**

De la même manière que pour les cellules standards **P3HT:PCBM**, nous avons étudié l'effet de l'ajout d'un agent nucléant, le **PBIC8** dans ces cellules selon le solvant. Les valeurs caractéristiques des cellules mesurées sont présentées dans le Tableau 5 ci-dessous.

Agent nucléant	Solvant	Recuit	PCE (%)	$J_{SC}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	FF (%)	$V_{OC}$ (V)
<b>PBIC8</b>	ODCB	OUI	<b>2.1 (3.0)</b>	<b>6.5 (7.5)</b>	<b>53 (67)</b>	<b>0.59 (0.60)</b>
			0.9 (1.5)	4.0 (5.7)	40 (51)	0.51 (0.58)
	décaline	OUI	1.1 (1.3)	3.9 (4.2)	49 (54)	0.56 (0.57)
			0.5 (0.6)	2.4 (2.7)	41 (45)	0.53 (0.56)
	décaline / p-xylène	OUI	0.5 (0.8)	2.6 (3.2)	35 (42)	0.56 (0.57)
			0.1 (0.2)	0.8 (1.1)	31 (69)	0.49 (0.53)

Tableau 5: Récapitulatif des résultats obtenus selon les cellules solaires **P3HT:PCBM:PBIC8** étudiées: effet du solvant et du recuit sur les valeurs de PCE, de  $J_{SC}$ , du FF et de  $V_{OC}$ . Les valeurs présentées dans ce tableau sont les valeurs moyennes obtenues sur quatre cellules solaires. Les valeurs entre parenthèses sont les valeurs maximales obtenues.

Comme pour les cellules **P3HT:PCBM**, on note une nette diminution des performances dans ces cellules solaires si l'on passe de l'ODCB à la décaline. Cette diminution peut à nouveau être expliquée par la morphologie des films dans la décaline et le mélange de solvants. Pourtant, comme pour les cellules **P3HT:PCBM**, les films sont plus homogènes dans le mélange de solvants que dans la décaline pure mais le rendement est plus faible dans le mélange de solvants. A nouveau, on pourrait expliquer ce problème par le fait que la température de recuit des cellules réalisée dans le mélange de solvants n'est que de 100 °C contrairement aux films dans la décaline qui ont été recuit à 160 °C.

En revanche, plusieurs points positifs sont à relever. Le premier est que des cellules **P3HT:PCBM:PBIC8** obtenues à partir de solvants où le **PBIC8** nucléé le **P3HT** (décaline et mélange de solvants) présentent un rendement supérieur aux cellules **P3HT:PCBM** de référence à partir de ces solvants. Ceci prouve bien l'effet nucléant dans la décaline et le mélange décaline/p-xylène du **PBIC8** sur le **P3HT**.

Le deuxième point est que pour toutes les cellules non recuites, les cellules **P3HT:PCBM:PBIC8** présentent un rendement plus élevé (jusqu'à 9 fois plus) que les cellules **P3HT:PCBM** à partir d'ODCB.

Nous avons donc choisi d'élaborer des cellules solaires **P3HT:PCBM**:agent nucléant dans un même solvant (décaline/p-xylène) afin de pouvoir comparer l'effet de chaque agent sur les propriétés des cellules solaires obtenues.

#### **IV.2.b. Impact de l'agent nucléant sur les rendements des cellules P3HT:PCBM:organogélateur à partir de solution dans le mélange décaline/p-xylène**

Nous avons donc élaboré un protocole de préparation des cellules solaires **P3HT:PCBM** et **P3HT:PCBM**:agent nucléant dans le mélange décaline/p-xylène anhydre (80/20) (Figure 12).

Les agents nucléants utilisés sont le **PBIC8**, le **NDI2** et **NDI4** et le dibenzylidène sorbitol (**DBS**) qui est une référence en tant qu'agent nucléant<sup>20,21</sup>.

Nous avons caractérisé ces cellules avant et après recuit thermique. Les recuits thermiques ont été effectués avant le dépôt de la cathode sur la couche active. On sélectionne un procédé d'élaboration commun à toutes les cellules (solvant utilisé et température de recuit) et on compare avec les cellules de référence **P3HT:PCBM**. Le solvant utilisé est le mélange décaline/p-xylène (80/20) car il permet d'obtenir des films homogènes et une bonne cristallinité du **P3HT**. D'après les études de stabilité des fibres des agents décrites dans les chapitres précédents, on peut déterminer une température maximale de recuit des cellules solaires sans que les fibres de nos agents nucléants transitent dans une autre forme. La température de recuit que nous appliquons aux cellules solaires **P3HT:PCBM**:agent nucléant décaline/p-xylène (80/20) est de 100 °C pendant 15 minutes.

Si maintenant, on compare les rendements de conversion énergétiques obtenus à partir de solutions dans le mélange décaline/p-xylène (80/20) pour les cellules solaires **P3HT:PCBM** et **P3HT:PCBM**:agent nucléant, on obtient les valeurs présentées dans le Tableau 6 ci-dessous. Les valeurs du rendement de conversion énergétique ainsi que les courbes I(V) pour les cellules **P3HT:PCBM** et **P3HT:PCBM:NDI2R** à partir de décaline/p-xylène sont présentées sur la Figure 14.



Agent nucléant	Recuit	PCE (%)	$J_{SC}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	FF (%)	$V_{OC}$ (V)
Sans	OUI	0.07 (0.08)	0.9 (1.0)	32 (47)	0.31 (0.44)
		0.02 (0.07)	0.2 (0.3)	51 (82)	0.19 (0.33)
DBS	OUI	0.005 (0.01)	0.3 (0.5)	40 (60)	0.08 (0.11)
		0.02 (0.03)	0.4 (0.5)	38 (59)	0.15 (0.23)
PBIC8	OUI	0.5 (0.8)	2.6 (3.2)	35 (42)	0.56 (0.57)
		0.1 (0.2)	0.8 (1.1)	31 (69)	0.49 (0.53)
NDI2R	OUI	<b>1.3 (1.5)</b>	<b>5.1 (5.2)</b>	49 (55)	0.51 (0.54)
		1.0 (1.1)	0.4 (0.4)	48 (49)	0.53 (0.54)
NDI2L	OUI	0.5 (0.6)	2.6 (2.7)	45 (47)	0.47 (0.49)
		0.2 (0.3)	1.6 (1.7)	39 (42)	0.39 (0.41)
NDI4R	OUI	1.0 (1.2)	3.4 (3.5)	51 (57)	0.57 (0.58)
		0.8 (0.9)	3.4 (3.4)	43 (46)	0.58 (0.58)

Tableau 6: Récapitulatif des résultats obtenus selon les cellules solaires **P3HT:PCBM:agent nucléant** étudiées dans le mélange décaline/p-xylène, de l'agent utilisé et du recuit sur les valeurs de (PCE), de  $J_{SC}$ , du FF et de  $V_{OC}$ . Les valeurs présentées dans ce tableau sont les valeurs moyennes obtenues sur quatre cellules solaires. Les valeurs entre parenthèses sont les valeurs maximales obtenues.

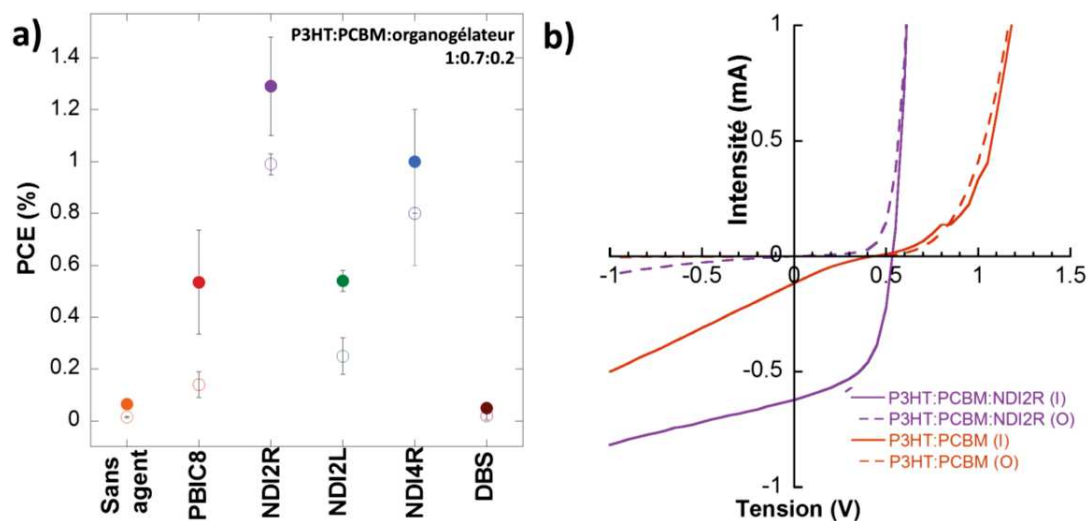


Figure 14: a) Comparaison des rendements des cellules solaires obtenus selon l'agent nucléant utilisé à partir de solutions initiales dans le mélange décaline/p-xylène (80/20) pour des cellules avant (marqueurs creux) et après recuit (marqueurs pleins).

Les marqueurs pleins donnent les rendements des cellules après recuit à 100 °C, les marqueurs creux ceux avant recuit. Sur la Figure 14a, on voit très nettement que pour un même solvant décaline/p-xylène, le rendement est amélioré en présence d'agent nucléant passant de 0.1 % pour les cellules solaires **P3HT:PCBM** simple (marqueurs oranges) à jusqu'à 1.3 % pour les cellules **P3HT:PCBM:NDI2R** (marqueur violet plein). Ce qui prouve à priori l'effet nucléant de nos organogélateurs sur le **P3HT**.

Les cellules **P3HT:PCBM:DBS** en revanche n'ont pas donné des films homogènes ce qui explique le faible rendement obtenus (moins de 0.02 %, marqueurs bruns).

On peut de plus noter que les cellules utilisant comme agent nucléant le **NDI2R** présentent un rendement supérieur (jusqu'à 3 fois) à celles utilisant le **NDI2L**. Les fibres de plus grandes taille de **NDI2** ont un plus fort impact sur les performances des cellules solaires **P3HT:PCBM** que les fibres de petite taille de **NDI2**.

A partir des graphes I(V) (Figure 14b), on peut noter des différences entre les cellules avec et sans agents nucléants. En effet, pour toutes les cellules avec agent nucléant, les valeurs de  $V_{OC}$ ,  $J_{SC}$  et de  $FF$  sont plus élevées que dans celles **P3HT:PCBM**. Ceci laisse suggérer que les agents nucléants exercent un contrôle sur la morphologie de la couche active et que ce contrôle permet d'améliorer le rendement final.

On peut de plus noter que les rendements obtenus pour les cellules solaires sans recuit avec agent nucléant sont meilleurs (jusqu'à 1 % pour les cellules **P3HT:PCBM:NDI2R**, marqueur violet creux) que le rendement obtenu pour des cellules **P3HT:PCBM** non recuites à partir d'ODCB (0.1 %). *L'ajout d'un agent nucléant permet donc d'augmenter le rendement des cellules solaires **P3HT:PCBM** sans passer par une étape de recuit thermique.*

### **IV.3. Discussion**

Nous avons démontré que l'ajout d'un agent nucléant permettait d'augmenter le rendement de conversion énergétique des cellules solaires **P3HT:PCBM** dans le mélange décaline/p-xylène et même d'être meilleure que celles non recuites à partir d'ODCB.

Pourtant, les agents nucléants utilisés ici ne sont pas ou pas bons porteurs de charges. On s'attendrait à ce qu'ils agissent comme des « poisons » dans les caractéristiques des cellules

photovoltaïques. Lorsqu'on s'intéresse dans la littérature à l'utilisation d'additifs utilisés dans les cellules solaires, on peut trouver des exemples où le rendement est amélioré.

C'est le cas par exemple de Bechara et al.<sup>10</sup> et de Dargie Hailu Deribew<sup>22</sup> qui ont utilisé des copolymères à block ou Sharenko et al.<sup>23</sup> avec l'utilisation de dérivés du dibenzylidène sorbitol (**DMDBS**) comme additifs.

En ajoutant ces composés en proportions faibles dans les cellules solaires (moins de 10 % en masse pour les copolymères à block et de 1 % en masse pour le **DMDBS**), les rendements de conversion énergétiques ont pu être multipliés jusqu'à 6 fois. Dans le cas du **DMDBS**, l'ajout de cet additif a permis de contrôler la taille des matériaux au sein de la couche active: le **DMDBS** a réduit la taille du matériau accepteur et permis ainsi une meilleure séparation des charges au sein de la couche active. Dans le cas des copolymères à blocks, leur présence permet d'augmenter la cristallinité du **P3HT** et cela induit des agrégats de **PCBM** plus homogènes. Les additifs utilisés agissent sur la morphologie des domaines accepteur et donneur de la couche active des cellules solaires.

Dans notre cas, l'utilisation d'agent nucléant permet de contrôler la cristallisation du **P3HT** et surement par la même occasion la taille des agrégats de **PCBM**. Cependant, dans notre mélange de solvants décaline/p-xylène, le **P3HT** est probablement « trop » cristallisé. En effet, suite au recuit, on remarque que les spectres UV-Visible des cellules solaires présentent quasiment le même spectre qu'avant recuit (Figure 15a pour les cellules **P3HT:PCBM:DBS**).

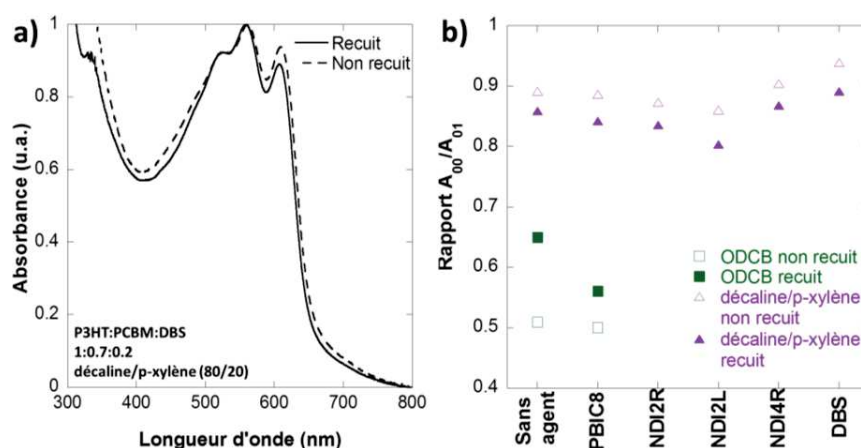


Figure 17 : a) Spectres d'absorption UV-Visible des cellules solaires **P3HT:PCBM:DBS** avant (pointillés) et après recuit (trait plein) et b) Rapport  $A_{0.0}/A_{0.1}$  du **P3HT** dans les différentes cellules solaires élaborées.

On peut même remarquer que le rapport  $A_{0-0}/A_{0-1}$  est légèrement plus faible après recuit ce qui veut dire que le **P3HT** est légèrement moins cristallisé après recuit dans le mélange décaline/p-xylène (Figure 15b ▲).

On peut donc imaginer que le **P3HT** bien cristallisé en film mince n'a pas pu bien se réorganiser avec le **PCBM** avec la température de recuit qu'on lui a imposée. Il aurait fallu faire une étude selon la température de recuit des cellules pour déterminer s'il y a une température optimale de recuit à laquelle les films minces de **P3HT:PCBM** bien cristallisés à partir de décaline/p-xylène peuvent se réorganiser. Cette réorganisation pourrait conduire à une morphologie idéale avec des contacts entre domaines donneur et accepteur optimisés.

Dans les travaux de Berson et al.<sup>24</sup>, les fibrilles de **P3HT** obtenues dans le p-xylène, mélangées à du **PCBM** donnent des cellules solaires avec un rendement de 3.6 % (sans traitement thermique). Ce rendement est meilleur que ce que nous avons obtenu pour les cellules dans le mélange décaline/p-xylène. Pourtant la cristallinité des films obtenus observée par spectroscopie UV-Visible est plus faible que dans notre cas avec un mélange décaline/p-xylène (80/20). D'après ces auteurs, ceci peut s'expliquer par le fait que l'on ait besoin d'un minimum de désordre au sein des films minces pour assurer un contact étroit entre les fibres du **P3HT** et les domaines du **PCBM**.

Une étude du rendement de conversion énergétique des cellules solaires **P3HT:PCBM** en fonction du taux de cristallinité du **P3HT** pourrait confirmer cette hypothèse.

## **V. Conclusion**

Nous avons donc élaboré des cellules solaires **P3HT:PCBM** et **P3HT:PCBM:organogélateur** à partir de solutions dans différents solvants. Nous avons établi un protocole de préparation bien défini afin d'obtenir nos nano-composites organogélateur:**P3HT** au sein de la couche active avec une très bonne cristallinité du **P3HT** et des films homogènes. Ces cellules solaires ont été obtenues à partir de solutions dans le mélange décaline/p-xylène anhydre en proportion 80/20. Le rendement de celles-ci est nettement augmenté en présence d'organogélateurs (jusqu'à 10 fois plus). Les organogélateurs utilisés ont à priori bien rempli leur fonction d'agent nucléant. Le rendement maximal obtenu en présence d'agent nucléant (1.3 %) ne dépasse pas celui obtenu pour des cellules solaires de **P3HT:PCBM** à partir d'ODCB (3.1 %). Ceci est contradictoire avec ce que l'on aurait pu supposer en voyant les spectres UV-Visible des films minces de **P3HT:PCBM** à partir d'ODCB et de décaline/p-xylène où les films minces établis à partir du mélange de solvants sont nettement plus cristallins que ceux à partir d'ODCB. On suppose donc que le mélange décaline/p-xylène permet d'avoir des films très cristallisés mais que le degré de cristallinité est trop élevé et présente donc une interface trop abrupte entre les domaines accepteur et donneur des films minces.

Un point positif cependant, si on compare les cellules solaires sans recuit, l'ajout des agents nucléants permet d'augmenter jusqu'à 10 fois la valeur du rendement des cellules solaires par rapport aux cellules classiques **P3HT:PCBM** sans agents nucléant à partir d'ODCB. L'ajout d'un agent nucléant permet d'augmenter le rendement des cellules solaires sans passer par une étape de recuit thermique ce qui présente un certain intérêt pour des applications en OPV. On note aussi que nous travaillons sans solvants chlorés ce qui représente un avantage d'un point de vue environnemental.

## Bibliographie

- (1) Erb, T.; Zhokhavets, U.; Gobsch, G.; Raleva, S.; Stühn, B.; Schilinsky, P.; Waldauf, C.; Brabec, C. J. Correlation Between Structural and Optical Properties of Composite Polymer/Fullerene Films for Organic Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 1193–1196.
- (2) Wu, W.-R.; Jeng, U.-S.; Su, C.-J.; Wei, K.-H.; Su, M.-S.; Chiu, M.-Y.; Chen, C.-Y.; Su, W.-B.; Su, C.-H.; Su, A.-C. Competition between Fullerene Aggregation and Poly(3-Hexylthiophene) Crystallization upon Annealing of Bulk Heterojunction Solar Cells. *ACS Nano* **2011**, *5*, 6233–6243.
- (3) Aloui, W.; Adhikari, T.; Nunzi, J.-M.; Bouazizi, A. Effect of Thermal Annealing on the Structural, Optical and Dielectrical Properties of P3HT:PC70BM Nanocomposites. *Mater. Res. Bull.* **2016**, *78*, 141–147.
- (4) Kiel, J. W.; Eberle, A. P. R.; Mackay, M. E. Nanoparticle Agglomeration in Polymer-Based Solar Cells. *Phys. Rev. Lett.* **2010**, *105*.
- (5) Miller, S.; Fanchini, G.; Lin, Y.-Y.; Li, C.; Chen, C.-W.; Su, W.-F.; Chhowalla, M. Investigation of Nanoscale Morphological Changes in Organic Photovoltaics during Solvent Vapor Annealing. *J Mater Chem* **2008**, *18*, 306–312.
- (6) Treat, N. D.; Nekuda Malik, J. A.; Reid, O.; Yu, L.; Shuttle, C. G.; Rumbles, G.; Hawker, C. J.; Chabinyk, M. L.; Smith, P.; Stingelin, N. Microstructure Formation in Molecular and Polymer Semiconductors Assisted by Nucleation Agents. *Nat. Mater.* **2013**, *12*, 628–633.
- (7) Luo, Y.; Santos, F. A.; Wagner, T. W.; Tsoi, E.; Zhang, S. Dynamic Interactions between Poly(3-Hexylthiophene) and Single-Walled Carbon Nanotubes in Marginal Solvent. *J. Phys. Chem. B* **2014**, *118*, 6038–6046.
- (8) Misra, R. D. K.; Depan, D.; Challa, V. S. A.; Shah, J. S. Supramolecular Structures Fabricated through the Epitaxial Growth of Semiconducting poly(3-Hexylthiophene) on Carbon Nanotubes as Building Blocks of Nanoscale Electronics. *Phys Chem Chem Phys* **2014**, *16*, 19122–19129.
- (9) Liu, J.; Zou, J.; Zhai, L. Bottom-up Assembly of Poly(3-Hexylthiophene) on Carbon Nanotubes: 2D Building Blocks for Nanoscale Circuits. *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, *30*, 1387–1391.

- (10) Bechara, R.; Leclerc, N.; Lévêque, P.; Richard, F.; Heiser, T.; Hadziioannou, G. Efficiency Enhancement of Polymer Photovoltaic Devices Using Thieno-Thiophene Based Copolymers as Nucleating Agents for Polythiophene Crystallization. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *93*, 013306.
- (11) Sarbu, A. Structure et auto-organisation d'organogélateurs électron-accepteurs à base de pérylène bisimide, Université de Strasbourg, 2014.
- (12) Tremel, K.; Ludwigs, S.; Morphology of P3HT in Relation to Optical and Electrical Properties, P3HT Revisited - From Molecular Scale to Solar Cell Devices.
- (13) Molla, M. R.; Ghosh, S. Structural Variations on Self-Assembly and Macroscopic Properties of 1,4,5,8-Naphthalene-Diimide Chromophores. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 95–105.
- (14) Guan, Z.-L.; Bok Kim, J.; Loo, Y.-L.; Kahn, A. Electronic Structure of the poly(3-Hexylthiophene):indene-C<sub>60</sub> Bisadduct Bulk Heterojunction. *J. Appl. Phys.* **2011**, *110*, 043719.
- (15) Moliton, A. *Electronique et Optoélectronique Organiques* Ed Springer 2011
- (16) Hamidi-Sakr, A.; Biniek, L.; Fall, S.; Brinkmann, M. Precise Control of Lamellar Thickness in Highly Oriented Regioregular Poly(3-Hexylthiophene) Thin Films Prepared by High-Temperature Rubbing: Correlations with Optical Properties and Charge Transport. *Adv. Funct. Mater.* **2016**, *26*, 408–420.
- (17) Kolhe, N. B.; Devi, R. N.; Senanayak, S. P.; Jancy, B.; Narayan, K. S.; Asha, S. K. Structure Engineering of Naphthalene Diimides for Improved Charge Carrier Mobility: Self-Assembly by Hydrogen Bonding, Good or Bad? *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 15235.
- (18) Ruoff, R. S.; Tse, D. S.; Malhotra, R.; Lorents, D. C. Solubility of Fullerene (C<sub>60</sub>) in a Variety of Solvents. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 3379–3383.
- (19) Clark, J.; Chang, J.-F.; Spano, F. C.; Friend, R. H.; Silva, C. Determining Exciton Bandwidth and Film Microstructure in Polythiophene Films Using Linear Absorption Spectroscopy. *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *94*, 163306.
- (20) Mercurio, D. J.; Spontak, R. J. Morphological Characteristics of 1,3:2,4-Dibenzylidene Sorbitol/Poly(propylene Glycol) Organogels. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 2091–2098.
- (21) Mitra, D.; Misra, A. Study on the Effect of Dibenzylidene Sorbitol as a Nucleating Agent on the Crystallization and Morphology of Poly (Ethylene Terephthalate). *J. Appl. Polym. Sci.* **1988**, *36*, 387–402.



- (22) Deribew, D. H. Structure, Morphology and Performance Relationships of Organic Photovoltaic Devices: The Block Copolymer Approach, Université Sciences et Technologies-Bordeaux I, 2013.
- (23) Sharenko, A.; Treat, N. D.; Love, J. A.; Toney, M. F.; Stingelin, N.; Nguyen, T.-Q. Use of a Commercially Available Nucleating Agent to Control the Morphological Development of Solution-Processed Small Molecule Bulk Heterojunction Organic Solar Cells. *J Mater Chem A* **2014**, *2*, 15717–15721.
- (24) Berson, S.; De Bettignies, R.; Bailly, S.; Guillerez, S. Poly(3-Hexylthiophene) Fibers for Photovoltaic Applications. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 1377–1384.

*Chapitre V: Utilisation d'organogélateurs à cœur PBI et NDI comme agents nucléants au sein de cellules solaires organiques*

## ***Conclusion générale***

Ce travail de thèse a permis de tester l'utilisation d'agents nucléants de type organogélateurs pour la nano-structuration de couches actives au sein de cellules photovoltaïques organiques. Cette thèse a permis d'aborder différents volets nécessaires à la maîtrise de la croissance de nano-composites polymère conducteur/organogélateur conjugué présentant une morphologie de type shish-kebab.

Dans un premier temps, il s'agissait de comprendre et de contrôler le processus d'agrégation en solution et à l'état solide des organogélateurs c'est à dire des composés à cœurs NDI N,N' substitués.

Dans une première partie, nous avons étudié les propriétés physicochimiques, morphologiques et structurales de deux composés à cœurs NDI substitués par des groupements amides et des groupements trialkoxyphényles (**NDI2** et **NDI4**). Pour les deux composés utilisés, le mode d'auto-assemblage en solution mène à une phase gel dans certains solvants (organogélateurs) et est dicté uniquement par les liaisons hydrogène entre amides. L'influence de l'espaceur flexible entre le cœur NDI (où les interactions de  $\pi$ -stacking peuvent avoir lieu) et les groupements amides (liaisons hydrogène) sur ces propriétés a été analysée. En effet, le composé **NDI2** portant des espaceurs du type  $-(CH_2)_2-$  peut présenter plusieurs populations de liaisons hydrogène gouvernant l'auto-assemblage des molécules et il en résulte aussi plusieurs polymorphes (quatre). Pour le composé **NDI4**, aucun polymorphisme n'est constaté et les liaisons hydrogène sont d'un seul type entre amides. Nous avons aussi montré que la morphologie des objets obtenus par auto-assemblage en solution peut être modulée par un choix judicieux des vitesses de trempe des fibres. Ainsi, pour une potentielle application photovoltaïque où les dimensions des domaines donneurs et accepteurs doivent être bien maîtrisées, une vitesse très lente de refroidissement des solutions donne des fibres de moins de 20 nm d'épaisseur. Les stabilités thermiques de ces fibres obtenues en solution ont été déterminées par spectroscopie d'absorption UV-Visible et un diagramme de phase a pu être construit dans la *trans*-décaline pour **NDI2** et **NDI4**. Il était primordial d'obtenir ce diagramme de phase pour l'élaboration de nos nano-composites avec le **P3HT** en solution car les fibres de

## Conclusion générale

nos composés à cœur NDI doivent être préformées à une température de cristallisation supérieure à celle du **P3HT** pour que la nucléation hétérogène ait lieu. Les fibres de chacun de ces composés ont été analysées par diffraction électronique et par DRX sur poudre (**NDI2**) et une maille a pu être proposée pour chacun des composés.

Dans une deuxième partie, nous avons étudié le polymorphisme du **NDI2** à l'état solide. Quatre formes distinctes ont été obtenues dont une par traitement en vapeurs de solvant et trois autres par un traitement thermique spécifique. Ces différentes formes présentent chacune des morphologies et des signatures spectroscopiques et structurales particulières. Un diagramme de transition de phase a été construit pour déterminer les domaines de stabilité de chacune de ces formes. Une phase cristalline a été obtenue dont la structure a été résolue par diffraction des rayons X sur monocristaux. Une structure originale du **NDI2** a été mise à jour, elle implique le  $\pi$ -stacking entre un cœur NDI d'une molécule et deux groupements phényles de deux molécules adjacentes. Par ailleurs des liaisons entre amides sont identifiées le long de l'axe **c** de la structure. Une deuxième phase a été obtenue et correspond à une phase « lamellaire » qui se distingue de la phase cristalline par le fait que les chaînes alkyles des dendrons trialkoxyphényles sont fondues. Ces deux phases sont les seules à présenter à la fois du  $\pi$ -stacking et des liaisons hydrogène au sein de leur empilement. Les deux autres formes obtenues possèdent un empilement uniquement dirigé par des liaisons hydrogène entre amides. L'une correspond à la phase gel obtenue par auto-assemblage dans les solvants sous forme colonnaire. L'autre est une structure complexe constituée d'hélices supramoléculaires de type  $6_1$ . Ces hélices sont constituées par des paires de molécules de **NDI2** liées entre-elles par liaisons hydrogène et empilées sans qu'il y ait trace d'un  $\pi$ -stacking important. Trois hélices  $6_1$  sont ensuite organisées dans une maille trigonale qui pourrait être une structure frustrée. Ce modèle préliminaire demande encore à être affiné en particulier en utilisant la spectroscopie FTIR polarisée.

Dans une dernière partie, nous avons étudié la cristallisation du **P3HT** seul tout d'abord en fonction du solvant et de la vitesse de trempe des solutions. Ces deux paramètres jouent sur le taux de cristallinité final du **P3HT** en solution, la cinétique de cristallisation et la taille des fibrilles de **P3HT**. Deux solvants utilisés ont attiré notre attention: la *trans*-décaldine et le mélange *trans*-décaldine/p-xylène (80/20) dans lesquels le **P3HT** présente un taux de cristallinité

### Conclusion générale

très élevé. Nous avons ensuite établi un protocole de préparation des nano-composites organogélateur:**P3HT** dans la *trans*-décaline et le mélange de solvant. Les organogélateurs ont été utilisés comme agents nucléant du **P3HT**. Nous avons utilisé comme organogélateurs les **NDI2** et **NDI4** que nous avons étudiés dans la première partie de cette thèse, un composé à cœur PBI (**PBIC8**) et un agent nucléant de référence le **DBS**. Nous avons étudié la cinétique de cristallisation du **P3HT** en présence de ces agents nucléants par spectroscopie d'absorption UV-Visible en solution et la morphologie des nano-structures formées en solution par MET. Nous avons étudié l'influence du solvant ainsi que la proportion organogélateur:**P3HT**. La morphologie de tous les objets obtenus est du type shish-kebab qui est la morphologie souhaitée pour les cellules solaires. Le mécanisme exact de nucléation des organogélateurs sur le **P3HT** n'est pas connu. Une étude par diffraction électronique de systèmes orientés organogélateur:**P3HT** permettrait de mieux comprendre quelle est la structure de l'interface organogélateur/**P3HT**. De plus, selon le solvant et même la proportion d'organogélateur utilisés, la cinétique de cristallisation du **P3HT** en solution en présence d'agent nucléant varie. Une étude approfondie pourrait répondre à ces variations selon le solvant et à comprendre le processus de nucléation hétérogène du **P3HT**.

Ces nano-composites ont été finalement utilisés en cellules solaires **P3HT:PCBM**:agent nucléant car les agents nucléants utilisés ne présentaient pas une mobilité d'électrons suffisante. En utilisant comme solvant initial le mélange décaline/p-xylène, nous avons réussi à obtenir des films homogènes avec un haut taux de cristallinité du **P3HT** et nous avons comparé les rendements de conversion des cellules obtenues avec et sans agent nucléant. Ce rendement est très faible pour les cellules **P3HT:PCBM** même après recuit mais augmente d'un ordre de grandeur en introduisant un agent nucléant. De plus, les cellules **P3HT:PCBM**:organogélateur sans recuit à partir de décaline/p-xylène présentent des rendements supérieures aux cellules solaires **P3HT:PCBM** non recuites à partir d'ODCB. L'ajout d'un agent nucléant permet d'augmenter le rendement de conversion sans passer par une étape de recuit, et les solvants utilisés de s'affranchir de solvants chlorés. Cependant, les rendements maximaux des cellules contenant les agents nucléants (1.3 %) n'égalent pas les rendements des cellules **P3HT:PCBM** à partir d'ODCB (3.5 %). Les explications possibles de ces rendements plus faibles pour les cellules fabriquées à partir de décaline/p-xylène nous donnent des perspectives pour cette thèse. En effet, on pourrait penser qu'il y a un seuil de cristallinité critique du **P3HT** à partir duquel le

### *Conclusion générale*

rendement des cellules n'augmente plus mais au contraire diminue drastiquement. Par exemple, les cellules **P3HT:PCBM** élaborées à partir d'ODCB et recuites présente un taux de cristallinité du **P3HT** plus élevé après recuit et un rendement de conversion supérieur. Pour les cellules élaborées à partir de décaline/p-xylène, le taux de cristallinité du **P3HT** diminue marginalement après recuit mais le rendement est supérieur après recuit. On pourrait s'imaginer que pour avoir un contact étroit entre les domaines donneurs (**P3HT**) et accepteurs (**PCBM**), il faudrait un minimum de désordre dans le **P3HT** à son interface avec le **PCBM**. Une étude du rendement des cellules solaires en fonction du taux de cristallinité du **P3HT** serait un moyen de vérifier ce point.

Des perspectives plus larges pour cette thèse seraient par exemple d'utiliser des organogélateurs à cœur NDI mais avec des espaceurs flexibles plus grands. En effet, des composés avec un espaceur flexible de 6 liaisons C-C entre le cœur NDI et les groupements amides<sup>1</sup> ont présenté des mobilités d'électrons jusqu'à  $10^{-2}$  cm<sup>2</sup>/V.s. Plus généralement, on pourrait utiliser des organogélateurs **NDI2** et **NDI4** pour contrôler la cristallisation de polymères de type n tels que le p(**NDI2OD-T2**).<sup>2</sup> Nos premiers résultats de nucléation de polymères du type **pBTTT** à partir d'organogélateurs soulignent la difficulté de transposer l'approche développée pour le **P3HT** en raison des différences de solubilité importantes des polymères. La seule limite à l'élaboration de ces nano-composites est de trouver un solvant commun à l'organogélateur et au matériau que l'on souhaite nucléer et que la cristallisation de l'organogélateur se fasse à plus haute température que celle du matériau à nucléer. Par ailleurs, notre étude s'est limitée à une proportion d'organogélateur précise (1:5 par rapport au polymère). Il n'est pas exclu qu'il existe une proportion idéale d'agent nucléant pour optimiser d'avantage le rendement des cellules solaires. Une analyse de la littérature montre qu'il existe un grand nombre de  $\pi$ -gels pouvant être associés aux polymères conjugués et les combinaisons semblent virtuellement infinies<sup>3</sup>. Des  $\pi$ -gels à base d'unité DPP pourraient s'avérer très utiles. Si sur le principe, le concept d'utiliser des  $\pi$ -gels dans les cellules solaire est démontré, il reste à trouver des couples polymères/ $\pi$ -gels optimum permettant d'atteindre des rendements de cellules plus importants et une stabilité morphologique accrue.

## Bibliographie

- (1) Kolhe, N. B.; Devi, R. N.; Senanayak, S. P.; Jancy, B.; Narayan, K. S.; Asha, S. K. Structure Engineering of Naphthalene Diimides for Improved Charge Carrier Mobility: Self-Assembly by Hydrogen Bonding, Good or Bad? *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 15235.
- (2) Trefz, D.; Ruff, A.; Tkachov, R.; Wieland, M.; Goll, M.; Kiriy, A.; Ludwigs, S. Electrochemical Investigations of the N-Type Semiconducting Polymer P(NDI2OD-T2) and Its Monomer: New Insights in the Reduction Behavior. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 22760–22771.
- (3) Babu, S. S.; Praveen, V. K.; Ajayaghosh, A. Functional  $\pi$ -Gelators and Their Applications. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 1973–2129.



## *Conclusion générale*

*Partie Expérimentale*

# ***Partie Expérimentale***

## Sommaire

<b>Annexes du Chapitre II</b> .....	278
A. ATG des composés <b>NDI2</b> et <b>NDI4</b> .....	278
B. Spectres d'absorption UV-Visible des gels de <b>NDI2</b> refroidis lentement en fonction de la température.....	278
C. Coefficients de diffusions du <b>NDI2</b> et des différentes parties de la molécule dans le gel.	279
D. Représentation de Holtzer .....	279
E. Valeurs des distances réticulaires de la forme <b>I Col</b> obtenues par différentes méthodes...	280
<b>Annexes du Chapitre III</b> .....	281
A. Etude topographique par AFM de la forme <b>IV Cr</b> .....	281
B. Indexation des distances réticulaires obtenues pour les formes <b>II HexCol</b> et <b>IV Cr</b> .....	281
C. Suivi par spectroscopies UV-Visible et FTIR de la transition <b>III Lam</b> → <b>iso</b> → <b>II HexCol</b> .....	282
D. Suivi par spectroscopies UV-Visible et FTIR de la transition <b>I Col</b> → <b>III Lam</b> .....	283
<b>Annexes du Chapitre IV</b> .....	284
A. Informations chimiques du <b>P3HT</b> utilisé.....	284
B. Détermination de la température de cristallisation du <b>P3HT</b> dans le mélange trans-décaldine/p-xylène .....	284
C. Détermination de la température de fusion des gels de <b>PBIC8</b> et <b>DBS</b> .....	284
<b>Annexes du Chapitre V</b> .....	286
A. Lots utilisés pour le <b>PCBM-C60</b> et le <b>P3HT</b> .....	286
B. Formule chimique du <b>PCBM-C60</b> .....	286
C. Spectres UV-Visible du <b>P3HT</b> dans la décaldine .....	286
D. Caractéristiques d'une cellule photovoltaïque .....	287
<b>I. Préparation des échantillons de NDI</b> .....	290
I.1. Dépôt des films mince par la technique Doctor blade .....	290
I.2. Orientation sur lame de téflon.....	290
I.3. Spin coating .....	291
I.4. Recuit des échantillons .....	292
I.5. Purification des produits .....	292
I.6. Préparation des gels .....	293

I.7. Suivi du refroidissement « lent » dans le bain d'huile.....	293
<b>II. Analyse spectroscopique des échantillons .....</b>	<b>294</b>
II.1. Mesures par spectroscopie UV-Visible solide, liquide, in situ.....	294
II.2. Mesures par spectroscopie FTIR solide, liquide, in situ.....	294
II.3. RMN .....	295
II.4. Mesures ATG, DSC (solide, gel) .....	295
<b>III. Analyse morphologique des échantillons .....</b>	<b>295</b>
III.1. Observation par MOP, MOP in situ.....	295
III.2. Cryofracture .....	296
III.3. Mesure de microscopie à force atomique AFM.....	296
<b>IV. Analyse structurale des échantillons.....</b>	<b>297</b>
IV.1. Mesure de microscopie électronique en transmission MET, MET rotation tilt, MET in situ .....	297
IV.2. DRX .....	298
IV.3. Résolution structure RX Forme <b>IV Cr NDI2</b> .....	298
IV.4. SAXS/WAXS.....	299
<b>V. Caractérisation des cellules solaires .....</b>	<b>300</b>
<b>VI. Préparation et nettoyage des dispositifs OFETs et cellules solaires .....</b>	<b>300</b>
VI.1. Préparation des substrats en verre.....	300
VI.2. Protocole de préparation des cellules solaires.....	300
<b>Bibliographie .....</b>	<b>304</b>

## Annexes du Chapitre II

### A. ATG des composés NDI2 et NDI4

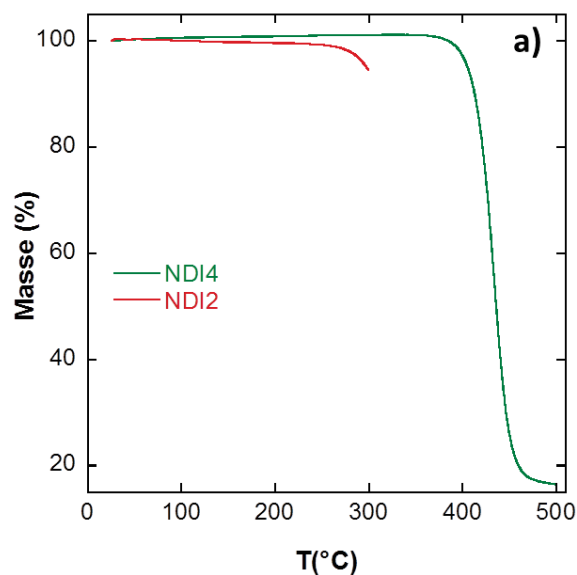


Figure 1: Courbes des analyses thermogravimétriques des composés NDI2 (rouge) et NDI4 (vert).

### B. Spectres d'absorption UV-Visible des gels de NDI2 refroidis lentement en fonction de la température

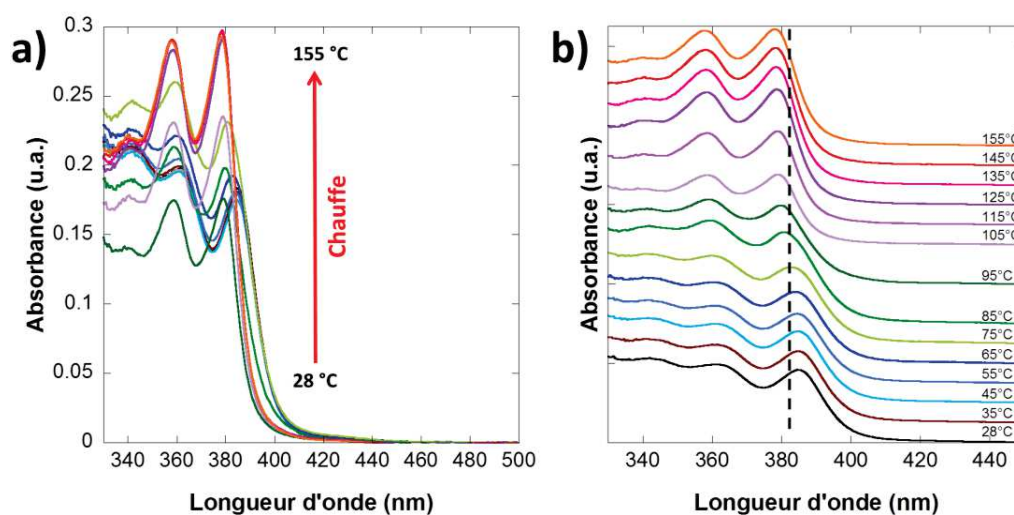


Figure 2: Spectres d'absorption UV-Visible en fonction de la température du NDI2 dans la trans-décaline refroidis lentement.

### C. Coefficients de diffusions du NDI2 et des différentes parties de la molécule dans le gel.

Les densités de longueur de diffusion ont été déterminées via la formule:  $\rho = \frac{0.282 \cdot 10^{12}}{v} Z \cdot N$  avec Z le nombre d'électrons dans le composé, N le nombre d'Avogadro ( $\text{mol}^{-1}$ ) et v le volume molaire ( $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ). La masse molaire, le volume molaire ainsi que la densité de chaque composé ont été déterminés par le programme ChemDraw.

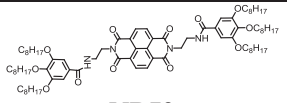
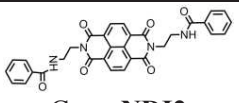
Partie considérée	 NDI2	 Cœur NDI2	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> O- Chaînes alkyles	<i>trans</i> - décaline
Formule	C <sub>80</sub> H <sub>120</sub> N <sub>4</sub> (Z = 724)	C <sub>32</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> (Z = 289)	6 x C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> O (Z = 73)	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> (Z = 78)
Masse molaire (g/mol)	1329.83	554.51	129.22	138.25
Volume molaire v (cm <sup>3</sup> /mol)	1232	394	158	154
Densité (g/cm <sup>3</sup> )	1.079	1.4074	0.823	0.88
Densité de longueur de diffusion ρ (10 <sup>10</sup> cm <sup>-2</sup> )	10	12.4	7.91	8.45

Tableau 1: Coefficient de diffusion du NDI2 et des différentes parties de la molécule.

### D. Représentation de Holtzer

En général, l'intensité diffusée par une solution (en  $\text{cm}^{-1}$ ), en l'absence de corrélation inter-particules s'écrit :

$$I(q) = \phi_V \cdot (\Delta\rho)^2 \cdot V_P \cdot P(q) \quad (1) \text{ où}$$

- $\phi_V$  est la fraction volumique des particules (sans dimension),
- $\Delta\rho$  est la différence des densités de longueur de diffusion entre la particule et le solvant (*trans*-décaline) ( $\text{cm}^{-2}$ ).  $\Delta\rho^2$  est le contraste,
- $V_P$  est le volume des particules sèches ( $\text{cm}^3$ ),
- $P(q)$  le facteur de forme des particules.

### Partie Expérimentale

En utilisant l'approximation de Guinier de la section, on peut calculer le rayon axial de giration de ces objets en solution,  $R_c$ . Pour des  $q$  petits, le facteur de forme peut être approché par:

$$V_P \cdot P(q) = \frac{\pi \cdot A}{q} e^{-q^2 \cdot R_c^2 / 2} \quad (2)$$

Si on remplace l'équation (2) dans l'équation (1), on obtient:

$$I(q) = \phi_V \cdot (\Delta\rho)^2 \cdot V_P \cdot P(q) = \phi_V \cdot (\Delta\rho)^2 \cdot \frac{\pi \cdot A}{q} e^{-q^2 \cdot R_c^2 / 2}$$

$$d'où \ q \cdot I(q) = \phi_V \cdot (\Delta\rho)^2 \cdot \pi \cdot A \cdot e^{-q^2 \cdot R_c^2 / 2}$$

$$\begin{aligned} d'où \ \ln(q \cdot I(q)) &= \ln(\phi_V \cdot (\Delta\rho)^2 \cdot \pi \cdot A \cdot e^{-q^2 \cdot R_c^2 / 2}) = \ln(\phi_V \cdot (\Delta\rho)^2 \cdot \pi \cdot A) + \ln(e^{-q^2 \cdot R_c^2 / 2}) \\ &= \ln(\phi_V \cdot (\Delta\rho)^2 \cdot \pi \cdot A) - q^2 \cdot R_c^2 / 2 \\ &= \text{constante} - q^2 \cdot R_c^2 / 2 \quad (4) \quad (\text{Approximation de Guinier}) \end{aligned}$$

### E. Valeurs des distances réticulaires de la forme I Col obtenues par différentes méthodes

Indexation	$d_{hkl}$ calculé (Å)	$d_{hkl}$ DRX (Å)	Indexation	$d_{hkl}$ calculé (Å)	$d_{hkl}$ DRX (Å)
010	32.4	31.58	021	8.38	8.45
100	24.2	24.64	300	8.04	8.05
020	16.2	15.85	21-1	7.86	7.94
120	13.45	13.32	221	6.56	6.66
200	12.06	12.04	150	6.26	6.44
030	10.8	10.42			

Tableau 2: Valeurs des distances obtenues par DRX sur poudre du **NDI2** forme **I Col** et leur indexation associée.



## Annexes du Chapitre III

## A. Etude topographique par AFM de la forme IV Cr

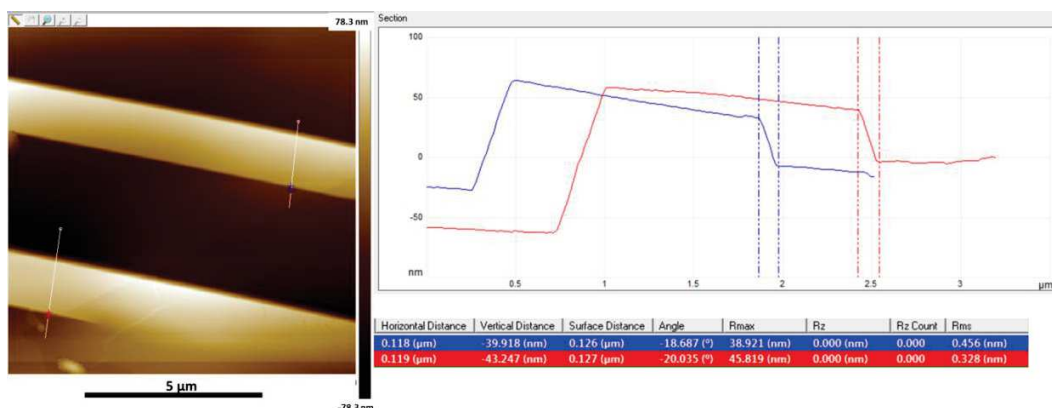


Figure 3: Image AFM de la forme IV Cr avec différents profils de hauteur.

## B. Indexation des distances réticulaires obtenues pour les formes II HexCol et IV Cr

Les formes II HexCol et IV Cr ont été analysés et le logiciel Cérius 2 a été utilisé afin d'indexer les réflexions observées. Les indexations obtenues sont présentées dans le Tableau 3 pour la forme II HexCol et dans le Tableau 4 pour la forme IV Cr.

Indexation	$d_{hkl}$ calculé (Å)	$d_{hkl}$ DRX (Å)	Indexation	$d_{hkl}$ calculé (Å)	$d_{hkl}$ DRX (Å)
020	26.0	25.98	211	13.36	13.17
101	18.52	18.76	012	10.57	10.58
200	18.0	18.06	122	9.6	9.78
130	15.62	15.38	051	9.32	9.36
220	14.8	14.5			

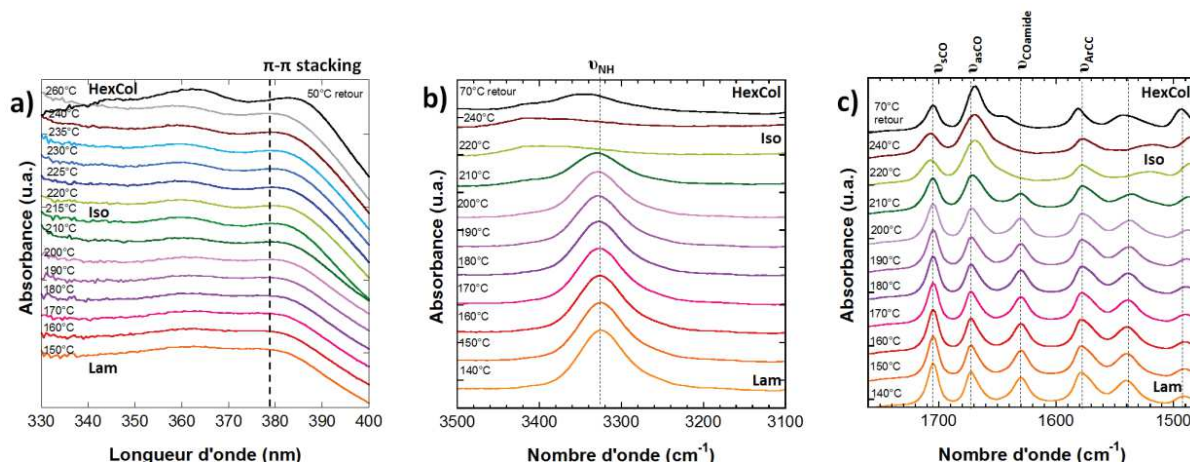
Tableau 3: Valeurs des distances obtenues par DRX sur poudre du NDI2 forme II HexCol et leur indexation associée pour une maille rectangulaire.

Partie Expérimentale

Indexation	$d_{hkl}$ (Å) monocristaux	$d_{hkl}$ (Å) DRX	$d_{hkl}$ (Å) MET tilt	Indexation	$d_{hkl}$ (Å) monocristaux	$d_{hkl}$ (Å) DRX	$d_{hkl}$ (Å) MET tilt
100	24.3	24.1		221	5.37	5.36	5.34
010	16.2		16.3	230	4.92	5.03	5.00
110	13.4	13.7	13.6	002	4.90	4.91	
200	12.1	12.1		500	4.82	4.81	4.78
001	9.87		10.0	411	4.66	4.66	
210	9.66	9.76		131	4.58	4.57	
011	8.38	8.45	8.38	30-2	4.44	4.41	
020	8.09		8.15	31-2	4.28	4.28	
300	8.03	8.03		022	4.19	4.20	
111	7.67	7.84		520	4.14	4.15	
120	7.66	7.49	7.48	22-2	4.10	4.09	
220	6.71		6.78	41-2	3.93	3.93	
211	6.56	6.47		14-1	3.72	3.72	
021	6.24	6.34	6.32	132	3.54	3.55	
121	5.93	5.97		113	3.13	3.14	
320	5.70	5.67	5.60	24-2	3.08	3.08	
311	5.51		5.43				

Tableau 4: Distances obtenues par monocristaux, DRX et MET tilt et indexations correspondantes du NDI2 forme IV Cr.

C. Suivi par spectroscopies UV-Visible et FTIR de la transition III Lam  $\rightarrow$  iso  $\rightarrow$  II HexCol



## Partie Expérimentale

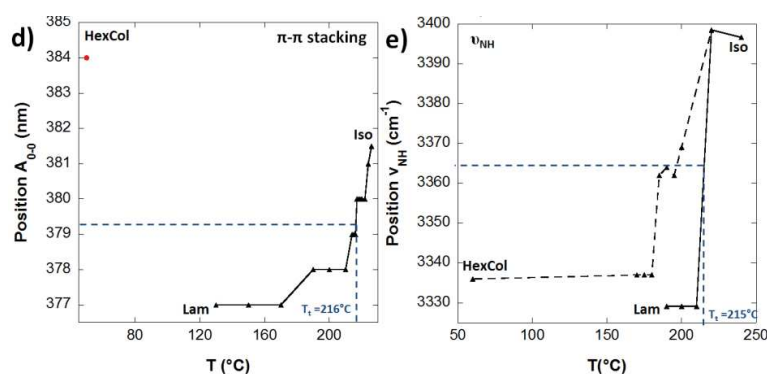


Figure 4: Evolution spectroscopique de la transition **III Lam**  $\rightarrow$  iso  $\rightarrow$  **II HexCol**: a) UV-Visible et FTIR b) bande amide  $\nu_{\text{NH}}$  et c) zone  $1800 - 1480 \text{ cm}^{-1}$  en fonction de la température ( $150^\circ\text{C}$  au fondu puis redescente à température ambiante). Evolution de la position de d)  $A_{0-0}$ , et e)  $\nu_{\text{NH}}$  (les traits pleins correspondent à la chauffe, les traits en pointillé au refroidissement du fondu).

### D. Suivi par spectroscopies UV-Visible et FTIR de la transition **I Col** $\rightarrow$ **III Lam**

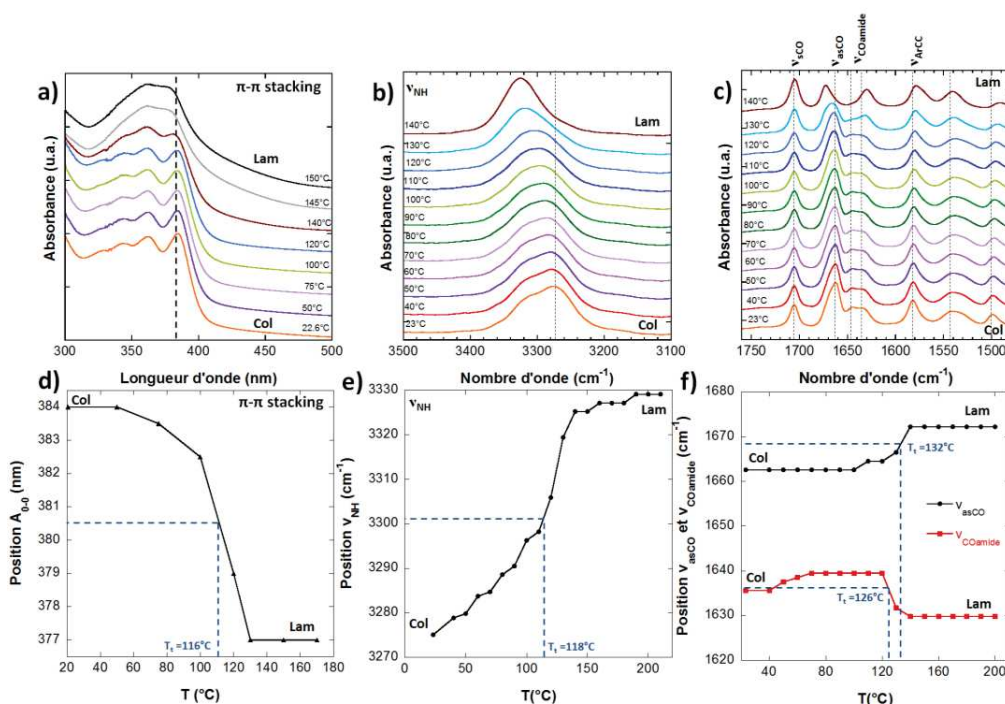


Figure 5: Evolution spectroscopique de la transition forme **I Col**  $\rightarrow$  forme **III Lam**: par a) UV-Visible et FTIR b) bande amide  $\nu_{\text{NH}}$  et c) zone  $1800 - 1480 \text{ cm}^{-1}$  en fonction de la température ( $25^\circ\text{C}$  à  $150^\circ\text{C}$ ). Evolution de la position de d)  $A_{0-0}$ , e)  $\nu_{\text{NH}}$  et f)  $\nu_{\text{asCO}}$  et  $\nu_{\text{COamide}}$  en fonction de la température.

## Annexes du Chapitre IV

## A. Informations chimiques du P3HT utilisé

<b>P3HT</b>	Merk EE 97902, RR = 95.9%, PDI = 1.8, $M_w = 43.6$ kDa
-------------	--

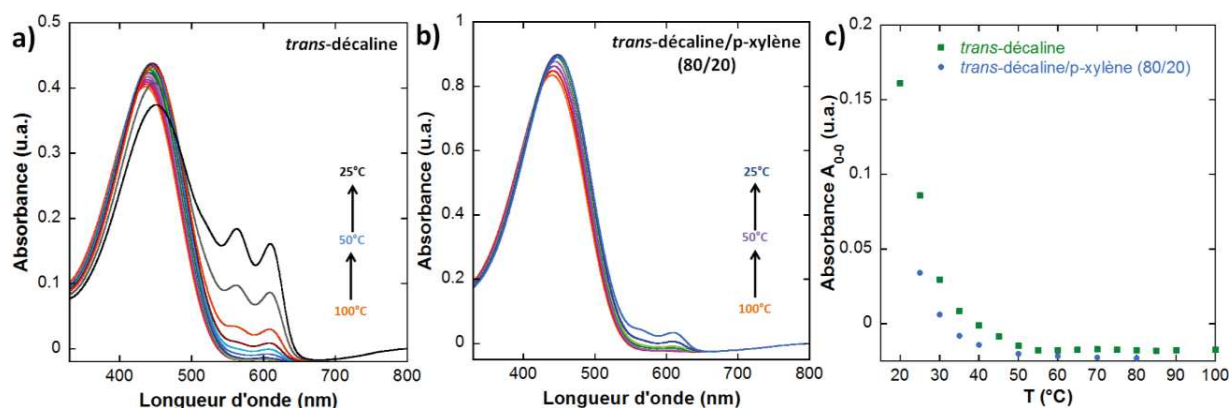
Tableau 5: Lot utilisé pour le **P3HT**.B. Détermination de la température de cristallisation du P3HT dans le mélange *trans*-décaline/*p*-xylène

Figure 6: Evolution des spectres UV-visible du **P3HT** à 0.15 mg/mL dans la *trans*-décaline (a) et dans le mélange *trans*-décaline/*p*-xylène (80/20) (b) en fonction de la température (refroidissement). c) Evolution de l'absorbance  $A_{0,0}$  en fonction de la température (refroidissement) et du solvant.

## C. Détermination de la température de fusion des gels de PBIC8 et DBS

Pour le **PBIC8**, nous avons étudié l'évolution des spectres UV-Visible des gels à 0.225 mg/mL dans la *trans*-décaline et dans le mélange *trans*-décaline/*p*-xylène (80/20) en fonction de la température (chauffe) (Figure 7 ci-dessous).

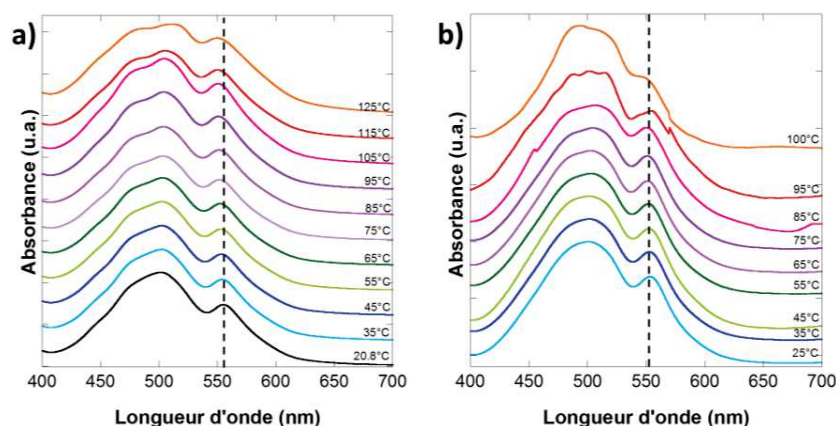


Figure 7: Spectres d'absorption UV-Visible en fonction de la température (chauffée) de solution de **PBIC8** à 0.225 mg/mL dans a) la *trans*-décaldine, b) un mélange *trans*-décaldine/*p*-xylène (80/20).

On observe que jusqu'à 125 °C dans la *trans*-décaldine (spectre en orange Figure 7a) et 100 °C dans le mélange de solvant (spectre en orange Figure 7b), le **PBIC8** reste à l'état de fibres. Ceci indique que la température de fusion de ces fibres est supérieure à 100 °C.

Pour le **DBS**, il n'y a pas de méthode analytique pour déterminer la température de fusion des fibres. En UV-Visible le **DBS** absorbe entre 200 et 250 nm ce qui correspond au domaine où la *trans*-décaldine et le *p*-xylène saturent le spectre<sup>1</sup>. Il nous est donc impossible de déterminer l'état dans lequel se trouve le **DBS** par spectroscopie UV-Visible dans ces solvants. Donc notre évaluation est visuelle: en effet, le **DBS** est très difficilement soluble dans les solvants que nous utilisons: il a fallu chauffer les solutions au-delà de 170 °C dans la *trans*-décaldine et de 120 °C dans le mélange *trans*-décaldine/*p*-xylène pour arriver à le dissoudre. Les températures de fusion des fibres de **DBS** sont supposées supérieures à 150 °C dans la *trans*-décaldine et à 100 °C pour le mélange *trans*-décaldine/*p*-xylène.

## Annexes du Chapitre V

### A. Lots utilisés pour le PCBM-C60 et le P3HT

P3HT cellules solaires	P3HT Solaris: RR = 95 %; PDI = 1,6; M <sub>w</sub> = 83 kDa
PCBM	PCBM[C61] de chez Solen BV : pureté 99,5 %

Tableau 6: Lot utilisé pour le **P3HT** et le **PCBM** pour l'élaboration des cellules solaires.

### B. Formule chimique du PCBM-C60

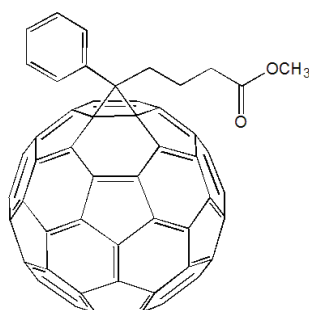


Figure 8: Structure du **PCBM-C60**.

### C. Spectres UV-Visible du P3HT dans la décaline

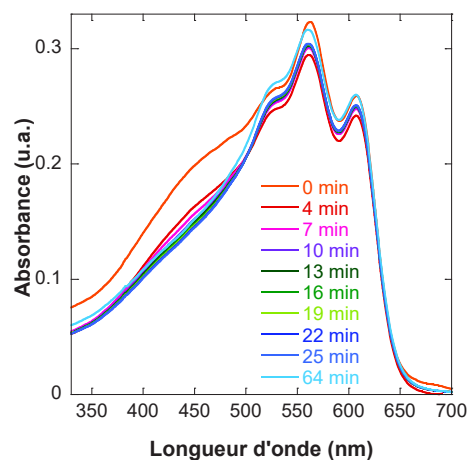


Figure 9: Spectres d'absorption UV-Visible en fonction du temps du **P3HT** dans la décaline à 1.33 mg/mL trempé à 0 °C.

### D. Caractéristiques d'une cellule photovoltaïque

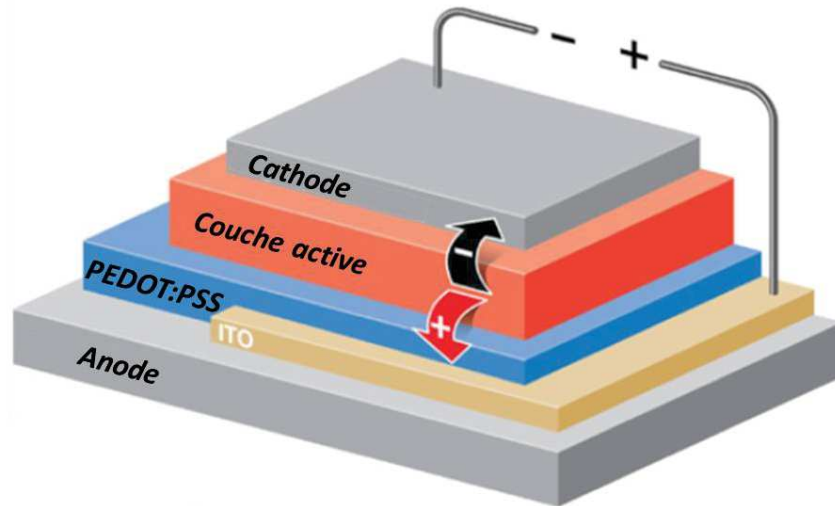


Figure 10: Schéma de la composition d'une cellule solaire en configuration standard.

Les cellules photovoltaïques sont des dispositifs capables de transformer une énergie lumineuse en un courant électrique. Les mesures sous lumière de la densité de courant en fonction de la tension appliquée sur les dispositifs photovoltaïques permettent de déterminer les principaux paramètres électriques d'une photodiode, comme le montre la Figure 11.

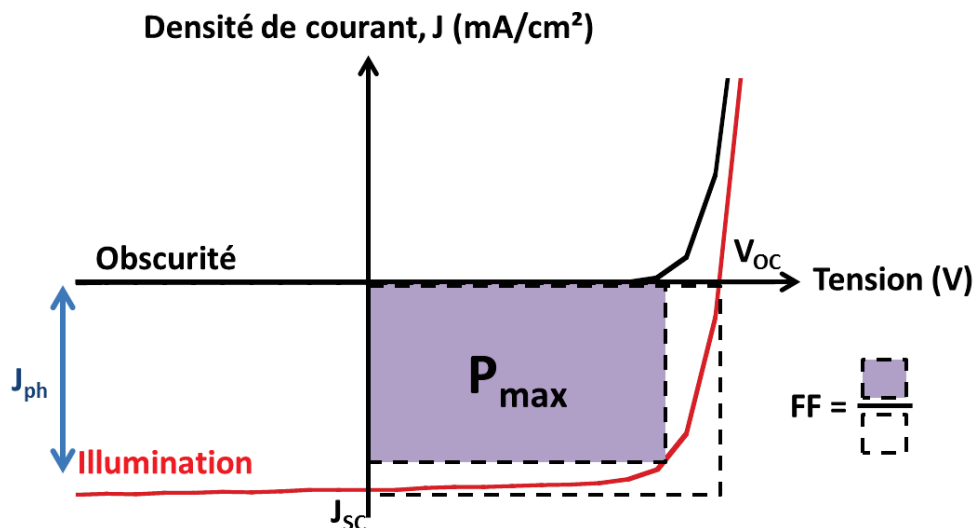


Figure 11: Courbe typique  $J(V)$  pour une cellule solaire sous illumination (rouge) et dans l'obscurité (noir). Quelques paramètres importants sont indiqués.



Ces paramètres sont<sup>18</sup>:

- la densité de photo-courant ( $J_{ph}$ ),
- la densité de courant de court-circuit ( $J_{SC}$ ),
- la tension de circuit ouvert ( $V_{OC}$ ),
- la tension ( $V_{max}$ ) et la densité de courant ( $J_{max}$ ) qui correspondent au point de fonctionnement où la puissance fournie est maximale,
- le facteur de forme ou facteur de remplissage ( $FF$ ),
- le rendement de conversion énergétique ( $PCE$ , Power Conversion Efficiency).

Le rendement photovoltaïque (rendement de conversion énergétique) est le rapport entre la puissance électrique maximale fournie par la cellule ( $P_{max}$ ) et de la puissance lumineuse incidente ( $P_{in}$ ), comme le décrit l'équation (1):

$$PCE = P_{max}/P_{in} \quad (1)$$

Pour les tests que nous avons effectués, la puissance lumineuse incidente est fixée à  $P_{in} = 100$  mW/cm<sup>2</sup> (conditions standard AM 1.5). Ceci correspond à la puissance lumineuse solaire reçue à travers l'atmosphère terrestre sous un angle d'incidence de 45°.

Le facteur de forme ou facteur de remplissage est défini par la relation suivante:

$$FF = P_{max} / V_{OC} * I_{SC} = V_{max} * I_{max} / V_{OC} * I_{SC} \quad (2)$$

Il correspond au rapport des aires des deux rectangles en pointillés sur la Figure 11 et est une mesure de la qualité de l'allure de la courbe  $J(V)$ . C'est le rapport entre la puissance réelle extraite et sa limite théorique. C'est un paramètre clef pour caractériser les performances d'une cellule photovoltaïque. Une valeur élevée du  $FF$  n'est obtenue que si la résistance série et les courants de fuites sont faibles. Le  $FF$  dépend également de l'efficacité de collecte des charges photo-générées au point de fonctionnement  $P_{max}$ . Une barrière énergétique aux interfaces avec les électrodes conduit ainsi à des  $FF$  très faibles.

La densité de courant de court-circuit ( $J_{SC}$ ) est la densité de courant délivrée par la cellule lorsque la tension à ses bornes est nulle. Ce paramètre dépend principalement de la densité des porteurs de charge photo-générés et de l'efficacité de collecte des charges par les électrodes. La

## *Partie Expérimentale*

densité des porteurs photo-générés dépend des taux de génération et de recombinaison ainsi que du transport des charges.

La tension de circuit ouvert ( $V_{OC}$ ) est la tension mesurée lorsqu'aucun courant ne circule dans la cellule ( $I = 0$  A). Cette tension dépend de la différence des travaux d'extraction des électrodes, induisant un champ électrique interne, ainsi que la différence entre les niveaux énergétiques HOMO du donneur et LUMO de l'accepteur. De manière générale, tout comme  $J_{SC}$ , la tension de circuit ouvert dépend de la qualité de l'interface entre les électrodes et la couche active, ainsi que de la structure de cette dernière.

## I. Préparation des échantillons de NDI

### I.1. Dépôt des films mince par la technique Doctor blade

Cette méthode est utilisée pour déposer des films minces à partir d'une solution de NDI dans différents solvants. Comme le montre la Figure 12, l'équipement pour le dépôt par Doctor Blade est composé d'un support chauffant mobile et d'une racle en **PTFE**. Le substrat (lame de verre, silicium, transistors) repose sur le support chauffant (de 30 °C à 200 °C). La racle est fixée à une distance équivalente à deux lames couvre-objet (environ 0.2 mm) du substrat. La solution (20 µL) est déposée au contact de la racle et le support effectue un mouvement de translation aller-retour à vitesse constante (environ 1 mm/s).

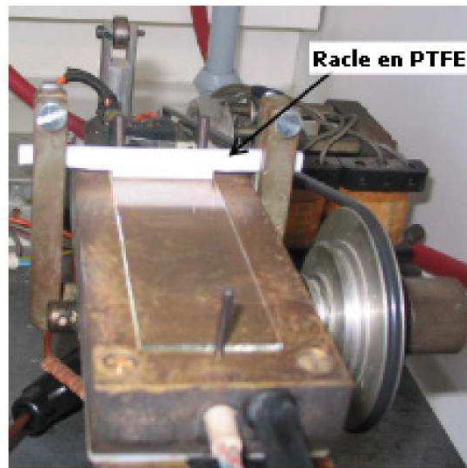


Figure 12: Image du banc pour le dépôt par Doctor Blade. La lame de verre repose sur le bloc chauffant coulissant.

### I.2. Orientation sur lame de téflon

Une autre méthode pour orienter des films de NDI est le dépôt de l'échantillon sur des substrats de verre recouverts de films de **PTFE** orientés.

Ces substrats sont fabriqués par la technique introduite par Wittmann et Smith<sup>2</sup>. Un rouleau en **PTFE** de 2 cm de largeur est plaqué à 5 bar contre une lame de verre posée sur un support

## Partie Expérimentale

chauffé à 300 °C (voir Figure 13). Le support est translaté à une vitesse de 200  $\mu\text{m/s}$  et le **PTFE** est déposé de manière orientée par friction.

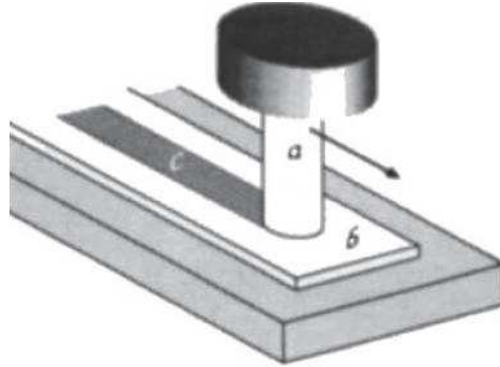


Figure 13: Procédure de dépôt d'un film orienté de **PTFE**. Le rouleau de **PTFE** est plaqué à l'aide d'un piston contre une lame de verre placée sur un support chauffant mobile (300 °C) (Image reproduite d'après la référence de Wittman et al.<sup>2</sup>).

Afin d'obtenir des films alignés de **NDI2** pour chacune de ses formes solides, un recuit au-delà de sa température de recuit a été nécessaire (220 °C) puis un traitement thermique ou par vapeur adéquate afin d'obtenir la forme solide voulue du **NDI2** orientée.

### I.3. Spin coating

Cette méthode est utilisée pour la préparation, des films minces de **NDI** sur des substrats en verre, OFET ou cellules solaires. Les substrats sont préalablement nettoyés selon le protocole détaillé dans la partie **IV**.



Figure 14: Image d'un appareil pour le dépôt par Spin Coating.

Le substrat est placé au centre de la chambre de l'appareil ou il est maintenu fixé par aspiration (voir Figure 14). 100  $\mu$ L de solution (5 à 20 mg/mL pour les cellules solaires) sont déposés à l'aide d'une micropipette pour recouvrir la totalité du substrat. Dans le cas d'élaboration de cellules solaires, les conditions de rotation établie pour l'obtention des films sont :

étape n°1 :  $v = 200$  rpm;  $a = 200$  rpm/s;  $t = 5$  s

étape n°2 :  $v = 1300$  rpm;  $a = 200$  rpm/s;  $t = 60$  s

étape n°3 :  $v = 2000$  rpm;  $a = 200$  rpm/s;  $t = 60$  s

Le dépôt de la solution se fait en mode "dynamique" lorsque l'échantillon tourne à 200 rpm.

#### I.4. Recuit des échantillons

Les échantillons ont été recuits avec une platine chauffante Linkam LTS 420 pilotée par un système de contrôle T95. Celle-ci permet d'effectuer le traitement thermique en atmosphère inerte (azote) sur une plage de température de 0 °C à 420 °C avec des rampes entre 0.01 et 50 °C/min.

#### I.5. Purification des produits

Trois méthodes différentes ont été utilisées pour purifier les composés **NDI2** et **NDI4** (solide):

- par chromatographie sur colonne de silice Geduran Si 60 ( $\text{CHCl}_3$ :MeOH (98:2)),

- par colonne d'exclusion stérique avec des billes de polystyrène,
- par plaque préparative de silice.

Seule la troisième méthode a fourni la pureté désirée.

### **I.6. Préparation des gels**

Les gels de **NDI2** et **4** dans la *trans*-décaldine ont été préparés en mélangeant une proportion adéquate de composé dans la *trans*-décaldine ou le mélange *trans*-décaldine/p-xylène. Le mélange est ensuite chauffé à 120 °C pendant 30 minutes puis une trempé à 20 °C, 0 °C ou un refroidissement lent à 7 °C/h est appliqué. Pour les composé **PBIC8** et **DBS**, les solutions ont été agitées à plus haute température pendant une heure avant d'être refroidies.

Pendant le processus de chauffe des solutions, celles-ci ont été analysées par CCM afin de détecter une éventuelle décomposition thermique. Nous avons démontré que les composés NDI se décomposent à 150 °C en solution mais restent stables lors d'une chauffe entre 120 et 130 °C. Dans ces conditions, le temps de chauffe applicable pour avoir une solubilisation des produits est de 30 minutes

### **I.7. Suivi du refroidissement « lent » dans le bain d'huile**

Nous avons souhaité contrôler le processus de refroidissement des solutions de **NDI2**, **NDI4** et **P3HT** pour modifier la dimension des fibrilles finales. Pour cela les solutions sont placées dans un bain d'huile Lauda C6 CP chauffé à 120 °C (pour les NDIs) ou 100 °C (pour le **P3HT**) pendant 30 min. Après solubilisation des composés, le bain est éteint et les solutions refroidissent à une vitesse lente de 7 °C/h à l'intérieur du bain. La Figure 15 ci-dessous présente l'évolution de la température de refroidissement au cours du temps.

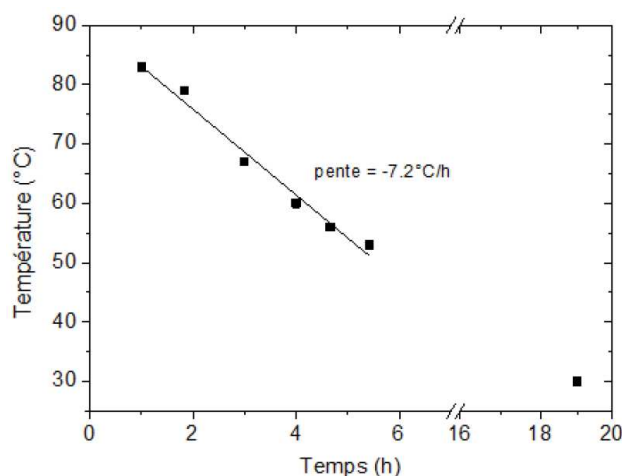


Figure 15: Evolution de la température du bain d'huile en fonction du temps.

## II. Analyse spectroscopique des échantillons

### II.1. Mesures par spectroscopie UV-Visible solide, liquide, in situ

La spectroscopie UV-Visible a été réalisée sur un spectromètre Agilent Cary 5000 avec une résolution de 0.5 nm. Les spectres d'absorption ont été mesurés en fonction de la température grâce à une platine chauffante Linkam LTS 420 fixée à l'intérieur de la chambre du spectromètre. Les spectres ont été mesurés tous les 10 °C après stabilisation à température pendant 30 minutes.

### II.2. Mesures par spectroscopie FTIR solide, liquide, in situ

Les spectres FTIR ont été mesurés avec un spectromètre Vertex 70 (Bruker). Ils ont été enregistrés entre 400 et 4000  $\text{cm}^{-1}$ , avec une accumulation de 32 scans et une résolution de 1  $\text{cm}^{-1}$ . Pour les mesures des gels de **NDI2** et **NDI4**, les échantillons ont été placés dans une cellule démontable entre deux fenêtres de **CaF<sub>2</sub>** séparées d'un espaceur en téflon de 0.3 mm d'épaisseur. Pour les échantillons solides, une solution de **NDI2** a été déposée sur une fenêtre en **CaF<sub>2</sub>** puis traitée thermiquement ou par vapeur de solvant pour avoir la forme solide adéquate.



Le spectre de l'air du compartiment a été utilisé comme spectre de référence. Les spectres ont été corrigés de la vapeur d'eau et du CO<sub>2</sub> avec le logiciel OPUS (Bruker). Les spectres du solvant ont été réalisés dans les mêmes conditions et soustraits aux spectres des gels pour compenser la contribution du solvant.

Pour les mesures en température variable, les échantillons ont été placés dans une platine chauffante Linkam LTS 420. La platine est montée dans une chambre de transmission horizontale pour éviter les effets de sédimentation des hétérogénéités. Les spectres ont été enregistrés entre 25 °C et 250 °C (pour l'état solide) ou 160 °C (pour les gels) tous les 5 °C.

### **II.3. RMN**

Les spectres RMN des produits synthétisés ont été enregistrés à l'aide d'un appareil Bruker Avance 400 opérant à 400 MHz pour 1H et à 100MHz pour 13C. Les échantillons sont préparés dans du chloroforme deutéré à une concentration de 5 mg/mL.

### **II.4. Mesures ATG, DSC (solide, gel)**

Les mesures DSC solides ont été effectuées avec un équipement Perkin Elmer DSC 8500 piloté par le logiciel Pyris. Les mesures ATG ont été effectuées avec une thermobalance Mettler TG30 pilotée par un contrôleur Mettler TC 10 A. Les produits ont été placés dans des creusets en aluminium (pour les solides) et en Inox (pour les gels) sous atmosphère d'azote. Les mesures ont été effectuées à 10 °C/min pour les échantillons solides et de 5 à 20 °C/min pour les gels.

## **III. Analyse morphologique des échantillons**

### **III.1. Observation par MOP, MOP in situ**

La microscopie optique polarisée a été effectuée à l'aide d'un microscope Leica DMR-X équipé d'une caméra digitale Nikon Coolpix 995. Pour les formes **II HexCol**, **III Lam** et **IV Cr** du **NDI2**, un analyseur et polariseur additionnels ont été utilisés.

Les expériences in-situ en température ont été réalisées à une vitesse de 50 °C/min (en restant 2 min à température avant de prendre une photo) en utilisant une platine chauffante Linkam LTS 420 fixée sous l'objectif du microscope.

### **III.2. Cryofracture**

Une petite goutte de l'ordre de 5 µl est déposée entre deux cupules de cuivre. Le sandwich est ensuite congelé très rapidement par une plonge rapide dans l'azote liquide. Les sandwiches sont transférés sous azote liquide dans le porte-objet puis dans la machine de cryofracture. Après transfert, le porte-échantillon est maintenu à -160 °C sous un vide de l'ordre de  $10^{-7}$ -  $10^{-8}$  mbars. Du Pt/C est évaporé sous un angle de 45 °C et dès que le mesureur d'épaisseur détecte le Pt, le porte-échantillon est ouvert et les sandwiches sont fracturés. 2 nm de Pt/C et ensuite 20 nm de C (sous un angle de 90°) sont déposés. Le porte-échantillon est ensuite réchauffé sous un flux d'azote. Les cupules sont lavées avec du chloroforme. Finalement on récupère les répliques avec des grilles de 400 mesh en cuivre. L'observation des répliques se fait sur un Technai G2 opérant à 200 kV et les images sont enregistrées avec une camera CCD Eagle (FEI).

### **III.3. Mesure de microscopie à force atomique AFM**

Pour les analyses AFM des différentes formes solides de **NDI2**, une solution de **NDI2** a été déposée sur des substrats de Silicium. Une fois le solvant évaporé, des traitements thermiques ou par vapeur ont été appliqués afin d'obtenir la forme solide de **NDI2** désirée.

Les échantillons ont été observés en mode « peak force tapping » sur un équipement Bruker Multimode contrôlé par un module Nanoscope V avec une pointe en Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> avec une constante de raideur de 0.4 N/m et un rayon de courbure terminal inférieur à 5 nm, oscillant à une fréquence entre 250 et 300 kHz. Les images ont été traitées avec le logiciel Nanoscope.

## **IV. Analyse structurale des échantillons**

### **IV.1. Mesure de microscopie électronique en transmission MET, MET rotation tilt, MET in situ**

La microscopie électronique en transmission a été réalisée sur un microscope Philips CM 12 (120 keV) équipé d'une caméra digitale CCD MVIII. Les observations ont été faites en mode champ clair, haute résolution et diffraction électronique. Les expériences de rotation-inclinaison ont été menées avec un porte-échantillon Phillips PW659. Les expériences de recuit in-situ ont été réalisées à l'aide d'un porte échantillon chauffant et d'un contrôleur de température. Pour les analyses, les films des différentes formes solides de **NDI2** ont été recouverts d'un film mince de carbone amorphe puis décollés du substrat de verre en utilisant la méthode de l'acide polyacrylique. Les films obtenus sont récupérés sur des grilles de MET. Pour les études des fibres des NDI et des nano-composites organogélateur:**P3HT**, des gouttes des solutions ont été déposées directement sur des grilles de MET déjà carbonées.

Les traitements des images ont été réalisés en utilisant le logiciel AnalySYS (Soft Imaging Systems). Les modélisations structurales et le calcul des clichés de diffraction électroniques ont été effectués en utilisant les modules adéquats du programme Cerius2 sur une plateforme graphique SiliconGraphics Octane.

Afin de déterminer les paramètres de maille des différentes formes du **NDI2**, nous avons été amenés à étudier les différentes orientations de ces cristaux en fonction du faisceau incident du MET. Pour cela, il a été nécessaire d'observer les clichés de diffraction électronique d'un échantillon sous différentes inclinaisons. Cette expérience est réalisée en utilisant un porte-objet qui permet à la fois la rotation de la grille autour de son axe et l'inclinaison de la grille par rapport au faisceau électronique (voir Figure 16).

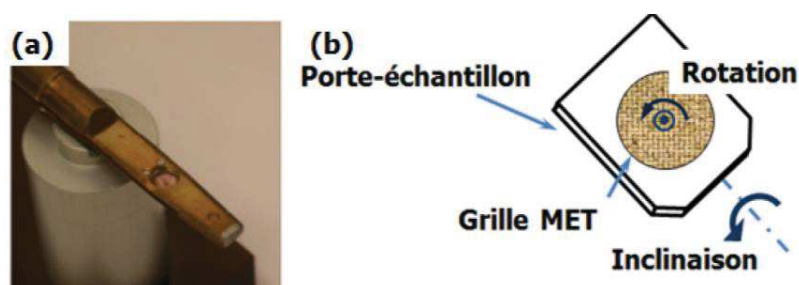


Figure 16: a) Images et b) schéma représentant les axes du porte échantillon utilisé lors des expériences en rotation-tilt.

Les échantillons observés dans ces conditions sont des films orientés sur du **PTFE**. Dans le cas d'une expérience de rotation/inclinaison, il est nécessaire de positionner très précisément l'échantillon à la hauteur eucentrique. Cette position garantit qu'il n'y a pas de translation de la zone observée lors de l'inclinaison. Sur le microscope Philips CM 12, l'angle d'inclinaison peut varier entre  $-60$  et  $60^\circ$ .

## IV.2. DRX

Les clichés de DRX sur poudre des différentes formes solides du **NDI2** ont été obtenus pour de la poudre de **NDI2** recuite à température adéquate ou traitée par vapeur de solvant. The SAXS patterns were obtained with a transmission Guinier-like geometry. A linear focalized monochromatic Cu  $K\alpha 1$  beam ( $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$ ) was obtained using a sealed-tube generator equipped with a bent quartz monochromator and diffraction patterns were recorded with a curved Inel CPS120 counter gas-filled detector, from samples filled in Lindemann capillaries of 1 mm diameter.

## IV.3. Résolution structure RX Forme IV Cr NDI2

X-Ray diffraction data collection was carried out on a Bruker APEX II DUO Kappa-CCD diffractometer equipped with an Oxford Cryosystem liquid  $N_2$  device, using Cu- $K\alpha$  radiation ( $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$ ). The crystal-detector distance was 40 mm. The cell parameters were determined (APEX2 software)<sup>3</sup> from reflections taken from three sets of 20 frames, each at 10 s exposure. The structure was solved by Direct methods using the program SHELXS-2013<sup>4</sup>. The refinement and

all further calculations were carried out using SHELXL-2013<sup>5</sup>. The hydrogen H2N was located from Fourier difference maps and refined isotropically. The other H-atoms were included in calculated positions and treated as riding atoms using SHELXL default parameters. The non-H atoms were refined anisotropically, using weighted full-matrix least-squares on  $F^2$ . A semi-empirical absorption correction was applied using SADABS in APEX2<sup>3</sup>; transmission factors:  $T_{\min}/T_{\max} = 0.6385/0.7528$ . The atoms C23 and C24 are disordered over two positions with an occupancy ratio of 0.6/0.4.

#### **IV.4. SAXS/WAXS**

The SAXS experiment were performed with an Elexience spectrometer, equipped with a Rigaku microfocus rotating anode generator (Micromax<sup>TM</sup>-007 HF) operating at 40 kV and 30 mA (CuK $\alpha$  radiation,  $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ ). The X-ray beam was monochromatized and focused with a confocal Max-Flux Optics<sup>TM</sup> (Osmics, Inc.) along with a three pinholes collimation system. Scattered intensity was measured with a 2D multiwire detector located at 0.7 m from the sample. This configuration corresponds to  $q$  vectors in the range  $0.0108 \text{ \AA}^{-1} < q < 0.33 \text{ \AA}^{-1}$  ( $q$  is defined as  $4\pi/\lambda\sin(\theta/2)$ , where  $\lambda$  is the wavelength of the incoming beam and  $\theta$  is the scattering angle). Calibrated mica sheets, one millimeter apart, were used as the sample container. Scattering patterns were treated according to the usual procedures for isotropic small angle scattering. Data were radially integrated, and corrected for electronic background, detector efficiency, empty cell scattering, sample transmission and sample thickness. Scattering from the pure solvent was measured separately and subtracted from the sample solution according to its corresponding volume fraction. Intensity was converted into absolute scale with calibrated Lupolen as a standard. The corrected scattered intensity  $I(q)$  which represents the differential cross section per unit volume of the solute, was then analyzed by the software SASView developed by NIST Center for Neutron Research<sup>16</sup>.

## **V. Caractérisation des cellules solaires**

Les caractéristiques courant-tension des cellules solaires ont été mesurées grâce à un Keithley 2400 qui balaye entre -2 V et +2 V et qui mesure les intensités correspondantes générées par la cellule solaire. Le Keithley est lui-même piloté par un programme Labview développé à ICube. Les valeurs des tensions et intensités sont enregistrées par ce programme. Le simulateur utilisé est un "sun simulator 3000" de chez Abet, dont la distribution spectrale du faisceau lumineux incident est proche du spectre solaire pour une masse d'air AM1.5. Le shutter du simulateur solaire est piloté par un Keithley 2400. Pour ce qui est des branchements entre la cellule et le Keithley, c'est une mesure dite "4 fils" afin de s'affranchir de la résistance série due à la longueur des câbles entre la cellule et le Keithley. En effet, vu les (très) faibles courants mesurés on a besoin de ce type de branchement pour être plus précis. Le banc de mesure est régulièrement calibré par une cellule PV en silicium.

## **VI. Préparation et nettoyage des dispositifs OFETs et cellules solaires (d'après le protocole de N. Zimmermann)**

### **VI.1. Préparation des substrats en verre**

Les substrats de verre utilisés pour l'obtention des films minces et les substrats d'ITO prégravés pour les cellules solaires nécessitent une phase de nettoyage avant déposition et comporte les étapes suivantes :

- Bain ultrasons pendant 15 min à 45 °C dans une solution d'Hellmanex
- Bain ultrasons pendant 15 min à 45 °C dans de l'eau MilliQ
- Bain ultrasons pendant 15 min à 45 °C dans l'acétone
- Bain ultrasons pendant 15 min à 45 °C dans l'isopropanol
- Séchage à l'aide d'un pistolet sous argon

### **VI.2. Protocole de préparation des cellules solaires**

1) Evaporation de 2,5 nm de chrome + 25 nm d'or avant nettoyage des substrats verre + ITO.

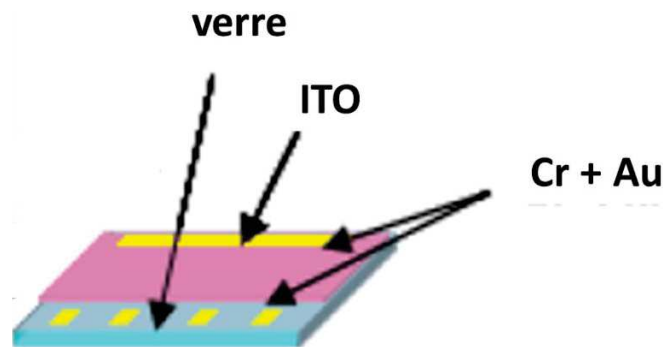


Figure 17: Schéma des dispositifs verre ITO et électrodes Cr/Au.

2) Nettoyage préliminaire: Les substrats d'ITO prégravés pour les cellules solaires nécessitent une phase de nettoyage avant déposition et comporte les étapes présentées en section IV.1. suivies d'un traitement UV - Ozone pendant 30 minutes.

3) Dépôt et gravure à l'eau du PEDOT:PSS avec les conditions suivantes:  $v = 5000$  tr/min;  $a = 1000$  tr/min/s;  $t = 60$  s.

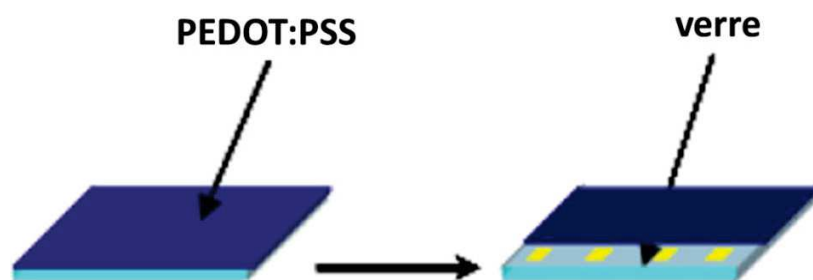


Figure 18: Dépôt et gravure à l'eau du PEDOT:PSS.

Recuit de la couche de PEDOT:PSS en BAG 30 minutes à 140 °C

4) Dépôt de la couche active:

a) Pour les cellules de référence à partir de solution dans l'ODCB

- Préparation de solutions à 40 mg/mL dans l'ODCB anhydre de P3HT:PCBM (1:0.7) et P3HT:PCBM:PBIC8 1:0.7:0.2 puis agitation pendant au moins 24 h à 50 °C

- Dépôt et gravure à l'ODCB anhydre de la couche active avec les conditions suivantes :



*Partie Expérimentale*

étape n°1 :  $v = 1100 \text{ rpm}$ ;  $a = 200 \text{ rpm/s}$ ;  $t = 60 \text{ s}$

étape n°2 :  $v = 2000 \text{ rpm}$ ;  $a = 200 \text{ rpm/s}$ ;  $t = 60 \text{ s}$ .

Les solutions et les substrats sont restés à  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant le dépôt.

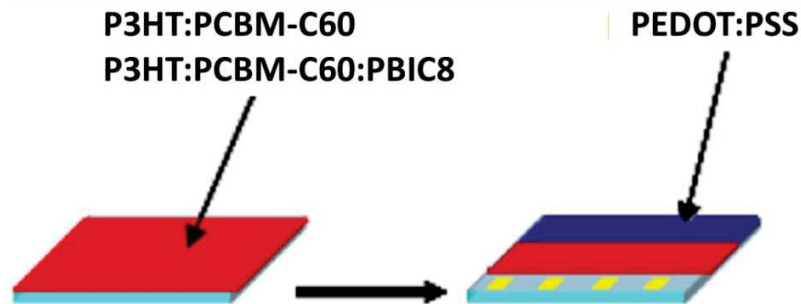


Figure 19: Dépôt et gravure à l'ODCB de la couche active.

- Recuit (ou non) de 15 minutes à  $160 \text{ }^\circ\text{C}$

- Evaporation de 20 nm de calcium puis 120 nm d'aluminium.

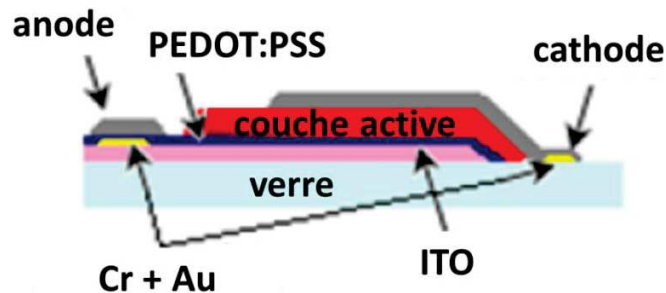


Figure 20: Dispositif cellule solaire final.

*b) Pour les cellules de référence à partir de solution dans la décaldine anhydre*

- Préparation de solutions à  $40 \text{ mg/mL}$  dans la décaldine anhydre de **P3HT:PCBM** 1:0.7 et **P3HT:PCBM:PBIC8** 1:0.7:0.2 puis agitation pendant au moins 24 h à  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ , puis le jour même à  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant 3h puis descendu à  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant 1h.

- Dépôt en mode dynamique et gravure à la décaldine anhydre de la couche active avec les conditions suivantes :

étape n°1 :  $v = 1300 \text{ rpm}$ ;  $a = 200 \text{ rpm/s}$ ;  $t = 60 \text{ s}$

étape n°2 :  $v = 2000 \text{ rpm}$ ;  $a = 200 \text{ rpm/s}$ ;  $t = 60 \text{ s}$

### *Partie Expérimentale*

étape n°3 :  $v = 3000$  rpm;  $a = 200$  rpm/s;  $t = 60$  s.

Les solutions et les substrats sont restés à  $100$  °C pendant le dépôt.

- Recuit (ou non) de 15 minutes à  $160$  °C
- Evaporation de 20 nm de calcium puis 120 nm d'aluminium.

*c) Pour les cellules de référence à partir de solution dans la décaline/p-xylène anhydre (80/20)*

- Préparation de solutions à 20 mg/mL dans le mélange décaline/p-xylène anhydre (80/20) de **P3HT:PCBM** (1:0.7) et **P3HT:PCBM:agent nucléant** 1:0.7:0.2 puis agitation pendant au moins 24 h à  $50$  °C, puis le jour même à  $120$  °C pendant 1h30 puis descendu à  $T_m$  pendant 20 minutes.

- Dépôt dynamique et gravure à l'ODCB de la couche active avec les conditions suivantes :

étape n°1 :  $v = 200$  rpm;  $a = 200$  rpm/s;  $t = 5$  s

étape n°2 :  $v = 1300$  rpm;  $a = 200$  rpm/s;  $t = 60$  s

étape n°3 :  $v = 2000$  rpm;  $a = 200$  rpm/s;  $t = 60$  s

Les solutions et les substrats sont restés à  $T_m$  pendant le dépôt.

- Recuit (ou non) de 15 minutes à  $100$  °C
- Evaporation de 20 nm de calcium puis 120 nm d'aluminium.

## **Bibliographie**

- (1) Yamasaki, S.; Ohashi, Y.; Tsutsumi, H.; Tsujii, K. The Aggregated Higher-Structure of 1,3:2,4-Di-O-Benzylidene-D-Sorbitol in Organic Gels *Bull. Chem. Soc.* **1995**, *68*, 123-127
- (2) Wittman, J. C.; Smith, P. Highly Oriented Thin Films of Poly(tetrafluoroethylene) as a Substrate for Oriented Growth of Material. *Nature* **1991**, *352*, 414-417.
- (3) “M86-E01078 APEX2 User Manual”, Bruker AXS Inc., Madison, USA, **2006**.
- (4) Sheldrick, G. M. Phase Annealing in SHELX-90: Direct Methods for Larger Structures. *Acta Crystallogr. A* **1990**, *46*, 467–473.
- (5) Sheldrick, G. M. A Short History of SHELX. *Acta Crystallogr. A* **2008**, *64*, 112–122.

# Systèmes composites organogélateurs/polymères semi-conducteurs: de la preuve conceptuelle aux matériaux nanostructurés pour l'électronique plastique

## Résumé

L'amélioration des performances des dispositifs photovoltaïques organiques passe par le contrôle de la morphologie de leurs couches actives. Nous avons cherché à préparer une hétérojonction volumique donneur-accepteur nanostructurée en utilisant la nucléation hétérogène du poly(3-hexylthiophène) (**P3HT**, donneur) par des fibres d'organogélateurs à base de naphthalène diimide (NDI, accepteur).

La première partie de ce travail présente l'étude des propriétés d'auto-assemblage d'organogélateurs à cœur NDI substitué par des groupements amides et des dendrons trialkoxyphényles. Nous avons évalué l'influence de la longueur de la chaîne flexible entre le cœur naphthalène et les groupements amides (2 liaisons C-C pour **NDI2** et 4 pour **NDI4**) sur les propriétés physico-chimiques des organogélateurs.

La seconde partie de ce travail met en évidence le polymorphisme du composé **NDI2** en identifiant 4 polymorphes ainsi que leurs signatures optiques, spectroscopiques et structurales. Un diagramme de phase de l'état solide du **NDI2** est proposé.

La dernière partie de la thèse concerne l'élaboration de nano-composites donneur-accepteur entre les organogélateurs à cœur NDI et le **P3HT**. Le processus de formation en solution de ces nano-composites est analysé en suivant les cinétiques de cristallisation du **P3HT** par spectroscopie d'absorption UV-Visible et les morphologies obtenues (structures shish-kebab) par microscopie électronique en transmission. L'effet nucléant des organogélateurs sur le **P3HT** a été montré. Les études en cellules solaires des composés **P3HT:PCBM:organogélateur** ont prouvé que le rendement de conversion énergétique peut être augmenté en présence d'organogélateurs.

Mots-clés: organogélateurs, naphthalène diimide, auto-assemblage, nucléation hétérogène, polymère semi-conducteur, polymorphisme, cellule solaire organique

## Résumé en anglais

Improving the performances of organic photovoltaic devices requires morphology control of the active layers. Highly nanostructured donor-acceptor bulk heterojunctions were prepared by heterogeneous nucleation of poly(3-hexylthiophene) (**P3HT**, donor) on naphthalene diimide organogelators fibers (NDI, acceptor).

The first part of this work was dedicated to the self-assembly of NDI-core organogelators substituted by amide groups and trialkoxyphenyls dendrons. We evaluated the influence of the flexible chain between the naphthalene core and the amide groups (2 C-C bonds for **NDI2** and 4 for **NDI4**) on the physico-chemical properties of the organogelators.

The second part of this work focused on the polymorphism of **NDI2** with identification of four different polymorphs with their optical, spectroscopic and structural signatures. A phase diagram of **NDI2** in the solid state was determined.

The last part of this manuscript concerns the fabrication of donor-acceptor nano-composites between NDI organogelators and **P3HT**. The formation process in solution of these nano-composites was analyzed by following the crystallization kinetics of **P3HT** by UV-Vis absorption spectroscopy and the thin film morphology (shish-kebab structures) by transmission electron microscopy. The nucleating effect of various organogelators on **P3HT** was demonstrated. Solar cells were made from the composites **P3HT:PCBM:organogelator** and their energetic conversion yield was shown to be increased in the presence of organogelators.

Key words: organogelators, naphthalene diimide, self-assembly, nucleation and growth, semi-conducting polymers, polymorphism, organic solar cells