



HAL
open science

Synthèse, caractérisation et nanostructuration de dérivés du polythiophène pour des applications en cellules photovoltaïques organiques

Solenn M.-M. Berson

► **To cite this version:**

Solenn M.-M. Berson. Synthèse, caractérisation et nanostructuration de dérivés du polythiophène pour des applications en cellules photovoltaïques organiques. Matériaux. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2007. Français. NNT: . tel-00188553

HAL Id: tel-00188553

<https://theses.hal.science/tel-00188553>

Submitted on 18 Nov 2007

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**Synthèse, caractérisation et nanostructuration
de dérivés du polythiophène pour des applications
en cellules photovoltaïques organiques**

THESE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE JOSEPH FOURIER – GRENOBLE 1

ECOLE DOCTORALE CHIMIE et SCIENCE du VIVANT

Spécialité : Chimie – Sciences des Polymères

Présentée et soutenue publiquement le 11 octobre 2007 par

Solenn BERSON

Thèse dirigée par Stéphane GUILLEREZ

Jury :

Pr. Jean-Claude LEPRETRE, président
Dr. Laurence LUTSEN, rapporteur
Pr. Jean-Michel NUNZI, rapporteur
Dr. Frederik KREBS, examinateur
Dr. Stéphane GUILLEREZ, directeur de thèse

Thèse préparée au Laboratoire d'Electronique Moléculaire Organique et Hybride
Service des Structures et Propriétés d'Architectures Moléculaires, CEA Grenoble

Remerciements

Je voudrais remercier Jean-Claude LEPRETRE pour avoir accepté d'être président du jury de ma thèse. Je tiens également à remercier Laurence LUTSEN et Jean-Michel NUNZI pour avoir accepté d'être rapporteurs de la thèse et de juger ce travail, ainsi que Frederik KREBS pour avoir accepté d'être membre du jury.

Je voudrais bien évidemment remercier très sincèrement Stéphane GUILLEREZ pour m'avoir accueillie dans son laboratoire et avoir dirigé ma thèse. Je voudrais le remercier pour ses qualités humaines et pour m'avoir apporté toute son énergie et son dynamisme pour faire de la recherche (qu'il puise certainement dans les airs en parapente...). Toutes ces qualités ainsi que son savoir dans des domaines scientifiques très diversifiés ont fortement contribué à la réalisation de ce travail. Ces trois années ont été plus qu'enrichissantes.

Ce travail a été réalisé au sein du Groupe d'Electronique Moléculaire, qui est devenu par la suite Laboratoire d'Electronique Moléculaire Organique et Hybride, en collaboration avec le Laboratoire des Composants Solaires. Je tiens ainsi à remercier les différents responsables de ces laboratoires pour m'avoir accueillie dans leurs équipes et pour m'avoir donné les moyens de réaliser ce travail de thèse : Stéphane GUILLEREZ, David DJURADO, Jean-Pierre TRAVERS, Jean-Paul GARANDET.

Je remercie également les personnes avec qui j'ai mené des études communes. J'adresse mes remerciements à Laurence Lutsen pour m'avoir accueillie dans son laboratoire à l'Université de Hasselt en Belgique et pour cette fructueuse collaboration. Merci à Fateme Banishoeib, Wibren Oosterbaan et les équipes de l'IMEC et de l'IMOMECE pour le travail réalisé ensemble. Je remercie Caroline Celle, Jean-Pierre Simonato, Jean-Marie Verihlac et Gilles Le Blevenec du Laboratoire des Composants Hybrides du CEA Grenoble pour le travail accompli ensemble. Jean-Marie, tu crois qu'elles sont alignées là ?

Je remercie aussi Vincent Martin, Régis Mercier du Laboratoire des Matériaux Organiques à Propriétés Spécifiques, Dominique Vuillaume, Denis Tondelier de l'Institut d'Electronique de Microélectronique et de Nanotechnologie, Thomas Heiser de l'Institut d'Electronique du Solide et des Systèmes, Julien Dannel, Patrice Rannou, David Djurado du Laboratoire d'Electronique Moléculaire Organique et Hybride du CEA.

Martial, merci pour m'avoir aidée tout au long de cette thèse, merci pour les manip d'électrochimie, je n'oublierai pas les « run, get a run, I get a run, ... » (librement adapté de "round get around, I get around"). In Fine, tu auras été le seul à être dans le même labo que moi du premier jour au dernier jour, enfin presque ...

Bruno, je te remercie pour m'avoir initiée à la chimie « Old el Paso » et à la chimie des polythiophènes, présents dans quelle fleur ?...les boutons d'or bien sûr !!!

Fred, je sais que tu es quelqu'un d'« exceptionnel ». Tu as rendu cette dernière année à Grenoble un peu plus Alsacienne ou plutôt plus Lorraine, c'est juste non ? J'essaierai de faire un bon Kougelhopf et je viendrai te voir avec. Enfin on verra déjà...

Merci Yann, le Breton Grenoblois. Tu es toujours « au taquet » ! Je te laisse le « Breizhsenbon » pour maintenir la touche bretonne du Labo !

Merci aussi à Rémi, Séverine et ses Kinders, Noëlla, Benoît, Mike, Isabelle et Samy.

Je tiens enfin à remercier tout particulièrement les personnes que j'ai côtoyées pendant ces trois ans ou presque et qui ont contribué au bon déroulement de ce travail de thèse : Adam, Alex, André, Charles, Emeline, Emilie, Frédéric, Frédéric, Hadjar, JB, Jérôme, Julia, Julia, Lorette, Manu, Myriam, Nicolas, Pascal, Peter, Pierre-Alain, Renaud, Saïd, Sébastien, Sébastien, Yoann. Merci à toutes les personnes du Laboratoire des Composants Solaires à Saclay puis à INES pour m'avoir si bien accueillie pendant ces trois années. Merci aussi à toutes les personnes du Groupe d'Electronique Moléculaire puis du Laboratoire d'Electronique Moléculaire Organique et Hybride qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail. Merci à Catherine Pascal pour être aussi disponible et nous aider aussi efficacement. Merci aussi aux personnes du CREAB qui, en plus, sont venus nous aider à manger les gâteaux pendant les pauses...

Merci à Sophie, Elody, Duy et Emilie.

Merci à mes parents.

Liste des abréviations

AC	Courant Alternatif (Alternative current)
AFM	Microscopie à Force Atomique (Atomic Force Microscopy)
AM	Masse d'Air (Air Mass)
B_p	Point d'ébullition (Boiling Point)
BC	Bande de Conduction
BV	Bande de Valence
c	Vitesse de propagation de la lumière dans le vide $c = 2,998 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$
C	Concentration d'une solution
DMF	Diméthylformamide
e	Charge élémentaire $e = 1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$
E	Potentiel
E_{ox}	Potentiel d'oxydation
E_{ox}^{seuil}	Potentiel du seuil d'oxydation
E_{red}	Potentiel de réduction
E_{red}^{seuil}	Potentiel du seuil de réduction
EFM	Microscopie à Force Electrostatique (Electrostatic Force Microscopy)
FF	Facteur de Forme
h	Constante de Planck $h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ J.s}$
HH	Tête-à-Tête (Head-to-Head)
HiPco	Méthode fabrication des nanotubes de carbone (High Pressure CO Conversion)
HT	Tête-à-Queue (Head-to-Tail)
HOMO	Orbitale moléculaire la plus haute occupée (Highest Occupied Molecular Orbital)
I	Courant
I_{on}	Courant en circuit fermé
I_{off}	Courant en circuit ouvert
I_p	Indice de polymolécularité
I_{DS}	Courant source-drain
IPCE	Rendement de conversion de photon incident en courant (Incident Photon to Current Efficiency)
ITO	Oxyde d'étain et d'indium $(In_2O_3)_{90}(SnO_2)_{10}$ (Indium Tin Oxide)
J	Densité de courant
J_{sc}	Densité de courant en court circuit
L	Largeur d'un canal de transistor
LDA	Lithium diisopropylamine
LUMO	Orbitale moléculaire la plus basse vacante (Lowest Unoccupied Molecular Orbital)
M_n	Masse molaire moyenne en nombre
M_w	Masse molaire moyenne en masse
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
MET	Microscopie Electronique en Transmission
MDMO-PPV	poly[2-méthoxy-5-(3,7-diméthyl-octyloxy)-1,4-phénylènevinylène]
MWNTC	Nanotube de carbone multiparois (95 w% de pureté)
n_D^{20}	Indice de réfraction à 20 °C
NBS	N-bromosuccinimide
NIS	N-iodosuccinimide
$Ni(dppp)Cl_2$	Nickel diphénylphosphinopropane Chloride II

NMP	N-méthylpyrrolidone
NTC	Nanotube de carbone
ODCB	Orthodichlorobenzène
PAT	Poly(alkylthiophène)
P3AT	Poly(3-alkylthiophène)
P3nT	Poly(3-alkylthiophène) avec n atome de carbone dans la chaîne alkyle
PC	Propylène carbonate
PCBM	1-[3-(méthoxycarbonyl)propyl]-1-phényl-[6,6]C ₆₁
PEDOT:PSS	Polyéthylènedioxythiophène dopé avec du polystyrènesulfonate
P3HT	Poly(3-hexylthiophène)
PI	Poly(isopropylène)
ppm	Partie par million
PS	Polystyrène
P SWNTC	Nanotube de carbone mono paroi purifié (85 w% de pureté)
RMN	Résonance magnétique nucléaire
S	Surface d'une cellule photovoltaïque
SEC	Chromatographie d'Exclusion Stérique
SP SWNTC	Nanotube de carbone mono paroi super purifié (95 w% de pureté)
T _g	Température de transition vitreuse
THF	Tétrahydrofurane
TT	Queue-à-Queue (Tail-to-Tail)
u.a.	Unité arbitraire
UV	Ultra violet
V _{oc}	Tension en circuit ouvert
V _g	Tension de grille
V _{DS}	Tension source-drain
W	Longueur d'un canal de transistor
wt%	Pourcentage massique
δ	Déplacement chimique
ε	Permittivité
λ	Longueur d'onde
μ	Mobilité
η	Rendement de conversion
τ	Durée de vie

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE	11
CHAPITRE 1 : INTRODUCTION AUX CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES ORGANIQUES.....	17
INTRODUCTION.....	19
I – PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT D’UNE CELLULE PHOTOVOLTAÏQUE ORGANIQUE	20
I-1 L’EFFET PHOTOVOLTAÏQUE	20
I-2 MATERIAUX ET ARCHITECTURES D’UNE CELLULE PHOTOVOLTAÏQUE.....	21
I-2-1 Matériaux	21
I-2-2 Architectures.....	24
I-3 PARAMETRES PHYSIQUES D’UNE CELLULE PHOTOVOLTAÏQUE	25
I-3-1 Calcul du rendement de conversion externe de la cellule (η).....	25
I-3-2 Tension en circuit ouvert (V_{oc})	26
I-3-3 Densité de courant en court circuit (J_{sc}).....	28
I-3-4 Facteur de forme (FF).....	29
II – POLYMERES CONJUGUES POUR DES APPLICATIONS PHOTOVOLTAÏQUES	29
II-1 DIMINUTION DE LA LARGEUR DE BANDE INTERDITE	30
II-2 AUGMENTATION DU POTENTIEL D’OXYDATION	34
II-3 AMELIORATION DU TRANSPORT DE CHARGES.....	37
III – MORPHOLOGIE ET STABILITE DE LA COUCHE ACTIVE D’UNE CELLULE PHOTOVOLTAÏQUE ORGANIQUE	39
III-1 MORPHOLOGIE ET LIMITES DES CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES A BASE DE POLYMERE CONJUGUE ET DE DERIVE DU FULLERENE.....	39
III-1-1 Contrôle de la morphologie lors du dépôt	41
III-1-2 Contrôle de la morphologie par traitement thermique	44
III-1-3 Limites et stabilité de la couche active.....	46
III-2 NOUVELLES APPROCHES POUR CONTROLER LA MORPHOLOGIE DE LA COUCHE ACTIVE.....	47
III-2-1 Polymères « double câble »	47
III-2-2 Copolymères à blocs	49
III-2-3 Augmentation des températures de transitions vitreuses.....	51
III-2-4 Réticulation de la couche active	53
CONCLUSION.....	54
CHAPITRE 2 : SYNTHÈSE ET CARACTERISATION DES POLYTHIOPHENES.....	63
INTRODUCTION.....	65
I – SYNTHÈSE DES MONOMERES ET POLYMERES.....	66
I-1 SYNTHÈSES DES MONOMERES	66
I-1-1 Synthèse de monomères disubstitués – M_2 à M_6	66
I-1-2 Synthèse de dimères – D_1 à D_4	69
I-2 SYNTHÈSE DES POLYMERES	75
I-2-1 Polymérisation des monomères disubstitués – P_2 à P_5	76
I-2-2 Polymérisation des dimères – P_{D1} à P_{D4}	81

II – CARACTERISATION DES POLYMERES	83
II-1 INFLUENCE DE LA DISUBSTITUTION – P ₁ VS P ₃	84
II-1-1 <i>Caractérisations photophysiques</i>	84
II-1-2 <i>Caractérisations électrochimiques</i>	85
II-1-3 <i>Conclusion</i>	87
II-2 INFLUENCE DES CHAINES ALKOXYLES – P3HT VS P ₁ VS P ₃ VS P ₅	88
II-2-1 <i>Caractérisations photophysiques</i>	88
II-2-2 <i>Caractérisations électrochimiques</i>	89
II-2-3 <i>Conclusion</i>	91
II-3 ETUDE DES POLYMERES A BASE DE 3-CYANOTHIOPHENE	91
II-3-1 <i>Influence du groupement carbonitrile – P_{D1}, P_{D2} vs P3HT</i>	91
II-3-2 <i>Influence de groupements donneurs alkyle et alkoxye – P_{D1}, P_{D2} vs P_{D3}, P_{D4}</i>	94
II-3-3 <i>Conclusion</i>	96
II-4 BILAN DES DIFFERENTES CARACTERISATIONS	96
CONCLUSION.....	98
CHAPITRE 3 : ETUDE DES POLYTHIOPHENES EN CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES.....	101
INTRODUCTION.....	103
I – ETUDE DES POLYMERES ENTIEREMENT SUBSTITUES P₃ ET P₅	104
I-1 ETUDE DE P ₃	104
I-2 ETUDE DE P ₅	106
II – ETUDE DES COPOLYMERES P_{D1} ET P_{D2}	108
II-1 ETUDE DE P _{D1}	108
II-1-1 <i>Etude du mélange P_{D1}:PCBM</i>	108
II-1-2 <i>Effet de la concentration</i>	112
II-1-3 <i>Conclusion concernant P_{D1}</i>	115
II-2 ETUDE DE P _{D2}	116
II-2-1 <i>Etude de la concentration et du ratio P_{D2}:PCBM</i>	116
II-2-2 <i>Conclusion concernant P_{D2}</i>	118
II-3 CONCLUSION ET COMPARAISON P _{D1} ET P _{D2}	119
III – ETUDE DES COPOLYMERES P_{D3} ET P_{D4}.....	120
III-1 ETUDE DE P _{D3}	121
III-1-1 <i>Etude du mélange P_{D3}:PCBM</i>	121
III-1-2 <i>Effet de la concentration</i>	124
III-1-3 <i>Conclusion concernant P_{D3}</i>	125
III-2 ETUDE DE P _{D4}	127
III-2-1 <i>Etude du ratio P_{D4}:PCBM</i>	127
III-2-2 <i>Effet de la concentration</i>	128
III-2-3 <i>Conclusion concernant P_{D4}</i>	129
III-3 CONCLUSION ET COMPARAISON P _{D3} ET P _{D4}	130
IV – CONCLUSION P_{D1}, P_{D2} VS P_{D3}, P_{D4}	130
CONCLUSION.....	133

CHAPITRE 4 : STRUCTURATION DES POLYTHIOPHENES SOUS FORME FIBRILLAIRE.....137

INTRODUCTION.....	139
I - ELABORATION DES FIBRILLES DE P3HT OBTENUES EN SOLUTION	140
I-1 ELABORATION DES FIBRILLES DE P3HT.....	140
I-2 CONTROLE DU POURCENTAGE DE FIBRILLES DE P3HT EN SOLUTION	143
I-2-1 Isolement des fibrilles de P3HT.....	143
I-2-2 Contrôle du pourcentage de fibrilles/P3HT non agrégé	145
II - CARACTERISATION DES FIBRILLES DE P3HT	146
II-1 CARACTERISATION STRUCTURALE DES FIBRILLES DE P3HT.....	146
II-1-1 Dépôts et caractérisations morphologiques	146
II-1-2 Morphologie des films suivant le pourcentage de fibrilles.....	148
II-1-3 Diffraction des rayons X.....	149
II-2 CARACTERISATION OPTIQUE ET ELECTROCHIMIQUE DES FIBRILLES DE P3HT	151
II-2-1 Etude optique.....	151
II-2-2 Etude électrochimique	154
II-3 MASSES MOLAIRES ET ELABORATION DES NANOFIBRILLES DE P3HT	155
II-3-1 Influence des masses molaires sur l'élaboration des fibrilles.....	155
II-3-2 Masses molaires des fibrilles de P3HT	157
III - ELABORATION DE FIBRILLES DE POLYTHIOPHENES	159
III-1 ELABORATION DE FIBRILLES DE POLYALKYLTHIOPHENES.....	160
III-2 ELABORATION DE FIBRILLES DE POLY(ALKYLCYANOBITHIOPHENES) ET DE POLY(3-ALKOXY-4-METHYLTHIOPHENES).....	165
III-2-1 Elaboration de fibrilles de poly(alkylcyanobithiophènes)	166
III-2-2 Elaboration de fibrilles de poly(3-alkoxy-4-méthylthiophènes).....	168
III-3 ESSAIS D'ELABORATION DE FIBRILLES DE POLYALKYLTHIENYLENEVINYLENE	169
CONCLUSION.....	170

CHAPITRE 5 : ETUDE DES FIBRILLES DE POLYTHIOPHENES EN CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES.....175

INTRODUCTION.....	177
I – ETUDE DES PROPRIETES ELECTRONIQUES DES FIBRILLES DE P3HT	178
I-1 DELOCALISATION DES CHARGES DANS UNE FIBRILLE DE P3HT	178
I-2 MOBILITES DES CHARGES DANS UN FILM DE P3HT FIBRILLAIRE	179
I-2-1 Préparation des échantillons.....	180
I-2-2 Mobilités mesurées en fonction du pourcentage de fibrilles.....	180
I-3 EFFET D'UN CHAMP ELECTRIQUE SUR L'ORGANISATION DE FIBRILLES DE P3HT	183
I-3-1 Effet de la concentration des solutions de fibrilles	184
I-3-2 Effet de la fréquence et de l'intensité du champ AC.....	185
I-3-3 Effet d'un champ induit - Orientation des fibrilles.....	187
II – PERFORMANCES DES FIBRILLES DE P3HT EN CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES.....	188
II-1 PERFORMANCES DES CELLULES P3HT FIBRILLES:PCBM EN SOLUTION DANS LE P-XYLENE	189
II-1-1 Etude de la concentration et du ratio P3HT:PCBM	190
II-1-2 Etude du pourcentage de fibrilles de P3HT	194
II-2 PERFORMANCES DES CELLULES P3HT FIBRILLES:PCBM – AUTRES METHODES DE MELANGE.....	196
II-2-1 Ajout du PCBM à différentes étapes de la formation des fibrilles	196
II-2-2 Ajout du PCBM en solution dans la solution de fibrilles de P3HT	197
II-3 PERFORMANCES EN TERMES DE VIEILLISSEMENT	200

III – MELANGE POLYMERE FIBRILLAIRE/NANOTUBES DE CARBONE	202
III-1 MELANGE P3HT/NTC	203
III-1-1 <i>Elaboration des mélanges P3HT/NTC</i>	203
III-1-2 <i>Caractérisation optique des mélanges P3HT/NTC</i>	204
III-1-3 <i>Caractérisation par AFM des films de P3HT/NTC</i>	207
III-2 PERFORMANCE EN TRANSISTOR	208
III-2-1 <i>Mise en évidence de l'effet de champ avec les P SWNTC</i>	208
III-2-2 <i>Mise en évidence de l'effet de champ avec les SP SWNTC</i>	210
III-3 PERFORMANCE EN CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES.....	211
III-3-1 <i>Cellules photovoltaïques avec les P SWNTC</i>	212
III-3-2 <i>Cellules photovoltaïques avec les SP SWNTC</i>	214
III-3-3 <i>Cellules photovoltaïques avec les MWNTC</i>	215
III-3-4 <i>Evolution de la Voc et du FF avec l'ajout des NTC</i>	217
III-4 CONCLUSION SUR L' AJOUT DE NTC DANS UNE MATRICE POLYMERE	218
CONCLUSION.....	219
CONCLUSION GENERALE.....	223
PARTIE EXPERIMENTALE.....	229
ANNEXES.....	259

Introduction générale

L'effet photovoltaïque découvert par Becquerel en 1839 permet la transformation directe de l'énergie lumineuse en électricité. En 1954, Chapin, Fuller et Pearson, mettent au point une première cellule photovoltaïque à haut rendement de conversion de 6 % et les premières applications voient le jour dans les années 1960 avec l'utilisation de panneaux solaires pour les satellites spatiaux. Disponible facilement, écologiquement non polluante, l'énergie solaire, contrairement à toute autre énergie renouvelable est inépuisable et disponible partout sur la Terre. L'Europe reçoit chaque jour en moyenne 3 kWh par mètre carré. L'énergie photovoltaïque est considérée comme devant prendre une part significative dans l'approvisionnement énergétique mondial. C'est pourquoi cette énergie renouvelable pourrait constituer une solution pour des applications stationnaires consommatrices d'énergie comme les habitations, ou encore des applications nomades comme les téléphones portables, ordinateurs portables, etc ...

Le principe de l'effet photovoltaïque repose sur la technologie des semi-conducteurs avec la création d'électricité à partir de photons. Aujourd'hui la technologie la plus répandue est celle qui utilise le silicium comme matériau actif. Les cellules produites industriellement atteignent des rendements de conversion de 15 % en moyenne (modules à 11-12 %). Au laboratoire, les meilleurs rendements atteints sont de l'ordre de 24 % avec du silicium monocristallin. Cependant, la purification et les traitements du silicium conduisent à des coûts très élevés de production qui constituent aujourd'hui un frein important au développement du photovoltaïque. Depuis 30 ans, le coût de l'énergie photovoltaïque a pourtant diminué de 22 €.W⁻¹ à 4 €.W⁻¹ mais ce coût reste encore trop élevé pour influencer fortement le marché de l'énergie. L'objectif est d'atteindre le coût de 1 €.W⁻¹ dans les dix ans à venir. Dans l'objectif de réduire davantage le coût de fabrication des cellules, les équipes de recherche travaillent aujourd'hui sur la fabrication de cellules photovoltaïques à base de silicium multicristallin ou amorphe. Des premiers résultats donnent des rendements de 16,2 % avec le silicium multicristallin et de futures générations de cellules à hétérojonction silicium amorphe/silicium cristallin sont également en préparation qui pourraient permettre d'augmenter les rendements dans la gamme des 20 %.

Pour atteindre finalement un rapport coût/performance le plus bas possible de nouvelles technologies à base de matériaux organiques sont également développées. Les matériaux organiques semi-conducteurs présentent en effet des facilités de fabrication et de mise en œuvre (par techniques d'impression) qui permettraient de diminuer fortement les coûts de

production et d'obtenir également des cellules de grande surface et légères. D'autre part cette filière pourrait conduire au développement de cellules sur substrats flexibles (au même titre que le silicium amorphe) ouvrant ainsi la place à de nouvelles applications. Un des facteurs limitant le développement de tels dispositifs est la stabilité des matériaux organiques. Aujourd'hui les panneaux solaires à base de silicium sont garantis 25 ans alors que les premières cellules organiques performantes durent moins de 5000 heures. Cela résulte d'un certain nombre de problèmes non résolus à ce jour tels que les phénomènes de dégradation purement chimique des matériaux mais aussi les modifications de leurs morphologies. L'ingénierie moléculaire des matériaux ainsi que les procédés de leur mise en œuvre offrent et devraient conduire à des cellules ayant de hauts rendements de conversion de l'ordre de 10 % et des durées de vie de plus de 5000 heures. En effet, un des avantages des matériaux organiques est leur grande versatilité et la possibilité d'élaborer des molécules avec un grand nombre de propriétés très variées pouvant ainsi satisfaire l'ensemble des impératifs liés à l'élaboration des cellules photovoltaïques organiques.

Différentes technologies au sein même des cellules photovoltaïques organiques sont aujourd'hui en cours de développement :

- les cellules « sensibilisées avec des colorants » dites cellules Grätzel. Ces cellules comportent un matériau organique qui absorbe la lumière (colorant), un oxide nanostructuré pour transporter les électrons (généralement TiO_2 ou ZnO) ; les charges positives sont quant à elles transportées dans un électrolyte. Les cellules à électrolyte liquide fournissent aujourd'hui des rendements de 10,5 % ; celles comportant un électrolyte solide sont en cours de développement et conduisent pour le moment à des rendements de 4 %.
- les cellules à base de composites organique – inorganique. Ici des nanocristaux de CdSe ou CdTe , par exemple, sont dispersés dans une matrice organique. Les meilleurs rendements de conversion atteints sont de 1,7 %.
- les cellules tout organique composées de deux matériaux organiques. Les meilleurs rendements sont aujourd'hui de l'ordre de 5 % avec des cellules à hétérojonctions volumiques à base de poly(3-hexylthiophène) (P3HT) et de PCBM (1-[3-(méthoxycarbonyl)propyl]-1-phényl-[6,6] C_{60}).

Introduction générale

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés aux cellules photovoltaïques tout organique à hétérojonction volumique à base de polythiophène et de PCBM, les deux matériaux composant la couche active du dispositif.

Le premier chapitre est une introduction générale au fonctionnement des cellules photovoltaïques tout organique et principalement des cellules à hétérojonction volumique. Nous détaillerons les propriétés des matériaux polymères nécessaires au bon fonctionnement des cellules ainsi que les problèmes liés à la morphologie des couches actives de tels dispositifs.

Un deuxième et troisième chapitres sont consacrés à la synthèse, caractérisation et test en cellules solaires de polythiophènes. Nous avons particulièrement étudié l'influence de la nature de chaînes latérales des polymères sur leurs propriétés photophysiques et électrochimiques ainsi que leurs performances en cellules photovoltaïques. Nous verrons ainsi comment contrôler certains paramètres comme la tension en circuit ouvert (V_{oc}) des cellules à partir de l'ingénierie moléculaire

Dans un quatrième et cinquième chapitres, nous détaillerons la structuration supramoléculaire des polythiophènes sous forme fibrillaire ainsi que l'influence de la morphologie du matériau polymère sur les performances en cellules photovoltaïques.

Introduction aux cellules photovoltaïques organiques



Introduction

Une cellule photovoltaïque organique est composée d'une couche active organique entre deux électrodes. Figure 1-1 représente un schéma simplifié d'une telle cellule.

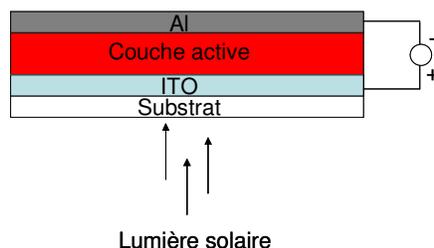


Figure 1-1. Schéma général d'une cellule photovoltaïque organique.

Une électrode transparente, généralement d'ITO (anode, oxyde d'indium et d'étain $(\text{In}_2\text{O}_3)_{90}(\text{SnO}_2)_{10}$), est déposée sur un substrat transparent comme du verre ou du plastique. Pour la cathode, de l'aluminium est déposé par évaporation sur la couche active. Cette couche active organique est composée de deux matériaux, l'un transporteur de trous, l'autre transporteur d'électrons.

Dans ce chapitre d'introduction, nous détaillerons le principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque : l'effet photovoltaïque, les différentes architectures possibles ainsi que les paramètres physiques nécessaires à leur caractérisation.

Dans une deuxième partie nous nous focaliserons sur l'étude des polythiophènes et autres polymères conjugués semi-conducteurs principalement utilisé en cellules solaires. Les propriétés nécessaires au bon fonctionnement d'un tel dispositif seront détaillées.

Enfin, une dernière partie sera consacrée à la structuration de la couche active et aux problèmes liés à la morphologie des mélanges des deux matériaux.

I – Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque organique

I-1 L'effet photovoltaïque

La conversion de la lumière en électricité par une cellule photovoltaïque organique peut être schématiquement résumée en 4 étapes ¹⁻⁴:

- l'absorption d'un photon conduisant à la formation d'un état excité du matériau organique avec la création de paire électron-trou localisée en forte interaction (exciton).
- la diffusion de l'exciton jusqu'à un site de dissociation.
- la dissociation de l'exciton et la création de porteurs de charges libres.
- le transport des charges (trous et électrons) dans chacun des matériaux organiques et la collection des charges aux électrodes.

L'absorption de photons par un matériau organique, chromophore, conduit ce matériau à l'état excité mais ne conduit pas directement à la création de charges électriques libres. Il se crée des paires électron-trou localisées en forte interaction, de nature coulombienne, couramment appelées excitons.

Ces excitons diffusent ensuite vers un site de dissociation, c'est-à-dire à l'interface entre le matériau transporteur de trous et le matériau transporteur d'électrons. La Figure 1-2 illustre le processus de dissociation.

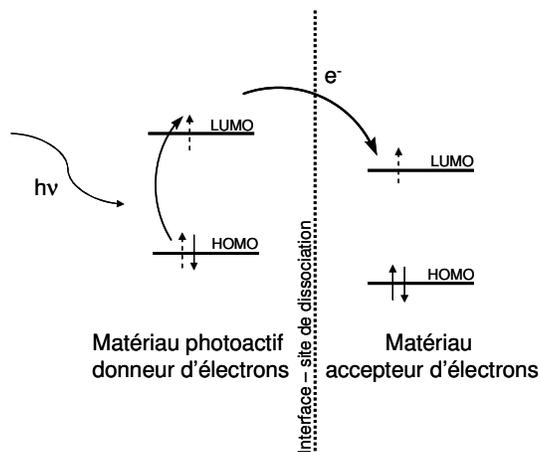


Figure 1-2. Schéma de création et dissociation de l'exciton.

Chacun des deux matériaux présents dans la couche active possède des niveaux d'énergie différents (HOMO et LUMO, explicité plus en détails chapitre 1, II). A leur interface, une dissociation de l'exciton peut alors être obtenue par un transfert d'électron présent sur un niveau d'énergie plus haut vers un niveau d'énergie plus bas, stabilisant ainsi le système. On parle alors de matériaux donneurs d'électrons et de matériaux accepteurs d'électrons. Pour les excitons, cette dissociation ne peut avoir lieu que s'il a atteint ce type d'interface (site de dissociation) pendant son temps de vie. Dans ce cas, la distance de diffusion d'un exciton limite la taille des zones d'un même matériau. La longueur de diffusion de l'exciton doit être du même ordre de grandeur que la dimension des domaines du matériau photoactif dans la couche active. Si l'exciton n'a pas atteint un site de dissociation, celui-ci meurt via une émission radiative ou non radiative et son énergie est perdue. La longueur de diffusion d'un exciton pour un matériau organique est de l'ordre de 10-20 nm¹⁻⁴.

Une fois les charges séparées celles-ci doivent être acheminées à chacune des électrodes. Un champ électrique interne est créé en utilisant des électrodes asymétriques et permettant ainsi de collecter les trous à une électrode à bas travail de sortie et les électrons à une autre électrode à haut travail de sortie. La recombinaison des charges durant ce transport jusqu'aux électrodes doit être limitée pour éviter les pertes d'énergie trop importantes. Les interactions des charges avec d'autres atomes (impuretés par exemple) peuvent limiter également la vitesse de transport des charges et limiter le courant¹⁻⁴. Une dernière étape consiste à collecter les charges aux électrodes.

I-2 Matériaux et architectures d'une cellule photovoltaïque

I-2-1 Matériaux

Les matériaux utilisés dans la couche active des cellules photovoltaïques organiques peuvent être des polymères, des oligomères, des « petites molécules », ... Ils doivent cependant tous posséder un système π conjugué, permettant d'absorber dans le visible et de créer des charges, puis permettant de les transporter. D'autre part, ces matériaux doivent pouvoir être facilement mis en œuvre par voie humide (dépôt d'une solution sur un substrat) ou par évaporation sous vide.

Comme précisé dans le fonctionnement d'une cellule photovoltaïque (chapitre 1, I-1), il faut pouvoir transporter les trous à une électrode du dispositif et les électrons à l'autre électrode pour pouvoir injecter les charges dans un circuit extérieur. Deux types de matériaux sont donc nécessaires : les matériaux transporteur de trous et les matériaux transporteur d'électrons. Par analogie avec le silicium, on parlera respectivement de matériaux p ou n. En mélange, on parle de matériaux donneurs d'électrons (type p) et de matériaux accepteurs d'électrons (type n).

Parmi les matériaux accepteurs d'électrons (Figure 1-3) on trouve des dérivés du pérylène (pérylène-3,4:9,10-bis(dicarboximide) (PDI), pérylène-3,4,9,10-tétracarboxylic-3,4,9,10-dianhydride (PTCDA)) ou encore le C₆₀. Ces composés sont essentiellement mis en œuvre par évaporation ou sublimation sous vide. Pour une mise en œuvre par voie humide, Wudl⁵ a synthétisé des dérivés du C₆₀ qui par une fonctionnalisation devient beaucoup plus soluble dans des solvants usuels. Entre autres, le PCBM (1-[3-(méthoxycarbonyl)propyl]-1-phényl-[6,6]C₆₁) est aujourd'hui très largement utilisé dans les cellules photovoltaïques organiques.

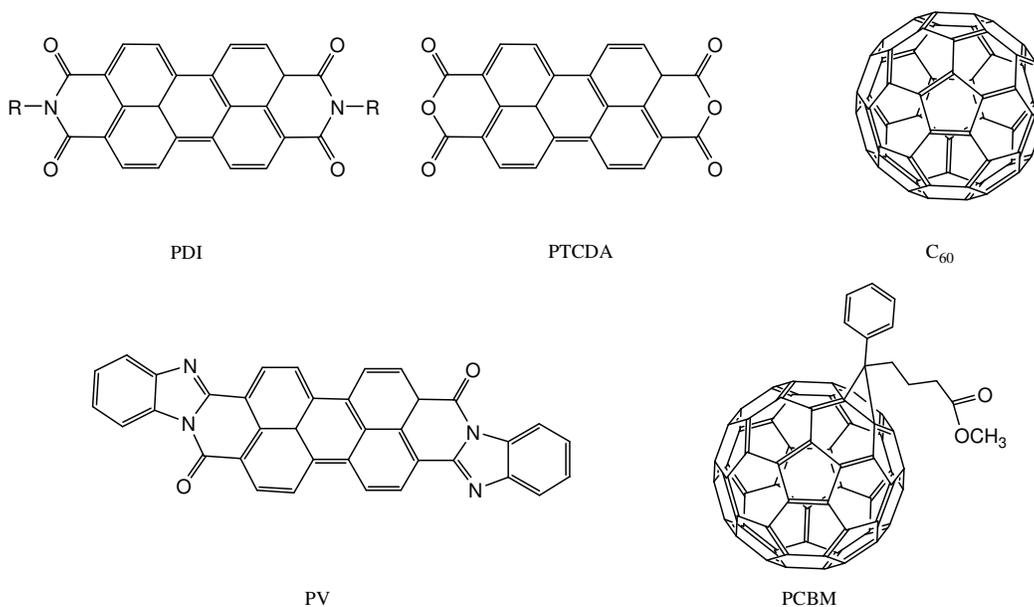


Figure 1-3. Exemples de matériaux organiques de type n.

Pour les matériaux donneurs d'électrons, on trouve les oligothiophènes, la phtalocyanine de cuivre (Figure 1-4). Des polymères sont également largement utilisés comme les dérivés du *p*-phénylènevinylène (poly[2-méthoxy-5-(3,7-diméthyl-octyloxy)-1,4-phénylènevinylène]

MDMO-PPV), du polyfluorène (poly(9,9'-dioctylfluorène-co-bithiophène), F8T2) et du polythiophène (poly(3-hexylthiophène, P3HT). Les polymères sont toujours mis en forme par voie humide.

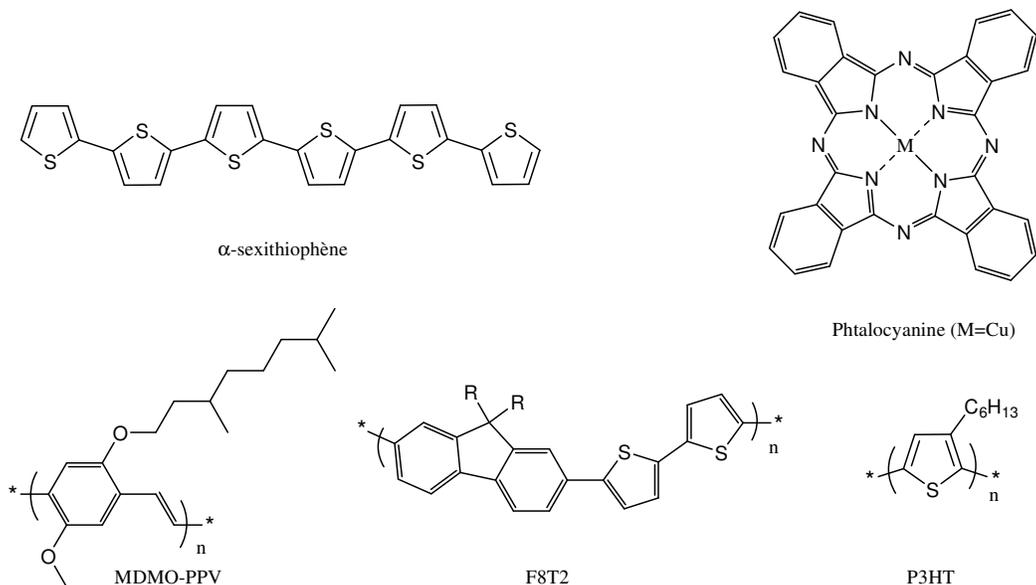


Figure 1-4. Exemples de matériaux organiques de type p.

Différents couples donneur-accepteur peuvent être utilisés pour réaliser les cellules photovoltaïques tant que les niveaux d'énergies de chacun d'entre eux sont adaptés pour avoir un bon transfert d'électrons d'un matériau à l'autre. Des mélanges de petite molécule/petite molécule peuvent être réalisés. Ils sont généralement obtenus par évaporations successives de chacune des molécules ou coévaporation sous vide. Des mélanges polymère/petite molécule sont très étudiés et conduisent aujourd'hui aux meilleurs rendements de conversion avec le couple P3HT/PCBM⁶⁻⁸. Des mélanges polymère/polymère peuvent également être envisagés mais ils sont encore peu développés aujourd'hui du fait de la difficulté à obtenir des polymères de type n solubles et permettant un transport électronique efficace.

La technique de mise en œuvre aujourd'hui privilégiée est le dépôt par voie humide. Cette méthode permettrait d'élaborer des cellules par des procédés d'impression (« roll to roll ») qui diminueraient fortement le coût de production des cellules photovoltaïques.

I-2-2 Architectures

Le mélange de ces deux types de matériaux, donneurs et accepteurs, conduit à deux principales technologies pour les cellules photovoltaïques organiques. Elles diffèrent par la morphologie de la couche active : celle-ci peut être soit sous forme de bicouche soit sous forme de réseaux interpénétrés.

Les premières cellules photovoltaïques organiques réalisées se composent de deux couches de deux matériaux, l'un donneur et l'autre accepteur, comme le montre la Figure 1-5, formant alors une jonction p-n. La séparation des charges s'effectue à l'interface entre les deux couches.

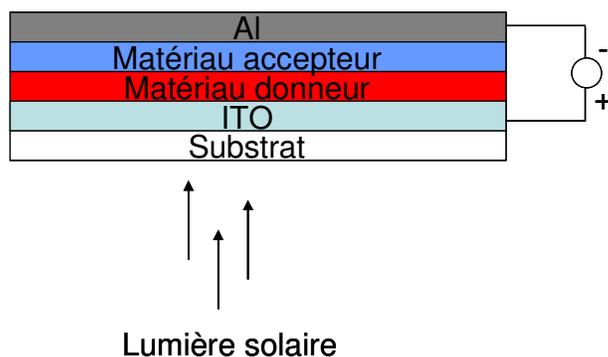


Figure 1-5. Schéma d'une cellule photovoltaïque organique sous forme de bicouche.

En 1986, Tang⁹ obtient des rendements de conversion de 0,95 % (AM 2, 75 mA.cm⁻²) avec une bicouche de CuPc/PV (pérylène-3,4,9,10-tétracarboxyl-bis-benzimidazole) entre une électrode d'ITO et une électrode d'argent.

Un des principaux inconvénients de cette structure en bicouche est que seuls les 10-20 nm de chaque côté de l'interface participent à la conversion photovoltaïque. Une grande partie des photons absorbés ne conduit pas à la création de porteurs libres à cause d'une distance de diffusion limitée des excitons et une distance aux sites de dissociation trop grande^{1, 2, 4}. Cependant des équipes travaillent à l'optimisation de chacune des couches et électrodes pour améliorer les performances de telles cellules¹⁰⁻¹². Des rendements de conversion de 3,6 % ont ainsi été atteints avec une bicouche de CuPc/C₆₀ (AM1,5, 150 mW.cm⁻²)¹¹.

Une autre technologie a été développée depuis 1992 par Sariciftci et al¹³ avec une structure de la couche active en réseaux interpénétrés avec du MEH-PPV (poly[2-méthoxy,5-(2'-éthylhexyloxy)-*p*-phénylènevinylène] et du C₆₀ ou du PCBM¹³⁻¹⁵. Cette technologie conduit alors à des rendements de conversion de 2,5 % en 2001 (AM1,5, 80 mW.cm⁻²)¹⁶. La Figure 1-6 montre le schéma d'une cellule à réseaux interpénétrés.

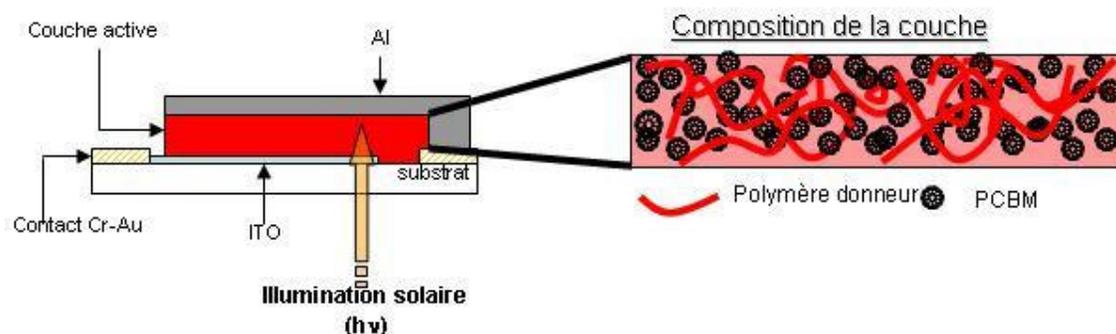


Figure 1-6. Cellule photovoltaïque organique à réseaux interpénétrés.

Dans ce cas, les matériaux forment deux réseaux bicontinus interpénétrés avec une séparation de phase optimale de l'ordre de 10-20 nm^{14, 17}. Chaque interface (site de dissociation des excitons) se trouve à une distance de l'ordre de la distance de diffusion d'un exciton. La surface des interfaces est beaucoup plus importante que dans le cas d'une bicouche et cela permet donc à tout le volume de la couche active de participer à la conversion photovoltaïque^{2, 3, 14}. La morphologie d'une telle couche active est déterminante pour l'efficacité de la cellule. Ce type d'architecture peut être obtenu avec des mélanges de petite molécule/petite molécule^{18,19}, petite molécule/polymère¹⁴ ou polymère/polymère²⁰.

Les meilleurs résultats sont obtenus aujourd'hui avec un mélange P3HT/PCBM donnant des rendements de 4,4 à 5 %^{6,7} (AM 1,5, 100 mW.cm⁻²) ou de 5,2 %⁸ (AM 1,5, 80 mW.cm⁻²).

I-3 Paramètres physiques d'une cellule photovoltaïque

I-3-1 Calcul du rendement de conversion externe de la cellule (η)

Les cellules photovoltaïques sont caractérisées par des courbes courant-tension dans le noir et sous éclairage. La Figure 1-7 représente une caractéristique classique d'une cellule photovoltaïque dans le noir et sous illumination.

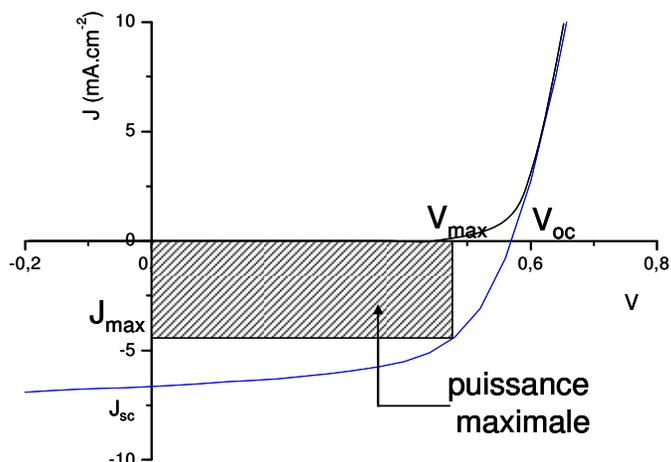


Figure 1-7. Caractéristiques d'une cellule photovoltaïque dans le noir (noire) et sous illumination (bleue).

Dans le noir, la cellule ne produit pas de courant ; le dispositif est passif. Sous éclairage, la cellule génère du courant et donc de la puissance. Cette puissance correspond à l'aire comprise entre les axes à $J=0$ et $V=0$ et la courbe J - V . Au point de fonctionnement (J_{\max} , V_{\max}), on est au maximum de la puissance du dispositif. Le rendement de conversion photovoltaïque η est alors obtenu par la formule suivante^{1, 2, 4} :

$$\eta = \frac{FF \times V_{oc} \times J_{sc}}{P}$$

où le FF correspond au facteur de forme

la V_{oc} à la tension en circuit ouvert

le J_{sc} à la densité de courant en court circuit

Pà la puissance incidente

La lumière incidente est standardisée à 100 mW.cm^{-2} sous AM 1,5 qui correspond au spectre solaire en tenant compte de l'atmosphère terrestre et d'un angle d'incidence de $48,2^\circ$.

I-3-2 Tension en circuit ouvert (V_{oc})

La tension en circuit ouvert correspond à la tension mesurée lorsqu'aucun courant ne circule dans la couche active. Dans des dispositifs du type métal-isolant-métal, la V_{oc} est déterminée par la différence de travail de sortie de chacun des métaux. Dans le cas des cellules solaires la V_{oc} est linéairement dépendante du niveau de la HOMO du matériau semi-conducteur donneur d'électrons et du niveau d'énergie de la LUMO du matériau semi-conducteur

accepteur d'électrons (reliés respectivement au potentiel d'oxydation et de réduction de chacun des matériaux). Des études de Brabec²¹ et Scharber²² ont clairement montré cette dépendance pour les matériaux accepteurs et les matériaux donneurs (Figure 1-8).

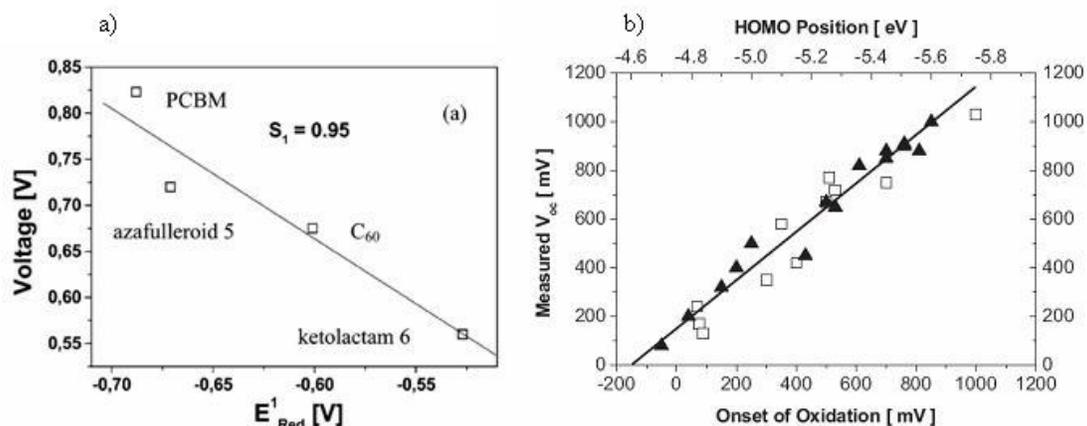


Figure 1-8. Dépendance de la V_{oc} en fonction (a) des potentiels de réduction des matériaux accepteurs et (b) des niveaux d'énergie de la HOMO des matériaux donneurs d'électrons^{21,22}.

D'autres facteurs affectent également la valeur de la V_{oc} telles que les interfaces aux électrodes². En effet les pertes de charges aux électrodes diminuent la valeur de la V_{oc} . Des traitements de surfaces des électrodes ou l'ajout de couches intermédiaires sont nécessaires pour améliorer l'adéquation entre le travail de sortie de l'électrode et la HOMO ou la LUMO du matériau donneur ou accepteur. Pour cela l'anode d'ITO est traitée par des techniques de plasma ou UV ozone, ou encore recouverte d'une couche qui transporte les trous avec un travail de sortie plus élevé. Le PEDOT:PSS (polyéthylènedioxythiophène dopé avec du polystyrènesulfonate) est alors utilisé dans cet objectif²³. Cette couche intermédiaire améliore la qualité de l'interface avec la couche active. La cathode est quant à elle modifiée par l'ajout d'une couche de LiF entre la couche organique et le métal. Cette couche supplémentaire permet d'améliorer la V_{oc} délivrée par les cellules²⁴.

La valeur de la V_{oc} est donc liée aux niveaux d'énergie de chacun des matériaux et également à leurs interfaces.

I-3-3 Densité de courant en court circuit (J_{sc})

Le J_{sc} est la densité de courant fournie par la cellule en condition de court circuit (tension aux bornes de la cellule égale à 0). La densité de courant est déterminée par le produit de la densité de charges photogénérées par la mobilité du matériau. On a donc ²:

$$J_{sc} = \frac{ne\mu E}{S}$$

où n est la densité de porteurs de charges (positives et négatives)

e la charge élémentaire

μ la mobilité ambipolaire

E le champ électrique interne

S la surface de la cellule

Si on a 100 % d'efficacité de conversion de photons en charges, n est le nombre de photons absorbés par unité de volume. Cependant l'efficacité n'est pas à son maximum. Cette efficacité peut être mesurée par la technique de mesure d'IPCE (Incident Photon to Current Efficiency) qui correspond au nombre d'électrons collectés dans les conditions de court circuit sur le nombre de photons incidents. Cette valeur est calculée pour chaque longueur d'onde selon la formule :

$$IPCE = \frac{J_{sc}}{I \times \lambda} \times \frac{hc}{e} = \frac{1240 \times J_{sc}}{I \times \lambda}$$

où λ est la longueur du faisceau incident (en nm)

J_{sc} la densité de courant de court circuit de la cellule (mA.m⁻²)

I la puissance incidente (W.m⁻²)

Aujourd'hui les meilleures cellules avec des mélanges P3HT:PCBM ont un rendement de conversion externe maximal (IPCE) de 70 % ²⁵.

Un autre facteur limitant dans la valeur du J_{sc} est la mobilité des porteurs libres dans la couche active. Elle n'est pas uniquement liée à la mobilité de chacun des matériaux pris séparément mais de la mobilité des matériaux en mélange. C'est-à-dire qu'il faut tenir compte de leur structuration et de la morphologie du mélange^{1, 2, 17}. Nous détaillerons les aspects morphologiques de la couche active dans le chapitre 1, III.

I-3-4 Facteur de forme (FF)

Le facteur de forme est défini par la formule suivante :

$$FF = \frac{P_{\max}}{V_{oc} \times J_{sc}}$$

où P_{\max} est défini comme le produit de J_{\max} par V_{\max}
la V_{oc} correspond à la tension en circuit ouvert
le J_{sc} à la densité de courant en court circuit

J_{\max} et V_{\max} correspondent aux valeurs du point de fonctionnement maximal de la cellule.

Le facteur de forme est lié au nombre de porteurs de charges collectés aux électrodes à différentes tensions de fonctionnement. En effet dans la couche active, il y a compétition entre transport des charges et recombinaison des charges. Cette compétition est équivalente à la compétition entre le temps de transit des charges dans la couche active ' t_{tr} ' et leur temps de vie ' τ '. La distance de migration des charges ' d ' est définie par le produit de la mobilité des charges par leur temps de transit par le champ interne de la cellule ' E ' suivant la formule suivante² :

$$d = \mu \times t_{tr} \times E \quad \text{d'où} \quad t_{tr} = \frac{d}{\mu \times E}$$

Afin de limiter les recombinaisons dans la couche active et extraire les charges aux électrodes, il est important d'avoir $t_{tr} \ll \tau$, donc d'avoir une mobilité des charges maximale.

D'autre part les résistances séries (résistance de contact, résistance de la couche active) de la cellule influencent le FF^{1, 4}.

II – Polymères conjugués pour des applications photovoltaïques

Les premières utilisations des matériaux organiques semi-conducteurs ont été démontrées dans les années 1960 avec le développement de cellules électroluminescentes à l'anthracène alimentées par un courant alternatif²⁶. La faible conductivité électrique de ces matériaux limitait la quantité de lumière émise, jusqu'à l'apparition de nouveaux matériaux polymères comme le polyacétylène, le polypyrrole et la polyaniline dans les années 1970. Heeger, MacDiarmid et Shirakawa montrèrent que la conductivité du polyacétylène, polymère isolant,

augmentait fortement (facteur 7) lorsque celui-ci était exposé à des vapeurs d'halogènes²⁷. Ceci était lié au dopage du polymère par oxydation et insertion simultanée d'halogénures. Des travaux ont été menés depuis, avec de grandes avancées dans le domaine du photovoltaïque depuis les années 1990 avec les travaux de Sariciftci¹³, et le développement de polymères semi-conducteurs tels que le poly(*p*-phenylènevinylène) ou le polythiophène. Aujourd'hui, on distingue plusieurs grandes classes de polymères conjugués. La Figure 1-9 représente plusieurs structures de ces différentes familles.

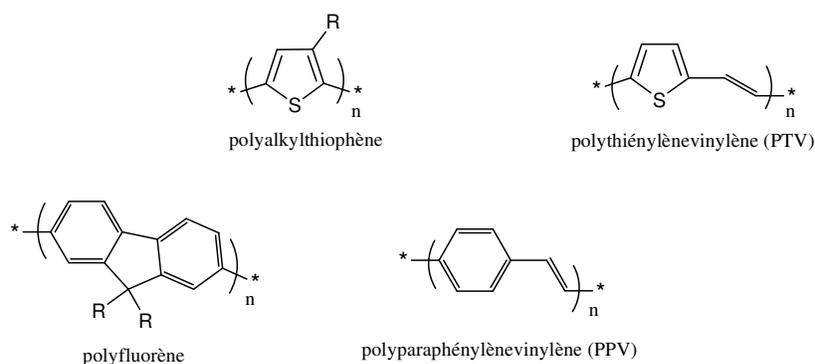


Figure 1-9. Structures des différentes familles de polymères conjugués.

Les polymères conjugués peuvent être utilisés dans de nombreuses applications électroniques^{28, 29} (transistors) ou optoélectroniques^{30, 31} (diodes électroluminescentes, cellules photovoltaïques). Dans le cadre de cette thèse, nous nous focaliserons sur les polymères dédiés au photovoltaïque organique³⁰.

Plusieurs propriétés des polymères, en plus du fait qu'ils soient facilement mis en œuvre, sont indispensables pour l'obtention de cellules solaires performantes : faible gap, haut potentiel d'oxydation et bon transport de charges. Ces paramètres gouvernent les valeurs de Voc, Jsc et FF qui déterminent le rendement d'une cellule solaire.

II-1 Diminution de la largeur de bande interdite

Un des paramètres cruciaux est l'augmentation de l'absorption des photons pour augmenter le photocourant. Ceci peut être bien sûr obtenu :

- en augmentant l'épaisseur de la couche active (mais cette solution est limitée par la mobilité réduite des porteurs de charge et leur de temps de vie court).
- en étendant la gamme spectrale d'absorption des matériaux et donc en diminuant le gap HOMO-LUMO des polymères.

L'absorption d'une couche active d'une cellule photovoltaïque, à base de P3HT et de PCBM, absorbe de l'UV jusqu'à environ 650 nm. Dans ce cas seulement 22,4 % des photons peuvent être absorbés et transformés en électricité³⁰. Cependant le spectre solaire (Figure 1-10) est maximal autour de 700 nm et s'étend jusqu'au proche infrarouge. Une amélioration des performances est espérée par l'utilisation de polymères qui absorbent jusqu'à 800-1000 nm.

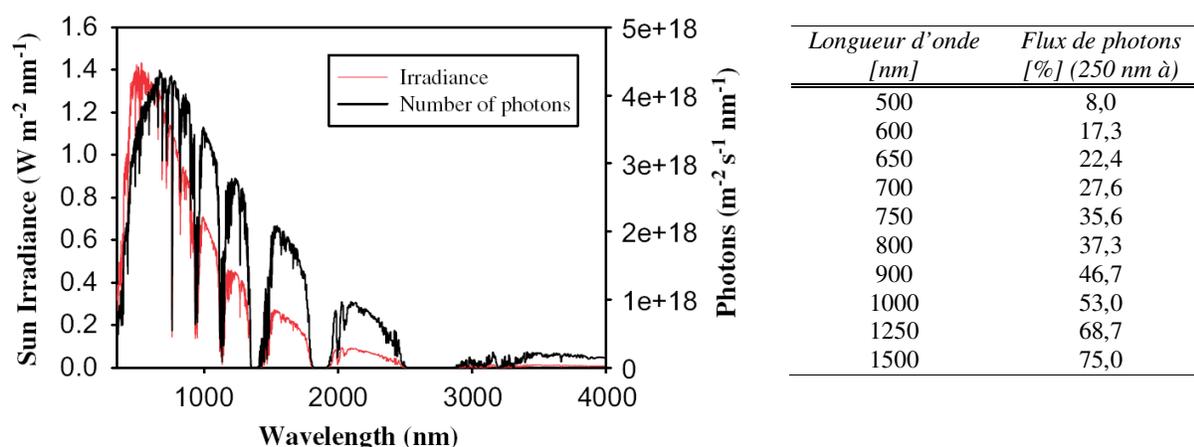


Figure 1-10. Spectre solaire et intégration du nombre de photons disponible pour une cellule absorbant de 250 nm à la longueur citée dans le tableau³⁰.

Ces polymères de faibles gaps, autour de 1,3 à 1,7 eV, pourraient conduire à de forte augmentation des rendements si l'on suit le diagramme de Scharber et al.²² jusqu'à atteindre des rendements de conversion de 10 % en mélange avec le PCBM.

Plusieurs familles de polymères ont été synthétisées montrant un fort décalage des spectres d'absorption vers les faibles énergies. Différentes méthodes sont employées.

Une des méthodes consiste à la synthèse de copolymères avec des chromophores qui absorbent à plus grande longueur d'ondes comme des fluorénones (Figure 1-11)³².

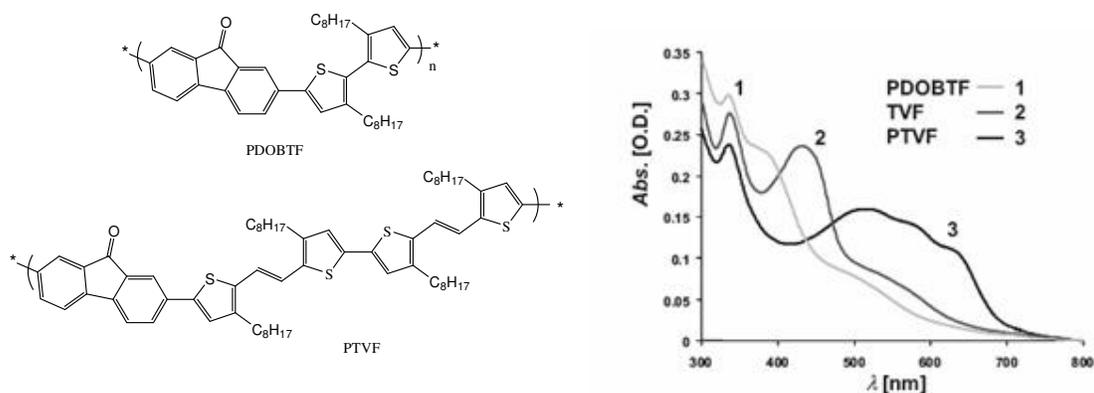


Figure 1-11. Influence de motifs fluorénones sur les spectres d'absorption³².

La présence de la liaison carbonyle sur le PDOBTF (poly[(5,5'-(3,3'-di-n-octyl-2,2'-bithiophène))-alt-(2,7-fluoren-9-one)]) et PTVF (Poly[(5,5'-(bis-(E)-1,2-bis(3-octylthien-2-yl)éthylène)-alt-(2,7-fluoren-9-one)]) permet d'obtenir une bande d'absorption à 550 nm et de décaler le spectre d'absorption jusqu'à 700 nm avec la présence du C=O et de la liaison vinyle pour le PTVF. Des rendements de conversion jusqu'à 1,1 % sont atteints en cellules.

Une autre méthode consiste à greffer des motifs donneurs sur le squelette du polymère, par exemple sur les cycles thiophènes des motifs monomères³³⁻³⁵. De nombreuses études ont été réalisées sur la famille des alkoxythiophènes, par exemple le poly(3-décylthiophène) et des copolymères poly(3-octylthiophène-co-3-décylthiophène) (Figure 1-12).

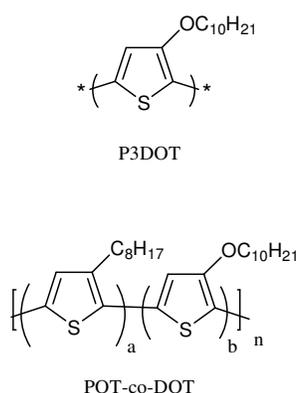


Table 2. UV-Vis Absorption and Electrochemical Properties of Various Polymers in Solution and in Solid State

	λ_{max} (nm)		band gap (eV)	E_{on} (V) ^f	HOMO (eV)	LUMO (eV)
	in CHCl ₃	film				
P3DOT	565	624	1.60	0.075	-4.47	-2.87
POT-co-DOT	538	621	1.64	0.146	-4.55	-2.91
PF-co-DTB	412, 560	416, 581	1.78	0.740	-5.14	-3.36
P3HT ^a	425	514	1.92	0.348	-4.75	-2.83
P3OOT ^b	458	472	1.91	0.069	-4.47	-2.56
COPF-1 ^c	380, 540	384, 545	2.02	1.07	-5.47	-3.46
COPF-2 ^d	370, 520	370, 525	2.06	1.20	-5.60	-3.54

^a Purchased from Sigma-Aldrich. ^b Prepared by FeCl₃ at 0 °C.²⁴ ^c From ref 30. ^d From ref 31. ^e E_{on} is the onset potential of oxidation of polymer. The values for **COPF-1**³⁰ and **COPF-2**³¹ were obtained by the same calculation method.

Figure 1-12. Influence de motifs alkoxyyles donneurs sur les spectres d'absorption³³.

Le greffage de groupements alkoxyles, fortement donneurs mésomères, conduit à un décalage du maximum d'absorption de 110 nm sous forme de film par rapport au P3HT. Le gap diminue alors de 1,92 eV à 1,60 eV. Les rendements de conversion en cellules photovoltaïques restent cependant très faibles, < 0,1 %, à cause d'une forte diminution de la Voc.

D'autres monomères comportant des groupements mésomères donneurs peuvent être envisagés comme les alkylthiothiophènes³⁶.

D'autres études montrent par l'utilisation de groupements diphenylthiénopyrazines le décalage des spectres d'absorption au-delà de 1000 nm à l'état solide. Les gap sont alors de 1,28 eV pour le PBEHTT (poly(5,7-bis[3,4-di(2-éthylhexyloxy)-2-thienyl]-2,3-diphenylthieno[3,4-b]pyrazine)) et de 1,20 eV pour le PTBEHT (poly(5,7-di-2-thienyl-2,3-bis(3,5-di(2-éthylhexyloxy)phenyl)-thieno[3,4-b]pyrazine))³⁷. La Figure 1-13 représente les structures de ces polymères ainsi que leurs spectres d'absorption.

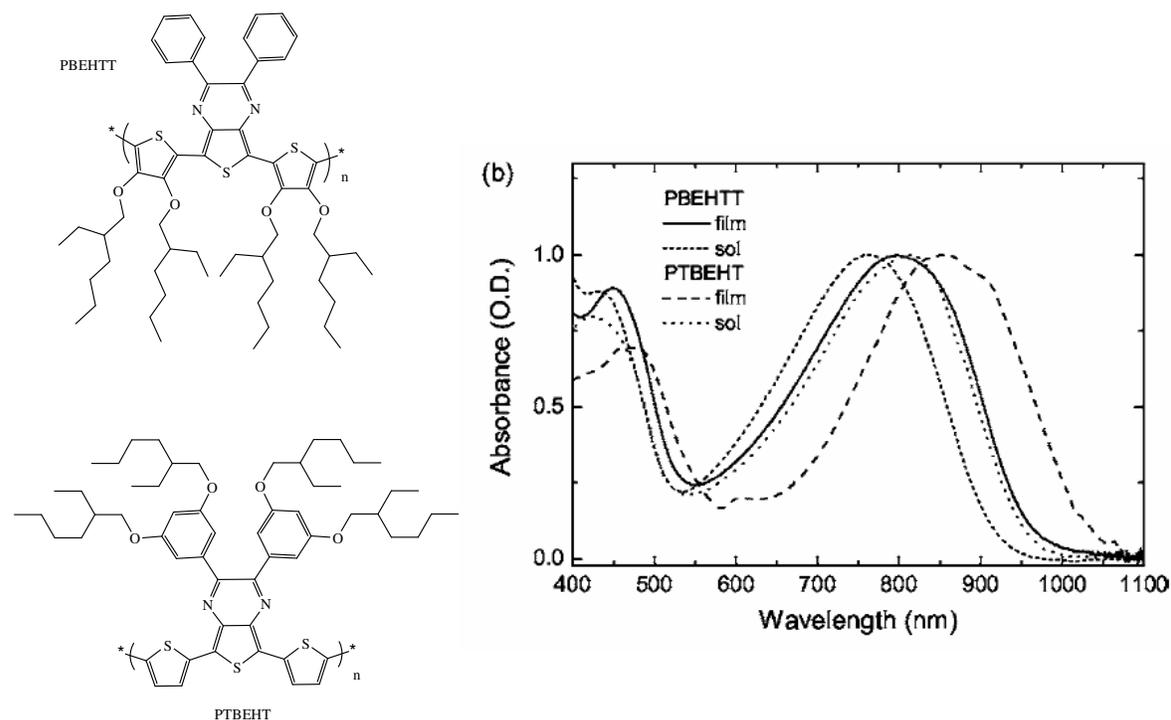


Figure 1-13. Structures et spectres d'absorption du PBEHTT et du PTBEHT en solution (sol.) et à l'état solide³⁷.

Les rendements de conversion sont alors de 0,29 % pour le PBEHTT en mélange avec le PCBM et de 1,1 % pour le PTBEHT ($75 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$). Les valeurs d'IPCE sont de 15 % dans la région des 700 à 900 nm (plateau maximal) mais restent faibles par rapport aux 70 % atteints avec le P3HT.

Le fait d'élaborer des polymères de faible gap permet d'élargir les spectres d'absorption et d'augmenter le nombre de porteurs photogénérés. En augmentant ce nombre, il est potentiellement possible d'augmenter le courant délivré par les cellules photovoltaïques. Des problèmes liés à la diminution de la V_{oc} ou liés à la morphologie peuvent néanmoins persister et limiter les performances des dispositifs.

II-2 Augmentation du potentiel d'oxydation

Le rendement d'une cellule photovoltaïque est également directement proportionnel à la V_{oc} délivrée par le dispositif. Or c'est la différence entre les niveaux d'énergie et plus particulièrement entre la HOMO du matériau donneur et la LUMO du matériau accepteur (Figure 1-14) qui gouverne la valeur de la V_{oc} . Cela a récemment été montré par les travaux de Scharber et al.²². Pour les cellules actuelles élaborées avec le mélange P3HT/PCBM, la valeur de cette V_{oc} se situe autour de 0,6 V.

En augmentant la différence entre les deux niveaux d'énergie, la valeur de la V_{oc} pourrait être augmentée. Il faut donc élaborer des matériaux accepteurs à bas potentiel de réduction (rélié à une LUMO plus élevée en énergie) et des matériaux donneurs à haut potentiel d'oxydation (rélié à une HOMO plus basse en énergie).

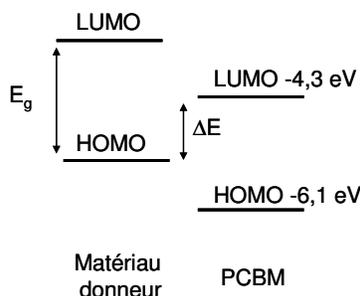


Figure 1-14. Diagramme d'énergie du matériau donneur d'électrons et du PCBM.

Pour le PCBM le niveau de la LUMO se trouve à -4,3 eV. Des études sont menées sur la modification du PCBM et du C₆₀ pour modifier et augmenter le niveau de la LUMO³⁸ du matériau accepteur d'électrons.

En ce qui concerne le matériau donneur, le P3HT, qui sert aujourd'hui de référence pour les cellules photovoltaïques, possède un potentiel d'oxydation autour de 0,6 V. Tout un travail d'ingénierie moléculaire est nécessaire à la synthèse de polymères à haut potentiel d'oxydation. Il faut cependant garder un faible gap pour garder une bonne efficacité de génération de porteurs de charge et une efficacité de transfert de charge. De nombreuses équipes de recherche travaillent dans l'objectif d'augmenter le potentiel d'oxydation des polymères à 1 V ou au-delà.

L'incorporation d'une légère torsion au sein de la chaîne polymère conduit à une diminution de la conjugaison qui rend le polymère plus difficilement oxydable. Les potentiels d'oxydation sont alors plus élevés. On peut citer les polymères à base de P3HT mais portant des ramifications de bithiénylènevinylène (Figure 1-15)³⁹ donnant des rendements de 3,1 % (AM 1,5, 100 mW.cm⁻²) ou encore des polyterthiophènes (poly(2,2':5',2''-(3,3'-dihexylterthiophène)) qui possèdent des potentiels d'oxydation plus élevés que le P3HT et des Voc de 0,75 V (rendement autour de 1 %, AM1,5, 100 mW.cm⁻²).

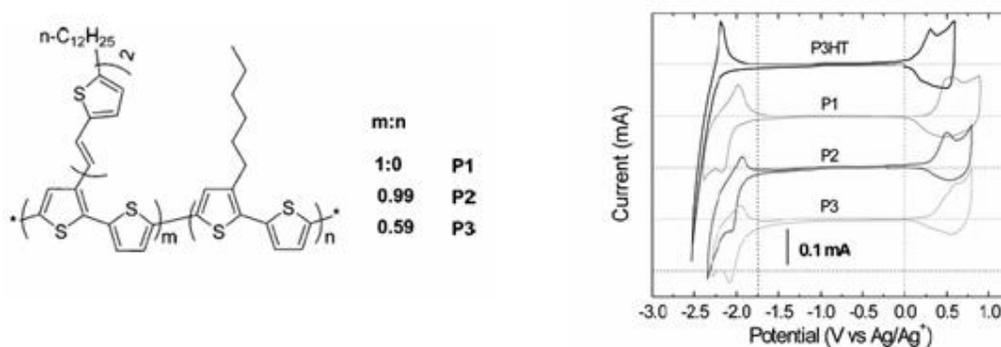


Figure 1-15. Structures et voltampérogrammes des (bithiénylènevinylène)-polythiophènes comparés à celui du P3HT³⁹.

Cependant cette torsion des chaînes polymères peut conduire à une forte diminution de la mobilité des charges au sein du matériau avec également un décalage du spectre d'absorption vers les plus faibles longueurs d'onde.

D'autres voies sont davantage explorées en utilisant des groupements chimiques fortement attracteurs afin d'augmenter le potentiel d'oxydation des matériaux. Un des polymères élaborés par Svensson et al., le PFDTBT⁴⁰ donne des Voc à 1,04 V en mélange avec le PCBM grâce à l'incorporation dans le squelette du motif benzothiadiazole (Figure 1-16). Ce polymère donne alors des rendements de 2,2 %.

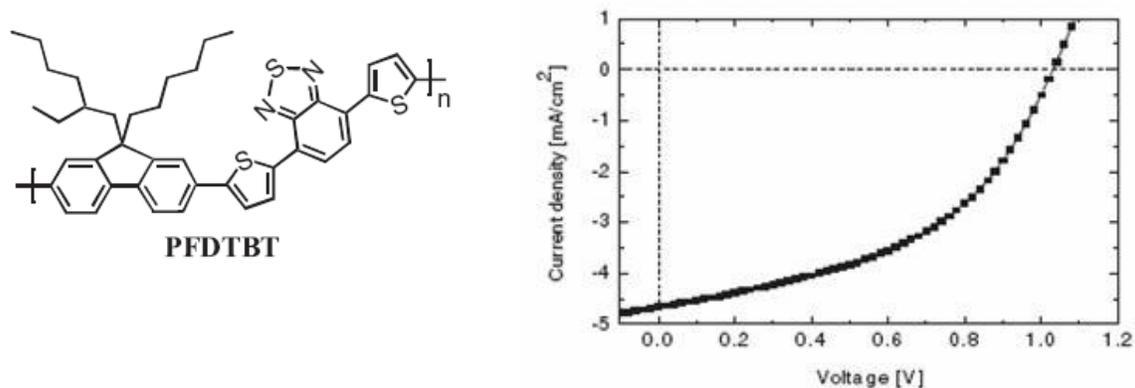


Figure 1-16. Structure et performance du PFDTBT⁴⁰.

Sur le même modèle que précédemment, les fluorènes peuvent être remplacés par des thiophènes⁴¹ ou des cyclopentadithiophène⁴²⁻⁴⁴. La Figure 1-17 représente une de ces nouvelles structures, le PCPDTBT avec des rendements de 2,67 % en mélange avec le PCBM.

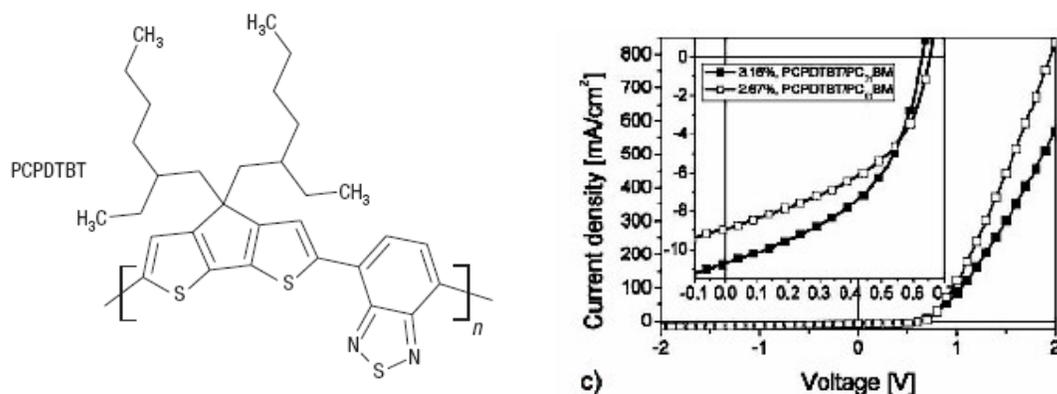


Figure 1-17. Structure et performances du PCPDTBT⁴².

Enfin, on peut également citer les travaux de Colladet et al.⁴⁵ avec la synthèse de polymères à base de bis(1-cyano-2-thienylvinylène)phénylène. La présence de motifs cyanovinylène permettent ici d'augmenter les potentiels d'oxydation jusqu'à 0,85 V (Figure 1-18).

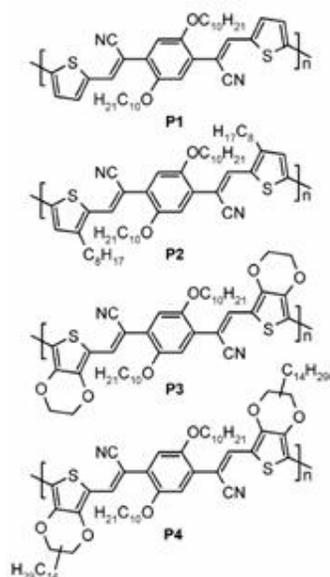


Table 3. Electrochemical Data of the Polymers P1–P4

	$E_{\text{onset}}^{\text{ox}}$ [V]	$E_{\text{onset}}^{\text{red}}$ [V]	HOMO [eV]	LUMO [eV]	E_g [eV]
P1	+ 0.850	-1.460	-5.73	-3.42	2.31
P2	+ 0.573	-1.553	-5.48	-3.35	2.13
P3	+ 0.044	-1.600	-4.82	-3.27	1.55
P4	+ 0.402	-1.630	-5.34	-3.30	2.04

Figure 1-18. Structures et performances des polymères à base de bis(1-cyano-2-thienylvinylène)phenylène⁴⁵.

D'autres équipes ont également travaillé sur des polymères dérivés du PPV ou de polyfluorène contenant des motifs carbonitriles⁴⁶⁻⁴⁹.

De bonnes mobilités de charges doivent néanmoins être conservées. En effet il ne faut pas perdre en densité de courant ce qui est gagné en Voc.

II-3 Amélioration du transport de charges

Une fois les charges créées sur chacun des matériaux, celles-ci doivent être transportées et extraites à chacune des électrodes. Pour cela il faut que chacun des matériaux ait une bonne mobilité des charges positives pour l'un et négative pour l'autre.

Les polymères donneurs doivent donc comporter le moins de pièges possible pour les charges positives. Cela se traduit par la synthèse de polymères régioréguliers avec une bonne conjugaison et une bonne délocalisation des charges tout le long de la chaîne polymère. On entend par régiorégularité le taux d'enchaînements réguliers de motifs monomères asymétriques le long de la chaîne polymère. Le but est d'obtenir une distribution spatiale homogène des orbitales frontières, principalement la HOMO pour le transport des trous, pour limiter la création de puits de potentiels, pièges pour les charges positives.

Parmi les polymères ayant de bonnes mobilités, le P3HT est très utilisé en cellules photovoltaïques^{6, 8} mais aussi en transistor⁵⁰⁻⁵⁴. En effet, dans de tels dispositifs, la mobilité des charges est le paramètre primordial. Le P3HT régiorégulier est un des premiers polymères à forte mobilité autour de $0,1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. La régiorégularité du polymère est très importante pour obtenir de bonne performance et il a été montré que la mobilité du matériau pouvait augmenter d'un facteur 1000 lorsque le taux de régiorégularité passe de 70 à plus de 98 %⁵¹ (Figure 1-19).

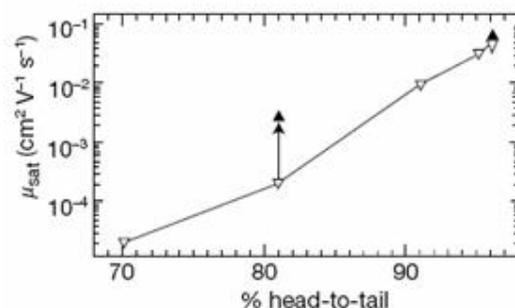


Figure 1-19. Mobilités du P3HT en transistor en fonction de sa régiorégularité⁵¹.

La régiorégularité du polymère permet une bonne organisation des chaînes polymères entre elles qui se traduit par un π -stacking et l'obtention d'une structuration lamellaire du P3HT favorisant le transport de charge^{51, 55, 56}.

D'autres matériaux à base de thiophène⁵⁷⁻⁶⁰ ou encore de fluorène^{42, 61} possèdent également de très bonnes mobilités. Nous pouvons entre autres évoquer le poly(3,3''-didodécyl-quaterthiophène) PQT-12 (Figure 1-20) développé par Ong et al.⁵⁹. Des mobilités de $0,14 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ sont atteintes en dispositif transistor avec ce polymère. L'élimination de certaines chaînes alkyles latérales sur le squelette du polymère (par rapport au P3HT) et également l'élimination du problème de régiorégularité permet d'améliorer la cristallisation du matériau (cristallites de 10-15 nm de large).

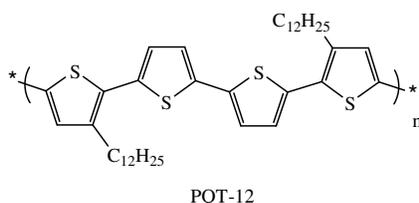


Figure 1-20. Structure du PQT-12.

Toujours à base de thiophènes, McCulloch et al.⁵⁸ ont synthétisé une série de poly(2,5-bis(3-alkylthiophèn-2-yl)thieno[3,2-b]thiophène) avec des chaînes alkyles en C₁₀, C₁₂ et C₁₄ (Figure 1-21). Les mobilités obtenues en transistors sont alors comprises entre 0,2 et 0,6 cm².V⁻¹.s⁻¹. Ce matériau possède des propriétés de cristal liquide et permet la formation de larges domaines organisés (200 nm) avec une planéité très importante du système favorisant le transport de charge.

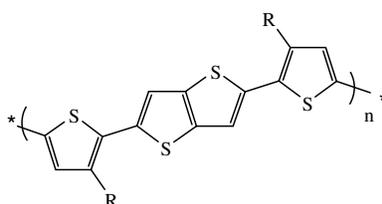


Figure 1-21. Structure des poly(2,5-bis(3-alkylthiophèn-2-yl)thieno[3,2-b]thiophène).

Une bonne mobilité des charges dans le matériau permet de limiter les recombinaisons de charges dans la couche active et donc d'avoir une densité de porteurs libres élevée. Cette propriété du polymère conduit principalement à améliorer le FF du dispositif photovoltaïque.

Nous avons vu ici, par ces différents exemples, que la morphologie des films des polymères joue un rôle important dans les performances des matériaux. Pour que de bonnes mobilités de charges soient atteintes il faut des domaines très organisés. La morphologie des couches actives sera également importante dans le cas des cellules photovoltaïques pour favoriser à la fois la séparation des charges et le transport des charges.

III – Morphologie et stabilité de la couche active d'une cellule photovoltaïque organique

III-1 Morphologie et limites des cellules photovoltaïques à base de polymère conjugué et de dérivé du fullerène

La morphologie des couches actives des cellules en réseaux interpénétrés est primordiale pour obtenir de bons transferts et transports de charges et conduire ainsi à de hauts rendements de conversion^{17, 25, 62-64}. Différents paramètres influencent la morphologie des mélanges

polymères/PCBM généralement obtenus à partir de solutions (dépôt à la tournette ou par écoulement à la raclette) :

- la structure chimique de chacun des matériaux
- le ratio entre les deux composés
- le solvant utilisé pour réaliser les dépôts
- la concentration des solutions
- les températures de dépôt
- les traitements thermiques post-déposition

Ces paramètres peuvent être classés en deux grandes classes que sont les paramètres thermodynamiques et les paramètres cinétiques. Les paramètres thermodynamiques correspondent à la nature et aux propriétés de la solution initiale (les matériaux, le ratio entre eux, le solvant et l'interaction matériaux-solvant). Pour les paramètres cinétiques, ils interviennent principalement lors de la formation du film. Il s'agit du temps d'évaporation du solvant, de la cristallisation des matériaux et des traitements post-déposition.

Tous ces paramètres doivent être contrôlés afin d'obtenir une morphologie optimale des mélanges :

- séparation de phase de l'ordre de 10-20 nm (longueur de diffusion des excitons)
- réseaux continus très ordonnés de chacun des matériaux pour faciliter le transport des charges

Dans l'idéal, la morphologie d'une cellule à hétérojonction volumique est schématisée Figure 1-22.

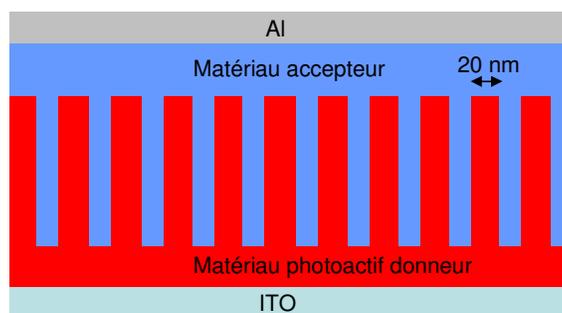


Figure 1-22. Schéma de la morphologie idéale d'une cellule à hétérojonction volumique.

La couche active est composée de deux phases (matériau donneur et matériau accepteur) comme deux peignes enchevêtrés en trois dimensions. La taille des dents du peigne pour le matériau photoactif (dans notre cas le matériau donneur) doit être de l'ordre de la longueur de diffusion des excitons à savoir 10-20 nm. Pour l'autre matériau, ici le matériau accepteur, il suffit d'avoir une continuité du peigne. L'idéal est donc d'avoir la plus grande densité possible de colonnes de 20 nm de diamètre du matériau donneur qui préserve une bonne morphologie et une continuité des colonnes du matériau accepteur.

Néanmoins aujourd'hui les morphologies optimisées des couches actives des réseaux interpénétrés ressemblent plus au schéma Figure 1-23.

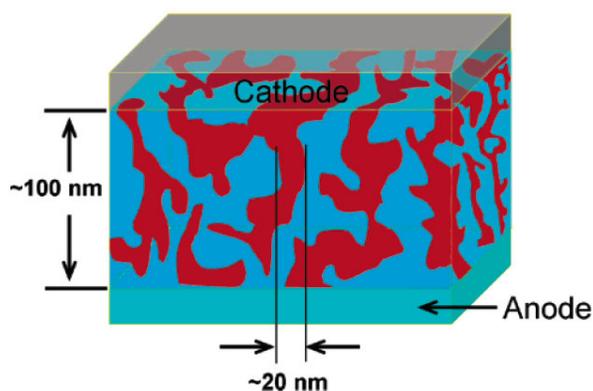


Figure 1-23. Schéma de la morphologie optimisée d'une cellule à hétérojonction volumique⁶³.

III-1-1 Contrôle de la morphologie lors du dépôt

De nombreuses études ont montrées pour le mélange MDMO-PPV/PCBM une influence importante du solvant de dépôt sur la morphologie des films et donc sur les rendements de conversion des cellules photovoltaïques. En utilisant du chlorobenzène au lieu du toluène pour un mélange MDMO-PPV/PCBM, les rendements de conversion sont passés de 0,9 % à 2,5 %. Cette amélioration des performances est liée à la diminution des tailles des domaines des deux matériaux. Avec le toluène, la taille des domaines ordonnés correspondant au PCBM était de l'ordre de 600 nm alors qu'avec le chlorobenzène elle n'est plus que de 80 nm (Figure 1-24). Cette différence est ici certainement liée à la solubilité de chacun des matériaux dans le solvant^{63, 65}.

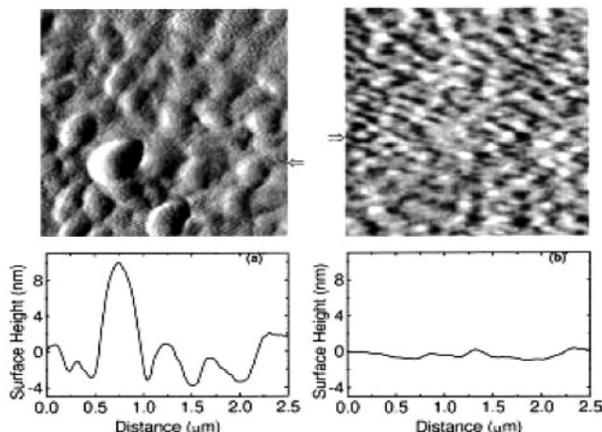


Figure 1-24. Images AFM d'un film de MDMO-PPV:PCBM (1:4) déposé à la tournette à partir d'une solution (a) dans le toluène et (b) dans le chlorobenzène¹⁶.

Les différences de morphologie observées peuvent également être liées à la vitesse d'évaporation du solvant lors du dépôt. Plus précisément, il joue un rôle important lors de la formation du film et de la structuration ou de la cristallisation des matériaux. Il faut un temps d'évaporation relativement court pour limiter la séparation de phase mais assez long pour faciliter la cristallisation des matériaux.

Il a été montré que suivant la vitesse de dépôt et donc d'évaporation de solvant, un film de P3HT seul pouvait adopter différentes morphologies. La Figure 1-25 montre la structuration des films de P3HT suivant la méthode de dépôt utilisée.

Il est remarquable (Figure 1-25) que le P3HT tende à s'organiser sous forme fibrillaire. Néanmoins il semble que plus la masse molaire du polymère est élevée, plus il est difficile d'obtenir ces fibrilles par la méthode de dépôt à la tournette. Cette technique est celle qui permet un temps d'évaporation du solvant, ici le chloroforme, le plus court. Dans ce cas, les chaînes polymères de grandes masses molaires n'ont pas le temps de s'organiser et le film obtenu est quasiment amorphe. Les autres techniques permettent un temps d'évaporation du chloroforme plus long et donc l'obtention de films plus structurés.

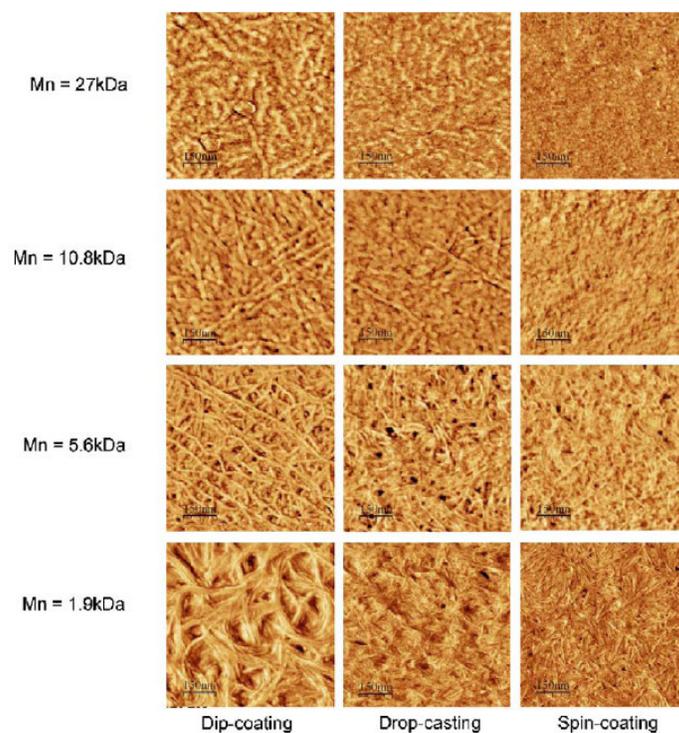


Figure 1-25. Images AFM de films de P3HT régiorégulier suivant la masse molaire du polymère et de la technique de dépôt : trempage (dip coating), évaporation de goutte (drop casting) ou à la tournette (spin coating) à partir de solutions élaborées dans le chloroforme⁵³.

Dans le cas des cellules photovoltaïques, d'importantes différences de morphologie des films mais également des performances des cellules photovoltaïques ont été obtenues en contrôlant le temps de formation des couches actives de P3HT :PCBM de 20 s à 20 mn^{6,66}. La Figure 1-26 montre les différences des spectres d'absorption et de performances en cellules photovoltaïques pour des films de P3HT:PCBM dont le temps de formation a été contrôlé.

Sur les courbes J-V, la densité de courant augmente avec le temps de formation des films passant de quasiment 5 mA.cm⁻² à 10 mA.cm⁻². De la même manière, la résistance série et le FF sont améliorés avec une augmentation du temps de formation des films. En corrélant ces augmentations avec l'évolution des spectres d'absorption, on remarque un effet bathochrome et une augmentation des intensités des bandes vibroniques du P3HT avec l'augmentation du temps de formation du film. Ce changement des spectres d'absorption traduit une meilleure organisation des chaînes de P3HT au sein du film favorisant le transport des charges et permettant une augmentation du Jsc.

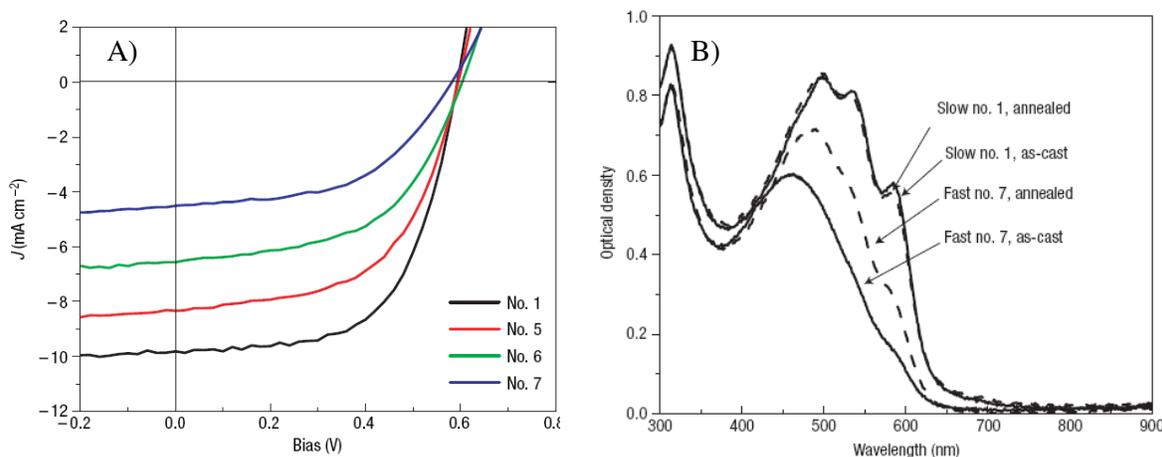


Figure 1-26. A. Courbes J-V de cellules photovoltaïques avec des couches actives composées de P3HT : PCBM (1 :1) dont les vitesses de formation ont été de 20 mn (1), 3 mn (5), 40 s (6) et 20s (7). B. Spectres d'absorption des films de P3HT:PCBM pour un temps d'évaporation de 20 mn (1 as cast) et 20 s (7 as cast).

Le choix du solvant et son temps d'évaporation joue donc un rôle important quand à l'homogénéité des couches actives et à la structuration des matériaux qui la composent.

III-1-2 Contrôle de la morphologie par traitement thermique

Une autre technique de contrôle de la morphologie est l'application d'un traitement thermique sur l'ensemble du dispositif. Cela permet d'effectuer une réorganisation de la couche active entre les deux électrodes. Dans le cas du mélange P3HT:PCBM, des rendements de 5 % sont atteints seulement après recuit de la couche active entre 100 et 150 °C pendant un temps plus ou moins important⁶⁻⁸. Des études de morphologie ont montré une plus importante cristallisation des deux constituants après recuits avec la formation d'un réseau de fibrilles de P3HT connectées (Figure 1-27)⁶⁴.

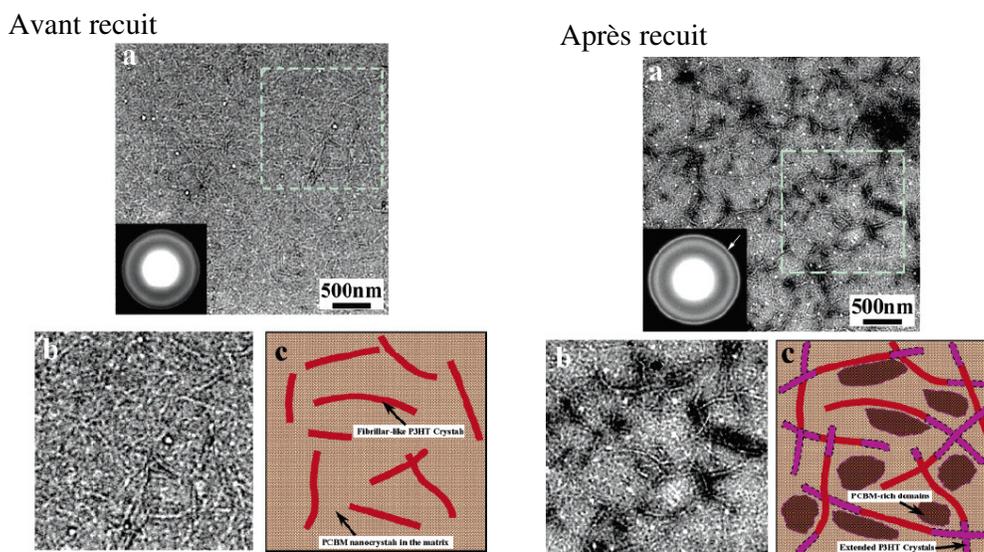


Figure 1-27. Images TEM (a, vue d'ensemble, b, zoom) de films de P3HT:PCBM et (c) schéma représentatif de la morphologie de la couche active d'une cellule photovoltaïque avant et après recuit (120 °C, 60 mn)⁶⁴.

La présence de domaines très organisés explique l'augmentation de la densité de courant délivrée par les cellules et donc l'amélioration de leurs performances passant d'environ 0,5 % à plus de 4 % de rendement de conversion^{7, 25, 64}. En effet, la modification de la structuration du P3HT favorise un bon transport des trous jusqu'à obtenir des mobilités de $0,1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Cette modification de la structuration est également observable en diffraction des rayons X avec une nette augmentation de la cristallinité du P3HT après recuit (Figure 1-28)^{56, 67, 68}.

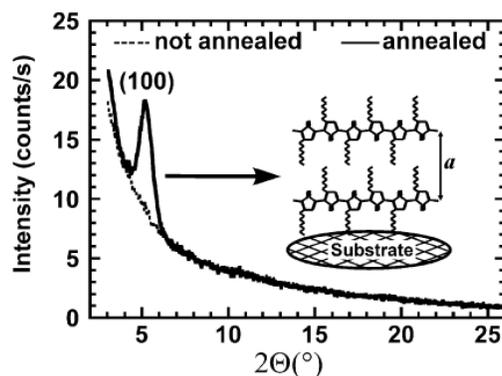


Figure 1-28. Spectre de diffraction des rayons X de la couche active d'une cellule photovoltaïque P3HT:PCBM (1:2) avant et après recuit (150 °C, 3 mn)⁶⁷.

Cette amélioration de la mobilité se traduit en cellule par une forte augmentation du J_{sc} . Les températures et durées de recuits doivent être optimisées suivant les polymères, leurs masses molaires, les épaisseurs des films,...

III-1-3 Limites et stabilité de la couche active

Mis à part le besoin d'augmenter les rendements de conversion des cellules, la stabilité des dispositifs est un point primordial à améliorer. La couche active est très sensible à l'air et à l'oxygène et des techniques d'encapsulation permettent de limiter la dégradation des matériaux. Dans ce cas, les mélanges polymères/PCBM sont très stables chimiquement pendant plusieurs milliers d'heures⁶⁹. Cependant même si les matériaux ne se dégradent pas, d'importants changements de morphologie de la couche active provoquent une diminution des performances de la cellule conduisant à des rendements de l'ordre de 1,6 % au bout de 200 h à 60 °C (2,8 % initialement)⁷⁰.

Des études AFM et MEB ont montré une forte migration des molécules de PCBM et de polymères sous l'effet de la température et du temps de recuit. Les températures utilisées sont supérieures à celles du fonctionnement d'une cellule mais cela montre une possible importante ségrégation de phase de chacun des matériaux. La Figure 1-29 illustre ce changement de morphologie.

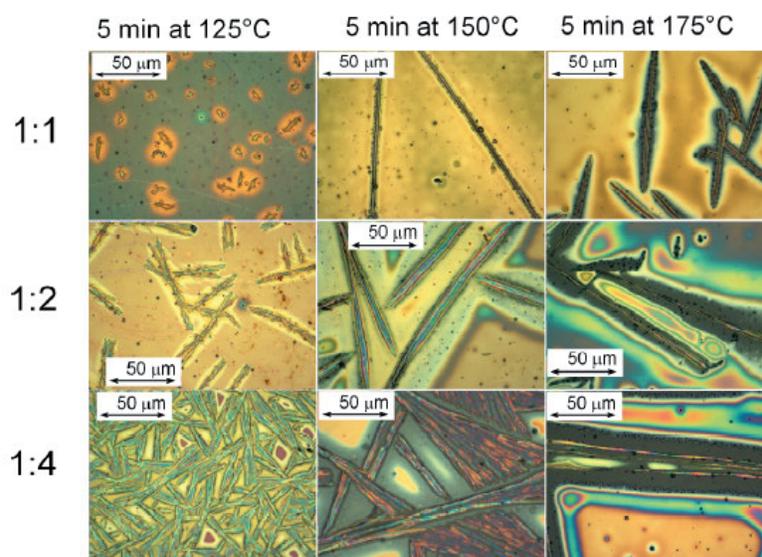


Figure 1-29. Images au microscope de film de P3HT:PCBM à différents ratios (1:1 à 1:4) pour différentes températures et durées de recuit⁷¹.

Des techniques de réticulation ou de stabilisation des couches actives seront nécessaires au bon fonctionnement des cellules sur plusieurs milliers d'heures.

III-2 Nouvelles approches pour contrôler la morphologie de la couche active

III-2-1 Polymères « double câble »

Le concept de polymère « double câble » consiste à élaborer des polymères où le motif accepteur d'électron (généralement C_{60} ou dérivé, câble n) est lié de manière covalente tout le long d'un squelette polymère donneur d'électron (câble p)^{72, 73}. On obtient ainsi un « double câble » Donneur-Accepteur (D-A) comme représenté Figure 1-30.

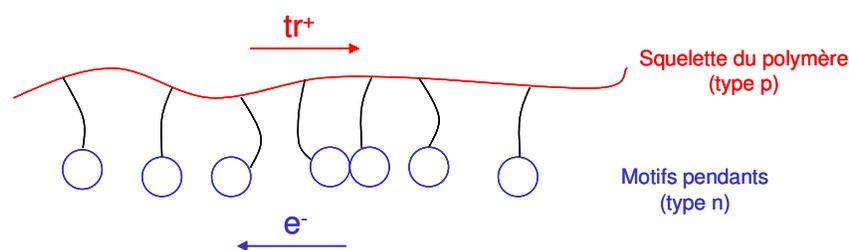


Figure 1-30. Schéma d'un polymère « double câble ».

Après création des excitons au niveau du squelette du polymère, les électrons sont transférés puis transportés par les motifs pendants accepteurs d'électrons (transport par saut). Les trous sont eux transportés par le squelette du polymère (transport intra chaîne). Ceci permettrait un contrôle de la morphologie à l'échelle moléculaire avec un mélange intime des deux entités sans une importante séparation de phase. Cependant le passage de cette structure ordonnée à l'échelle moléculaire à la structuration idéale au niveau du matériau n'est pas évident.

Peu de polymères double-câble ont été synthétisés et testés à ce jour. Il faut un juste équilibre entre la solubilité et la possible mise en œuvre du matériau, et un taux de motifs accepteurs d'électrons assez élevé. Aujourd'hui les meilleurs rendements de conversion obtenus sont de l'ordre de 0,52 % sous illumination AM 1,5, 100 mW.cm^{-2} (cellules de 4 mm^2) avec des polymères double-câbles à base de thiophènes et de C_{60} (Figure 1-31) contenant jusqu'à 56 wt% de motifs accepteurs⁷⁴.

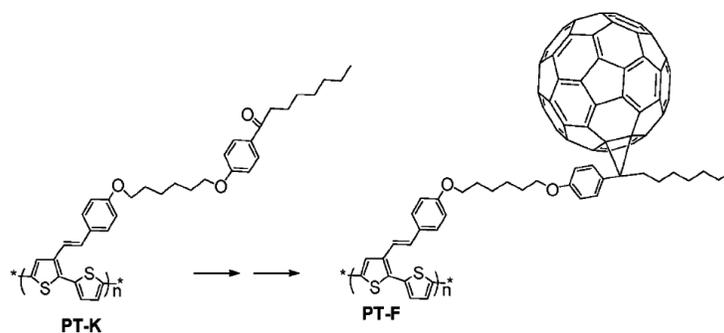


Figure 1-31. Structure du polymère « double câble » et de son homologue non lié de façon covalente au C₆₀⁷⁴.

La morphologie des couches actives associée à ce polymère montre une homogénéité du film sans importante agrégation mais avec néanmoins une séparation de phase pour avoir des réseaux bicontinus. La Figure 1-32 montre les images AFM des couches actives où une morphologie adaptée pour les cellules photovoltaïques est obtenue sans traitement thermique du dispositif. Les densités de courant mesurées sont alors de 2,4 mA.cm⁻² comparées aux 0,6 mA.cm⁻² obtenus avec les mêmes matériaux mais dans le cas d'un mélange classique avec du PCBM.

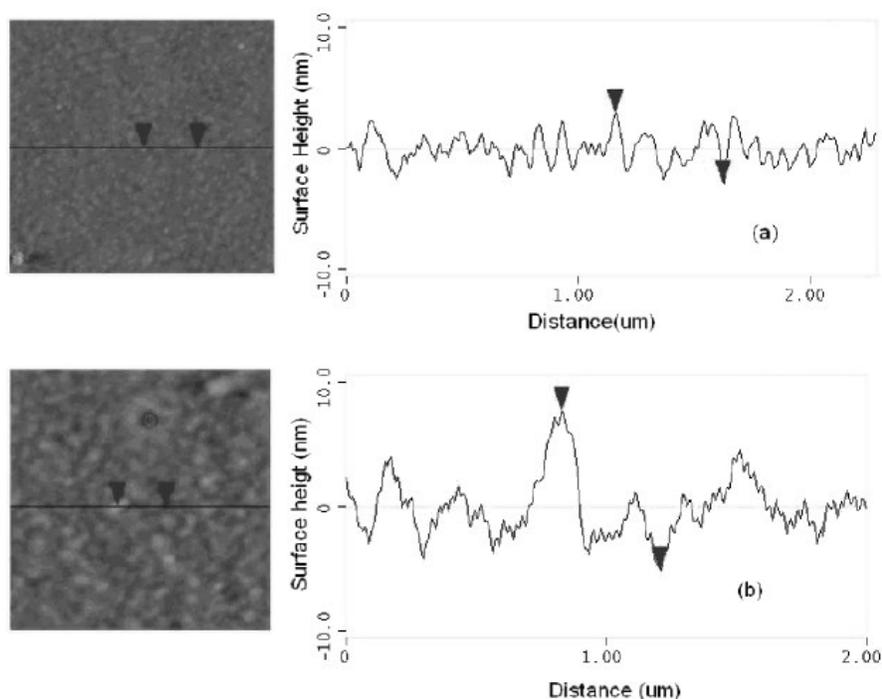


Figure 1-32. Morphologie des films obtenus avec le polymère « double câble » et son homologue non lié de façon covalente au C₆₀⁷⁴.

Les résultats obtenus avec ces polymères restent pour le moment faibles mais laissent envisager un apport important quant à l'obtention d'une morphologie adaptée pour le photovoltaïque. Dans l'idéal, nous pourrions envisager une structure telle que représentée Figure 1-33 formant deux réseaux bicontinus sous forme de cylindres de C_{60} dans une matrice de polymère de type p.

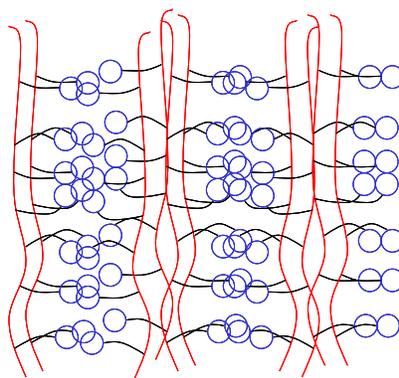


Figure 1-33. Morphologie envisageable avec les polymères « double câble ».

III-2-2 Copolymères à blocs

Une autre approche consiste en l'utilisation de copolymères à blocs. Ces composés sont constitués de deux blocs polymères thermodynamiquement incompatibles. Ces deux blocs liés de manière covalente sont donc immiscibles. L'utilisation de tels matériaux conduit à l'état solide à la formation spontanée de domaines de séparation de phase très ordonnés à l'échelle submicronique de l'ordre de 10-50 nm⁷⁵⁻⁷⁷. Ces organisations peuvent être très complexes comme le montre la Figure 1-34.

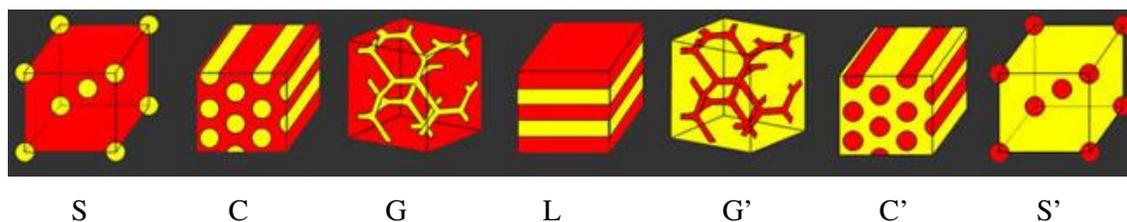


Figure 1-34. Morphologies possibles avec des copolymères à blocs : sphérique (S), cylindrique (C), gyroïde (G), lamellaire (L).

Ce sont principalement les masses molaires de chacun des blocs qui dirigent la morphologie du film et conduisent alors à des sphères, des cylindres ou des lamelles.

Ces dimensions de séparation de phase correspondent aux dimensions nécessaires pour avoir de hauts rendements de conversion dans les couches actives des cellules photovoltaïques. En élaborant des copolymères à blocs comportant un bloc donneur d'électrons et un bloc accepteur d'électrons, ces matériaux pourraient conduire à des morphologies thermodynamiquement stables, adaptées pour les cellules photovoltaïques. En effet une des morphologies appelée « morphologie gyroïde » correspond à deux réseaux interpénétrés bicontinus ; la morphologie dite « cylindrique » se rapproche également de la morphologie idéale d'une couche active des cellules photovoltaïques. La présence d'un bloc conjugué fortement rigide classe ces polymères dans la famille des copolymères rod-coil (bâtonnet-pelote).

Des premiers polymères ont été synthétisés avec un bloc de poly(*p*-phénylène vinylène) (PPV) et un bloc de polystyrène (PS) fonctionnalisé avec du C₆₀^{76, 78-80}. La Figure 1-35 représente la structure d'un copolymère à bloc PPV-*b*-P(S-*stat*-C₆₀-MS).

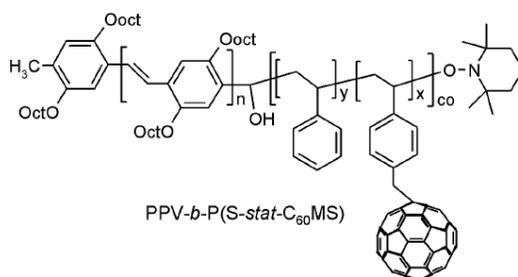


Figure 1-35. Structure d'un copolymère à bloc à base de PPV et de PS fonctionnalisé avec du C₆₀⁷⁶.

Suivant le solvant de dépôt utilisé et après traitement thermique, la morphologie du film peut conduire à une structure en nid d'abeille avec l'utilisation du sulfure de carbone ou à des domaines allongés organisés (type fibrilles) avec de l'*o*-dichlorobenzène. Des tests en dispositifs photovoltaïques ont été effectués. Les performances restent modestes (Jsc de 5,8 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, Voc de 0,52 V, FF de 0,23, sous une illumination monochromatique à 458 nm, 1 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$) mais l'utilisation de copolymères à blocs montre un effet photovoltaïque et une amélioration des performances en termes de densité de courant par rapport à un mélange classique des deux composés (C₆₀ et copolymère PPV-*b*-P(S-*stat*-CMS)).

D'autres copolymères à blocs à base de poly(3-hexylthiophène) sont également en cours de développement actuellement et montrent une structuration fibrillaire sous forme de film⁸¹. La Figure 1-36 montre la structure de ces copolymères et la morphologie obtenue.

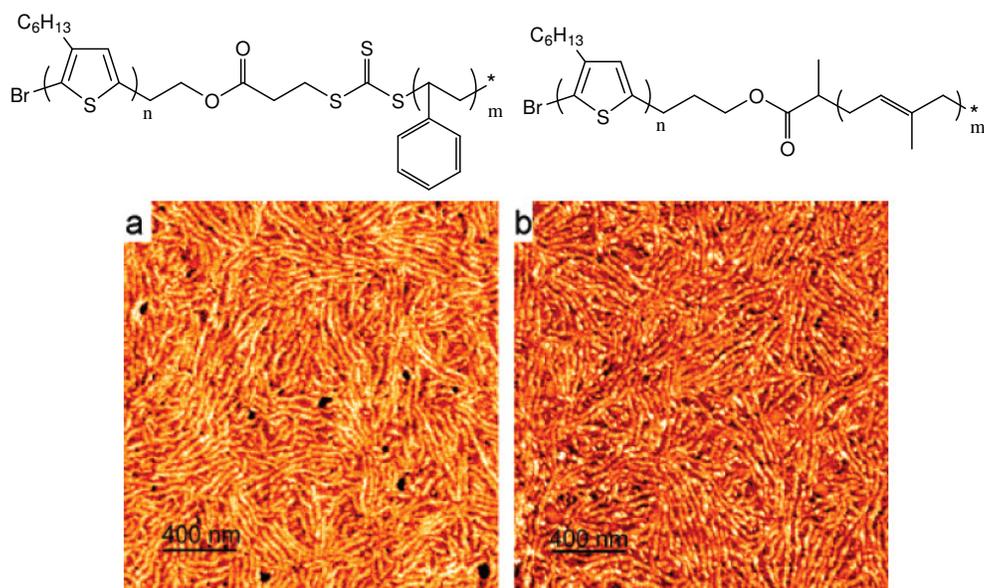


Figure 1-36. Structure et morphologie d'un film obtenu par évaporation de goutte à partir d'une solution dans le toluène d'un copolymère à bloc à base de (a) P3HT et de PS, (b) P3HT et de PI.

Ces premiers résultats laissent envisager des morphologies adaptées aux cellules photovoltaïques après fonctionnalisation du bloc souple avec des groupements accepteurs d'électrons.

III-2-3 Augmentation des températures de transitions vitreuses

Les changements de morphologie de la couche active observés pour un mélange P3HT:PCBM ou MDMO-PPV:PCBM montrent une évolution importante de la structuration du mélange au cours du temps^{82, 83}. Cette modification est en partie liée aux basses températures de transitions vitreuses des polymères tels que le P3HT ($T_g < 50\text{ °C}$)^{84, 85} ou le MDMO-PPV (T_g à 45 °C)⁸⁶. Pour assurer une bonne stabilité des cellules photovoltaïques dans le temps il est nécessaire de fixer la morphologie optimale de la couche active. Pour cela, une des solutions envisagées est l'augmentation des températures de transitions vitreuses des matériaux utilisés.

Cela permettrait de figer davantage la morphologie une fois celle-ci optimisée par les différentes techniques vues précédemment.

Récemment des travaux sur un dérivé du PPV à haute température de transition vitreuse à 150 °C ont montrés une très nette amélioration de la stabilité de la couche active des cellules en température et dans le temps. La Figure 1-37 montre les différences de morphologie obtenue pour des films de MDMO-PPV:PCBM et de « haute Tg PPV »:PCBM développé par Merck⁸⁶.

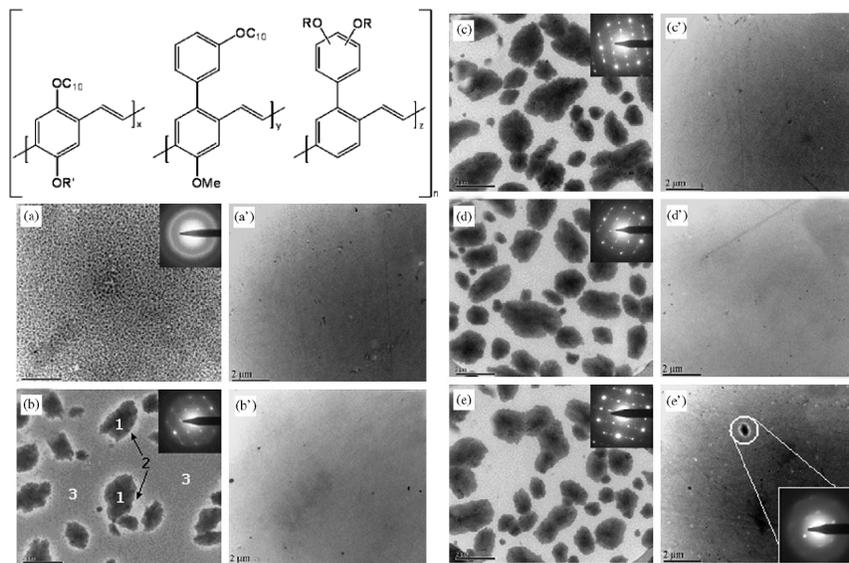


Figure 1-37. Structure et morphologie des films à base (a-e) MDMO-PPV:PCBM (1:4) et (a'-e') « haute Tg PPV »:PCBM (1:4) après recuit à 110 °C pendant (a, a') 0 h, (b, b') 1 h, (c, c') 2 h, (d, d') 4 h, (e, e') 16 h.

Une variante consisterait à mettre en œuvre des polymères thermo clivables. Ce sont des polymères faciles à mettre en œuvre, adoptant une certaine morphologie qui peut être contrôlée par une des méthodes décrites précédemment, puis qui, après un traitement thermique, perdent de leur solubilité par un changement de structure chimique (Figure 1-38) et voient leur Tg fortement augmenter. Cela conduit alors à une morphologie plus stable avec des chaînes polymères qui migrent difficilement^{87, 88}.

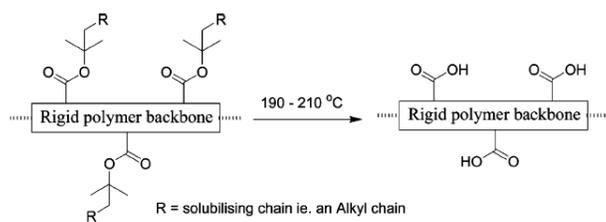


Figure 1-38. Schéma représentatif d'un polymère thermo-clivable.

III-2-4 Réticulation de la couche active

Une autre voie possible pour éviter une modification importante de la morphologie au cours du temps est de réticuler la couche active par voie chimique ou photochimique. Des réticulations de couches actives ont déjà été réalisées dans le domaine des diodes électroluminescentes avec l'utilisation de fonction oxétanes comme fonction de réticulation⁸⁹. Les études ont montré que ces techniques de photo-réticulation n'affectaient pas les performances des dispositifs.

Il faut donc élaborer de nouveaux composés donneurs et accepteurs possédant des fonctions de réticulation. Des dérivés du C₆₀, Figure 1-39, ont déjà été synthétisés avec des fonctions alcynes ou époxydes permettant des polymérisations par traitement thermique montrant de moins importantes ségrégations de phases dans le temps^{90, 91}.

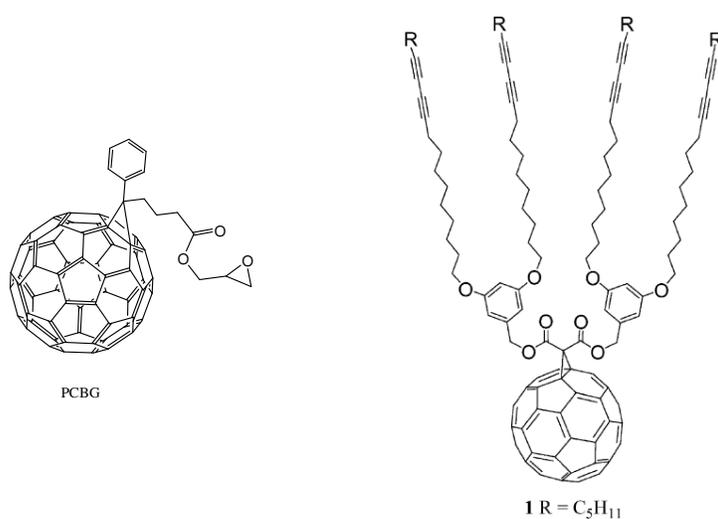


Figure 1-39. Structure de dérivés du C₆₀ à fonctions réticulables^{90, 91}.

D'autres études ont conduit à l'élaboration de polythiophènes réticulés par un pont de motifs thiophènes (Figure 1-40)⁹². Cependant ici, c'est le matériau réticulé qui est mis en œuvre et pas le polymère possédant des fonctions de réticulation.

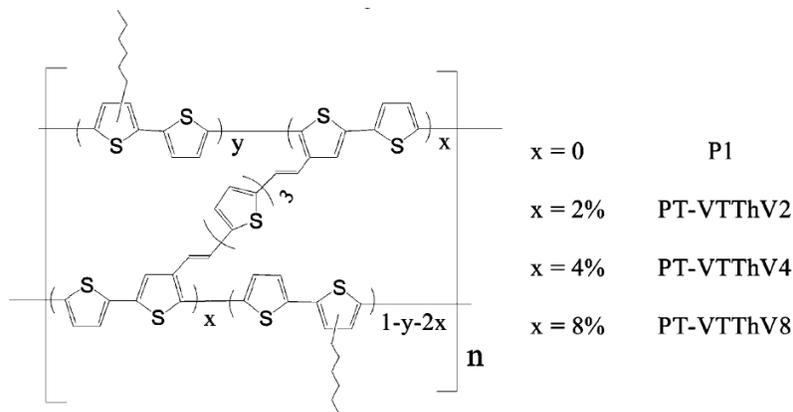


Figure 1-40. Structure de polythiophène réticulés par des ponts vinylène-terthiophène-vinylène⁹².

L'idéal serait de pouvoir réticuler le matériau après mise en œuvre et optimisation de la morphologie. De plus, il serait intéressant de réticuler le matériau accepteur au matériau donneur pour obtenir des réseaux interpénétrés insolubles. Différents systèmes de réticulations sont envisageables comme les époxydes, les isocyanates ou les alcynes.

Conclusion

Pour le bon fonctionnement d'une cellule photovoltaïque organique, de nombreux paramètres doivent être pris en compte comme le montre la Figure 1-41. Les niveaux d'énergie de chacun des matériaux doivent être adaptés pour générer un maximum de porteurs de charge et pour qu'il y ait un bon transfert électronique entre les deux composés. La morphologie du mélange doit également être optimisée pour avoir un bon transfert électronique et un bon transport de charges jusqu'aux électrodes en limitant les recombinaisons pour leur collection.

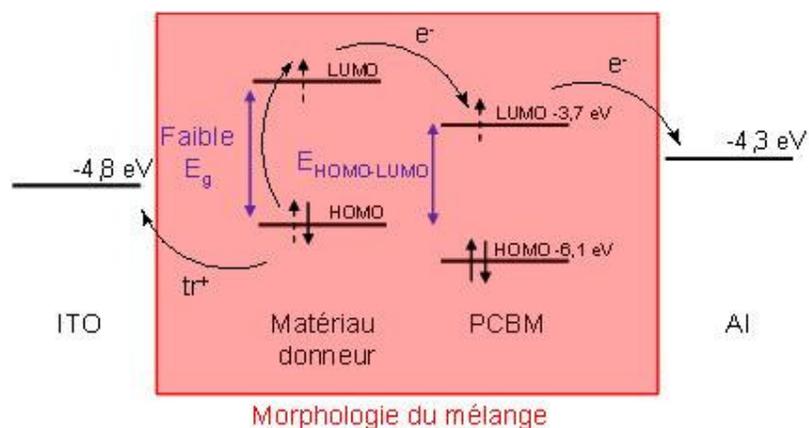


Figure 1-41. Diagramme énergétique d'un mélange polymère:PCBM et du transfert électronique photo induit au sein d'une cellule photovoltaïque.

Dans le cadre de cette thèse, l'objectif est d'élaborer un polymère transporteur de trous pour des applications photovoltaïques en mélange avec du PCBM. Comme décrit auparavant, ce polymère doit posséder :

- un gap HOMO-LUMO plus faible que celui du P3HT, c'est-à-dire autour de 1,7 eV.
- un niveau d'énergie de la HOMO inférieur à celui du P3HT afin d'augmenter la différence HOMO (matériau donneur) – LUMO (matériau accepteur) pour augmenter la valeur des V_{oc} délivrées par les cellules photovoltaïques.
- une bonne mobilité de trous pour obtenir de densités de courant délivrées par les cellules photovoltaïques les plus élevées possibles.

Le polymère doit donc être plus difficilement oxydable et plus facilement réductible que le P3HT. Il doit également posséder une distribution spatiale homogène des orbitales frontières, particulièrement de la HOMO, pour créer une bonne délocalisation des charges sans puits de potentiels qui piègeraient les trous.

Pour cela, il faut éviter si possible les alternances entre les motifs donneurs et les motifs accepteurs d'électrons et favoriser la synthèse d'homopolymères qui seront plus facile à obtenir (si le monomère correspondant est accessible).

Une des voies possibles, en partant du motif de référence qu'est le 3-hexylthiophène, est de pouvoir greffer un motif A attracteur d'électrons sur le thiophène afin d'augmenter son potentiel d'oxydation. Différentes entités peuvent être envisagées : $-\text{NO}_2$, $-\text{F}$, $-\text{R}_F$, $-\text{CN}$. Le

greffage doit s'effectuer en position 4, comme précisé Figure 1-42, afin de laisser les positions 2 et 5 libres pour effectuer la polymérisation.

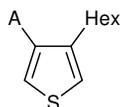


Figure 1-42. Structure d'un motif thiophène disubstitué.

Ce groupement A doit être le moins encombrant possible pour obtenir une bonne coplanarité des cycles thiophènes adjacents dans le cas du polymère correspondant. Le groupement –CN a été choisi pour son faible encombrement stérique et son caractère fortement attracteur d'électrons.

Cependant ces cycles disubstitués ne sont pas idéaux pour la planéité des chaînes. D'autres interactions intramoléculaires doivent être introduites pour favoriser la planéité des cycles thiophènes des chaînes polymères. L'introduction de chaînes alkoxy en substitution des chaînes alkyles peut être une des solutions, comme cela a déjà été montré par Roncali^{34, 93}. En effet, la présence d'interactions électroniques oxygène-soufre^{34, 93, 94} améliorent la planéité des systèmes. La Figure 1-43 représente alors le motif de base à élaborer pour obtenir ensuite un polymère adapté pour des applications photovoltaïques.

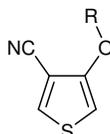


Figure 1-43. Structure du motif de base.

D'autre part, nous avons vu que la morphologie de la couche active d'une cellule photovoltaïque est déterminante quant au bon fonctionnement du dispositif et à l'obtention de hauts rendements de conversion. En effet, le mélange des deux matériaux donneur et accepteur doit conduire à deux réseaux interpénétrés bicontinuos avec une séparation de phase de l'ordre de 10 à 20 nm pour avoir un transfert de charge efficace. Chacun des matériaux doit également posséder une organisation qui favorise le transport des charges afin d'obtenir un haut rendement d'extraction et de collection des charges à chacune des électrodes.

Nous avons vu qu'il existe différentes techniques pendant le dépôt des films ou post-dépôt qui favorisent la structuration de la couche active avec des domaines organisés de chacun des deux matériaux en particulier du PCBM et du P3HT. Les meilleures performances obtenues en cellules aujourd'hui sont atteintes avec des couches actives composées de P3HT et de PCBM recuites à 150 °C pendant 5 minutes conduisant à la formation d'un réseau fibrillaire de P3HT. Les rendements atteints sont de 4-5 %⁶⁻⁸. Cependant cette étape de recuit n'est pas forcément compatible avec l'utilisation de substrats souples pour élaborer les cellules. En effet, des recuits engendrent des déformations des plastiques et ne permettent pas d'obtenir de hauts rendements de conversion reproductibles. Pour cela, nous avons envisagé la structuration de la couche active et principalement du P3HT par une technologie alternative avant déposition.

Différentes méthodes d'obtention de fibrilles de P3HT ont été décrites dans la littérature mettant en œuvre, par exemple, l'évaporation de goutte⁵⁴ ou le dépôt par trempage (dip coating)^{53, 55, 95}. Cependant, l'utilisation de ces techniques pour les cellules photovoltaïques pose des problèmes. Dans le cas des cellules à réseaux interpénétrés, il est nécessaire de co-déposer deux matériaux sur des grandes surfaces. Il semble alors difficile d'utiliser la technique d'évaporation de goutte pour de larges dépôts et de contrôler le ratio entre les deux matériaux avec le trempage. Une autre méthode a donc été utilisée et développée pour l'élaboration des cellules photovoltaïques en structurant le P3HT avant déposition. Il a été possible d'obtenir avec le P3HT des objets fortement organisés sous forme de fibrilles en solution. Cette méthode avait déjà été envisagée avec des polyalkylthiophènes non régioréguliers en 1993 par Ihn et al.^{96, 97} pour des applications électroniques. Cette technique permet alors d'obtenir une morphologie optimale sans avoir recourt à un traitement thermique du dispositif photovoltaïque.

Dans la suite de ce travail, une partie sera donc consacrée à la synthèse des monomères et polymères ainsi que leurs caractérisations photophysique et électrochimique. Ces matériaux ont également été testés en dispositifs photovoltaïques et une étude détaillée a été réalisée afin de corrélérer les propriétés intrinsèques des matériaux à leurs performances en cellules solaires. Dans une seconde partie, nous étudierons la morphologie et la structuration du P3HT en solution sous forme fibrillaire puis nous étudierons les performances électroniques de ces nanostructures en dispositifs photovoltaïques.

1. Nunzi, J.-M., Organic photovoltaic materials and devices. *C. R. Physique* **2002**, 3, 523-542.
2. Gunes, S.; Neugebauer, H.; Sariciftci, N. S., Conjugated Polymer-Based Organic Solar Cells. *Chem. Rev.* **2007**, 107, (4), 1324-1338.
3. Janssen, R. A. J.; Hummelen, J. C.; Sariciftci, N. S., Polymer-fullerene bulk heterojunction solar cells. *MRS bulletin* **2005**, 30, 33-36.
4. Brabec, C.; Dyakonov, V.; Parisi, J.; Sariciftci, N. S., *Organic Photovoltaics - Concepts and Realization*. Springer Series in Materials Science: 2003.
5. Wudl, F., The chemical properties of buckminsterfullerene (C60) and the birth and infancy of fullerenes. *Acc. Chem. Res.* **1992**, 25, 157-161.
6. Li, G.; Shrotriya, V.; Huang, J.; Yao, Y.; Moriarty, T.; Emery, K.; Yang, Y., High-efficiency solution processable polymer photovoltaic cells by self-organization of polymer blends. *Nature Materials* **2005**, 4, 864-868.
7. Ma, W.; Yang, C.; Gong, X.; Lee, K.; Heeger, A. J., Thermally Stable, Efficient Polymer Solar Cells with Nanoscale Control of the Interpenetrating Network Morphology. *Adv. Funct. Mater.* **2005**, 15, (10), 1617-1622.
8. Reyes-Reyes, M.; Kim, K.; Dewald, J.; Lopez-Sandoval, R.; Avadhanula, A.; Curran, S.; Carroll, D. L., Meso-Structure Formation for Enhanced Organic Cells. *Organic Letters* **2005**, 7, (26), 5749-5752.
9. Tang, C. W., Two-layer organic photovoltaic cell. *Appl. Phys. Lett.* **1986**, 48, (2), 183-185.
10. Rostalski, J.; Meissner, D., Photocurrent spectroscopy for the investigation of charge carrier generation and transport mechanisms in organic p/n-junction solar cells. *Solar Energy Materials & Solar Cells* **2000**, 63, (1), 37-47.
11. Peumans, P.; Forrest, S. R., Very-high-efficiency double-heterostructure copper phthalocyanine/C60 photovoltaic cells. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, 79, (1), 126-128
12. Pandey, A. K.; Dabos-Seignon, S.; Nunzi, J.-M., Pentacene: PTCDI-C13H27 molecular blends efficiently harvest light for solar cell applications. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, 89, 113506.
13. Sariciftci, N. S.; Smilowitz, L.; Heeger, A. J.; Wudl, F., Photoinduced Electron Transfer from a Conducting Polymer to Buckminsterfullerene. *Science* **1992**, 258, 1474-1476.
14. Brabec, C. J.; Sariciftci, N. S.; Hummelen, J. C., Plastic Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.* **2001**, 11, (1), 15-26.
15. 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.
16. Shaheen, S. E.; Brabec, C.; Sariciftci, N. S., 2.5% efficient organic plastic solar cells. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, 78, (6), 841-843.
17. Hoppe, H.; Sariciftci, N. S., Morphology of polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells. *J. Mater. Chem.* **2006**, 16, 45-61.
18. Petritsch, K.; Dittmer, J. J.; Marseglia, E. A.; Friend, R. H.; Lux, A.; Rozenberg, G. C.; Moratti, S. C.; Holmes, A. B., Dye based donor/acceptor solar cells. *Solar Energy Materials & Solar Cells* **2000**, 61, 63-72.
19. Schmidt-Mende, L.; Fechtenkötter, A.; Mullen, K.; Moons, E.; Friend, R. H.; MacKenzie, J. D., Self-Organized Discotic Liquid Crystals for High-Efficiency Organic Photovoltaics. *Science* **2001**, 293, 1119-1122.
20. Yu, G.; Heeger, A. J., Charge separation and photovoltaic conversion in polymer composites with internal donor/acceptor heterojunctions. *J. Appl. Phys.* **1998**, 78, 4510-4515.
21. Brabec, C. J.; Cravino, A.; Meissner, D.; Sariciftci, N. S.; Fromherz, T.; Rispen, M. T.; Sanchez, L.; Hummelen, J. C., Origin of the Open Circuit Voltage of Plastic Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.* **2001**, 11, (5), 374-380.
22. Scharber, M. C.; Mühlbacher, D.; Koppe, M.; Denk, P.; Waldauf, C.; Heeger, A. J.; Brabec, C. J., Design rules for donors in bulk-heterojunction solar cells - Towards 10% energy-conversion efficiency. *Adv. Mater.* **2006**, 18, 789-794.
23. Brown, T. M.; Kim, J. S.; Friend, R. H.; Caciali, F.; Daik, R.; Feast, W. J., Built-in field electroabsorption spectroscopy of polymer light-emitting diodes incorporating a doped poly(3,4-ethylene dioxothiophene) hole injection layer. *Appl. Phys. Lett.* **1999**, 75, (12), 1679-1681
24. Brabec, C. J.; Shaheen, S. E.; Winder, C.; Sariciftci, N. S., Effect of LiF/metal electrodes on the performance of plastic solar cells. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, 80, (7), 1288-1290
25. Padinger, F.; Rittberger, R. S.; Sariciftci, N. S., Effects of Postproduction Treatment on Plastic Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.* **2003**, 13, (1), 85-88.
26. Helfrich, W.; Schneider, W. G., Recombination radiation in anthracene crystals. *Phys. Rev. Lett.* **1965**, 14, 229.

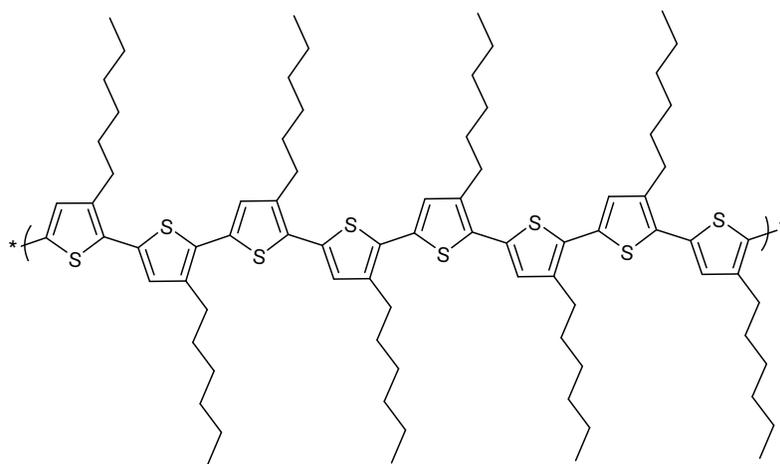
27. Shirakawa, H.; Louis, E. J.; MacDiarmid, A. G.; Chiang, C. H.; Heeger, A. J., Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers: Halogen Derivatives of Polyacetylene, (CH)_x. *J. C. S. Chem. Comm.* **1977**, 578-580.
28. Coropceanu, V.; Cornil, J.; daSilvaFilho, D. A.; Olivier, Y.; Silbey, R.; Bredas, J. L., Charge Transport in Organic Semiconductors. *Chem. Rev.* **2007**, 107, (4), 926-952.
29. Murphy, A. R.; Frechet, J. M. J., Organic Semiconducting Oligomers for Use in Thin Film Transistors. *Chem. Rev.* **2007**, 107, (4), 1066-1096.
30. Bundgaard, E.; Krebs, F. C., Low band gap polymers for organic photovoltaics. *Solar Energy Materials & Solar Cells* **2007**, 91, (11), 954-985.
31. Perepichka, I. F.; Perepichka, D. F.; Meng, H.; Wudl, F., light-Emitting Polythiophenes. *Adv. Mater.* **2005**, 17, 2281-2305.
32. Demadrille, R.; Firon, M.; Leroy, J.; Rannou, P.; Pron, A., Plastic Solar Cells Based on Fluorenone-Containing Oligomers and Regioregular Alternate Copolymers. *Adv. Funct. Mater.* **2005**, 15, 1547-1552.
33. Shi, C.; Yao, Y.; Yang, Y.; Pei, Q., Regioregular copolymers of 3-alkoxythiophene and their photovoltaic application. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 8990-8986.
34. Roncali, J.; Blanchard, P.; Frère, P., 3,4-Ethylenedioxythiophene (EDOT) as a versatile building block for advanced functional π -conjugated systems. *J. Mater. Chem.* **2005**, 15, 1589-1610.
35. Zotti, G.; Gallazzi, M. C.; Zerbi, G.; Meille, S. V., Conducting polymers from anodic coupling of some regiochemically defined dialkoxy-substituted thiophene oligomers. *Synth. Met.* **1995**, 73, 217-225.
36. Shaheen, S. E.; Vangeneugden, D.; Kiebooms, R.; Vanderzande, D.; Fromherz, T.; Padinger, F.; Brabec, C. J.; Sariciftci, N. S., Low band-gap polymeric photovoltaic devices. *Synth. Met.* **2001**, 121, 1583-1584.
37. Wienk, M. M.; Turbiez, M. G. R.; Strujik, M. P.; Fonrodona, M.; Janssen, R. A. J., Low-ban gap poly(di-2-thienylthienopyrazine):fullerene solar cells. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, 88, 153511.
38. Kooistra, F. B.; Knol, J.; Kastenber, F.; Popescu, L. M.; verhees, W. J. H.; Kroon, J. M.; Hummelen, J. C., Increasing the open circuit voltage of bulk-heterojunction solar cell by raising the LUMO level of the acceptor. *Org. Lett.* **2007**, 9, (4), 551-554.
39. Hou, J.; Tan, Z. T.; Yan, Y.; He, Y.; Yang, C.; Li, Y., Synthesis and photovoltaic properties of two-dimensional conjugated polythiophenes with bi(thienylenevinylene)side chains. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 4911-4916.
40. Svensson, M.; Zhang, F.; Veenstra, S. C.; Verhees, W. J. H.; Hummelen, J. C.; Kroon, J. M.; Inganas, O.; Andersson, M. R., High-performance polymer solar cells of an alternating polyfluorene copolymer and a fullerene derivative. *Adv. Mater.* **2003**, 15, (12), 988-991.
41. Bundgaard, E.; Krebs, F. C., Low-band-gap conjugated polymers based on thiophene, benzothiadiazole, and benzobis(thiadiazole). *Macromolecules* **2006**, 39, (8), 2823-2831.
42. Mühlbacher, D.; Scharber, M.; Morana, M.; Zhu, Z.; Waller, D.; Gaudiana, R.; Brabec, C., High photovoltaic performance of a low-bandgap polymer. *Adv. Mater.* **2006**, 18, 2884-2889.
43. 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. *Nature Materials* **2007**, 6, 497-500.
44. Zhu, Z.; Waller, D.; Gaudiana, R.; Morana, M.; Mühlbacher, D.; Scharber, M.; Brabec, C., Panchromatic conjugated polymers containing alternating donor/acceptor units for photovoltaic applications. *Macromolecules* **2007**, 40, (6), 1981-1986.
45. Colladet, K.; Fourier, S.; Cleij, T.; Lutsen, L.; Gelan, J.; Vanderzande, D.; Nguyen, L. H.; Neugebeuer, H.; Sariciftci, S.; Aguirre, A.; Janssen, G.; Goovaerts, E., Low band gap donnor-acceptor conjugated polymers toward organic solar cells applications. *Macromolecules* **2007**, 40, 65-72.
46. Galand, E. M.; Kim, Y.-G.; Mwaura, J. K.; Jones, A. G.; McCarley, T. D.; Shrotriya, V.; Yang, Y.; Reynolds, J. R., Optimization of narrow band-gap propylenedioxythiophene:cyanovinylene copolymers for optoelectronic applications. *Macromolecules* **2006**, 39, 9132-9142.
47. Taranekar, P.; Abdulbaki, M.; Krishnamoorti, R.; Phanichphant, S.; Waenkaew, P.; Patton, D.; Fulghum, T.; Advincula, R., Structure and band-gap design of a new series of light-emitting poly(cyanofluorene-alt-o/m/p-phenylenevinylene)-based copolymers for light-emitting diodes. *Macromolecules* **2006**, 39, 3848-3854.
48. Zou, Y.; Hou, J.; Yang, C.; Li, Y., A novel n-type conjugated polymer DOCN-PPV:synthesis, optical, and electrochemical properties. *Macromolecules* **2006**, 39, 8889-8891.
49. Cornil, J.; dos Santos, D. A.; Beljonne, D.; Brédas, J.-L., Electronic structure of phenylene vinylene oligomers:influence of donor/acceptor substitutions. *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 5604-5611.
50. Kline, R. J.; McGehee, M. D.; Toney, M. F., Highly oriented crystals at the buried interface in polythiophene thin-film transistors. *Nature Materials* **2006**, 5, 222-228.

51. Sirringhaus, H.; Brown, P. J.; Friend, R. H.; Nielsen, N. M.; Bechgaard, K.; Langeveld-Voss, B. M. W.; Spiering, A. J. H.; Janssen, R. A. J.; Meijer, E. W.; Herwig, P.; de Leeuw, D. M., Two-dimensional charge transport in self-organized, high-mobility conjugated polymers. *Nature* **1999**, 401, 685-688.
52. Surin, M.; Leclère, P.; Lazzaroni, R.; Yuen, J. D.; Wang, G.; Moses, D.; Heeger, A. J.; Cho, S.; Lee, K., Relationship between the microscopic morphology and the charge transport properties in poly(3-hexylthiophene) field-effect transistors. *J. Appl. Phys.* **2006**, 100, 033712.
53. Verilhac, J.-M.; LeBlevenec, G.; Djurado, D.; Rieutord, F.; Chouiki, M.; Travers, J.-P.; Rron, A., Effect of macromolecular parameters and processing conditions on supramolecular organisation, morphology and electrical transport properties in thin layers of regioregular poly(3-hexylthiophene). *Synthetic Metals* **2006**, 156, (11-13), 815-823.
54. Zhang, R.; Li, B.; Lovu, M. C.; Jeffries-EL, M.; Sauvé, G.; Cooper, J.; Jia, S.; Tristam-Nagle, S.; Smilgies, D. M.; Lambeth, D. N.; McCullough, R. D.; Kowalewski, T., Nanostructure Dependence of Field-Effect Mobility in Regioregular Poly(3-hexylthiophene) Thin Film Effect Transistors. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 3480-3480.
55. Kline, R. J.; McGehee, M. D.; Kadnikova, E. N.; Liu, J.; Frechet, J. M. J.; Toney, M. F., Dependence of Regioregular Poly(3-hexylthiophene) Film Morphology and Field-Effect Mobility on Molecular Weight. *Macromolecules* **2005**, 38, 3312-3319.
56. Erb, T.; Zhokhavets, U.; Gobsch, G.; Raleva, S.; Stühn, B.; Schilinsky, P.; Waldauf, C.; Brabec, C., Correlation Between Structural and Optical Properties of Composite Polymer/Fullerene Films for Organic Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.* **2005**, 15, 1193-1196.
57. DeLongchamp, D. M.; Kline, R. J.; Lin, E. K.; Fisher, D. A.; Richter, L. J.; Lucas, L. A.; Heeney, M.; McCulloch, I.; Northrup, J. E., High carrier mobility polythiophene thin films: structure determination by experiment and theory. *Adv. Mater.* **2007**, 19, 833-837.
58. McCulloch, I.; Heeney, M.; Bailey, C.; Genevicius, K.; MacDonald, I.; Shkunov, M.; Sparrowe, D.; Tierney, S.; Wagner, R.; Zhang, W.; Chabynyc, M. L.; Kline, R. J.; McGehee, M. D.; Toney, M. F., Liquid-crystalline semiconducting polymers with high charge-carrier mobility. *Nature Materials* **2006**, 5, 328-333.
59. Ong, B. S.; Wu, Y.; Liu, P.; Gardner, S., High-performance semiconducting polythiophenes for organic thin-film transistors. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 3378-3379.
60. Wu, Y.; Liu, P.; Ong, B. S.; Srikumar, T., Controlled orientation of liquid-crystalline polythiophene semiconductors for high-performance organic thin-film transistors. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, 86, 142102.
61. Sirringhaus, H.; Wilson, R. J.; Friend, R. H.; Inbasekaran, M.; Wu, W.; Woo, E. P.; Grell, M.; Bradley, D. D. C., Mobility enhancement in conjugated polymer field-effect transistors through chain alignment in a liquid-crystalline phase. *Appl. Phys. Lett.* **2000**, 77, (3), 406-408.
62. Chirvase, D.; Parisi, J.; Hummelen, J. C.; Dyakonov, V., Influence of nanomorphology on the photovoltaic action of polymer-fullerene composites. *Nanotechnology* **2004**, 15, 1317-1323.
63. Yang, X.; Loos, J., Toward High-Performance Polymer Solar Cells: The Importance of Morphology Control. *Macromolecules* **2007**, 40, (5), 1353-1362.
64. Yang, X.; Loos, J.; Veenstra, S. C.; Verhees, W. J. H.; Wienk, M. M.; Kroon, J. M.; Michels, M. A. J.; Janssen, R. A. J., Nanoscale Morphology of High-Performance Polymer Solar Cells. *Nano Letters* **2005**, 5, 579-583.
65. Rispens, M. T.; Meetsma, A.; Rittberger, R.; Brabec, C. J.; Sariciftci, N. S.; Hummelen, J. C., Influence of the solvent on the crystal structure of PCBM and the efficiency of MDMO-PPV:PCBM 'plastic' solar cells. *Chem. Commun.* **2003**, 2116-2118.
66. Li, G.; Yao, Y.; Yang, H.; Shrotriya, V.; Yang, G.; Yang, Y., "Solvent annealing" effect in polymer solar cell based on poly(3-hexylthiophene) and methanofullerenes. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, 17, 1636-1644.
67. Zhokhavets, U.; Erb, T.; Hoppe, H.; Gobsch, G.; Sariciftci, N. S., Effect of annealing of poly(3-hexylthiophene)/fullerene bulk heterojunction composites on structural and optical properties. *Thin Solid Films* **2006**, 496, 679-682.
68. Nguyen, L. H.; Hoppe, H.; Erb, T.; Günes, S.; Gobsch, G.; Sariciftci, N. S., Effects of annealing on the nanomorphology and performance of poly(alkylthiophene):fullerene bulk-heterojunction solar cells. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, 17, 1071-1078.
69. Chambon, S.; Rivaton, A.; Gardette, J.-L.; Firon, M., Photo- and thermal degradation of MDMO-PPV:PCBM blends. *Solar Energy Materials & Solar Cells* **2007**, 91, 394-398.
70. De Bettignies, R.; Leroy, J.; Firon, M.; Sentein, C., Accelerated lifetime measurements of P3HT:PCBM solar cells. *Synth. Met.* **2006**, 156, 510-513.
71. Swinnen, A.; Haelderms, I.; vande Ven, M.; D'Haen, J.; vanhoyland, G.; Aresu, S.; D'Olieslaeger, M.; Manca, J., Tuning the Dimension of C₆₀-Based Needlelike Crystals in Blended Thin Films. *Adv. Funct. Mater.* **2006**, 16, 760-765.

72. Cravino, A., Conjugated polymers with tethered electron-accepting moieties as ambipolar materials for photovoltaics. *Polym. Int.* **2007**, 56, (8), 943-956.
73. Cravino, A.; Sariciftci, N. S., Double-cable polymers for fullerene based organic optoelectronic applications. *J. Mater. Chem.* **2002**, 12, 1931-1943.
74. Tan, Z. T.; Hou, J.; He, Y.; Zhou, E.; Yang, C.; Li, Y., Synthesis and photovoltaic properties of a donor-acceptor double-cable polythiophene with high content of C₆₀ pendant. *Macromolecules* **2007**, 40, (6), 1868-1873.
75. Bates, F. S.; Fredrickson, G. H., Block copolymers-designer soft materials. *Physics Today* **1999**, 32-38.
76. de Boer, B.; Stalmach, U.; van Hutten, P. F.; Melzer, C.; Krasnikov, V. V.; Hadziioannou, G., Supramolecular self-assembly and opto-electronic properties of semi-conducting block copolymers. *Polymer* **2001**, 42, 9097-9109.
77. Gratt, J. A.; Cohen, R. E., The role of ordered block copolymer morphology in the performance of organic/inorganic photovoltaic devices. *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, 91, 3362-3368.
78. Sary, N.; Mezzenga, R.; Brochon, C.; Hadziioannou, G.; Ruokolainen, J., Weakly segregated smectic C lamellar clusters in blends of rods and rod-coil block copolymers. *Macromolecules* **2007**, 40, 3277-3286.
79. Stalmach, U.; de Boer, B.; Videlot, C.; van Hutten, P. F.; Hadziioannou, G., Semiconducting diblock copolymers synthesized by means of controlled radical polymerization techniques. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 5464-5472.
80. van der Veen, M. H.; de Boer, B.; Stalmach, U.; van de Wetering, K.; Hadziioannou, G., Donor-acceptor diblock copolymers based on PPV and C₆₀: synthesis, thermal properties, and morphology. *Macromolecules* **2004**, 37, 3673-3684.
81. Iovu, M. C.; Craley, C. R.; Jeffries-EL, M.; Krankowski, A. B.; Zhang, R.; Kowalewski, T.; McCullough, R. D., Conducting regioregular polythiophene block copolymer nanofibrils synthesized by reversible addition fragmentation chain transfer polymerization (RAFT) and nitroxide mediated polymerization (NMP). *Macromolecules* **2007**, 40, (14), 4733-4735.
82. Yang, X.; Alexeev, A.; Michels, M. A. J.; Loos, J., Effect of spatial confinement on the morphology evolution of thin poly(p-phenylenevinylene)/methanofullerene composite films. *Macromolecules* **2005**, 38, 4289-4295.
83. Yang, X.; van Duren, K. J.; Janssen, R. A. J.; Michels, M. A. J.; Loos, J., Morphology and thermal stability of the active layer in poly(p-phenylenevinylene)/methanofullerene plastic photovoltaic devices. *Macromolecules* **2004**, 37, 2151-2158.
84. Causin, V.; Marega, C.; Marigo, A.; Valentini, L.; Kenny, J. M., Crystallisation and melting behaviour of poly(3-butylthiophene), Poly(3-octylthiophene) and Poly(3-dodecylthiophene). *Macromolecules* **2005**, 38, 409-415.
85. Malik, S.; Nandi, A. K., Crystallization Mechanism of Regioregular Poly(3-alkyl thiophene)s. *Journal of Polymer Science: Part B: polymer Physics* **2002**, 40, 2073-2085.
86. Bertho, S.; Haeldermans, I.; Swinnen, A.; Moons, W.; Martens, T.; Lutsen, L.; vanderzande, D.; Manca, J.; Senes, A.; Bonfiglio, A., Influence of thermal ageing on the stability of polymer bulk heterojunction solar cells. *Solar Energy Materials & Solar Cells* **2007**, 91, 385-389.
87. Krebs, F. C.; Spanggaard, H., Significant improvement of polymer solar cell stability. *Chem. Mater.* **2005**, 17, 5235-5237.
88. Liu, J.; Kadnikova, E. N.; Liu, Y.; McGehee, M. D.; Fréchet, J. M. J., Polythiophene containing thermally removable solubilizing groups enhances the interface and the performance of polymer-titania hybrid solar cells. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 9486-9487.
89. Müller, C. D.; Falcou, A.; Reckefuss, N.; Rojahn, M.; Wiederhorn, V.; Rudati, P.; Frohne, H.; Nuyken, O.; Becker, H.; Meerholz, K., Multi-colour organic light-emitting displays by solution processing. *Nature* **2003**, 421, 829-833.
90. Drees, M.; Hoppe, H.; Winder, C.; Neugebauer, H.; Sariciftci, N. S.; Schwinger, W.; Schäffler, F.; Topf, C.; Scharber, M. C.; Zhu, Z.; Gaudiana, R., Stabilization of the nanomorphology of polymer-fullerene "bulk heterojunction" blends using a novel polymerizable fullerene derivative. *J. Mater. Chem.* **2005**, 15, 5158-5163.
91. Nierengarten, J.-F.; Setayesh, S., Towards polymerizable fullerene derivatives to stabilize the initially formed phases in bulk-heterojunction solar cells. *New J. Chem.* **2006**, 30, 313-316.
92. Zhou, E.; Tan, Z. T.; Yang, Y.; Huo, L.; Zou, Y.; Yang, C.; Li, Y., Synthesis, hole mobility, and photovoltaic properties of cross-linked polythiophenes with vinylene-terthiophene-vinylene as conjugated bridge. *Macromolecules* **2007**, 40, 1831-1837.
93. Raimundo, J.-M.; Blanchard, P.; Frère, P.; Mercier, N.; Ledoux-Rak, I.; Hierle, R.; Roncali, J., Push-Pull chromophores based on 2,2'-bi(3,4-ethylenedioxythiophene) (BEDOT) π -conjugating spacer. *Tet. Lett.* **2001**, 42, 1507-1510.

94. Florès, J. C.; Lois, S.; Lère-Porte, J.-P.; Moreau, J.; Serein-Spirau, F. In *Oligomères conjugués thiénylène-1,4-dialkoxyphénylènes rigidifiés par interactions intramoléculaires S-O et S-F*, 11^{èmes} Journées Polymères Conducteurs, Batz sur Mer, 2005.
95. Zen, A.; Saphiannikova, M.; Neher, D.; Grenze, J.; Grigorian, S.; Pietsch, U.; Asawapirom, U.; Janietz, S.; Scherf, U.; Lieberwirth, I.; Wegner, G., Effect of Molecular Weight on the Structure and Crystallinity of Poly(3-hexylthiophene). *Macromolecules* **2006**, 39, 2162-2171.
96. Ihn, K. J.; Moulton, J.; Smith, P., Whiskers of Poly(3-alkylthiophene)s. *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.* **1993**, 31, 735-742.
97. Merlo, J. A.; Frisbie, C. D., Field Effect Conductance of Conducting Polymer Nanofibers. *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.* **2003**, 41, 2674-2680.

Synthèse et caractérisation des polythiophènes



I – Synthèse des monomères et polymères

I-1 Synthèses des monomères

I-1-1 Synthèse de monomères disubstitués – M₂ à M₆

Plusieurs monomères disubstitués comportant différents groupements donneurs et attracteurs ont été synthétisés.

Une première série est constituée uniquement de 3-alkoxy-4-méthylthiophène. Une seconde série a été envisagée constituée cette fois de 3-alkyl-4-carbonitrilethiophène et 3-alkoxy-4-carbonitrilethiophène (Figure 2-2, annexe récapitulative des molécules synthétisées).



Figure 2-2. Schéma général des monomères synthétisés avec
 $R = -C_nH_{2n+1}$ ou $-CH_2-C_nF_{2n+1}$, $R' = -C_nH_{2n+1}$ ou $-OC_nH_{2n+1}$.

I-1-1-1 Synthèse des 3-méthyl-4-alkoxythiophènes

Comme indiqué Figure 2-3, les quatre monomères, 3-méthyl-4-alkoxythiophènes M₂ à M₅, diffèrent par la longueur et la nature de la chaîne latérale portée par l'atome d'oxygène.

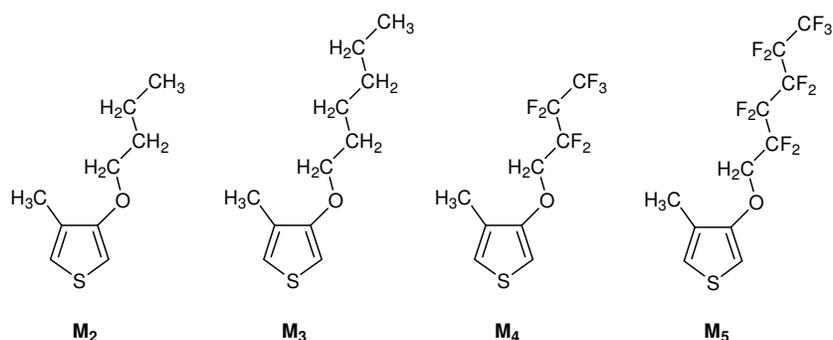


Figure 2-3. Structures des monomères disubstitués synthétisés

Pour toutes les synthèses, inspirées de différents travaux de la littérature⁴⁻⁸, le produit de départ est le 3-bromo-4-méthylthiophène C₁₁ qui est obtenu à l'échelle de 40 g à partir du 3-

méthylthiophène en deux étapes. Le 3-bromo-4-méthylthiophène **C₁₁** est ensuite alkylé par une réaction de substitution nucléophile aromatique en présence de cuivre(I)⁹ selon le schéma Figure 2-4 où sont également précisés les rendements de réaction suivant la nature et la longueur de la chaîne latérale.

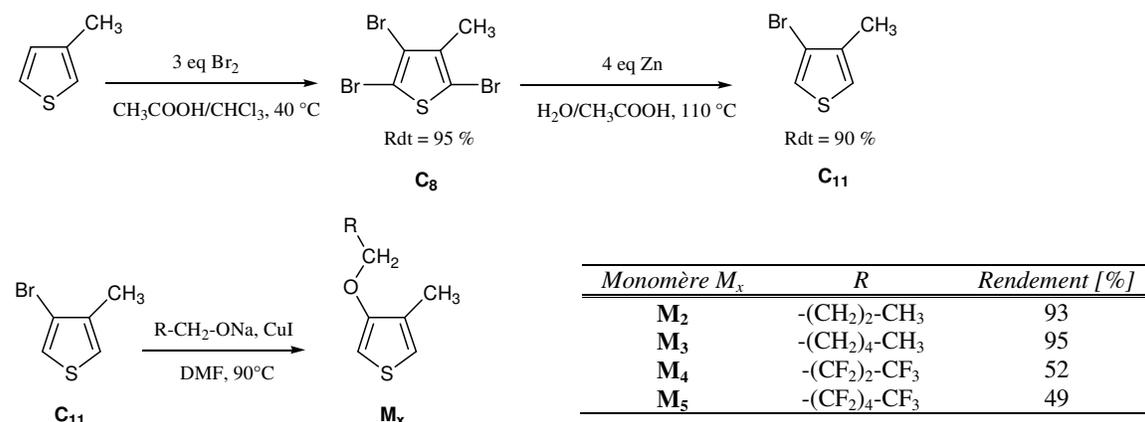


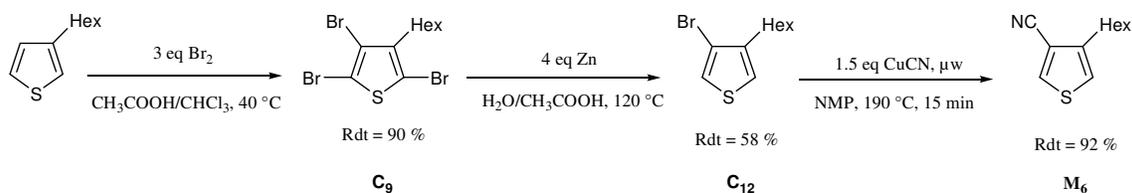
Figure 2-4. Schéma et rendements de synthèse des monomères **M₂** à **M₅**.

Les rendements sont élevés de l'ordre de 90 % pour les alkyloxyméthylthiophènes (**M₂**, **M₃**) et de 50 % pour les fluoroalkoxyméthylthiophènes (**M₄**, **M₅**). Ceci pourrait s'expliquer par une perte du réactif fluoré ou du produit lors des étapes de purification par évaporation des dérivés fluorés conduisant à une diminution des rendements.

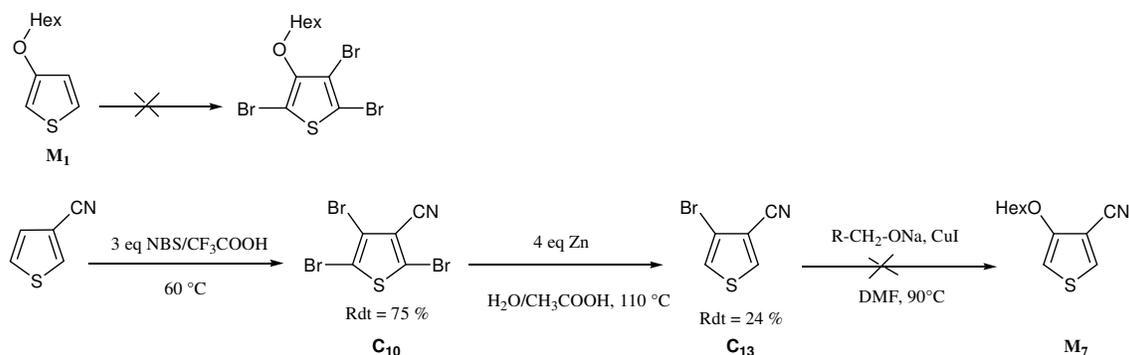
1-1-1-2 Synthèse des 3-carbonitrile-4-alkoxythiophènes

De la même manière que pour les 3-alkoxy-4-méthylthiophènes, la synthèse du 3-hexyloxy-4-carbonitrilethiophène (**M₇**) a été envisagée afin de remplacer le méthyle par un groupement carbonitrile et d'étudier l'effet d'un groupement fortement attracteur sur les propriétés des matériaux.

Il a été possible d'obtenir le 3-carbonitrile-4-hexylthiophène **M₆** à partir du 3-bromo-4-hexylthiophène **C₁₂** par cyanation avec CuCN aux microondes¹⁰⁻¹² avec un rendement de 92 %. La Figure 2-5 montre le schéma de synthèse de **M₆**.


Figure 2-5. Schéma de synthèse de **M₆**.

Concernant la synthèse du 3-carbonitrile-4-hexyloxythiophène **M₇**, la présence de la chaîne alkoxy a posé des problèmes de synthèse et principalement dans l'obtention de composé stable. La tribromation du 3-hexyloxythiophène **M₁** n'a pas été possible à cause de l'important effet mésomère donneur de la chaîne hexyloxy qui a empêché l'obtention du dérivé tribromé stable. L'autre voie de synthèse consistant à effectuer une substitution nucléophile aromatique sur le 3-bromo-4-carbonitrilethiophène **C₁₃** (obtenu après tribromation puis débromation sélective à partir du 3-carbonitrilethiophène) n'a pas conduit à la synthèse du composé souhaité certainement à cause de la nucléophilie de l'alcoolate qui peut réagir sur la fonction carbonitrile (Figure 2-6).


Figure 2-6. Schéma des essais de synthèse de **M₇**.

Devant les difficultés de synthèse du monomère et l'objectif étant d'obtenir le poly(3-carbonitrile-4-hexyloxythiophène), des essais de postfonctionnalisation du poly(3-hexyloxythiophène) **P₁**, obtenu par polymérisation via un couplage chimique de type « GRIM »¹³ du 3-hexyloxythiophène **M₁**, ont été menés. La Figure 2-7 représente le schéma de la synthèse envisagée.

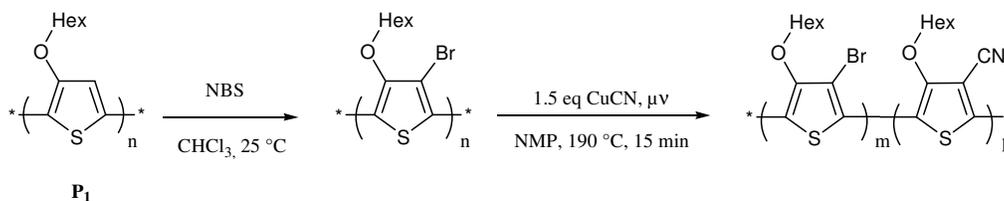


Figure 2-7. Schéma de synthèse du poly(3-carbonitrile-4-hexyloxythiophène) **P₇** à partir du poly(3-hexyloxythiophène) **P₁**.

La première étape de bromation, déjà décrite pour le P3HT¹⁴, a pu être réalisée mais la deuxième étape consistant à l'échange du brome par le groupement carbonitrile n'a pas été complète et pas quantifiable. En effet un changement de couleur du composé est observable mais la quantité de brome échangé n'est pas quantifiable par IR ou RMN.

L'obtention de monomère disubstitué portant les groupements carbonitrile et hexyloxy a été abandonnée au profit de la synthèse de dimère dont chaque unité thiophène porte un des groupements donneur ou accepteur.

I-1-2 Synthèse de dimères – D₁ à D₄

Comme nous l'avons mentionné auparavant, la synthèse de monomère disubstitué comportant à la fois un groupement carbonitrile et une chaîne alcoxyle s'est avérée infructueuse. Une autre approche a donc été envisagée. Des dimères à base de 3-carbonitrilethiophène et de 3-hexylthiophène ou de 3-carbonitrilethiophène et de 3-hexyloxythiophène ont été synthétisés. Chacun des groupements donneur et attracteur est alors porté séparément sur un des deux cycles thiophènes du dimère. L'obtention de ces bithiophènes donneur-accepteur nécessite d'une part la fonctionnalisation des thiophènes en des positions bien définies et d'autre part le couplage croisé des deux cycles thiophéniques. En effet, l'accès à des molécules de type bithiophène non symétriques implique une fonctionnalisation régiocontrôlée avant le couplage des deux cycles. La régularité des dimères et, par extension, des polymères, est primordiale pour les propriétés électroniques de ces matériaux et leur efficacité en dispositifs¹⁵. La nomenclature pour les oligomères des thiophènes utilise les dénominations Tête (H, Head) et Queue (T, Tail). On obtient donc des dimères Tête à Tête (HH, Head to Head), Tête à Queue (HT, Head to Tail) ou encore Queue à Queue (TT, Tail to Tail). Ainsi, le couplage de deux thiophènes monosubstitués peut former trois différentes structures (Figure 2-8).

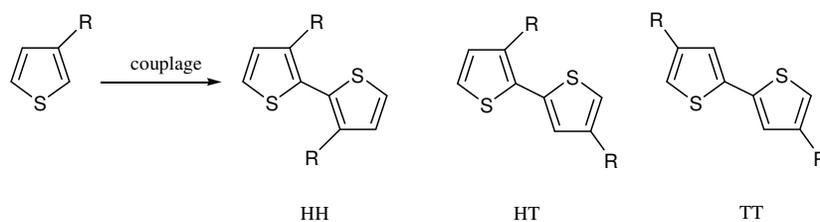


Figure 2-8. Couplages possibles entre deux thiophènes monosubstitués ($R = -C_nH_{2n+1}$).

Pour cela, plusieurs réactions de couplages catalysés par des complexes à base de métaux de transition sont envisageables. Les trois voies les plus utilisées sont le couplage de Stille¹⁶, de Suzuki¹⁷, et le couplage de Kumada¹⁸. Cependant, le couplage de Stille n'a pas donné de résultats encourageants lors d'essais préliminaires. La réaction de couplage de Kumada et plus particulièrement de Negishi¹⁸ permet le couplage entre deux cycles aromatiques ; l'un portant un organomagnésien (Kumada) ou un organozincique (Negishi) et l'autre un halogène. Elle est catalysée par des complexes de palladium ou de nickel¹⁹⁻²¹. La Figure 2-9 représente le schéma de la réaction décrite ci-dessus.

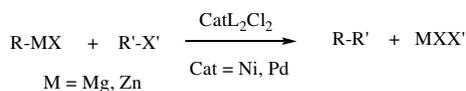


Figure 2-9. Schéma de réaction de Kumada et Negishi.

*1-1-2-1 Synthèse du 3-carbonitrile-3'-hexyl-2,2'-bithiophène **D**₁*

Le 3-carbonitrile-3'-hexyl-2,2'-bithiophène **D**₁ résulte du couplage tête-à-tête entre le 3-carbonitrilethiophène et le 3-hexylthiophène. Un point primordial de cette première voie de synthèse réside dans l'impossibilité d'utiliser un réactif de Grignard (Kumada classique) pour réaliser ce couplage. En effet, la présence d'un groupement nitrile sur le cycle thiophénique pose des problèmes de chimiocompatibilité avec les magnésiens (réaction possible de l'organomagnésien sur la fonction carbonitrile). Dès lors, l'utilisation d'organozincique²⁰, moins nucléophile, permet de s'acquiescer de cette contrainte. Cette voie a été décrite par Demanze et al.²².

La bromation ou l'iodation du 3-hexylthiophène en position 2 pourra être menée dans les conditions similaires à celles décrites par Bäuerle et al.²³ pour s'assurer de sa sélectivité.

Concernant l'obtention de l'organozincique du 3-carbonitrilethiophène, l'utilisation de BuLi est proscrite ici à cause du groupement nitrile mais la lithiation par la LDA, moins nucléophile, est apparue comme étant sélective et chimiocompatible²⁴. La Figure 2-10 donne le schéma de synthèse du 3-carbonitrile-3'-hexyl-2,2'-bithiophène que l'on notera **D**₁.

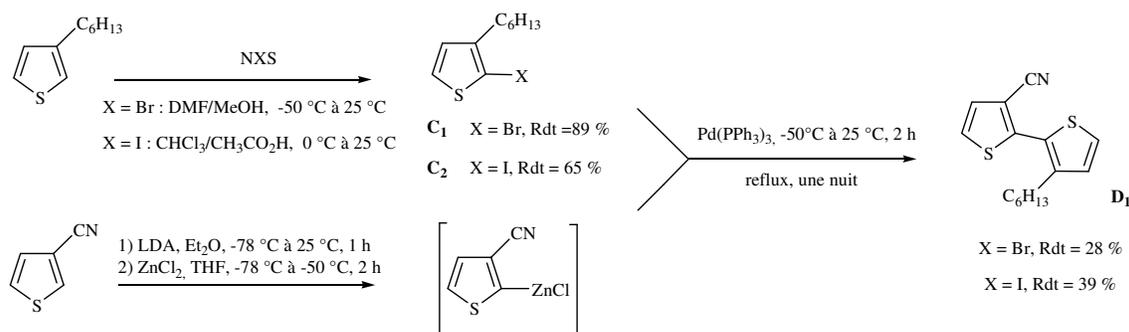


Figure 2-10. Schéma de synthèse du 3-carbonitrile-3'-hexyl-2,2'-bithiophène **D**₁.

L'étape de bromation ou iodation du 3-hexylthiophène a pu être menée avec de très bons rendements (89 % et 65 % respectivement pour **C**₁ et **C**₂) et avec une sélectivité de 98 %. Cependant, les premiers essais de couplage ont montré de très faibles rendements (< 5 %). Plusieurs essais ont permis l'amélioration de ces rendements et la mise au point des conditions opératoires (temps et températures) limitant la dégradation des produits intermédiaires jusqu'à obtenir des rendements d'environ 40 %. Ces résultats sont répertoriés dans le Tableau 2-1. On remarque que les rendements sont plus élevés avec les dérivés iodés plutôt que les dérivés bromés passant de 28 % à 39 %. En effet, il est admis que les dérivés iodés sont plus réactifs que les dérivés bromés¹⁷.

*I-1-2-2 Synthèse du 3-carbonitrile-4'-hexyl-2,2'-bithiophène **D**₂*

Le 3-carbonitrile-4'-hexyl-2,2'-bithiophène **D**₂ résulte du couplage tête-à-queue du 3-carbonitrilethiophène et du 3-hexylthiophène.

Au vu des résultats obtenus pour la première synthèse, la stratégie envisagée dès le début fut la formation de l'intermédiaire organozincique toujours sur le thiophène-3-carbonitrile et le couplage avec le 5-bromo-3-hexylthiophène ou 5-iodo-3-hexylthiophène. L'enjeu étant alors d'accéder à ce dérivé halogéné soit par débromation sélective du dérivé dibromé, soit par lithiation sélective suivie d'une halogénéation.

Les travaux de Ladd et al.²⁵ montrent que la réaction de débromation sélective est possible pour la synthèse du 2,4-dibromothiophène (Figure 2-11).

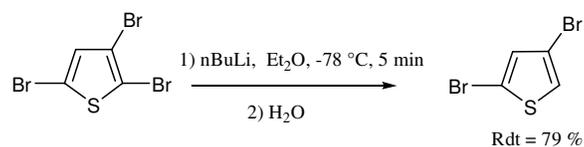


Figure 2-11. Schéma de synthèse du 2,4-dibromothiophène par débromation sélective²⁵.

Une extrapolation de cette réaction a donc été tentée (Figure 2-12). La dibromation du 3-hexylthiophène toujours selon les travaux de Bäuerle²³ conduit au composé souhaité avec 87 % de rendement. Par contre, l'effet donneur du groupement alkyle du 3-hexylthiophène n'a pas permis d'atteindre la sélectivité en position 5 lors de la débromation par le butyllithium.

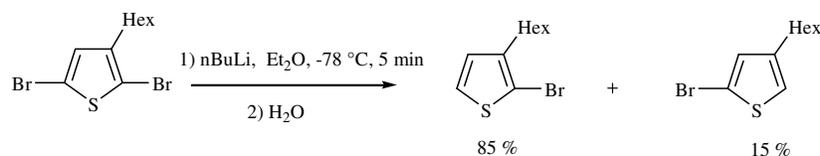


Figure 2-12. Synthèse du 2-bromo-4-hexylthiophène par débromation.

Cet échec a cependant ouvert une autre voie de synthèse. En effet, si l'effet inductif donneur du groupement alkyl oriente la lithiation vers la position 5 majoritairement, il est donc envisageable de former le lithien du 3-hexylthiophène en cette position. Ensuite, l'ajout de dibrome ou de diiode conduirait au dérivé halogéné voulu C₃. Ainsi, nous avons pu accéder au dérivé halogéné avec une sélectivité en position 5 supérieure à 95 % (Figure 2-13).

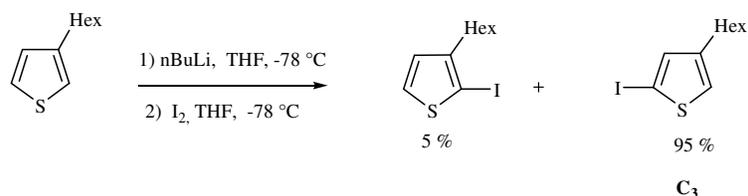


Figure 2-13. Synthèse du 2-iodo-4-hexylthiophène par iodation sélective.

Le mélange d'isomères a ensuite pu être couplé au 3-carbonitrilethiophène après formation de l'organozincique en position 2 du 3-carbonitrilethiophène puis purifié pour n'obtenir que le 3-carbonitrile-4'-hexyl-2,2'-bithiophène **D₂**. Les conditions mises au point pour la synthèse du 3-carbonitrile-3'-hexyl-2,2'-bithiophène **D₁** ont été reprises et appliquées à cette nouvelle synthèse. La Figure 2-14 donne le schéma de synthèse du 3-carbonitrile-4'-hexyl-2,2'-bithiophène que l'on notera **D₂**.

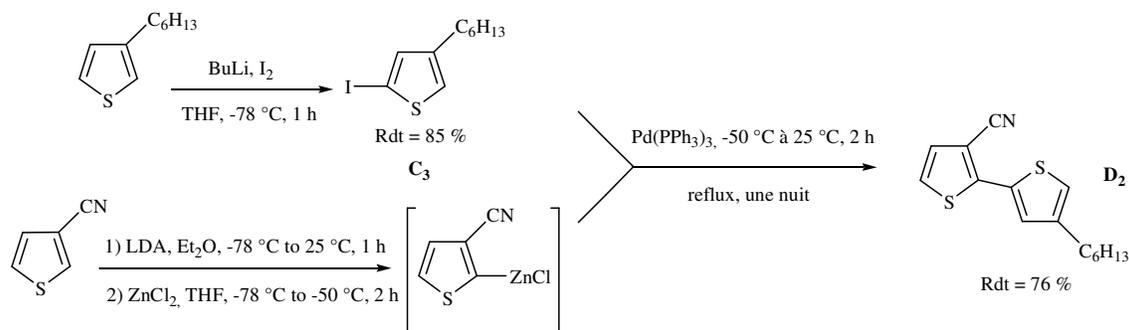


Figure 2-14. Synthèse du 3-carbonitrile-4'-hexyl-2,2'-bithiophène **D₂**.

Pour ce couplage un rendement de 76 % a été atteint. Cette augmentation considérable du rendement par rapport à **D₁** peut certainement être attribuée d'une part à la forte réactivité de l'iode dans le cycle catalytique et également à la diminution des gênes stériques lors d'un couplage Tête-à-Queue. L'ensemble des essais et conditions de synthèse sont répertoriés dans le Tableau 2-1.

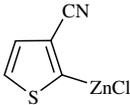
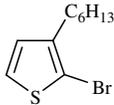
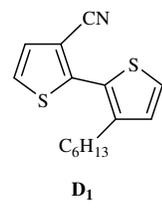
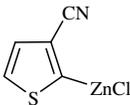
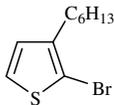
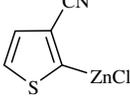
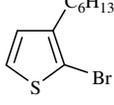
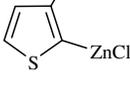
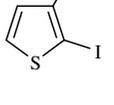
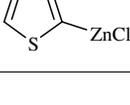
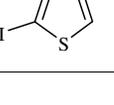
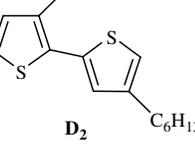
Organozincique	Dérivé Halogéné	Couplage	Produit	Rendement
		C₁ Ether/THF reflux direct / nuit	 D₁	< 3,5 %
		C₁ Ether/THF de -78 °C à 25 °C / nuit		0 %
		C₁ Ether/THF de -78 °C à 25 °C en 2 h puis reflux / nuit		28 %
		C₂ Ether/THF de -78 °C à 25 °C en 2 h puis reflux / nuit		39 %
		C₃ Ether/THF de -78 °C à 25 °C en 2 h puis reflux / nuit	 D₂	76 %

Tableau 2-1. Récapitulatif des couplages pour la synthèse de **D₁** et **D₂** catalysé par Pd(PPh₃)₃.

*I-1-2-3 Synthèse du 3-carbonitrile-3'-hexyloxy-2,2'-bithiophène **D₃** et du 3-carbonitrile-4'-hexyloxy-2,2'-bithiophène **D₄***

Les mêmes types de dimères ont été synthétisés avec des groupements alkoxyes à la place des chaînes alkyles. Les mêmes schémas et optimisations de synthèses ont été utilisés à partir du 3-carbonitrilethiophène et du 3-hexyloxythiophène **M₁** obtenu par substitution nucléophile sur le 3-bromothiophène avec un rendement de 91 %.

Pour la synthèse du 3-carbonitrile-3'-hexyloxy-2,2'-bithiophène **D₃**, le 2-iodo-3-hexyloxythiophène **C₄** a été obtenu de façon régiosélective avec un rendement de 88 %.

Pour la synthèse du 3-carbonitrile-4'-hexyloxy-2,2'-bithiophène **D₄**, il a été plus difficile d'obtenir le 2-iodo-4-hexyloxythiophène. Cependant par une dibromation du 3-hexyloxythiophène puis une débromation sélective du 2,5-dibromo-3-hexyloxythiophène, le 2-bromo-4-hexyloxythiophène **C₅** a été obtenu avec un rendement de 23 % avec une sélectivité de 67 % (isomères séparés par HPLC avant couplage avec le 3-cyanothiophène) (Figure 2-15).

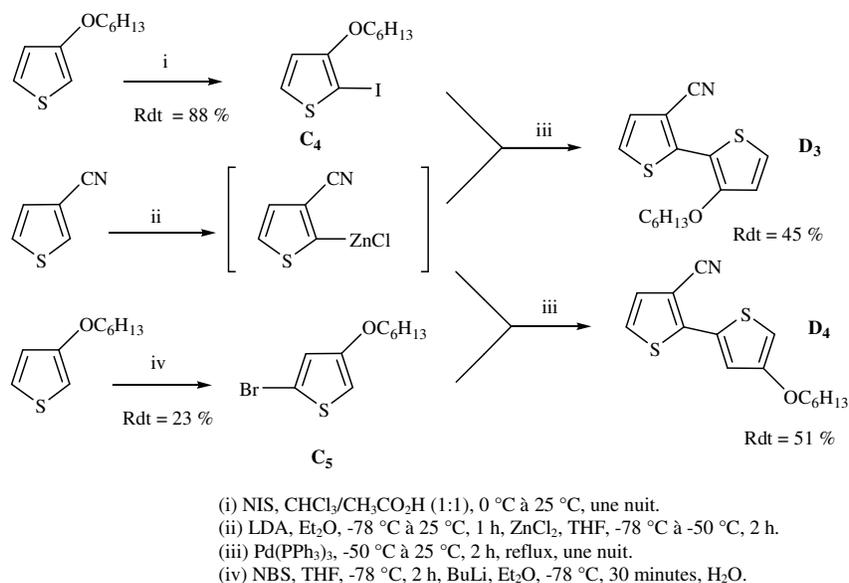


Figure 2-15. Synthèse du 3-carbonitrile-3'-hexyloxy-2,2'-bithiophène **D₃** et du 3-carbonitrile-4'-hexyloxy-2,2'-bithiophène **D₄**.

I-2 Synthèse des polymères

Les polythiophènes peuvent être obtenus par différentes méthodes de polymérisation : polymérisation électrochimique²⁶, polymérisation par couplage chimique (type polycondensation)²⁷⁻²⁹, ou polymérisation par voie chimique oxydante³⁰⁻³². Une grande partie des polymères conjugués comporte des motifs monomères asymétriques. L'enchaînement de ces motifs peut se faire suivant différents couplages. La Figure 2-16 illustre ces différents couplages. On parle alors de polymère statistique (non régiorégulier) ou régiorégulier suivant le taux du couplage principal, ou taux de régiorégularité.

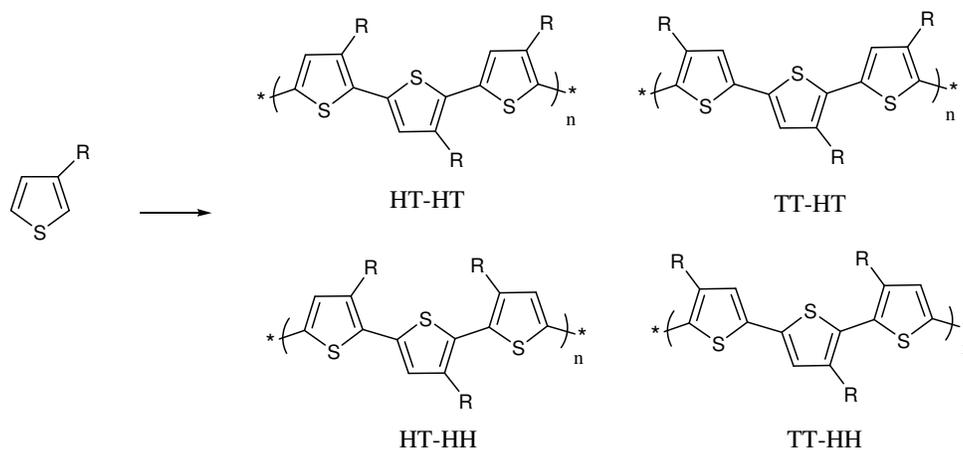


Figure 2-16. Différents couplages pour un motif monomère asymétrique, exemple du 3-alkylthiophène.

La méthode électrochimique ne permet pas de contrôler la régiorégularité des polymères synthétisés et conduit généralement à des oligomères. Cette méthode ne sera utilisée que pour une caractérisation des monomères obtenus et tester leur électropolymérisation (Chapitre 2, II).

Les polymérisations par couplage chimique sont des réactions de polycondensation catalysées par des métaux de transition qui permettent de contrôler parfaitement l'enchaînement des motifs monomères. Plusieurs méthodes de polymérisation ont été développées dont les deux principales sont la méthode Mc Cullough²⁷ et la méthode Rieke³³. Par ces méthodes, les taux de régiorégularité atteignent les 98 %.

Les polymérisations par voie chimique oxydante ont été développées dès 1986 par Sugimoto³² en présence de FeCl₃, MoCl₅ ou RuCl₃. Cette méthode est la plus simple et très utilisée pour la synthèse de poly(alkylthiophènes). Pour contrôler la régiorégularité, des méthodes ont été développées en jouant sur l'encombrement stérique des monomères³⁴ ou en contrôlant les températures de réaction³⁵. Le P3HT a pu ainsi être obtenu avec une régiorégularité de 91 %.

I-2-1 Polymérisation des monomères disubstitués – P₂ à P₅

Les deux voies de polymérisation chimiques ont été testées : la méthode par voie oxydante faisant appel à un oxydant chimique, le trichlorure de fer^{26, 30-32}, et une méthode par couplage croisé catalysé avec un complexe de palladium, la méthode de Mc Cullough²⁷. La méthode oxydante est beaucoup plus simple à mettre en œuvre mais la régiorégularité des polymères obtenus n'est que difficilement contrôlée. De bonnes régiorégularités supérieures à 90 % sont néanmoins obtenues en contrôlant la température de polymérisation à -45 °C³⁵. La méthode de Mc Cullough permet quant à elle d'obtenir un taux de couplage Tête-à-Queue supérieurs à 97 %. La régiorégularité des polymères est un facteur primordial à contrôler dans la mesure où elle conditionne les propriétés photophysiques des molécules et les propriétés de transport dans les matériaux. La comparaison des deux méthodes de polymérisation a été effectuée sur **M₃**.

I-2-1-1 Polymérisation par voie oxydante de M₃

Cette synthèse directe et simple à mettre en œuvre fournit un polymère avec un rendement proche de 60 % après purification par lavages successifs à chaud avec divers solvants

(purification au soxhlet). La Figure 2-17 représente le schéma de polymérisation par FeCl_3 de \mathbf{M}_3 .

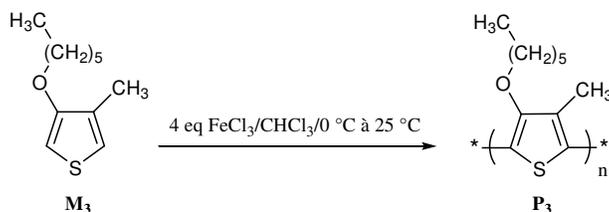


Figure 2-17. Schéma de polymérisation par voie oxydante de \mathbf{M}_3 .

I-2-1-2 Polymérisation par couplage chimique de \mathbf{M}_3

Cette voie de synthèse demande de préparer préalablement un dérivé bromé avec une très grande pureté isomérique, puis de générer un magnésien sur la position libre en alpha du soufre et enfin de réaliser la réaction d'homocouplage (Figure 2-18). Le rendement final en polymère purifié de façon analogue à la méthode oxydante n'est seulement que de l'ordre de 30 %.

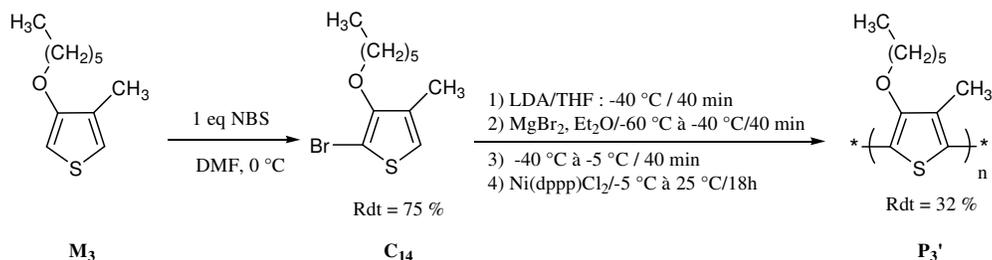


Figure 2-18. Schéma de polymérisation par couplage chimique de \mathbf{M}_3 .

I-2-1-3 Etude comparative des deux polymères \mathbf{P}_3 et \mathbf{P}_3'

La RMN constitue un bon outil d'étude de la régiorégularité puisque les protons aromatiques proches des jonctions de cycles sont influencés par celles-ci. Dans notre cas, et contrairement aux poly(alkylthiophène)s, les cycles thiophéniques sont totalement substitués et les seuls protons susceptibles d'être influencés par les différents modes de couplages sont les protons aliphatiques méthyle et méthylène les plus proches des cycles thiophènes.

La comparaison des spectres RMN du proton des deux polymères (Figure 2-19) indique que :

- La chaîne polymère obtenue par la méthode Mc Cullough P_3' est beaucoup plus courte comparée à P_3 obtenu par couplage oxydant P_3 (intensité des signaux de bouts de chaînes entre 6,5 et 7,5 ppm). La proportion importante des cycles de bouts de chaînes introduit des complications au niveau des signaux des protons méthyle et méthylène, ce qui rend difficile l'évaluation du degré de régiorégularité.
- Au contraire, le polymère obtenu par couplage oxydant P_3 possède des chaînes longues, et les signaux des protons les plus proches des jonctions de cycles sont caractéristiques d'un haut degré de régiorégularité.

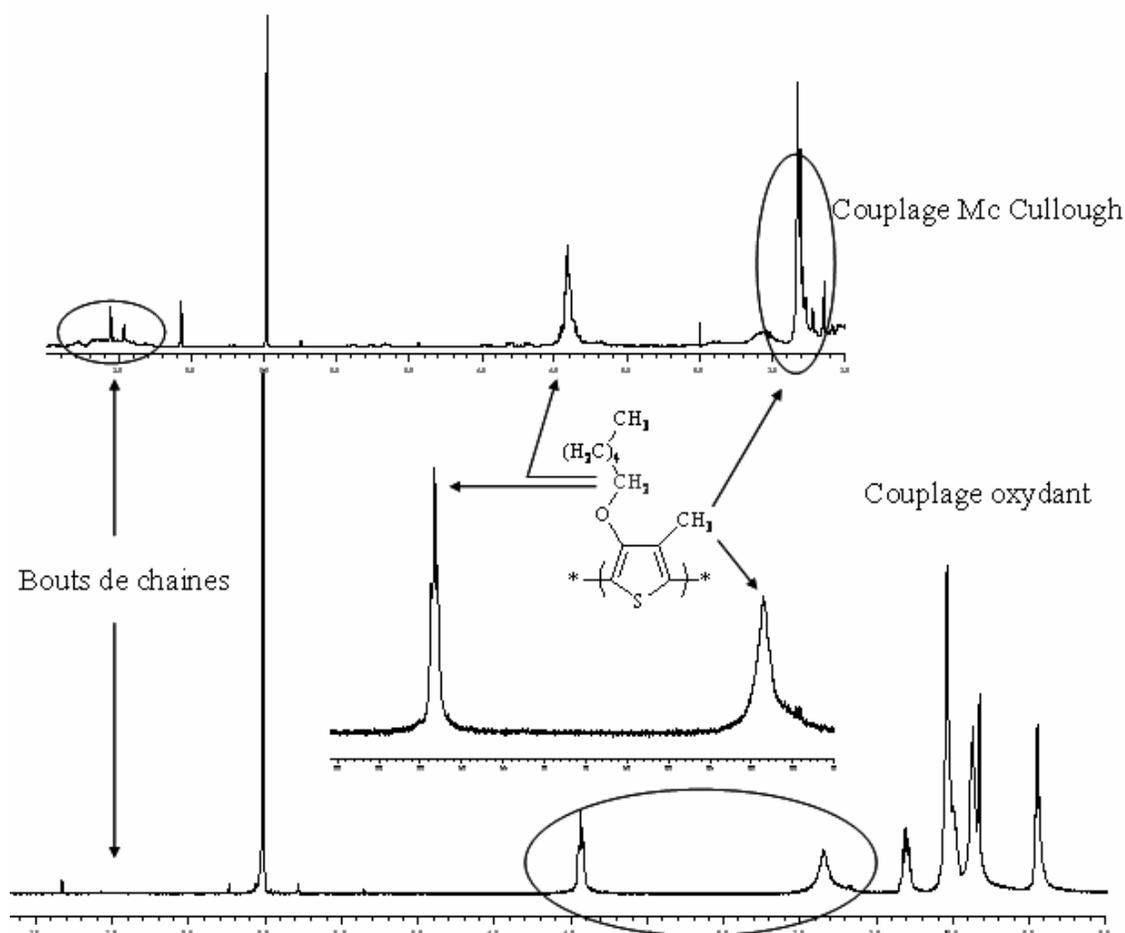


Figure 2-19. Comparaison des spectres RMN ^1H dans le tétrachloréthane des poly(3-hexyloxy-4-méthylthiophène)s obtenus par couplage chimique de type Mc Cullough P_3' et par couplage oxydant P_3 .

La méthode de couplage oxydant a donc été sélectionnée pour la synthèse de ce type de polymères entièrement substitués en raison d'une grande facilité de mise en œuvre, du haut degré de polymérisation obtenu et du taux élevé de couplages Tête-à-Queue supérieur à 80 % (estimé à partir des spectres RMN).

I-2-1-4 Synthèse des polymères par voie oxydante

Quatre homopolymères ont donc été obtenus par voie chimique oxydante. Les rendements de polymérisation obtenus suivant la nature et la longueur des chaînes latérales sont listés Figure 2-20.

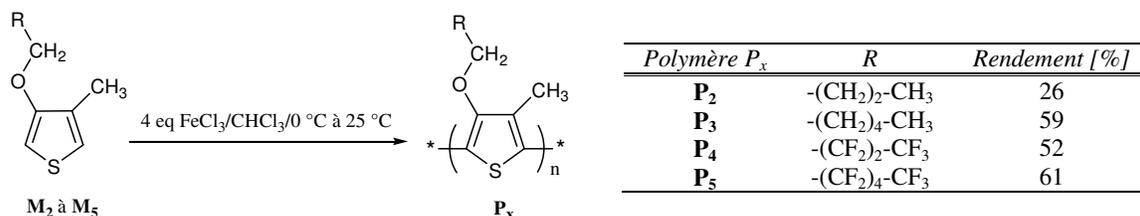
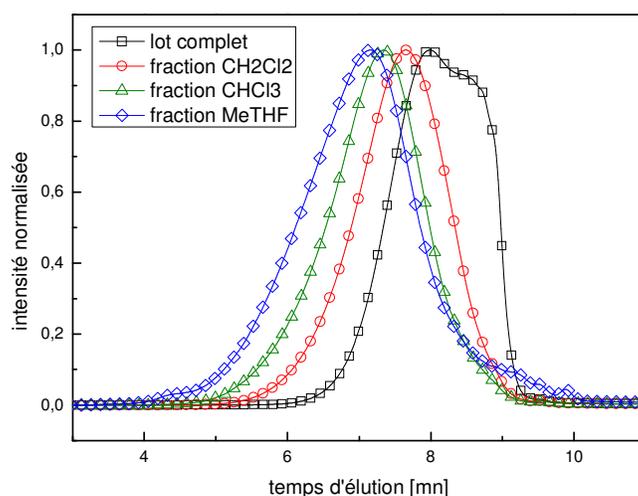


Figure 2-20. Schéma de synthèse et rendements de polymérisation de **P₂** à **P₅**.

Les polymères bruts sont purifiés par extractions successives au soxhlet : les impuretés minérales sont éliminées par le méthanol à chaud, puis les fractions les plus légères en masse sont entraînées par un lavage abondant à l'hexane. Les fractions solubles dans le dichlorométhane, le chloroforme et le tétrahydrofurane ou le méthyltétrahydrofurane constituent le polymère final et sont considérées pour le calcul du rendement de polymérisation.

La Figure 2-21 illustre les différents chromatogrammes enregistrés par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) obtenus avec les différentes fractions de **P₃**. Le Tableau 2-2 donne les valeurs des masses molaires, mesurées par SEC, obtenues pour les différents polymères.


Figure 2-21. Chromatogramme obtenu pour les différentes fractions de **P₃**.

<i>Polymère</i>	<i>Fraction</i>	<i>Mn [g.mol⁻¹]</i>	<i>Mw [g.mol⁻¹]</i>	<i>Ip</i>
P₁	<i>lot complet</i>	1340	2100	1,55
	<i>Hexane</i>	950	1350	1,4
	<i>CH₂Cl₂</i>	1940	3075	1,6
	<i>CHCl₃</i>	2810	5260	1,9
P₃	<i>lot complet</i>	2400	9400	3,9
	<i>CH₂Cl₂</i>	6800	22100	3,2
	<i>CHCl₃</i>	11400	35900	3,1
	<i>MeTHF</i>	16900	50000	2,9
P₄	<i>lot complet</i>	-	-	-
	<i>hexane</i>	3900	11000	2,8
	<i>CHCl₃</i>	8450	19900	2,3
P₅	<i>lot complet</i>	-	-	-
	<i>Hexane</i>	2040	2850	1,4
	<i>CHCl₃</i>	4600	6930	1,5
	<i>THF</i>	6930	12070	1,7

Tableau 2-2. Masses molaires en équivalent polystyrène et indice de polymolécularité des différents homopolymères **P₁**, **P₃**, **P₄**, **P₅**.

Dans tous les cas, une partie importante, voire prépondérante dans le cas des chaînes latérales en C4, de polymère reste insoluble (37 % pour **P₃**, 45 % pour **P₄**, 55 % pour **P₅**, jusqu'à 60 % en masse pour **P₂** (poly(3-butoxy-4-méthylthiophène)). Les polymères possédant des chaînes latérales en C4 plus courte que celles en C6 sont peu solubles et conduisent à des difficultés de mise en œuvre.

I-2-2 Polymérisation des dimères – P_{D1} à P_{D4}

L'introduction de groupements carbonitriles sur les cycles thiophéniques a tendance à désactiver ce cycle vis-à-vis de l'oxydation. Ceci est très facilement observable par une augmentation significative du potentiel d'oxydation mesuré par voltampérométrie cyclique (Chapitre 2, II-3). La polymérisation des dimères D_1 , D_2 et D_3 , D_4 requiert donc un milieu très oxydant obtenu avec $FeCl_3$. La Figure 2-22 représente le schéma et les rendements de polymérisation. Comme pour les monomères disubstitués, les polymères bruts sont lavés et fractionnés à l'aide d'un soxhlet successivement avec de l'hexane, du dichlorométhane et enfin du chloroforme. Les polymères obtenus ont été référencés sous les noms de P_{D1} , P_{D2} et P_{D3} , P_{D4} respectivement pour les polymères comportant les chaînes hexyloxyles.

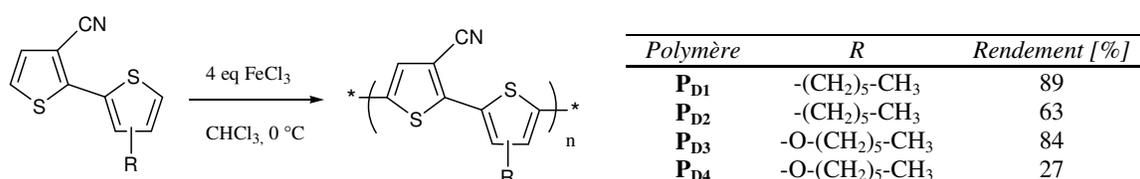


Figure 2-22. Schéma de synthèse et rendements de polymérisation des P_{D1} à P_{D4} .

Les polymères sont obtenus à l'échelle du gramme avec en général de bons rendements. Pour P_{D4} plusieurs polymérisations ont été effectuées donnant à chaque fois de faibles rendements de polymérisation autour de 25-30 %. Cela pourrait s'expliquer par une stabilisation du radical en α de la chaîne alkoxy (position 5') qui favoriserait la formation de tétramères par homocouplage comportant les motifs cyanothiophènes en bout de chaîne (Figure 2-23). Ces quaterthiophènes, moins réactifs et plus difficilement oxydables que ceux obtenus à partir de D_3 (Figure 2-23), conduiraient à stopper la polymérisation et donc à de faibles rendements de polymères de plus hautes masses molaires.

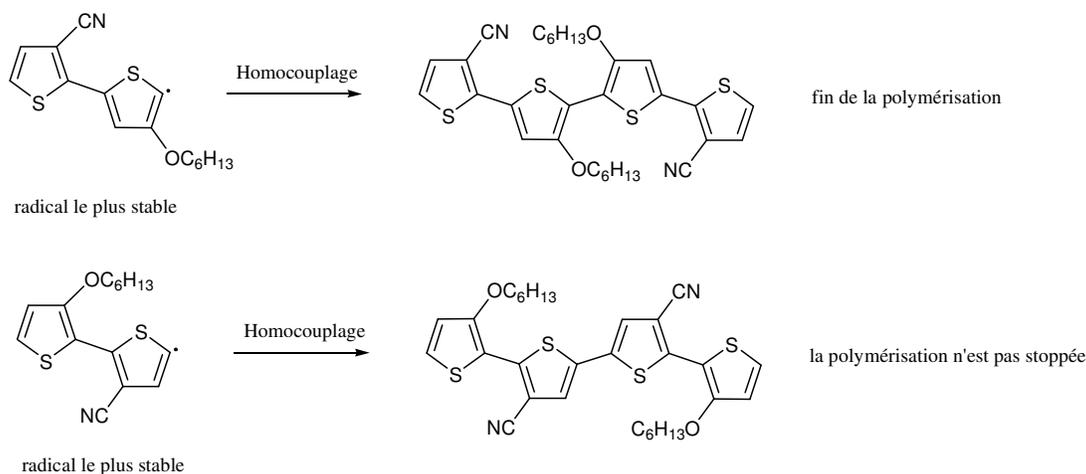


Figure 2-23. Hypothèse de réaction d'homocouplage des différents radicaux.

Le Tableau 2-3 présente les masses molaires des différentes fractions des polymères déterminées par chromatographie d'exclusion stérique (SEC).

	<i>Polymère</i>	<i>Mn [g.mol⁻¹]</i>	<i>Mw [g.mol⁻¹]</i>	<i>I_P</i>
P_{D1}	<i>lot complet</i>	1980	2540	1,3
	<i>hexane</i>	1440	1580	1,1
	<i>CH₂Cl₂</i>	2820	3480	1,2
	<i>CHCl₃</i>	3800	5820	1,5
P_{D2}	<i>lot complet</i>	1720	1900	1,1
	<i>hexane</i>	1320	1410	1,1
	<i>CH₂Cl₂</i>	2060	2360	1,1
	<i>CHCl₃</i>	1430	2400	1,7
P_{D3}	<i>lot complet</i>	1330	1410	1,1
	<i>hexane</i>	1090	1200	1,1
	<i>CH₂Cl₂</i>	1350	1490	1,1
	<i>CHCl₃</i>	1880	2470	1,3
P_{D4}	<i>lot complet</i>	1560	1870	1,2
	<i>hexane</i>	1110	1180	1,1
	<i>CH₂Cl₂</i>	1270	1720	1,3

Tableau 2-3. Masses molaires en équivalent polystyrène et indice de polymolécularité des différents copolymères **P_{D1}** à **P_{D4}**.

Les polymères obtenus possèdent de faibles masses molaires avec en approximation à une vingtaine d'unités thiophènes contre environ 95 unités thiophènes pour le P3HT commercial. Les copolymères possèdent une chaîne latérale longue pour 2 unités thiophènes alors que les autres homopolymères ont une chaîne latérale sur chaque unité thiophène, ce qui favorise la

solubilité du matériau. Cela peut expliquer en partie les faibles masses obtenues ainsi que les faibles indices de polymolécularité.

D'autre part ils ne présentent une régiorégularité que de 80% (estimé à partir des spectres RMN) reflet de l'obtention de chaînes polymères de faible degré de polymérisation où les premiers couplages (homocouplage radical-radical) dans le mécanisme de polymérisation introduisent des défauts dans l'enchaînement des motifs monomères et peuvent contribuer ainsi à diminuer fortement la régiorégularité des polymères synthétisés^{26, 30}.

Une amélioration des polymérisations des P_{D1} à P_{D4} est nécessaire afin d'obtenir de meilleures régiorégularités et de plus longues chaînes polymères. Des essais de polymérisation dans des solvants autre que le chloroforme pourraient conduire à l'augmentation des masses molaires en limitant la précipitation des oligomères et l'arrêt de la polymérisation. D'autre part, la synthèse de polymères avec des ratios donneur-attracteur différents ne peut être qu'intéressante et permettrait d'approfondir les effets de ces substituants sur les propriétés électroniques des matériaux obtenus.

II – Caractérisation des polymères

La nature des chaînes latérales influence les propriétés intrinsèques des polymères en solution et/ou sous forme de film. Cette ingénierie moléculaire permet de moduler les propriétés des matériaux et ainsi obtenir les performances souhaitées. Les caractérisations photophysiques et électrochimiques de ces polymères permettent d'évaluer les modifications des propriétés optoélectroniques. Différentes modifications seront étudiées : d'une part la disubstitution par la présence d'un groupement méthyle et d'une chaîne alkoxyle, et d'autre part la présence de groupements tels que des chaînes fluorées ou encore des groupements carbonitriles.

La spectroscopie d'absorption UV-Visible et la voltampérométrie cyclique seront les techniques utilisées ici pour la caractérisation des polymères. Concernant les spectres d'absorption, ils ont été réalisés en solution dans le chloroforme et sous forme de film déposé à la tournette à partir d'une solution dans le chlorobenzène. Pour les analyses par voltampérométrie cyclique, les voltampérogrammes sont généralement enregistrés sur électrode d'or dans une solution à 0,1 M $[nEt_4NBF_4]/PC$, avec une contre électrode de platine et une électrode de référence $Ag/AgNO_3$ à 0,01 M dans l'acétonitrile. Les analyses sont

effectuées à une vitesse de balayage de 20 mV.s^{-1} sur un film de polymère obtenu par évaporation de goutte à partir d'une solution dans le chloroforme à 2 mg.mL^{-1} .

Les polymères comportant de courtes chaînes ne seront volontairement pas étudiés dans cette partie car difficilement mis en œuvre.

II-1 Influence de la disubstitution – P₁ vs P₃

La synthèse de polymères entièrement substitués permet de limiter le nombre de sites chimiques potentiellement actifs dans le but d'améliorer la photostabilité des matériaux. Néanmoins la disubstitution peut entraîner une torsion de la chaîne polymère due aux gênes stériques²⁷ et conduire ainsi à une moins bonne planéité et donc une moins bonne conjugaison de la chaîne polymère. D'autre part, cela peut également jouer sur l'empilement des chaînes polymères sous forme de film et limiter le « π -stacking ». L'ensemble de ces paramètres pourraient contribuer à une forte diminution des propriétés optoélectroniques du matériau. L'introduction de chaînes alkoxytes limite cette torsion par les interactions électroniques possibles entre l'oxygène porté par le groupement latéral et le soufre du thiophène¹⁻³. En comparant P₃ avec P₁, il est possible d'évaluer l'influence du groupement méthyle sur les propriétés intrinsèques du polymère.

II-1-1 Caractérisations photophysiques

Une première caractérisation peut être réalisée par spectroscopie d'absorption UV-Visible. Les spectres d'absorption en solution puis sous forme de film sont représentés Figure 2-24.

Que ce soit en solution ou sous forme de film, le spectre d'absorption est décalé vers le bleu avec un élargissement des bandes d'absorption pour P₃ par rapport à P₁ (décalage de 147 nm en solution et 90 nm sous forme de film). L'apparition de structures fines pour P₃ à 523, 554 et 600 nm est néanmoins caractéristique d'un bon empilement des chaînes polymères que le groupement méthyle ne perturbe pas.

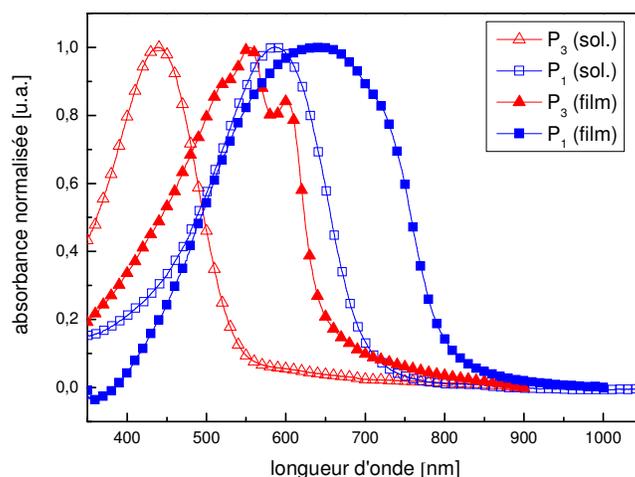


Figure 2-24. Spectres d'absorption des fractions extraite au chloroforme (soxhlet) de **P₁** et de **P₃** en solution (sol.) et sous forme de film (film).

II-1-2 Caractérisations électrochimiques

Les analyses par voltampérométrie cyclique complètent la spectroscopie d'absorption et permettent d'accéder aux potentiels d'oxydation et de réduction des polymères. Deux types d'analyse peuvent être réalisés par électrochimie :

- analyse du monomère en solution et électropolymérisation qui conduit à un dépôt solide à l'électrode de travail. Celui-ci est ensuite analysé pour déterminer ses potentiels d'oxydation et de réduction.
- Analyse du polymère obtenu par voie chimique que l'on dépose sur l'électrode avant d'obtenir par voltampérométrie cyclique ses potentiels d'oxydation et de réduction.

II-1-2-1 Analyse du monomère et électropolymérisation

En commençant par étudier l'oxydation des monomères, on remarque que **M₃** possède un potentiel d'oxydation plus bas que celui de **M₁**. En effet le premier s'oxyde à 1,1 V alors que **M₁** s'oxyde à 1,25 V. En plus du groupement alkoxy, l'effet inductif donneur du groupement méthyle favorise l'oxydation du monomère.

Concernant les électropolymérisations, il a été plus difficile d'obtenir le polymère P_1'' (obtenu par voie électrochimique) que le polymère P_3'' (obtenu par voie électrochimique). Seuls des oligomères parfaitement solubles dans l'acétonitrile ont été obtenus au départ de M_1 ne permettant pas d'obtenir de dépôt à l'électrode (quelle que soit sa nature : platine, or ou carbone vitreux) et nécessitant l'analyse de ces oligomères dans le milieu de d'électrosynthèse. La Figure 2-25, les voltampérogrammes correspondent à chacune des polymérisations et leurs analyses correspondantes.

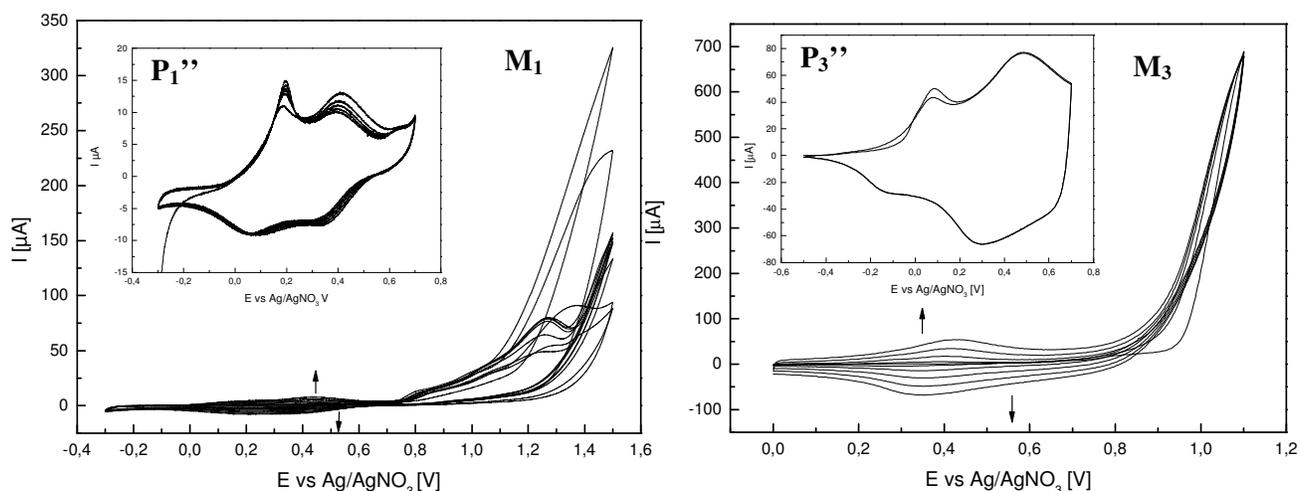


Figure 2-25. Electropolymérisation et analyse du polymère obtenu sur électrode de platine à partir de solution de M_1 (à gauche) et M_3 (à droite) à 50 mM (vitesse de balayage de $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$).

En comparant l'analyse des oligomères et polymères électrosynthétisés, peu de différences sur les valeurs des potentiels sont observables, ce qui traduit une similitude entre les deux composés P_1'' et P_3'' et peu d'effet du groupement méthyle sur leurs propriétés électrochimiques.

II-1-2-2 Analyse des polymères obtenus par voie chimique

Les voltampérogrammes (Figure 2-26), obtenus en oxydation, pour P_1 et P_3 (obtenus par voie chimique) montrent un fort décalage de potentiels. En effet, P_1 commence à s'oxyder à $-0,3 \text{ V}$ alors que P_3 commence à $0,05 \text{ V}$.

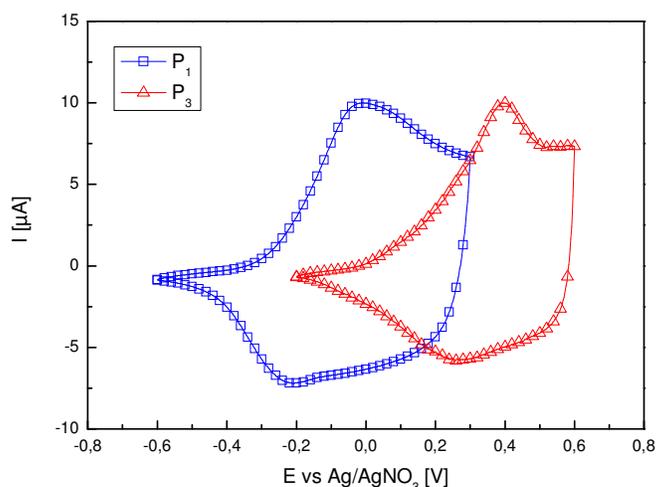


Figure 2-26. Voltampérogrammes de P_1 et de P_3 .

En réduction, les deux polymères P_1 et P_3 possèdent des seuils de potentiels autour de -2,35 V. La diminution du gap électrochimique, passant de 2,41 eV pour P_3 à 2,05 eV pour P_1 , est donc uniquement liée à la forte diminution du seuil de potentiel d'oxydation. D'autre part, la différence de 0,36 eV entre les deux gaps électrochimiques correspond au même écart de 0,37 eV mesuré pour le gap optique (ΔE de 1,97 eV pour P_3 et 1,60 eV pour P_1)

Dans le cas des polymères P_1 et P_3 obtenus par voie chimique une nette différence est donc observable contrairement aux polymères P_1'' et P_3'' électrosynthétisés. En effet lors de l'électrosynthèse peu de paramètres sont contrôlés : ni l'enchaînement des motifs monomères ni la morphologie du dépôt obtenu conduisant à peu de différence entre les polymères semisubstitués ou entièrement substitués. Contrairement à ceci, la polymérisation par voie chimique permet un contrôle de l'enchaînement des motifs thiophènes ainsi que le contrôle du dépôt par évaporation de goutte sur l'électrode conduisant à des films structurés. La différence de potentiel observée s'explique alors par une moins bonne délocalisation électrochimique de P_3 par rapport à P_1 , induite par les gênes stériques dues à la présence des groupements méthyles.

II-1-3 Conclusion

La disubstitution conduit à une torsion limitant ainsi la délocalisation des charges le long des chaînes polymères. Cette diminution de la conjugaison rend le polymère plus difficilement

oxydable avec une augmentation du potentiel d'oxydation par rapport au polymère obtenu à partir de thiophène monosubstitué. Cependant, le spectre d'absorption révèle une bonne structuration du polymère disubstitué : le « π -stacking » est peu perturbé par la disubstitution et les gênes stériques qui lui sont liées.

II-2 Influence des chaînes alkoxyes – P3HT vs P₁ vs P₃ vs P₅

La synthèse de polymères comportant des chaînes alkoxye ou fluoroalkoxye permet de modifier la densité électronique sur le thiophène et de moduler les propriétés électroniques des matériaux. En comparant le P3HT avec P₁ mais aussi P₃ avec P₅, il est possible d'évaluer les modifications des propriétés liées à la présence de chaîne alkoxye et fluoroalkoxye sur le thiophène.

II-2-1 Caractérisations photophysiques

La présence de groupements mésomères donneurs comme les chaînes alkoxyes ou fluoroalkoxye sur P₁, P₃ et P₅ doit permettre un décalage des spectres d'absorption vers de plus grandes longueurs d'ondes que pour le P3HT.

Néanmoins les groupements fluoroalkyles sont attracteurs inductifs. Ils peuvent modifier la délocalisation électronique sur le thiophène et atténuer l'effet donneur de l'oxygène comme le montrent les spectres d'absorption sur la Figure 2-27 et les valeurs caractéristiques de ces spectres en solution et en film dans le Tableau 2-4.

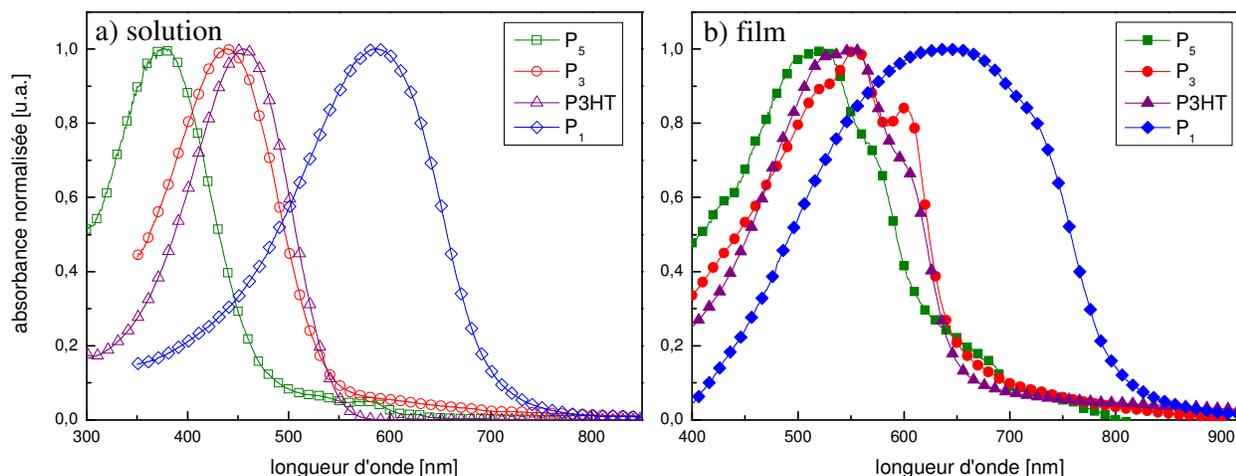


Figure 2-27. Spectres d'absorption du P3HT, de P₁, de P₃ et de P₅ (fraction chloroforme)

(a) en solution et (b) sous forme de film.

Polymère	Absorption en solution	Absorption en film		
	λ_{max} [nm]	λ_{max} [nm] (intensité relative)		
P₅	375	504 (0,98)	525 (1,00)	554 (0,70)
P₃	438	522 (0,89)	554 (1,00)	600 (0,84)
P3HT	456	528 (0,98)	552 (1,00)	602 (0,69)
P₁	588	643 (1,00)	712 (0,85)	

Tableau 2-4. Valeurs caractéristiques des spectres d'absorption du **P3HT**, de **P₁**, de **P₃** et de **P₅** en solution et sous forme de film.

L'effet bathochrome lié à la chaîne alkoxy (mésomère donneur) est fortement observable avec un décalage vers le rouge du λ_{max} de 132 nm en solution et de 91 nm sous forme de film entre le P3HT et **P₁**.

Par contre, pour **P₅**, l'ajout de groupement fluoré (inductif attracteur) sur ces chaînes alkoxy induit un effet hypsochrome avec un décalage du spectre vers le bleu de 63 nm en solution et de 29 nm sous forme de film, par rapport à **P₃**.

II-2-2 Caractérisations électrochimiques

De la même manière que précédemment, la variation de la nature des chaînes latérales des thiophènes peut modifier les potentiels d'oxydation des monomères et polymères. Dans ce qui suit, nous allons étudier leur influence par caractérisation électrochimique.

II-2-2-1 Analyse du monomère et électropolymérisation

En comparant les vagues d'oxydation des monomères 3HT (3-hexylthiophène) et **M₁**, la présence de la chaîne alkoxy diminue les potentiels de 1,45 V à 1,25 V respectivement. Lorsque l'on compare **M₃** à **M₅**, la présence de la chaîne fluorée permet d'augmenter le potentiel du monomère de 1,1 V à 1,3 V. L'analyse des polymères obtenus par électropolymérisation montre également l'effet plus donneur de la chaîne alkoxy avec une diminution du seuil du potentiel de 0,28 V pour le P3HT (électrochimique) à 0,05 V pour **P₁**'' (voie électrochimique) et l'effet attracteur des chaînes fluorées par l'augmentation du seuil de potentiel d'oxydation de -0,03 V pour **P₃**'' (voie électrochimique) à 0,39 V pour **P₅**'' (voie électrochimique).

II-2-2-2 Analyse des polymères obtenus par voie chimique

En superposant les voltampérogrammes obtenus en oxydation (Figure 2-28) pour le **P3HT**, **P₁**, **P₃** et **P₅** (obtenus par voie chimique), les vagues d'oxydation s'étendent de $E_{1/2} = -0,11$ V à 0,69 V. La variation des chaînes latérales permet ainsi de moduler les potentiels d'oxydation des polymères.

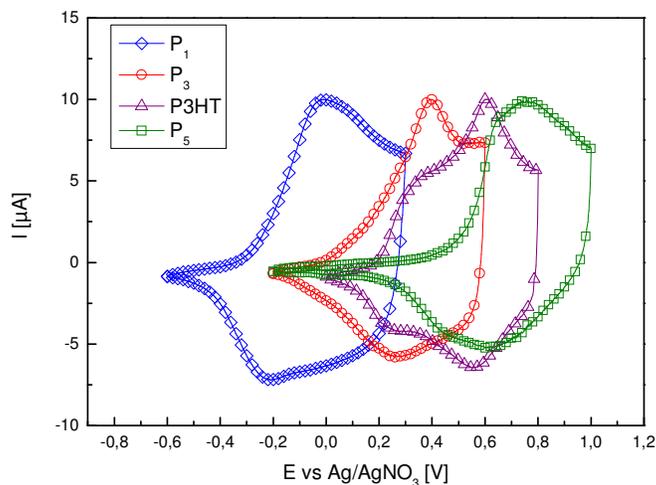


Figure 2-28. Voltampérogrammes du **P3HT**, de **P₁**, de **P₃** et de **P₅**.

Les valeurs des différents potentiels sont répertoriées dans le Tableau 2-5.

Polymère	E_{ox}^{seuil} [V]	E_{red}^{seuil} [V]	ΔE [eV]
P3HT	0,21	-2,55	2,76
P₁	-0,3	-2,35	2,05
P₃	0,05	-2,36	2,41
P₅	0,50	-1,99	2,49

Tableau 2-5. Valeurs des potentiels obtenus par voltampérométrie cyclique du **P3HT**, de **P₁**, de **P₃** et de **P₅**.

On peut remarquer une forte diminution du gap pour **P₁** à 2,05 eV liée à la présence de la chaîne alkoxy par rapport au gap du P3HT de 2,76 eV mesuré dans les mêmes conditions. Pour **P₃** et **P₅**, le gap est également plus faible que celui du P3HT avec une diminution d'environ 0,3 eV grâce à une diminution du seuil du potentiel d'oxydation pour **P₃** (chaîne alkoxy) et augmentation du seuil du potentiel de réduction pour **P₅** (chaîne fluorée).

II-2-3 Conclusion

La présence de chaînes alkoxyles sur les motifs thiophènes conduit à un décalage des maxima d'absorption vers les plus faibles énergies, les pieds de bandes pouvant atteindre jusqu'à 800 nm. Cela se traduit aussi par une diminution du potentiel d'oxydation et du gap. Les fluors des chaînes fluoroalkoxyles entraînent un décalage vers le bleu des spectres d'absorption ainsi qu'une augmentation des potentiels d'oxydation à cause du caractère inductif attracteur des chaînes fluoroalkyles. Les spectres d'absorption des polymères **P₃** et **P₅** montrent l'apparition de bandes vibroniques qui traduisent une bonne structuration du matériau sous forme de film. En se basant sur ces études préliminaires, le polymère **P₅**, avec un haut potentiel d'oxydation, est à priori intéressant pour des applications en cellule photovoltaïque. Cela sera discuté plus en détail dans ce chapitre 2, au paragraphe II-4.

II-3 Etude des polymères à base de 3-cyanothiophène

Quatre polymères à base de 3-cyanothiophène ont été synthétisés avec des enchainements Tête-à-Tête (**P_{D1}** et **P_{D3}**) et Tête-à-Queue (**P_{D2}** et **P_{D4}**). Les polymères **P_{D1}** et **P_{D2}** comportant des groupements carbonitriles et hexyles seront comparés au P3HT pour évaluer l'influence du groupement attracteur sur leurs propriétés. De même, les polymères **P_{D1}**, **P_{D2}** et **P_{D3}**, **P_{D4}** pourront être comparés pour étudier l'influence de l'effet mésomère donneur des chaînes alkoxyles par rapport à l'effet inductif donneur des chaînes alkyles.

II-3-1 Influence du groupement carbonitrile – **P_{D1}**, **P_{D2}** vs P3HT

Bien que le P3HT soit structuralement différent de **P_{D1}** et de **P_{D2}** (homopolymère vs copolymère), des comparaisons seront faites sur leur propriétés photophysiques et électrochimiques afin d'évaluer l'effet du greffage du groupement attracteur carbonitrile.

II-3-1-1 Caractérisations photophysiques

Les spectres d'absorption de **P_{D1}** en solution et en film sont présentés Figure 2-29. En solution, l'augmentation de la longueur des chaînes polymères conduit à un effet bathochrome, effet d'autant plus important lorsque **P_{D1}** se structure en film.

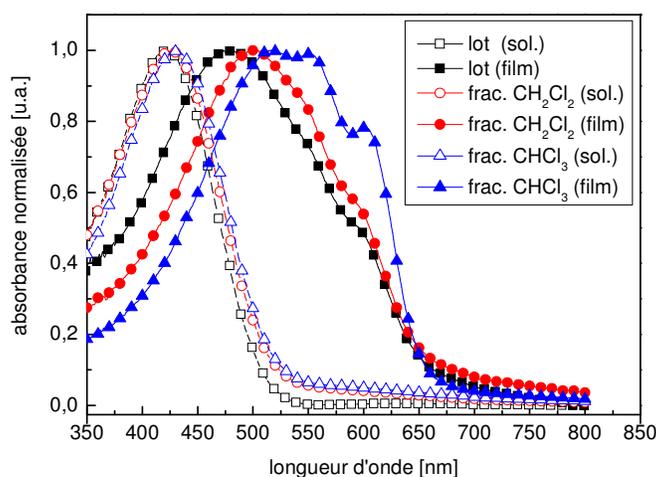


Figure 2-29. Spectres d'absorption de différentes fractions (frac.) de P_{D1} en solution (sol.) et sous forme de film.

Le passage de la solution à l'état solide s'accompagne également d'un fort décalage vers les plus faibles énergies et par l'apparition de structures vibroniques pour les plus hautes masses molaires caractéristiques d'une bonne organisation des chaînes polymères. L'augmentation des masses molaires facilite la structuration du matériau. Le seuil d'absorption reste cependant le même à 650 nm. Cela est dû à la perte des chaînes polymères les plus courtes (extraites à l'hexane et au dichlorométhane) lorsque l'on passe du lot complet à la fraction chloroforme. L'élimination des chaînes de faibles masses permet d'améliorer la structuration du film qui conduit ici à l'augmentation des intensités relatives des bandes vibroniques à 516, 552 et 601 nm.

Dans le Tableau 2-6, l'ensemble des valeurs des spectres d'absorption de P_{D1} et de P_{D2} sont listées et comparées à celles du P3HT.

Polymère	Absorption en solution		Absorption en film		
		λ_{max} [nm]	λ_{max} [nm] (intensité relative)		
P_{D1}	CH_2Cl_2	425	500 (1,00)	549 (0,84)	590 (0,58)
	$CHCl_3$	431	516 (1,00)	552 (0,99)	601 (0,78)
P_{D2}	CH_2Cl_2	444	489 (1,00)	548 (0,83)	608 (0,46)
	$CHCl_3$	478	519 (0,94)	556 (1,00)	602 (0,87)
P3HT	lot complet	456	528 (0,98)	552 (1,00)	602 (0,69)

Tableau 2-6. Valeurs caractéristiques des spectres d'absorption du **P3HT**, de P_{D1} et de P_{D2} en solution et sous forme de film.

Il y a en fait peu de différences dans les longueurs d'absorption maximales et les intensités relatives des structures vibroniques entre le P3HT et les P_{D1} et P_{D2} . Malgré le greffage du groupement attracteur carbonitrile qui pourrait engendrer un décalage du spectre d'absorption vers le bleu, le polymère absorbe jusqu'à 700 nm : le spectre d'absorption est décalé vers les faibles énergies et présente des structures vibroniques. Le spectre d'absorption du polymère (film) P_{D2} avec les enchainements Tête-à-Queue est légèrement plus décalé vers le rouge de 11 nm pour la fraction dichlorométhane et de 40 nm pour la fraction chloroforme par rapport au polymère P_{D1} avec des enchainements Tête-à-Tête. Les enchainements Tête-à-Queue limitent les gênes stériques par rapport aux enchainements Tête-à-Tête où les chevauchements des groupements latéraux peuvent conduire à une torsion des chaînes polymères et diminuer ainsi la conjugaison.

II-3-1-2 Caractérisations électrochimiques

La Figure 2-30 montre le décalage des vagues d'oxydation vers des potentiels plus élevés des polymères P_{D1} et P_{D2} par rapport au P3HT.

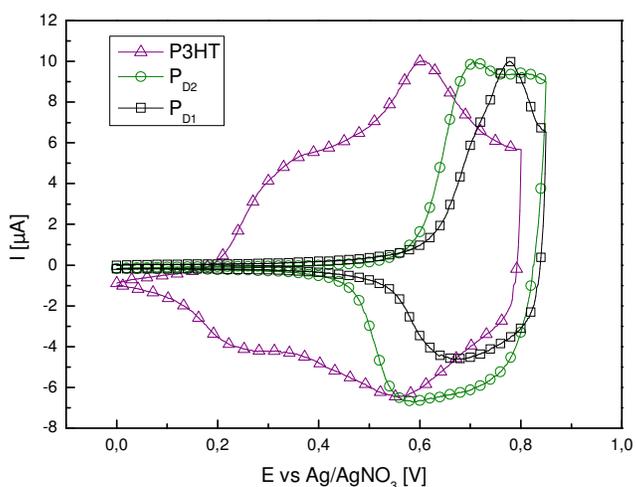


Figure 2-30. Voltampérogrammes du P3HT, de P_{D1} et de P_{D2} .

L'étude complète de ces analyses électrochimiques a permis de comparer les différents potentiels et gap du P3HT avec ceux de P_{D1} et de P_{D2} . Ces informations sont listées dans le Tableau 2-7.

<i>Polymère</i>	$E_{ox}^{seuil} [V]$	$E_{red}^{seuil} [V]$	$\Delta E [eV]$
P_{D1}	0,61	-1,65	2,3
P_{D2}	0,57	-1,65	2,3
P3HT	0,21	-2,55	2,75

Tableau 2-7. Valeurs des potentiels obtenus par voltampérométrie cyclique de **P_{D1}**, de **P_{D2}** et du **P3HT**.

Le greffage du groupement carbonitrile, mésomère attracteur, se traduit par une augmentation du potentiel d'oxydation de 0,4 V pour **P_{D1}** et de 0,36 V pour **P_{D2}** par rapport au P3HT. Il est également remarquable que le potentiel de réduction est diminué passant de -2,55 V pour le P3HT à -1,65 V pour les composés cyanés.

La diminution du potentiel d'oxydation de **P_{D2}** confirme une meilleure conjugaison du polymère dans sa configuration Tête-à-Queue que pour les enchainements Tête-à-Tête de **P_{D1}**. **P_{D2}** reste cependant plus difficilement oxydable que le P3HT.

II-3-2 Influence de groupements donneurs alkyle et alkoxye – **P_{D1}**, **P_{D2}** vs **P_{D3}**, **P_{D4}**

Les caractérisations photophysiques et électrochimiques des polymères comportant des groupements carbonitriles, comportant soit une chaîne hexyle **P_{D1}** et **P_{D2}**, soit une chaîne hexyloxye **P_{D3}** et **P_{D4}**, ont permis d'étudier l'influence de ces groupements mésomères donneurs sur les propriétés des matériaux obtenus.

II-3-2-1 Caractérisations photophysiques

Comme le montrent les spectres d'absorption Figure 2-31, l'effet bathochrome induit par les chaînes alkoxyes est observable à la fois en solution et sous forme de film. Pour **P_{D3}** par rapport à **P_{D1}**, il y a un important déplacement des maxima d'absorption de 428 nm à 503 nm (décalage de 75 nm) et pour **P_{D4}** par rapport à **P_{D2}** un déplacement de 446 nm à 540 nm (décalage de 94 nm). Ce décalage est également observé sous forme de film mais dans une moindre proportion.

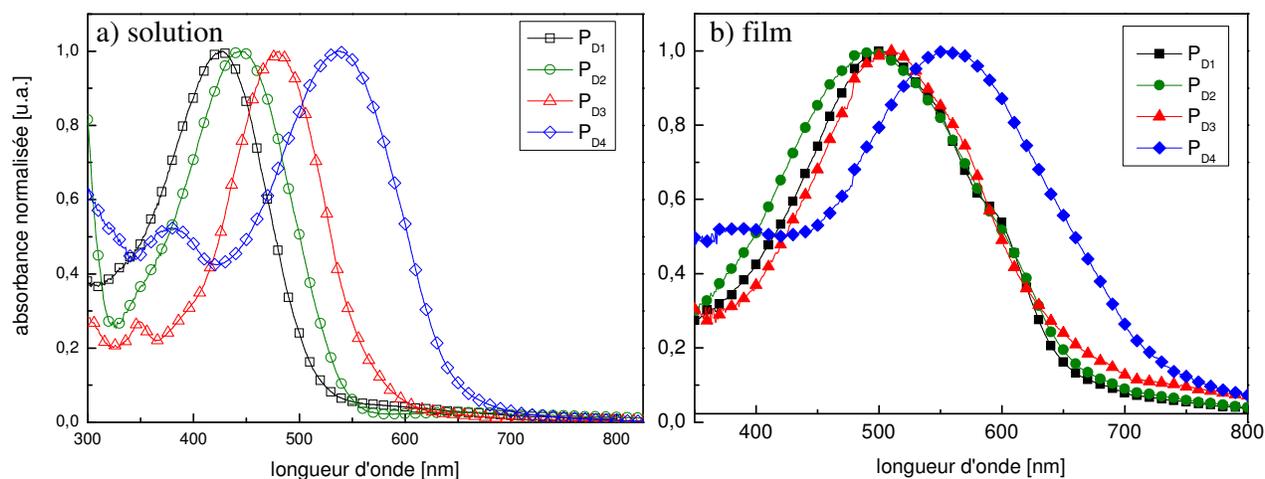


Figure 2-31. Spectres d'absorption des P_{D1} , P_{D2} et P_{D3} , P_{D4} (fraction dichlorométhane)

(a) en solution et (b) sous forme de film.

Concernant la structuration des matériaux sous forme de film, des structures vibroniques sont légèrement plus prononcées pour P_{D3} tout en restant très peu intenses pour tous les polymères. Cette organisation peut provenir des interactions soufre-oxygène présentes pour P_{D3} et P_{D4} qui favorisent la planéité des chaînes polymères et leur structuration.

II-3-2-2 Caractérisations électrochimiques

En comparant les analyses électrochimiques réalisées sur les polymères P_{D1} , P_{D2} et P_{D3} , P_{D4} (Tableau 2-8), on peut remarquer que les potentiels d'oxydation des polymères comportant une chaîne alkoxye sont moins élevés que pour ceux comportant une chaîne alkyle.

Polymère	E_{ox}^{seuil} [V]	E_{red}^{seuil} [V]	ΔE [eV]
P_{D1}	0,61	-1,65	2,26
P_{D2}	0,57	-1,65	2,22
P_{D3}	0,35	-1,83	2,18
P_{D4}	0,18	-1,63	1,81

Tableau 2-8. Valeurs des potentiels obtenus par voltampérométrie cyclique de P_{D1} , P_{D2} et P_{D3} , P_{D4} .

En effet la présence des chaînes alkoxyes favorise l'oxydation des polymères P_{D3} et P_{D4} due à leur effet mésomère donneur en plus de l'effet inductif donneur associé aux chaînes alkyles. Ceci est d'autant plus remarquable pour P_{D4} qui est constitué de chaînes hexyloxyes et

d'enchainements Tête-à-Queue conduisant ainsi à un début d'oxydation très bas en potentiel (0,18 V), légèrement inférieur à celui du P3HT (0,21 V). On peut également noter un gap faible autour de 2,2 eV pour les quatre polymères comparé au gap plus élevé du P3HT autour de 2,8 eV. Cette diminution est liée à l'augmentation du seuil du potentiel de réduction de -1,8 V à -1,6 V par la présence des groupements carbonitriles.

II-3-3 Conclusion

La synthèse de polymères comportant des groupements fortement attracteurs a permis d'obtenir des polymères ayant de hauts potentiels d'oxydation. Ces polymères ont des spectres d'absorption décalés vers le rouge traduisant de faibles gaps. La présence des chaînes hexyle ou hexyloxy permet d'obtenir des films ayant une bonne structuration du matériau polymère. Cette organisation est facilitée par des enchainements Tête-à-Queue des motifs thiophènes et par la présence des chaînes mésomères donneurs alkoxy et des interactions soufre-oxygène.

II-4 Bilan des différentes caractérisations

Les caractérisations de l'ensemble de ces polymères par spectroscopie d'absorption UV-Visible et par voltampérométrie cyclique ont permis leur comparaison globale. Le Tableau 2-9 rassemble l'ensemble des valeurs caractéristiques de ces polymères.

Polymère	E_{ox}^{seuil} [V]	E_{red}^{seuil} [V]	HOMO [eV]	LUMO [eV]	$\Delta E^{electrochimique}$ [eV]	$\Delta E^{optique}$ [eV]
P₁	-0,3	-2,35	-4,41	-2,36	2,05	1,60
P₃	0,05	-2,36	-4,76	-2,35	2,41	1,97
P_{D4}	0,18	-1,63	-4,91	-3,10	1,81	1,80
P3HT	0,21	-2,55	-4,94	-2,19	2,76	1,95
P_{D3}	0,35	-1,83	-5,15	-2,96	2,18	1,82
P₅	0,50	-1,99	-5,21	-2,72	2,49	2,02
P_{D2}	0,57	-1,65	-5,34	-3,08	2,22	1,95
P_{D1}	0,61	-1,65	-5,35	-3,08	2,26	2,00

Tableau 2-9. Valeurs des potentiels obtenus par voltampérométrie cyclique, des niveaux d'énergie estimés à partir de ces potentiels, des gaps électrochimiques et optiques (obtenus à partir des spectres d'absorption et de fluorescence sous forme de film) pour **P₁**, **P₃**, **P_{D4}**, **P3HT**, **P_{D3}**, **P₅**, **P_{D2}** et **P_{D1}**.

Une estimation des niveaux d'énergie HOMO et LUMO a pu être faite à partir des potentiels d'oxydation déterminés par électrochimie (calibrés par rapport au ferrocène) suivant les formules suivantes ³⁶ :

$$E_{LUMO} = -(4,8 + E_{seuil}^{red})$$

$$E_{HOMO} = -(4,8 + E_{seuil}^{ox})$$

Il est possible de reporter les niveaux d'énergie sur un diagramme (Figure 2-32) et de les comparer à celui du PCBM, matériau accepteur d'électrons utilisé en cellules photovoltaïques.

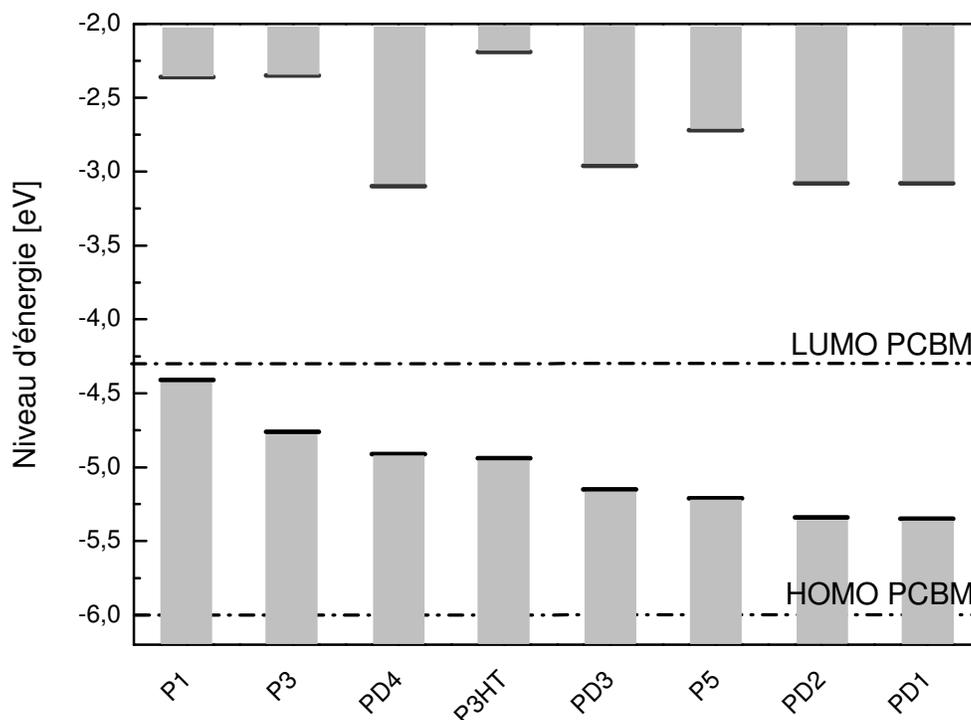


Figure 2-32. Niveaux d'énergie des HOMO et LUMO des différents polymères et du PCBM estimés à partir de leurs potentiels d'oxydation déterminés par voltampérométrie cyclique.

Sur ce diagramme énergétique, le niveau d'énergie de la HOMO décroît progressivement de -4,41 eV pour **P1** à -5,35 eV pour **PD2** tout en gardant un gap autour de 1,8 eV. D'autre part l'ensemble des polymères possède des niveaux d'énergie appropriés à ceux du PCBM pour qu'il y ait transfert électronique entre ces deux composés. En effet en mélange avec le PCBM,

il peut y avoir une séparation de charge particulièrement favorable dans le cas de **P_{D1}**, **P_{D2}**, **P₅** et **P_{D3}** conduisant alors à des Voc supérieures à celle observable avec du P3HT d'où un gain direct sur le rendement de conversion des cellules (tous facteurs étant égaux par ailleurs).

Par la modification des chaînes latérales des polythiophènes il est ainsi possible de moduler les propriétés intrinsèques des polymères et de les adapter aux applications souhaitées.

Conclusion

Neuf polythiophènes ont été synthétisés à savoir : **P₁**, **P₂**, **P₃**, **P₄**, **P₅**, **P_{D1}**, **P_{D2}**, **P_{D3}**, **P_{D4}**. Parmi les homopolymères, principalement **P₁**, **P₃** et **P₅** ont été étudiés en raison d'une plus grande solubilité et donc d'une mise en œuvre plus facile comparée à **P₂** et **P₄** comportant des chaînes latérales plus courtes et donc peu solubles. Les gênes stériques liées à la disubstitution des motifs thiophéniques sont limitées par la présence des interactions soufre-oxygène qui permettent une bonne planéité des chaînes polymères (bonne délocalisation des charges et bon « π -stacking ») et la formation de films structurés. L'effet de cette disubstitution et la présence des chaînes fluorées sur les propriétés de stabilité chimique et d'amélioration au vieillissement est un travail à part entière et nécessite de s'y consacrer entièrement.

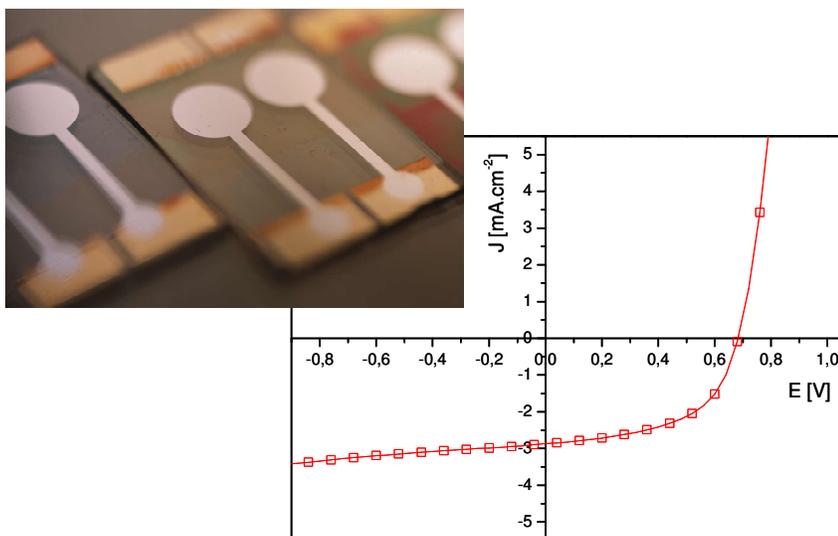
La modification des substituants permet d'ajuster les propriétés électroniques des polymères (propriétés photophysiques et électrochimiques). Ainsi **P₅**, **P_{D1}**, **P_{D2}** et **P_{D3}** sont des polymères de faible gap de l'ordre de 1,8 eV à 2,0 eV et ayant de hauts potentiels d'oxydation par rapport au P3HT. Ces polymères pourront être ainsi utilisés pour des applications photovoltaïques en mélange avec le PCBM pour augmenter la valeur des Voc délivrées par les dispositifs sous éclairage.

D'après les caractérisations spectroscopiques, l'ensemble de ces polymères présentent une bonne organisation sous forme de film. Cette structuration, primordiale pour assurer le transport des excitons puis le transport des trous, devra être conservée lors de l'ajout du composé accepteur d'électron pour l'élaboration de la couche active des cellules photovoltaïques.

1. Raimundo, J.-M.; Blanchard, P.; Frère, P.; Mercier, N.; Ledoux-Rak, I.; Hierle, R.; Roncali, J., Push-Pull chromophores based on 2,2'-bi(3,4-ethylenedioxythiophene) (BEDOT) π -conjugating spacer. *Tet. lett.* **2001**, 42, 1507-1510.
2. Roncali, J.; Blanchard, P.; Frère, P., 3,4-Ethylenedioxythiophene (EDOT) as a versatile building block for advanced functional π -conjugated systems. *J. Mater. Chem.* **2005**, 15, 1589-1610.
3. Florès, J. C.; Lois, S.; Lère-Porte, J.-P.; Moreau, J.; Serein-Spirau, F. In *Oligomères conjugués thiénylène-1,4-dialkoxyphénylènes rigidifiés par interactions intramoléculaires S-O et S-F*, 11^{èmes} Journées Polymères Conducteurs, Batz sur Mer, 2005.
4. El Kassmi, A.; Héraud, G.; Büchner, W.; Fache, F.; Lemaire, M., Aromatic nucleophilic substitution on thiophene rings. *J. Mol. Catal.* **1992**, 72, 299-305.
5. Gronowitz, S., 3-substituted thiophenes. *Arkiv. För Kemi.* **1957**, 12, (25), 239-246.
6. Schulz, E.; Fahmi, K.; Lemaire, M., Synthetic methods for 3-substituted thiophenes. *Acros Organics Acta* **1995**, 1, 10-17.
7. Robitaille, L.; Leclerc, M., Synthesis, characterization, and langmuir-blodgett films of fluorinated polythiophenes. *Macromolecules* **1994**, 27, 1847-1851.
8. Daoust, G.; Leclerc, M., Structure-property relationships in alkoxy-substituted polythiophenes. *Macromolecules* **1991**, 24, 455-459.
9. Keegstra, M. A.; Peters, T. H. A.; Brandsma, L., Copper(I) halide catalysed synthesis of alkyl aryl and alkyl heteroaryl ethers. *Tetrahedron* **1992**, 48, (17), 3633-3652.
10. Arvela, R. K.; Leadbeater, N. E., Rapid, easy cyanation of aryl bromides and chlorides using nickel salts in conjunction with microwave promotion. *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 9122-9125.
11. Ellis, G. P.; Romney-Alexander, T. M., Cyanation of aromatic halides. *Chem. Rev.* **1987**, 87, 779-794.
12. Leadbeater, N. E.; Torenus, H. M.; Tye, H., Ionic liquids as reagents and solvents in conjunction with microwave heating: rapid synthesis of alkylhalides from alcohols and nitriles from aryl halides. *Tetrahedron* **2003**, 59, 2253-2258.
13. Sheina, E. E.; Khersonsky, S. M.; Jones, E. G.; McCullough, R. D., Highly conductive, regioregular alkoxy-functionalized polythiophenes: a new class of stable, low band gap materials. *Chem. Mater.* **2005**, 17, (13), 3317-3319.
14. Li, Y.; Vamvounis, G.; Holdcroft, S., Tuning optical properties and enhancing solid-state emission of poly(thiophene)s by molecular control: a postfunctionalization approach. *Macromolecules* **2002**, 35, 6900-6906.
15. Siringhaus, H.; Brown, P. J.; Friend, R. H.; Nielsen, N. M.; Bechgaard, K.; Langeveld-Voss, B. M. W.; Spiering, A. J. H.; Janssen, R. A. J.; Meijer, E. W.; Herwig, P.; de Leeuw, D. M., Two-dimensional charge transport in self-organized, high-mobility conjugated polymers. *Nature* **1999**, 401, 685-688.
16. Stille, J. K., *Angew. Chem. Int. Ed.* **1986**, 26, 508.
17. Fichou, D., *Handbook of Oligo- and Polythiophenes*. Wiley-VCH: 1999.
18. Tamao, K.; Sumitani, K.; Kumada, M., Selective carbon-carbon bond formation by cross-coupling of grignard reagents with organic halides. Catalysis by nickel-phosphine complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, (12), 4374-4376.
19. Kumada, M., *Pure Appl. Chem* **1980**, 52, 669.
20. Negishi, E.; King, A. O.; Okukado, N., Selective carbon-carbon bond formation via transition metal catalysis. 3. A highly selective synthesis of unsymmetrical biaryls and diarylmethanes by nickel- or palladium-catalyzed reaction of aryl- and benzylzinc derivatives with aryl halides. *J. Org. Chem.* **1977**, 42, (10), 1821-1823.
21. Tamao, K.; Kodama, S.; Nakajima, I.; Kumada, M., Nickel-phosphine complex-catalyzed grignard coupling-II. *Tetrahedron* **1982**, 38, (22), 3347-3354.
22. Demanze, F.; Yassar, A.; Garnier, F., Alternating donor-acceptor substitutions in conjugated polythiophenes. *Macromolecules* **1996**, 29, 4267-4273.
23. Bäuerle, P.; Pfau, F.; Schlupp, H.; Würthner, F.; Gaudl, K.-U.; Caro, M. B.; Fischer, P., *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1993**, 489.
24. Demanze, F.; Yassar, A.; Garnier, F., Push-pull substituted polythiophene. *Synth. Met.* **1996**, 76, 269-272.
25. Ladd, D. L.; Harrsch, P. B.; Kruse, L. I., Synthesis and tubulin binding of 4'-(1-Azi-2,2,2-trifluoroethyl)oncodazole, a photolabile analogue of oncodazole. *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 417-420.
26. Roncali, J., Conjugated poly(thiophenes): synthesis, fonctionnalisation, and applications. *Chem. Rev.* **1992**, 92, 711-738.
27. McCullough, R. D.; Lowe, R. D.; Jayaraman, M.; Anderson, D. L., Design, synthesis, and control of conducting polymer architectures: structurally homogeneous poly(3-alkylthiophenes). *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 904-912.

28. Chen, T.-A.; Rieke, R. D., The first regioregular head-to-tail poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) and a regiorandom isopolymer: Ni vs Pd catalysis of 2(5)-bromo-5(2)-(bromozincio)-3-hexylthiophene polymerization. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10087-10088.
29. Guillerez, S.; Bidan, G., New convenient synthesis of highly regioregular poly(3-octylthiophene) based on the suzuki coupling reaction. *Synth. Met.* **1998**, 93, 123-126.
30. Niemi, V. M.; Knuuttila, P.; Osterholm, J.-E.; Korvola, J., Polymerization of 3-alkylthiophenes with FeCl₃. *Polymer* **1992**, 33, (7), 1559-1562.
31. Yamamoto, T.; Hayashi, Y.; Yamamoto, A., A novel type of polycondensation utilizing transition metal-catalyzed C-C coupling. I. Preparation of thermostable polyphenylene type polymers. *Bull. Chem. soc. Jpn.* **1978**, 51, (7), 2091-2097.
32. Sugimoto, R.; Takeda, S.; Gu, H. B.; Yoshino, K., *Chem. Express.* **1986**, 1, 635.
33. Chen, T.-A.; Wu, X.; Rieke, R. D., Regiocontrolled synthesis of poly(3-alkylthiophenes) mediated by Rieke zinc: their characterization and solid-state properties. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 233-244.
34. Andersson, M. R.; Selse, D.; Berggren, M.; Järvinen, H.; Hjertberg, T.; Inganäs, O.; Wennerström, O.; Österholm, J.-E., Regioselective polymerization of 3-(4-octylphenyl)thiophene with FeCl₃. *Macromolecules* **1994**, 27, 6503-6506.
35. Amou, S.; Haba, O.; Shirato, K.; Hayakawa, T.; Ueda, M.; Takeuchi, K.; Asai, M., Head-to-tail regioregularity of poly(3-hexylthiophene) in oxidative coupling polymerization with FeCl₃. *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **1999**, 37, 1943-1948.
36. Polec, I.; Henckens, A.; Goris, L.; Nicolas, M.; Loi, M. A.; Adriaensens, P. J.; Lutsen, L.; Manca, J. V.; Vanderzande, D.; Sariciftci, S., Convenient synthesis and polymerization of 5,6-disubstituted dithiophthalides toward soluble poly(isothianaphtanlene): an initial spectroscopic characterization of the resulting low-band-gap polymers. *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **2003**, 41, 1034-1045.

Etudes des polythiophènes en cellules photovoltaïques



Introduction

L'ensemble de ce chapitre est consacré aux tests en cellules photovoltaïques des polymères précédemment synthétisés. L'objectif de cette étude est de regarder l'effet de la nature des substituants des polythiophènes sur les performances en cellules solaires. On s'attardera plus particulièrement sur l'influence des substituants sur la valeur des V_{oc} délivrées par les dispositifs. Les meilleurs rendements de conversion photovoltaïque, pour une morphologie et une densité de courant optimales, sont normalement attendus pour les matériaux possédant un haut potentiel d'oxydation. Par soucis de comparaison, certains des polymères, de plus bas potentiels d'oxydation, ont également été étudiés en cellules photovoltaïques. La première partie de ce chapitre concerne les polymères entièrement substitués P_3 et P_5 . Les deuxième et troisième parties sont dédiées aux couples P_{D1} , P_{D2} et P_{D3} , P_{D4} . Enfin, leurs performances seront ensuite comparées dans une dernière partie. Pour P_{D1} , P_{D2} et P_{D3} , P_{D4} , des études complètes avec variation de la concentration des solutions et des ratios polymères:PCBM ont été réalisées. Pour conclure, nous tenterons de corrélérer les performances obtenues aux propriétés des matériaux discutées chapitre 2.

Les polymères, synthétisés au cours de cette thèse, ont été testés en cellules photovoltaïques organiques de type réseaux interpénétrés en mélange avec le PCBM. La totalité des cellules solaires a été préparée sur substrats de verre recouverts d'ITO. Les cellules réalisées, d'une surface de 28 mm^2 , décrites Figure 3-1, ont la structure suivante : ITO/PEDOT:PSS/Polymère:PCBM/LiF/Al. Les dépôts et mesures ont été réalisés sous atmosphère inerte (boîte à gants) sous illumination AM 1,5, à 100 mW.cm^{-2} .

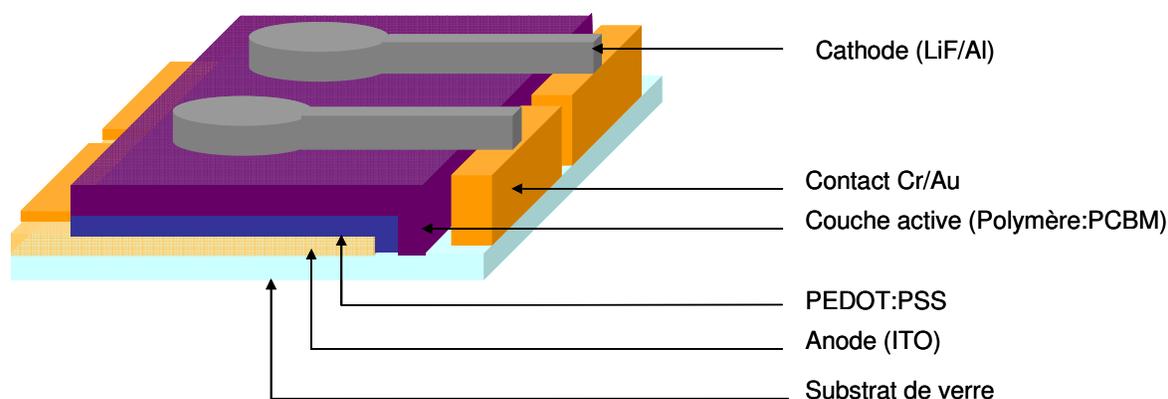


Figure 3-1. Schéma représentant un dispositif de cellule photovoltaïque organique.

I – Etude des polymères entièrement substitués P₃ et P₅

I-1 Etude de P₃

P₃, dont la structure est rappelée Figure 3-2, a été testé en mélange avec le PCBM en cellules photovoltaïques. Les caractéristiques des cellules ont été mesurées avant et après recuit de la couche active. Les résultats sont répertoriés dans le Tableau 3-1.

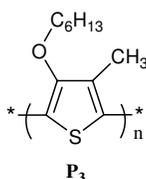


Figure 3-2. Structure de P₃.

<i>Température de Recuit [°C]</i>	<i>Voc [V]</i>	<i>Jsc [mA.cm⁻²]</i>	<i>FF</i>	<i>η [%]</i>
Sans recuit	0,448	0,14	0,252	0,015
100	0,410	0,36	0,283	0,04
150	0,583	0,22	0,263	0,03

Tableau 3-1. Caractéristiques des cellules photovoltaïques pour P₃ (fraction CH₂Cl₂) pour un ratio polymère:PCBM de 1:1 et une concentration de 12 g.L⁻¹ (épaisseur de 85 nm), mesurées sous AM 1,5, 100 mW.cm⁻².

Les meilleurs résultats sont obtenus ici avec un recuit à 100 °C mais restent de très faibles rendements de conversion autour de 0,04 % dus à de faibles densités de courant à 0,36 mA.cm⁻². La Voc est elle également basse à 0,41 V mais cohérente avec le potentiel d'oxydation bas de P₃ (Chapitre 2).

La courbe J-V (Figure 3-3) montre que le courant en court circuit est très bas avec un faible facteur de forme dû certainement à d'importantes recombinaisons de charges. Des problèmes de morphologie et d'organisation des chaînes polymères peuvent également conduire à de faibles densités de courant. L'ajout de PCBM en plus grande quantité pourrait améliorer le FF en diminuant les recombinaisons des charges au sein de la couche active.

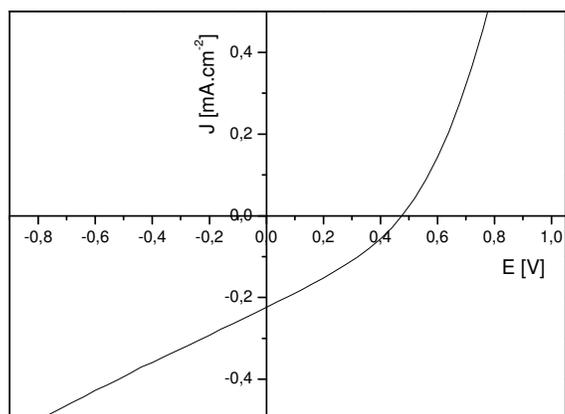


Figure 3-3. Caractéristique de la meilleure cellule photovoltaïque pour P_3 après recuit à $100\text{ }^\circ\text{C}$ en mélange avec le PCBM ratio 1:1 dans le chlorobenzène à 12 g.L^{-1} , mesurée sous AM 1,5, 100 mW.cm^{-2} .

La Figure 3-4 montre les spectres d'absorption des films de P_3 en mélange avec le PCBM avant et après les recuits effectués à différentes températures. Cette dernière montre un fort décalage de la bande d'absorption du polymère vers le bleu lorsque celui-ci est en mélange avec le PCBM avec une diminution des structures vibroniques initialement présentes. L'addition de PCBM perturbe l'organisation des chaînes polymères à l'état solide. Les recuits permettent d'améliorer légèrement les spectres d'absorption (légère structuration) mais à $150\text{ }^\circ\text{C}$, la bande d'absorption du PCBM n'est que faiblement présente.

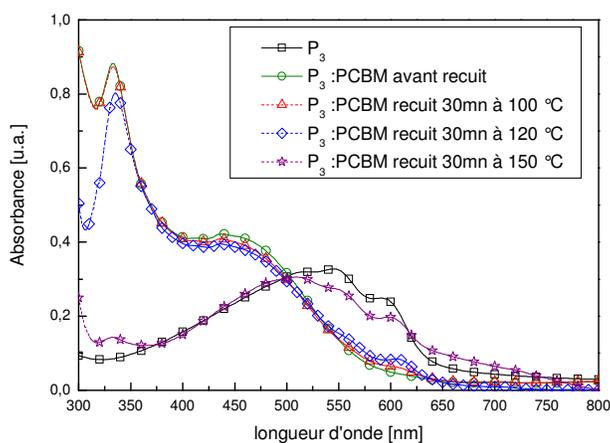


Figure 3-4. Spectres d'absorption de P_3 seul et en mélange avec le PCBM sous forme de film avant et après recuit à différentes températures.

Ces longs recuits effectués à haute température peuvent entraîner la cristallisation du PCBM et donc une séparation de phase accrue entre les deux matériaux comme cela a été déjà été montré dans la littérature^{1, 2}. Cette séparation de phase augmente la taille des domaines de chacun des matériaux et favorise alors la desexcitation des excitons avant qu'ils n'arrivent à un site de dissociation (longueur de diffusion des excitons limitée). Cela conduit ainsi à de faibles courants.

Avec cette faible Voc et cette morphologie non contrôlée, l'étude de **P₃** en cellule solaire n'a pas été approfondie au profit d'autres polymères potentiellement plus intéressants.

I-2 Etude de **P₅**

Comme vu précédemment, les niveaux d'énergie de **P₅** (structure Figure 3-5) sont en adéquation avec ceux du PCBM pour jouer le rôle de matériau donneur d'électrons au sein d'une couche active d'une cellule photovoltaïque.

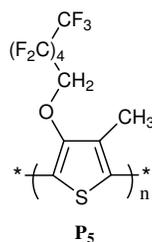


Figure 3-5. Structure de **P₅**.

Des premiers essais de mélange avec le PCBM et de dépôt sur verre ou sur PEDOT:PSS ont conduit à des films peu homogènes et très opaques traduisant une forte ségrégation de phase entre les deux matériaux. Des mesures de caractéristiques J-V ont néanmoins été réalisées (Figure 3-6).

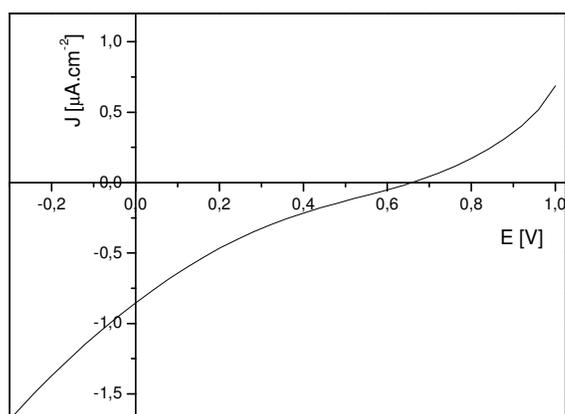


Figure 3-6. Caractéristique d'une cellule photovoltaïque pour P_5 en mélange avec le PCBM 1:1 dans le THF à 18 g.L^{-1} , mesurée sous AM 1,5, 100 mW.cm^{-2} .

Ces caractéristiques révèlent un très faible effet photovoltaïque et ne conduisant à des rendements que avoisinant $0,0001 \%$ et des J_{sc} de $0,85 \mu\text{A.cm}^{-2}$. On remarquera néanmoins une V_{oc} relativement élevée de l'ordre de $0,65 \text{ V}$ en bonne adéquation avec le potentiel d'oxydation mesuré par électrochimie (Chapitre 2).

Afin d'améliorer les problèmes de séparation de phase importante entre P_5 et le PCBM des essais ont été réalisés avec des fullerènes fonctionnalisés avec des chaînes fluorées synthétisés par le Laboratoire CIMMA d'Angers. Le PCBM fluoré dont la structure est représentée Figure 3-7, est parfaitement soluble dans le chlorobenzène. Les mélanges réalisés avec P_5 dans le chlorobenzène ont été déposés sous forme de film et testés en cellules photovoltaïques. Cependant, les dépôts obtenus ont présentés de fortes inhomogénéités conduisant à des courts circuits malgré la présence de motifs fluorés sur chacun des composés.

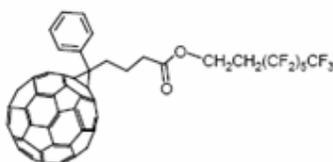


Figure 3-7. Structure des PCBM fluorés synthétisés par le CIMMA.

Ces matériaux comportant des chaînes fluorées restent difficiles à mettre en œuvre. Ils sont par contre soluble dans le CO₂ supercritique et des premiers essais de mise en œuvre, décrits dans la littérature, ont été réalisés par cette méthode qui peut être une voie à explorer pour déposer des couches actives homogènes^{3,4}.

II – Etude des copolymères P_{D1} et P_{D2}

Les deux polymères P_{D1} et P_{D2} ont été testés en cellules photovoltaïques en mélange avec le PCBM. Leurs structures sont rappelées Figure 3-8.

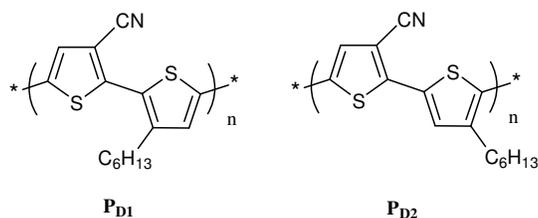


Figure 3-8. Structures de P_{D1} et P_{D2}.

Leurs performances pourront être comparées afin d'étudier l'influence des enchainements Tête-à-Tête et Tête-à-Queue sur les caractéristiques des cellules. Les solutions sont toutes préparées dans le chlorobenzène qui permet à la fois la solubilisation du PCBM et du polymère. Différents paramètres ont été étudiés et optimisés à savoir le ratio polymère:PCBM et la concentration des solutions initiales.

II-1 Etude de P_{D1}

II-1-1 Etude du mélange P_{D1}:PCBM

II-1-1-1 Spectroscopie d'absorption et de fluorescence

L'utilisation du PCBM comme matériau accepteur d'électrons en mélange avec chacun des polymères synthétisés semble possible grâce aux positionnements relatifs des niveaux d'énergie HOMO et LUMO de chacun des composés. Ceci est vérifié par les analyses de spectroscopie de fluorescence réalisées sur le polymère seul et en mélange avec le PCBM. Comme le montre la Figure 3-9, en mélange avec le PCBM, il y a extinction de fluorescence

du polymère sous forme de film. Un transfert électronique est donc vraisemblable entre les deux composés.

Plusieurs ratios polymères:PCBM ont été testés : 1:0,5, 1:1, 1:1,5. Ils conduisent tous à une extinction de fluorescence quasi-totale. Peu de différences dans l'intensité de fluorescence résiduelle sont observables suivant la quantité de PCBM utilisée.

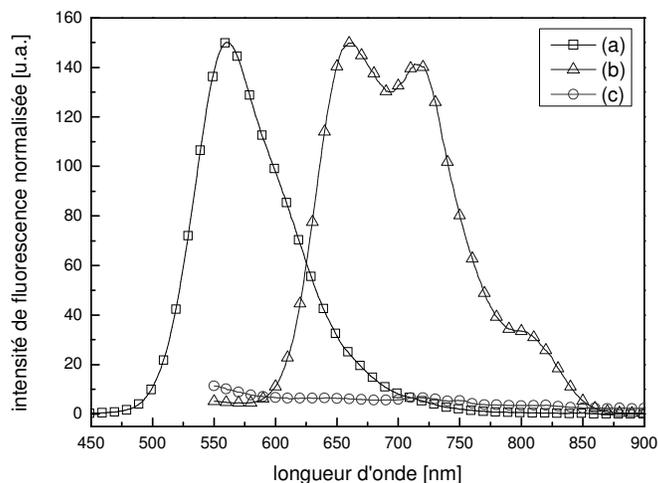


Figure 3-9. Spectres d'émission de fluorescence de P_{DI} (a) seul en solution dans le chloroforme, (b) seul sous forme de film et (c) en mélange avec le PCBM (ratio 1:1) sous forme de film (excitation à 426 nm en solution et à 501 nm sous forme de film).

En comparant l'évolution des spectres d'absorption de P_{DI} en fonction de la quantité de PCBM dans le mélange, on remarque que l'incorporation du PCBM conduit à une diminution de la structuration du polymère (Figure 3-10).

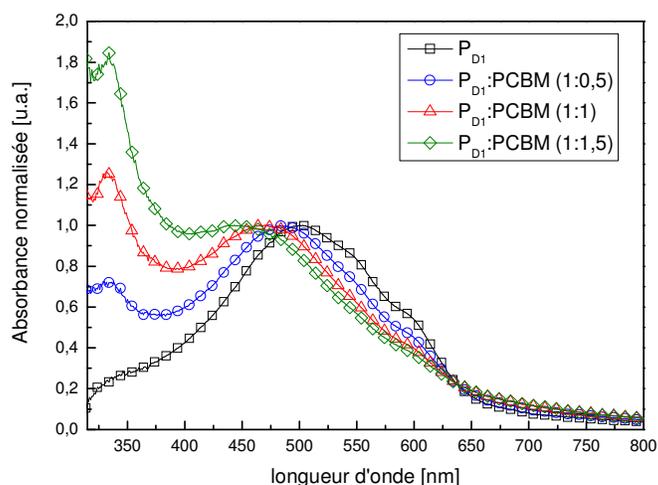


Figure 3-10. Evolution des spectres d'absorption de P_{D1} (fraction CH_2Cl_2) sous forme de film à partir d'une solution à 10 g.L^{-1} dans le chlorobenzène, seul et en mélange avec le PCBM à différents ratio.

En effet, plus la quantité de PCBM est importante (augmentation de la bande d'absorption à 332 nm) plus le maximum de la bande d'absorption lié au polymère se décale vers les plus faibles longueurs d'onde passant de 503 nm pour le polymère seul à 453 nm pour un ratio de 1:1,5. De plus les structures vibroniques à 541 nm et 592 nm sont beaucoup moins accentuées lorsque la quantité de PCBM est plus importante.

La présence de PCBM limite donc la bonne organisation des chaînes polymères sous forme de film. Il est donc nécessaire de déterminer l'optimum du ratio polymère:PCBM pour obtenir le maximum des performances en cellules photovoltaïques.

II-1-1-2 Etude du ratio P_{D1} :PCBM sur les performances en cellules

L'ajout de PCBM perturbe l'organisation de P_{D1} sous forme de film. Cependant il faut suffisamment de PCBM pour créer des domaines de séparation de phase de 10-20 nm et pour pouvoir extraire l'ensemble des électrons issus de la dissociation des excitons. Une étude en fonction du ratio polymère:PCBM a été réalisée pour déterminer l'optimum de PCBM à introduire dans la couche active. Quatre ratios ont été testés, à savoir 1:0,6, 1:0,8, 1:1 et 1:1,2. La concentration de polymère dans le chlorobenzène est gardée constante et égale à 10 g.L^{-1} . Le choix de la concentration pour cette étude se base sur l'expérience acquise par le laboratoire dans les caractérisations de polythiophènes en cellules photovoltaïques.

La Figure 3-11 montre l'évolution des caractéristiques des cellules en fonction du ratio polymère:PCBM. Pour les performances globales des cellules, un optimum est clairement observable pour un ratio de 1:0,8. Ainsi des rendements de 0,46 % sont obtenus en moyenne sur 6 cellules avec une Voc de 0,791 V.

On peut remarquer que plus il y a de PCBM plus le courant est faible mais plus le FF est élevé (meilleure extraction des charges). Les épaisseurs des films obtenus avec un ratio de 1:0,6, 1:1 et 1:1,1 sont respectivement de 40 nm, 45 nm et 37 nm alors que le film avec un ratio de 1:1,2 est inhomogène et a une épaisseur de 129 nm. A épaisseur relativement constante (films obtenus avec des ratios de 1:0,6, 1:1 et 1:1,1), la diminution du Jsc traduit alors la moins bonne structuration de la couche active ne favorisant pas le transport des charges. Cette organisation non optimale a préalablement été observée à partir des spectres d'absorption.

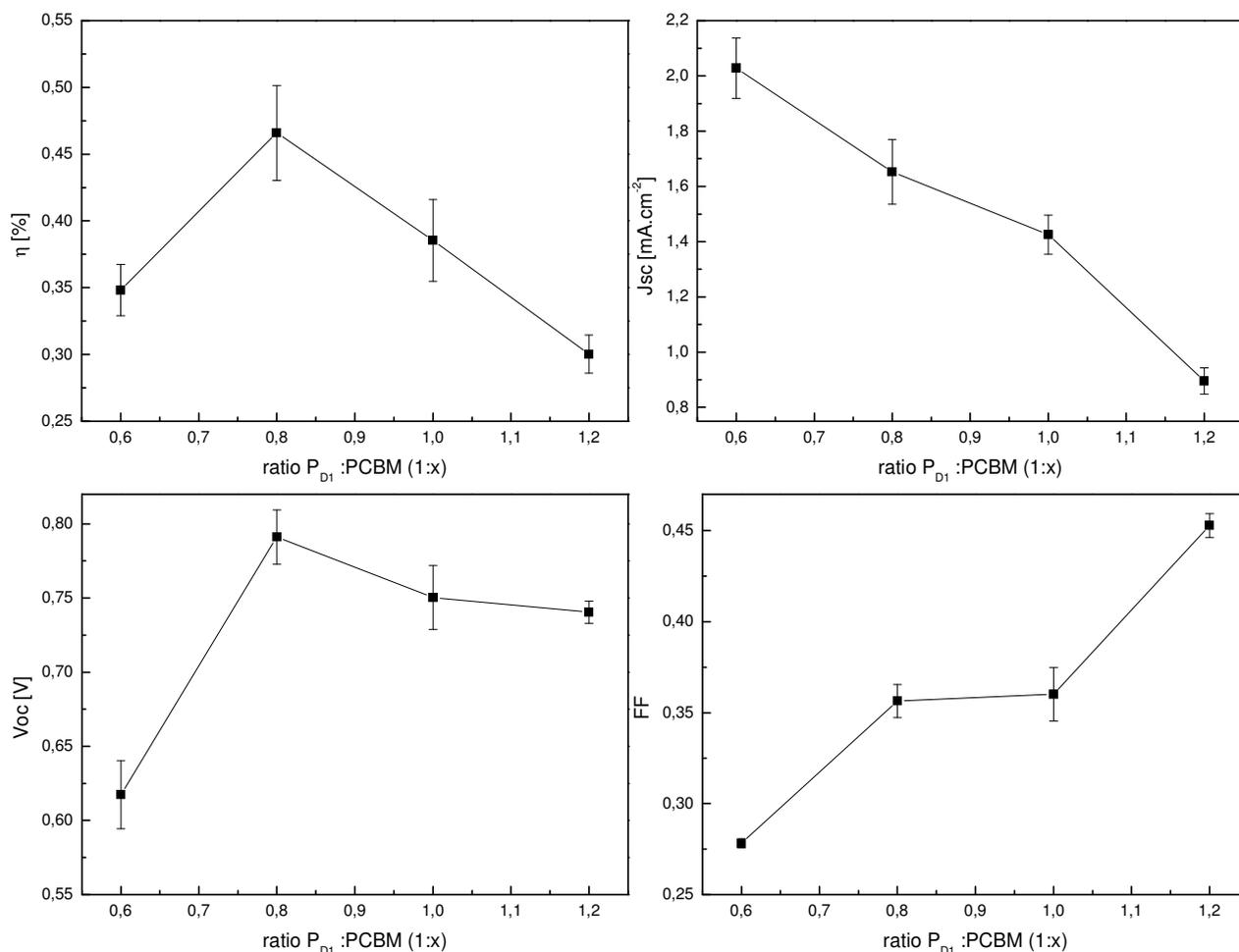


Figure 3-11. Evolution des caractéristiques des cellules photovoltaïques pour P_{D1} (fraction CH₂Cl₂) pour une concentration de 10 g.L⁻¹ dans le chlorobenzène en fonction du ratio avec le PCBM, mesurées sous AM 1,5, 100 mW.cm⁻².

Une modification de la morphologie par des traitements thermiques pourrait dans ce cas améliorer les performances en gardant une quantité importante de PCBM pour conserver une bonne extraction des charges tout en ayant une morphologie adaptée pour obtenir un courant élevé. Cependant, les recuits effectués à 60 °C et 80 °C pendant 2 et 5 minutes n’ont pas permis l’amélioration des performances.

II-1-2 Effet de la concentration

Afin d’optimiser les performances, une étude en fonction de la concentration des solutions déposées à la tournette a été réalisée pour P_{D1} . Nous distinguerons la fraction de P_{D1} extraite au dichlorométhane de celle extraite au chloroforme.

II-1-2-1 P_{D1} fraction CH_2Cl_2

L’épaisseur des couches actives joue un rôle très important dans les performances des cellules. Chaque polymère requiert une optimisation en concentration afin d’ajuster l’épaisseur et ainsi d’assurer un bon transport des charges aux électrodes en limitant leurs recombinaisons. Des concentrations de 7, 10 et 12 g.L⁻¹ dans le chlorobenzène avec un ratio choisi en P_{D1} :PCBM constant et égal à 1:1 ont été testées. Notons ici que le ratio choisi n’est pas optimal par rapport aux études décrites jusqu’à lors. Les mélanges sont laissés sous agitation pendant 12 heures et enfin chauffée à 60 °C pendant 2 heures afin de bien solubiliser le polymère avant d’être déposés à froid.

Les performances obtenues sont listées dans le Tableau 3-2.

Concentration [g.L ⁻¹]	Epaisseur [nm]	Voc [V]	Jsc [mA.cm ⁻²]	FF	η [%]
7	60	0,546	1,75	0,308	0,30
10	75	0,612	1,94	0,296	0,35
12	85	0,602	1,26	0,288	0,22

Tableau 3-2. Evolution des caractéristiques des cellules photovoltaïques pour P_{D1} (fraction CH_2Cl_2) en mélange avec le PCBM (ratio1:1) en fonction de la concentration de la solution initiale dans le chlorobenzène, mesurées sous AM 1,5, 100 mW.cm⁻².

L’optimum a été observé pour les cellules obtenues avec la concentration de 10 g.L⁻¹ atteignant des rendements de 0,35 % en moyenne avec un optimum également pour le Jsc à 1,94 mA.cm⁻² et pour la Voc à 0,612.

Les spectres d'absorption des films, obtenus sur verre à partir de ces solutions, montrent une augmentation de la densité optique de 0,22 à 0,34 en fonction de l'épaisseur des films et donc en fonction de la concentration (passant de 60 nm (7 g.L⁻¹) à 85 nm (12 g.L⁻¹)). La présence d'un faible épaulement à 594 nm montre une organisation du polymère.

Les différentes températures de recuit (60, 80 et 100 °C pendant 5 minutes) testées sur les cellules pour améliorer l'organisation du polymère au sein de la couche active n'améliorent pas les performances des dispositifs et dans certains cas les dégradent.

II-1-2-2 P_{D1} fraction CHCl₃

De la même manière, la fraction de P_{D1} extraite au chloroforme, a été testée aux concentrations de 2,5, 5, 7,5 et 10 g.L⁻¹ dans le chlorobenzène.

Les solutions ont été préparées puis laissées sous agitation à 60 °C pendant 12 heures avant d'être déposées à chaud (solution chauffée, pipette chauffée et substrat chauffé à 100 °C pendant 5 minutes). Le Tableau 3-3 résume les caractéristiques des cellules obtenues pour les différentes concentrations pour un ratio P_{D1}:PCBM constant de 1:1.

Concentration [g.L ⁻¹]	Epaisseur [nm]	Voc [V]	Jsc [mA.cm ⁻²]	FF	η [%]
2,5	30	0,450	1,98	0,310	0,28
5	50	0,575	2,41	0,308	0,42
7,5	250	0,606	0,97	0,294	0,17
10	250	0,543	1,01	0,256	0,14

Tableau 3-3. Evolution des caractéristiques des cellules photovoltaïques pour P_{D1} (fraction CHCl₃) en mélange avec le PCBM (ratio1:1) en fonction de la concentration de la solution initiale dans le chlorobenzène, mesurées sous AM 1,5, 100 mW.cm⁻².

L'étude a été réalisée en deux fois : la première étape avec 2 concentrations à 2,5 et 5 g.L⁻¹ puis une deuxième étape avec des concentrations de 7,5 et 10 g.L⁻¹. Il est difficile de donner une conclusion à cette étude du fait que les deux séries aient été réalisées séparément et conduisent à des épaisseurs totalement différentes. Ces différences pourraient être dues aux difficultés de mise en œuvre de ces fractions de plus hautes masses molaires ne permettant pas d'obtenir des films homogènes et d'épaisseurs constantes. Il semble cependant que l'optimum se trouve dans la plage d'épaisseur de 50 à 250 nm, non étudiée ici. Des quatre compositions testées, les meilleurs résultats sont obtenus avec la concentration de 5 g.L⁻¹ donnant en

moyenne un rendement de 0,42 %, un J_{sc} de $2,41 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, une V_{oc} de $0,575 \text{ V}$ et un FF de $0,308$.

Sur les spectres d'absorption obtenus avec ces fractions de plus hautes masses, la présence d'épaulements à 542 et 596 nm montre une bonne structuration du polymère avant recuit. Des recuits ont néanmoins été effectués pendant 5 minutes à 60 , 80 , 100 et 130 °C pour chacune des concentrations pour améliorer la morphologie des couches actives. Les valeurs sont comparées à celles avant recuit (noté 25 °C) Figure 3-12.

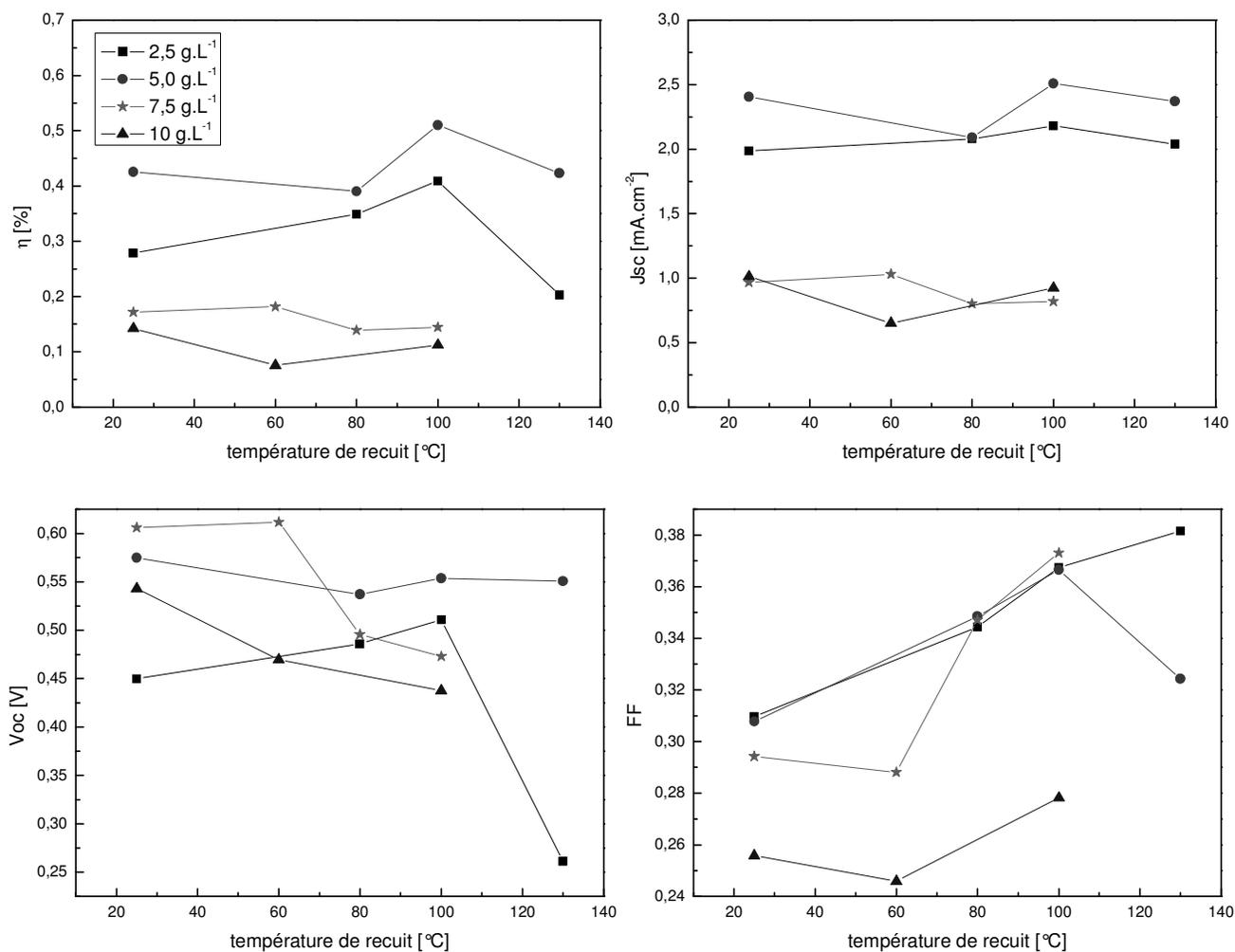


Figure 3-12. Evolution des caractéristiques des cellules photovoltaïques pour P_{D1} (fraction CHCl₃) en fonction de la concentration et des températures de recuit réalisé sur les cellules après le dépôt des électrodes, mesurées sous AM 1,5, $100 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Seul le recuit à 100 °C améliore légèrement les performances avec un meilleur FF et voire une meilleure V_{oc} (pour le $2,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$), le courant lui restant constant.

II-1-3 Conclusion concernant P_{D1}

Plusieurs séries de cellules ont été réalisées avec P_{D1} fractions extraites au dichlorométhane et au chloroforme afin de regarder l'effet du groupement carbonitrile attracteur et l'effet des longueurs des chaînes polymères sur les performances des cellules. La Figure 3-13 montre les courbes J-V des meilleures cellules obtenues pour chacune des fractions extraites au dichlorométhane et au chloroforme, et le Tableau 3-4 liste les valeurs caractéristiques des cellules photovoltaïques correspondantes.

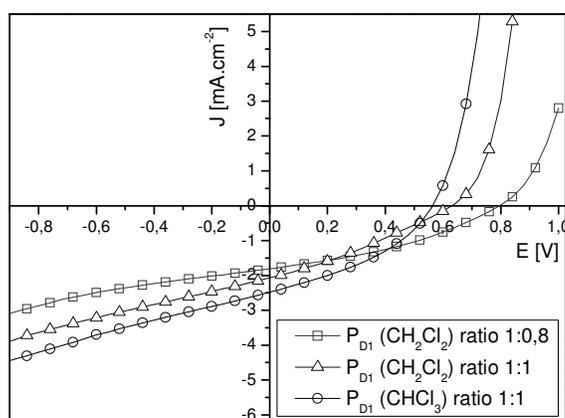


Figure 3-13. Caractéristiques des meilleures cellules photovoltaïques pour P_{D1}, mesurées sous AM 1,5, 100 mW.cm⁻².

Caractéristiques	P _{D1} (CH ₂ Cl ₂) ^a	P _{D1} (CH ₂ Cl ₂) ^b	P _{D1} (CHCl ₃) ^c
Concentration [g.L ⁻¹]	10	10	5
Epaisseur [nm]	45	75	50
Ratio polymère:PCBM	1:0,8	1:1	1:1
Voc [V]	0,797	0,631	0,565
Jsc [mA.cm ⁻²]	1,809	2,07	2,48
FF	0,362	0,297	0,378
η [%]	0,52	0,39	0,53

^a optimum de concentration et de ratio, sans recuit, ^b optimum de concentration, sans recuit,

^c optimum de concentration, recuit 5 minutes à 100 °C.

Tableau 3-4. Résultats des meilleures cellules obtenues avec P_{D1}, mesurés sous AM 1,5, 100 mW.cm⁻²

Pour chacune des fractions, les meilleures performances obtenues à ce jour sont de l'ordre de 0,5 % de rendement de conversion. En optimisant le ratio polymère:PCBM, il a été possible d'augmenter ce rendement de 0,4 à 0,5 % pour la fraction extraite au dichlorométhane. Pour la fraction extraite au chloroforme une optimisation en concentration mais pas en ratio de

PCBM a été réalisée. On remarque une augmentation du J_{sc} par rapport à celui obtenu avec la fraction extraite au dichlorométhane. Cela peut en partie s'expliquer par des masses molaires plus élevées pour cette fraction, $M_w = 5820 \text{ g.mol}^{-1}$ au lieu de 3480 g.mol^{-1} , améliorant ainsi le transport des charges au sein de la couche active. Malgré un spectre d'absorption plus décalé vers les faibles énergies et comportant des structures vibroniques (Figure 3-14), les fractions de plus hautes masses restent difficiles à mettre en œuvre à cause d'une faible solubilité dans le chlorobenzène.

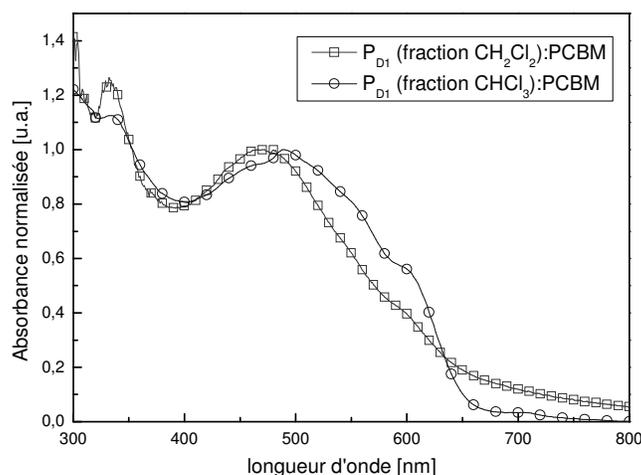


Figure 3-14. Spectres d'absorption de P_{D1} , pour différentes fractions, sous forme de film en mélange avec le PCBM avec un ratio de 1:1, obtenu à la tournette à partir d'une solution à 10 g.L^{-1} dans le chlorobenzène.

La fraction de P_{D1} extraite au dichlorométhane reste la plus représentative des lots synthétisés (fraction la plus importante en masse). Dans ce cas, les meilleures performances obtenues sont de 0,53 % de rendement avec $1,8 \text{ mA.cm}^{-2}$ de J_{sc} et quasiment 0,8 V de V_{oc} . Le greffage de groupement attracteur tel que le carbonitrile a permis d'augmenter la V_{oc} de près de 34 % par rapport à celle obtenue avec le P3HT ($\sim 0,6 \text{ V}$).

II-2 Etude de P_{D2}

II-2-1 Etude de la concentration et du ratio P_{D2} :PCBM

De la même manière que pour P_{D1} , des mesures d'émission de fluorescence ont montré une bonne extinction de la fluorescence du polymère en présence de PCBM traduisant un transfert d'électrons ou d'énergie entre les deux composés. Plusieurs séries de cellules photovoltaïques

ont été réalisées afin d’optimiser la concentration de polymère et le ratio P_{D2} :PCBM dans la couche active. Des concentrations de 10, 12 et 15 g.L⁻¹ et des ratios de P_{D2} :PCBM de 1:0,6, 1:0,8 et 1:1 ont été étudiés pour la fraction extraite au dichlorométhane.

Les solutions ont été préparées puis laissées sous agitation 12 heures avec le PCBM puis chauffées à 60 °C pendant 2 heures avant d’être déposées à froid. La Figure 3-15 représente l’évolution des différentes caractéristiques en fonction du ratio pour différentes concentrations en polymère.

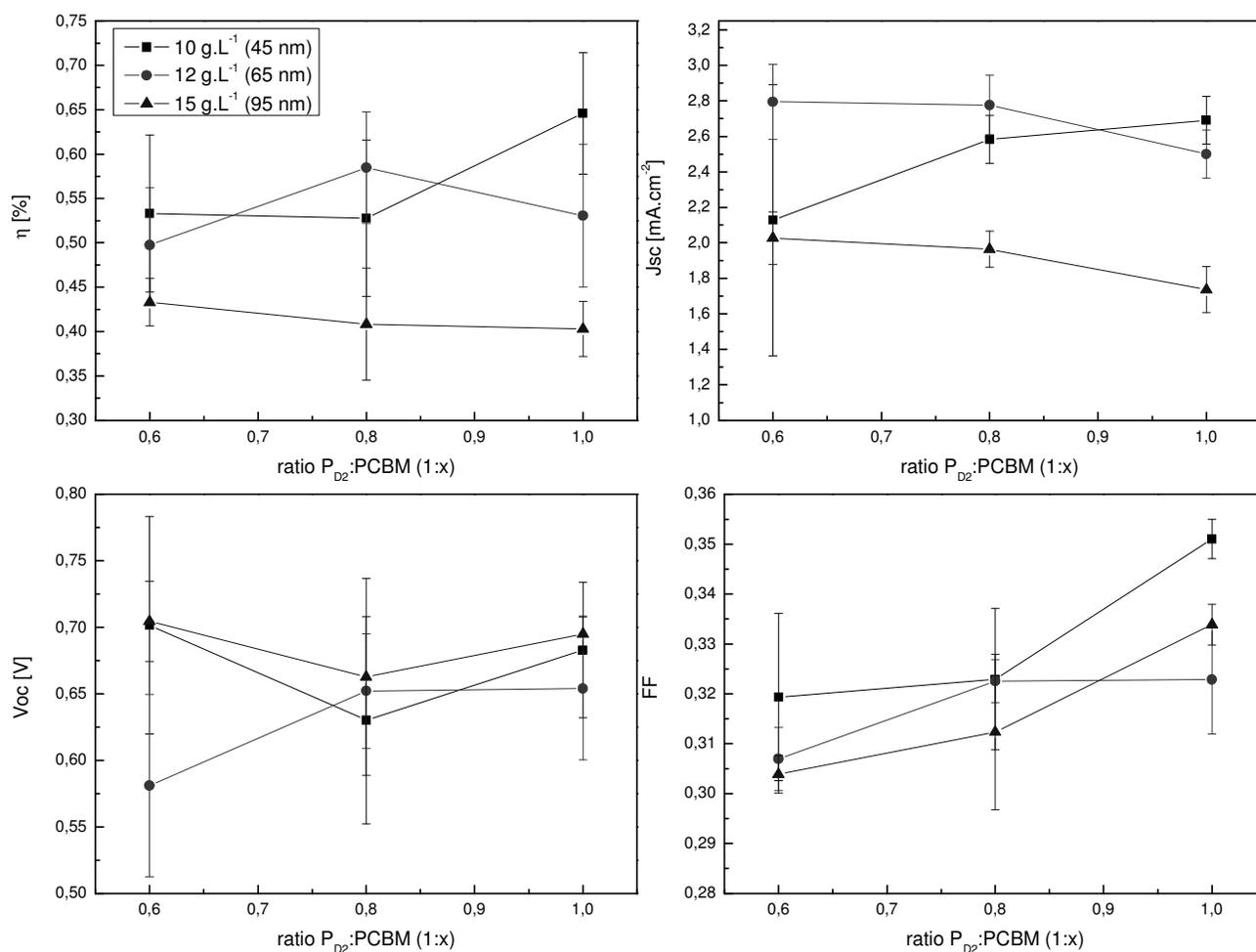


Figure 3-15. Evolution des caractéristiques des cellules photovoltaïques pour P_{D2} (fraction CH_2Cl_2) en fonction de la concentration et du ratio avec le PCBM, mesurées sous AM 1,5, 100 mW.cm⁻².

En fonction des concentrations, l’optimum du ratio est différent. Il semblerait que plus la concentration augmente plus la quantité de PCBM doit être faible. Pour 10 g.L⁻¹ le rendement

est maximal pour un ratio de 1:1, pour 12 g.L⁻¹ 1:0,8 et 15 g.L⁻¹ 1:0,6. Cette tendance est également observée sur l'évolution du Jsc en fonction du ratio et de la concentration.

Globalement les meilleurs résultats sont obtenus pour une concentration de 10 g.L⁻¹ et un ratio de 1:1 avec un rendement qui atteint 0,65 %, une Voc de 0,683 V, 2,69 mA.cm⁻² et un FF de 0,351 en moyenne.

Pour la fraction extraite au chloroforme, une première concentration de 10 g.L⁻¹ dans le chlorobenzène avec un ratio de 1:1 avec le PCBM a été testée. Celle-ci a donné des couches actives très épaisses de l'ordre de 720 nm. Cependant il a été possible de mesurer un effet photovoltaïque. Le rendement atteint près de 0,33 % avec une Voc de 0,559 V, un Jsc de 1,76 mA.cm⁻² et un FF de 0,334. Les recuits effectués à 80, 100 et 130 °C n'ont pas amélioré les performances. Une autre série de cellules a été réalisée en variant la concentration à 2,5 et 5,0 g.L⁻¹ pour diminuer les épaisseurs des couches actives et optimiser l'extraction des charges. Cependant à cause de difficultés de mise en œuvre toujours liées à la solubilité du polymère dans le chlorobenzène, une très grande majorité des cellules n'a pu être exploitable (cours circuit).

II-2-2 Conclusion concernant P_{D2}

Plusieurs séries de cellules ont été réalisées avec P_{D2} fraction dichlorométhane et chloroforme. La Figure 3-16 représente les courbes J-V pour chacune des fractions et le Tableau 3-5 liste les performances des meilleures cellules obtenues.

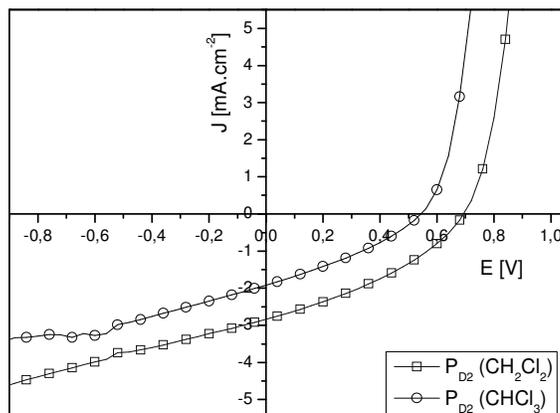


Figure 3-16. Caractéristiques des meilleures cellules photovoltaïques pour P_{D2}, mesurées sous AM 1,5, 100 mW.cm⁻².

Les résistances série et shunt sont identiques pour les deux systèmes. Une augmentation de la Voc et de la densité de courant pour la fraction soluble dans le dichlorométhane conduisent à de meilleurs rendements.

<i>Caractéristiques</i>	$P_{D2} (CH_2Cl_2)^a$	$P_{D2} (CHCl_3)^b$
Concentration [g.L ⁻¹]	10	10
Epaisseur [nm]	45	720
Ratio polymère:PCBM	1:1	1:1
Voc [V]	0,694	0,550
Jsc [mA.cm ⁻²]	2,84	1,93
FF	0,357	0,325
η [%]	0,70	0,34

^a 10 g/L dans C₆H₅Cl ratio P_{D2}:PCBM de 1:1 (optimum de concentration et de ratio), sans recuit.

^b 10 g/L dans C₆H₅Cl ratio P_{D2}:PCBM de 1:1 aucune optimisation, sans recuit.

Tableau 3-5. Résultats des meilleures cellules obtenues avec P_{D2}, obtenus sous AM 1,5, 100 mW.cm⁻²

Les meilleures performances sont pour le moment obtenues avec la fraction soluble dans le dichlorométhane avec une Voc relativement haute avoisinant 0,7 V et un Jsc optimum de 2,8 mA.cm⁻². Les performances avec la fraction chloroforme ne sont pas optimisées mais les problèmes se posent à nouveau en termes de mise en œuvre de cette fraction de plus haute masse molaire.

II-3 Conclusion et comparaison P_{D1} et P_{D2}

Les fractions solubles dans le dichlorométhane de chacun des polymères P_{D1} et P_{D2} ont pu être comparées afin de regarder l'effet de l'enchaînement des cyanothiophènes et hexylthiophènes, Tête-à-Tête ou Tête-à-Queue, sur les performances des cellules. Le Tableau 3-6 et la Figure 3-17 rassemblent les performances des cellules obtenues pour chacun des polymères.

<i>Caractéristiques</i>	$P_{D1} (CH_2Cl_2)^a$	$P_{D2} (CH_2Cl_2)^b$
Epaisseur [nm]	45	45
Voc [V]	0,797	0,694
Jsc [mA.cm ⁻²]	1,809	2,84
FF	0,362	0,357
η [%]	0,52	0,70

^a 10 g.L⁻¹ dans C₆H₅Cl ratio P_{D1}:PCBM de 1:0,8 (optimum de concentration et de ratio), sans recuit.

^b 10 g.L⁻¹ dans C₆H₅Cl ratio P_{D2}:PCBM de 1:1 (optimum de concentration et de ratio), sans recuit.

Tableau 3-6. Résultats des meilleures cellules obtenues avec P_{D1} et P_{D2}, obtenus sous AM 1,5, 100 mW.cm⁻².

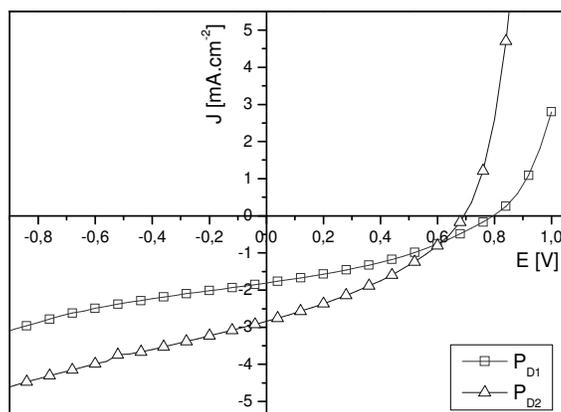


Figure 3-17. Caractéristiques J-V des meilleures cellules photovoltaïques obtenues avec P_{D1} (□) et P_{D2} (Δ) en mélange avec le PCBM, mesurées sous AM 1,5, 100 mW.cm^{-2} .

Les meilleurs résultats ont été obtenus pour P_{D2} avec comme principale caractéristique un meilleur J_{sc} ($2,8 \text{ mA.cm}^{-2}$ contre $1,8 \text{ mA.cm}^{-2}$). L'enchainement Tête-à-Queue de P_{D2} limitant les gênes stériques et favorisant ainsi le transport des charges dans le matériau polymère conduit à des densités de courant plus importantes que celles obtenues pour P_{D1} . Ces observations pourraient être vérifiées en mesurant les mobilités de trous des polymères, mis en forme sans PCBM, par des mesures de temps de vol ou en dispositif transistor.

En comparant les caractéristiques J-V des cellules obtenues pour P_{D1} et P_{D2} , on constate que les résistances sérieuses et shunts observées sont quasiment identiques. Dans ce cas précis, le courant est le facteur limitant. La V_{oc} de P_{D2} est inférieure à celle de P_{D1} passant de $0,7 \text{ V}$ à $0,8 \text{ V}$. Cela rejoint les mesures des potentiels d'oxydation obtenus par les analyses électrochimiques qui ont montré que P_{D2} s'oxyde plus facilement que P_{D1} à cause de la meilleure planéité des chaînes polymères (Chapitre 2). La corrélation entre potentiel d'oxydation et V_{oc} est ici vérifiée.

III – Etude des copolymères P_{D3} et P_{D4}

De la même manière que pour P_{D1} et P_{D2} , les deux polymères P_{D3} et P_{D4} (Figure 3-18) ont été testés en cellules photovoltaïques en mélange avec le PCBM.

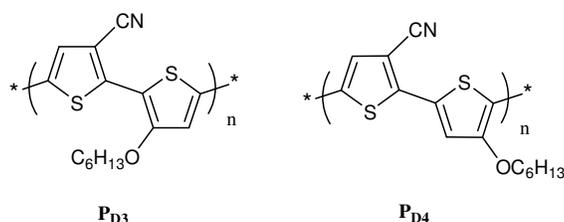


Figure 3-18. Structures de **P_{D3}** et **P_{D4}**.

Les performances en cellules, obtenues pour ces composés, ont été comparées afin d'étudier l'influence des enchainements Tête-à-Tête et Tête-à-Queue sur les caractéristiques des dispositifs et également comparées avec **P_{D1}** et **P_{D2}** pour étudier l'effet des chaînes alkoxyyles par rapport aux chaînes alkyles. Les solutions sont toutes préparées dans le chlorobenzène : solvant permettant à la fois la solubilisation du PCBM et du polymère. Différents paramètres ont été étudiés et optimisés : le ratio polymère:PCBM ainsi que la concentration des solutions initiales.

III-1 Etude de **P_{D3}**

III-1-1 Etude du mélange **P_{D3}**:PCBM

III-1-1-1 Spectroscopie d'absorption

Comme pour **P_{D1}** et **P_{D2}**, les niveaux d'énergie des **P_{D3}** et **P_{D4}** sont adaptés à ceux du PCBM pour qu'il puisse y avoir des transferts électroniques entre les deux composés et qu'ils puissent ainsi être mélangés dans la couche active des cellules photovoltaïques. La Figure 3-19 présente les spectres d'absorption des films obtenus sur verre avant recuit avec **P_{D3}** et du mélange sont représentés. Plusieurs ratios polymère:PCBM sont testés entre 1:0,6 et 1:1,2.

Sur ces spectres, la densité optique de la bande d'absorption du PCBM à 338 nm augmente proportionnellement avec la quantité de PCBM dans la couche. La présence d'épaulements pour les longueurs d'onde de 484, 506 et 550 nm traduit la bonne structuration du polymère sous forme de film.

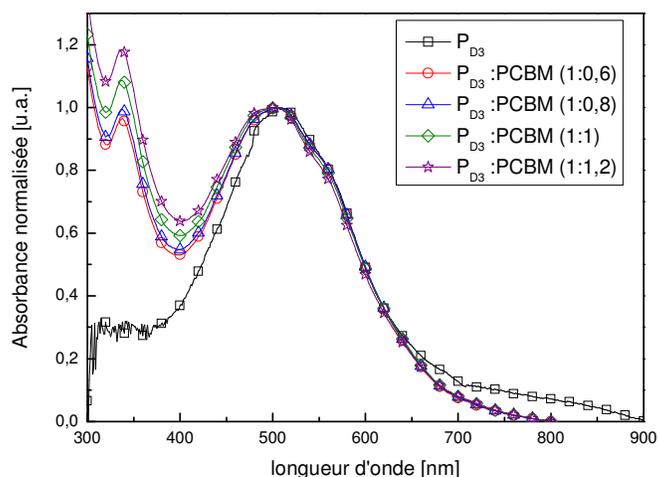


Figure 3-19. Evolution des spectres d'absorption (normalisé au maximum d'absorption du polymère) pour **P_{D3}** (fraction CH₂Cl₂) en fonction du ratio avec le PCBM (C = 10 g.L⁻¹).

Dans le cas de **P_{D3}**, peu de différences sont observables entre le spectre d'absorption du polymère seul et les spectres en mélange avec le PCBM. En effet il n'y a pas de décalage du λ_{max} et les intensités des structures vibroniques restent les mêmes. Cela n'était pas le cas avec **P_{D1}** et **P_{D2}** qui se structuraient moins bien en présence de PCBM. Avec **P_{D3}** et **P_{D4}**, les interactions soufre-oxygène améliorent la planéité et ainsi l'organisation des chaînes polymères qui ne semblent pas être perturbées lors de l'ajout du PCBM.

III-1-1-2 Etude du ratio *P_{D3}*:PCBM sur les performances en cellules

La concentration choisie est de 10 g.L⁻¹ dans le chlorobenzène. Différents ratios en **P_{D3}** (fraction CH₂Cl₂):PCBM sont étudiés : 1:0,6, 1:0,8, 1:1,0 et 1:1,2. Les solutions ont été préparées puis laissées sous agitation 12 heures avec le PCBM à 60 °C avant d'être déposées à froid.

Les évolutions du rendement de conversion, du J_{sc} et du FF en fonction du ratio (Figure 3-20) montrent une nette augmentation des performances lorsque le ratio augmente de 1:0,6 à 1:1,2. Cela est cependant surprenant puisqu'il a déjà été montré que les performances sont normalement meilleures avec des ratios plus faibles⁵. Néanmoins le FF augmente avec la quantité de PCBM qui traduit une meilleure extraction des charges de la couche active. Le

meilleur rendement est donc ici obtenu avec un ratio 1:1,2 atteignant en moyenne 1,02 %, avec une Voc de 0,67 V, un Jsc de 2,89 mA.cm⁻² et un FF de 0,52 (valeurs moyennées sur 4 cellules).

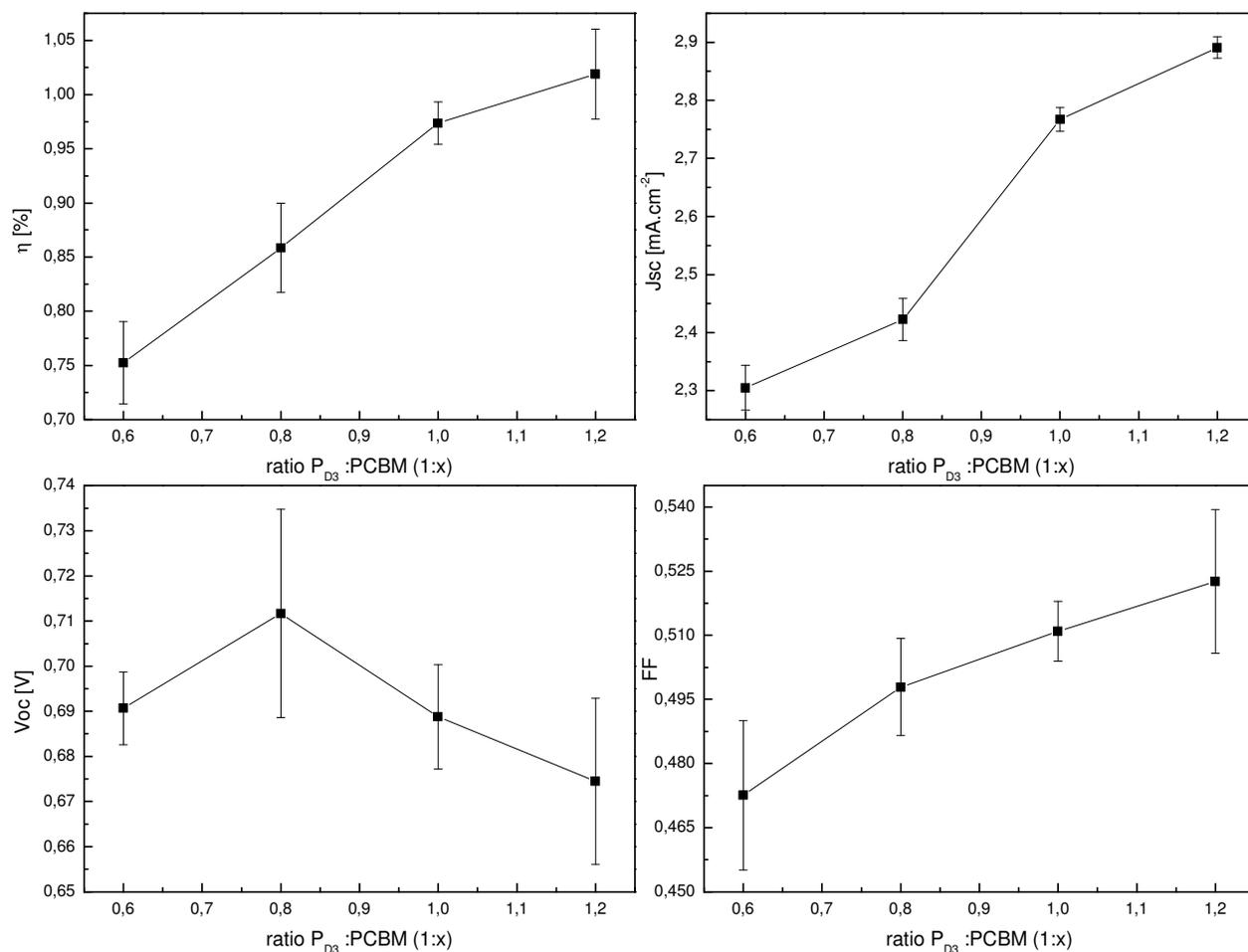


Figure 3-20. Evolution des caractéristiques des cellules photovoltaïques pour P_{D3} (fraction CH₂Cl₂) en fonction du ratio avec le PCBM, mesurées sous AM 1,5, 100 mW.cm⁻².

Lors d'une seconde série d'expériences, des essais avec des quantités de PCBM plus importantes n'ont pas conduit à de meilleurs résultats. Le polymère étant déjà bien structuré lors du dépôt avec le PCBM, les différents recuits effectués à 100 °C pendant 5 minutes et à 60 °C pendant 2 ou 5 minutes n'améliorent pas les performances.

III-1-2 Effet de la concentration

III-1-2-1 P_{D3} fraction CH_2Cl_2

Une première série de cellules solaires a été réalisée en faisant varier la concentration à 7, 10, 12, 15 g.L⁻¹ dans le chlorobenzène avec un ratio P_{D3} :PCBM constant et égal à 1:1. Les solutions ont été préparées le matin puis laissées sous agitation à 60 °C pendant 2 heures avant d'être déposées à froid. Cependant cette agitation trop courte a conduit à des films peu homogènes nécessitant des recuits afin d'améliorer les performances. La concentration de 10 g.L⁻¹ donne les meilleurs performances avant recuit avec un rendement de conversion de 0,37 % en moyenne, une Voc de 0,457 V, un Jsc de 2,22 mA.cm⁻² et un FF de 0,370.

Trois concentrations ont été retestées : 10, 12, 15 g.L⁻¹ dans le chlorobenzène en gardant toujours un ratio de P_{D3} :PCBM constant à 1:1 (Tableau 3-12). Par contre, les solutions ont été cette fois préparées puis laissées sous agitation 12 heures avec le PCBM à 60 °C avant d'être déposées à froid.

Concentration [g.L ⁻¹]	Epaisseur [nm]	Voc [V]	Jsc [mA.cm ⁻²]	FF	η [%]
10	60	0,689	2,77	0,511	0,97
12	80	0,721	2,51	0,444	0,81
15	90	0,768	2,60	0,509	1,02

Tableau 3-12. Evolution des caractéristiques des cellules photovoltaïques pour P_{D3} (fraction CH_2Cl_2) en fonction de la concentration, mesurées sous AM 1,5, 100 mW.cm⁻².

Dans ce cas (agitation P_{D3} :PCBM longue), les performances globales des cellules sont meilleures pour les trois concentrations. Les rendements ont plus que doublé en comparaison de ceux obtenus pour la première série d'expériences (agitation P_{D3} :PCBM courte). Les meilleurs rendements sont obtenus avec une concentration de 15 g.L⁻¹ avec un rendement de conversion de 1,02 % en moyenne, un Jsc de 2,60 mA.cm⁻², Voc de 0,77 V et un FF de 0,51. Dans ce cas les recuits ne permettent pas d'améliorer davantage les performances.

III-1-2-2 P_{D3} fraction $CHCl_3$

Trois concentrations ont été choisies : 7, 10, 12 g.L⁻¹. Elles ont été testées en mélange avec le PCBM avec un ratio 1:1 dans le chlorobenzène (Tableau 3-13).

Concentration [g.L ⁻¹]	Epaisseur [nm]	Voc [V]	Jsc [mA.cm ⁻²]	FF	η [%]
7	45	0,491	2,45	0,402	0,48
10	100	0,554	2,61	0,372	0,54
12	110	0,407	1,84	0,366	0,28

Tableau 3-13. Evolution des caractéristiques des cellules photovoltaïques pour le P_{D3} (fraction $CHCl_3$) en fonction de la concentration, mesurées sous AM 1,5, 100 mW.cm⁻².

Les meilleurs résultats sont obtenus avec des concentrations de 10 g.L⁻¹ avec des rendements de conversion de 0,54 %. Cependant l'utilisation de ces polymères de plus haute masse molaire extraits au chloroforme posent des problèmes de mise en œuvre. Sur les spectres d'absorption, la proportion de PCBM par rapport au polymère n'est pas de 1:1, un problème d'agrégation du polymère lors du dépôt peut être à l'origine de cette disproportion entre les deux matériaux. Cela traduit également la difficulté de mise en œuvre de cette fraction de P_{D3} . Le spectre du polymère est quant à lui bien décalé vers les plus grandes longueurs d'onde par rapport à la fraction de plus faible masse molaire. Les épaulements à 508, 576 et 634 nm traduisent également ici la bonne structuration du polymère sous forme de film.

III-1-3 Conclusion concernant P_{D3}

Plusieurs séries de cellules ont été réalisées avec P_{D3} fraction dichlorométhane et chloroforme afin de regarder l'effet du groupement carbonitrile attracteur et l'effet des longueurs des chaînes polymères sur les performances des cellules. La Figure 3-21 montre les courbes J-V des meilleures cellules obtenues pour chacune des fractions extraites au dichlorométhane et au chloroforme. Le Tableau 3-14 liste les valeurs caractéristiques des cellules photovoltaïques correspondantes.

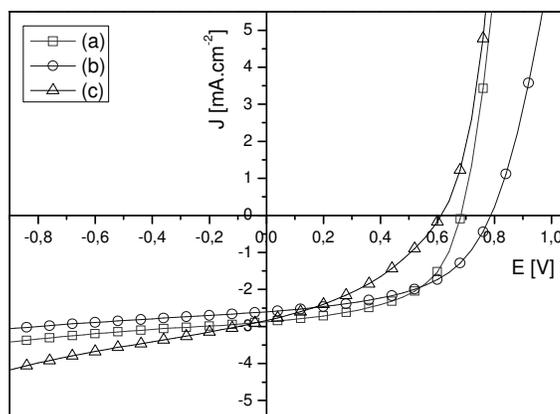


Figure 3-21. Caractéristiques des meilleures cellules photovoltaïques pour P_{D3} (a) fraction CH_2Cl_2 , 10 g.L^{-1} , ratio 1:1,2 (\square), (b) fraction CH_2Cl_2 15 g.L^{-1} , ratio 1:1 (\circ), et (c) fraction $CHCl_3$, 10 g.L^{-1} , ratio 1:1 (Δ), mesurées sous AM 1,5, 100 mW.cm^{-2} .

Caractéristiques	$P_{D3}(CH_2Cl_2)^a$	$P_{D3}(CH_2Cl_2)^b$	$P_{D3}(CHCl_3)^c$
Concentration [g.L^{-1}]	10	15	10
Epaisseur [nm]	50	90	100
Ratio polymère:PCBM	1:1,2	1:1	1:1
Voc [V]	0,683	0,788	0,614
Jsc [mA.cm^{-2}]	2,87	2,60	2,84
FF	0,543	0,512	0,383
η [%]	1,07	1,05	0,67

^a optimum de ratio, sans recuit, ^b optimum de concentration, sans recuit, ^c optimum de concentration, sans recuit

Tableau 3-14. Résultats des meilleures cellules obtenues avec P_{D3} , obtenus sous AM 1,5, 100 mW.cm^{-2} .

La fraction de P_{D3} extraite au dichlorométhane reste la plus représentative des polymères synthétisés (fraction la plus importante en masse). Dans ce cas, les meilleures performances obtenues sont de 1,07 % de rendement avec $2,8 \text{ mA.cm}^{-2}$ de Jsc et 0,68 V de Voc. Le greffage de groupement attracteur tel que le carbonitrile a permis d'augmenter la Voc jusqu'à 0,8 V par rapport à celle obtenue avec le P3HT autour de 0,6 V. Le FF est relativement élevé autour de 0,5 ce qui indique peu de recombinaison de charges et peu de résistance dans la couche. Un faible rendement de création de porteurs de charge (DO de 0,3-0,4) pourrait expliquer dans ce cas les courants limités délivrés par les cellules. Il serait intéressant de combiner à la fois l'optimisation en ratio et en concentration pour augmenter les rendements.

III-2 Etude de P_{D4}

III-2-1 Etude du ratio P_{D4}:PCBM

La concentration choisie est de 10 g.L⁻¹ dans le chlorobenzène (meilleurs résultats obtenus avec P_{D3}). Différents ratio en P_{D4}:PCBM sont étudiés : 1:0,8, 1:1,0, 1:1,1 et 1:1,2 (Figure 3-22). Les solutions ont été préparées puis laissées sous agitation 12 heures avec le PCBM à 60 °C avant d’être déposées à froid.

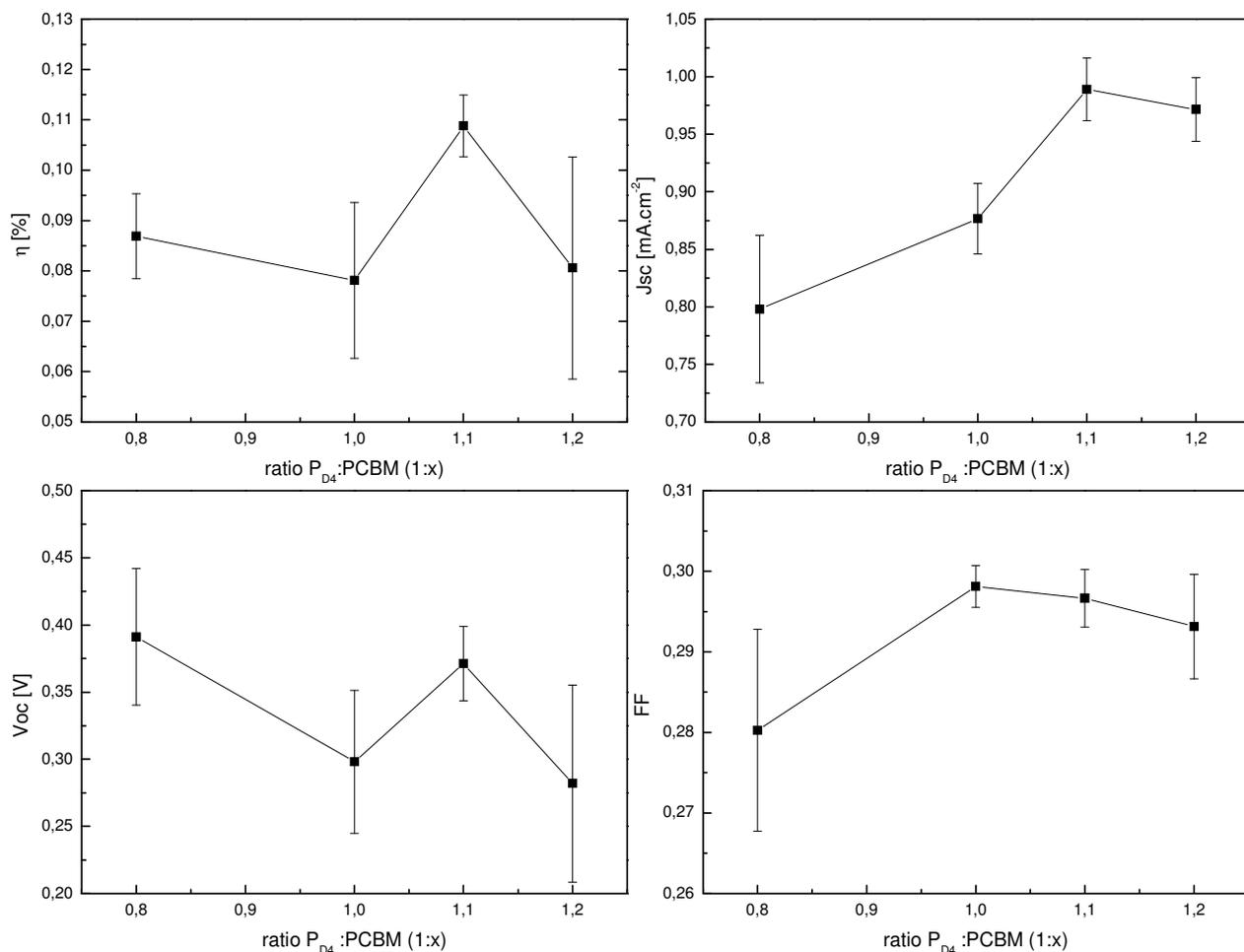


Figure 3-22. Evolution des caractéristiques des cellules photovoltaïques pour P_{D4} (fraction CH₂Cl₂) en fonction du ratio avec le PCBM, mesurées sous AM 1,5, 100 mW.cm⁻².

Globalement les performances sont nettement moins bonnes que pour P_{D3} (rendement divisé par 10 et courant divisé par 2,5). La V_{oc} est relativement basse autour de 0,35 V contrairement à P_{D3} dont la V_{oc} était proche de 0,7 V. Ceci est directement lié au bas

potentiel d'oxydation de P_{D4} mesuré à 0,18 V par voltampérométrie cyclique. L'évolution du J_{sc} montre néanmoins une augmentation du courant lorsque le ratio augmente avec un optimum à 1:1,1 avec $0,99 \text{ mA.cm}^{-2}$. Les recuits effectués à 60, 80 et 100 °C n'améliorent pas les performances voire les dégradent (surtout en terme de courant).

III-2-2 Effet de la concentration

Plusieurs concentrations à 7, 10, 12 et 15 g.L^{-1} avec un ratio polymère:PCBM constant et égal à 1:1 ont été testées (Figure 3-23).

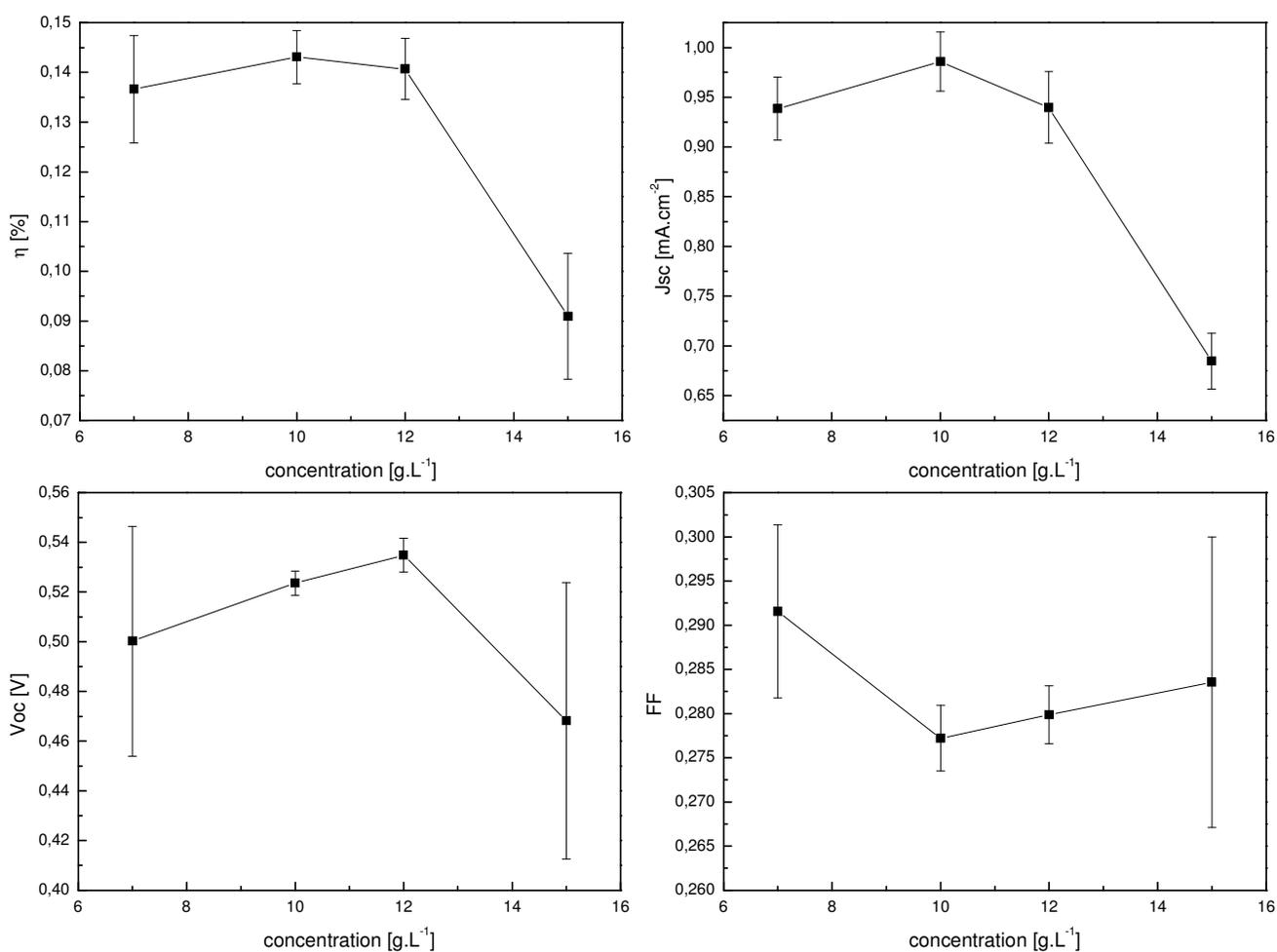


Figure 3-23. Evolution des caractéristiques des cellules photovoltaïques pour P_{D4} (fraction CH_2Cl_2) en fonction de la concentration pour un ratio P_{D4} :PCBM de 1:1, mesurées sous AM 1,5, 100 mW.cm^{-2} .

Malgré une augmentation de l'épaisseur de 45 nm à 85 nm, les meilleures performances sont obtenues pour les concentrations les plus faibles à 10 g.L⁻¹ donnant des couches actives d'une épaisseur de l'ordre de 45 nm. Les rendements ne dépassent pas les 0,15 % déjà obtenu précédemment au paragraphe III-2-1 avec un ratio de 1:1,1.

III-2-3 Conclusion concernant P_{D4}

Plusieurs séries de cellules ont été réalisées avec P_{D4} fraction dichlorométhane. La Figure 3-24 montre les courbes J-V des meilleures cellules obtenues, et le Tableau 3-15 liste les valeurs caractéristiques des cellules photovoltaïques correspondantes.

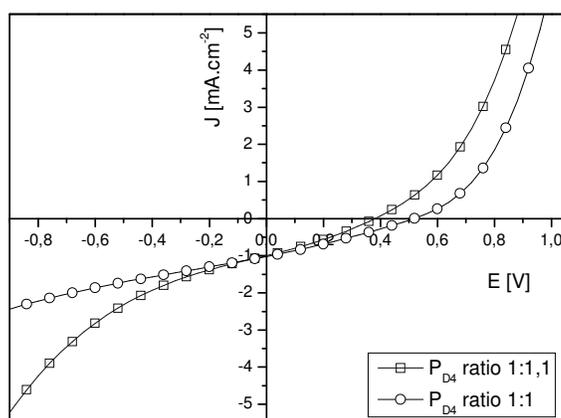


Figure 3-24. Caractéristiques des meilleures cellules photovoltaïques pour P_{D4}, mesurées sous AM 1,5, 100 mW.cm⁻².

Caractéristiques	P _{D4} (CH ₂ Cl ₂) ^a	P _{D4} (CH ₂ Cl ₂) ^b
Concentration [g.L ⁻¹]	10	10
Epaisseur [nm]	55	45
Ratio polymère:PCBM	1:1,1	1:1
Voc [V]	0,381	0,518
Jsc [mA.cm ⁻²]	1,00	1,02
FF	0,298	0,282
η [%]	0,11	0,15

^a optimum de ratio, sans recuit, ^b optimum de concentration, sans recuit

Tableau 3-15. Résultats des meilleures cellules obtenues avec P_{D4}, obtenus sous AM 1,5, 100 mW.cm⁻².

Les performances sont nettement moins bonnes que pour P_{D1}, P_{D2} et P_{D3} ne dépassant pas 0,15 % de rendement avec des densités de courant de deux à trois fois moins élevées.

III-3 Conclusion et comparaison P_{D3} et P_{D4}

Plusieurs séries de cellules ont été réalisées avec P_{D3} fraction dichlorométhane (faibles masses molaires). Pour obtenir des caractéristiques de cellules et des performances correctes, il est nécessaire de laisser les solutions, polymère:PCBM, agiter pendant 12 heures minimum. L'étude du ratio P_{D3} :PCBM montre qu'il est préférable de travailler avec des ratios plus élevés que pour le P3HT (par exemple). Les meilleures cellules donnent des rendements de 1,07 % et sont obtenues avec un ratio P_{D3} :PCBM de 1:1,2 pour une concentration de 10 g.L⁻¹. Les optimisations effectuées sur le ratio polymère:PCBM et la concentration des solutions déposées à la tournette doivent être combinées pour améliorer les performances des cellules.

Les Voc obtenues avec P_{D3} sont relativement élevées entre 0,7 V et 0,8 V comparées à celles obtenues avec le mélange P3HT:PCBM (de l'ordre de 0,55-0,6V). Comme pour P_{D1} et P_{D2} , l'effet du groupement attracteur carbonitrile sur les propriétés électrochimiques et optiques du polymère et sur l'augmentation de la Voc délivrée par les cellules est observé. Cependant, la densité de courant en court circuit semble être limitée autour de 2,5-2,8 mA.cm⁻². Le FF atteignant des valeurs correctes jusqu'à 0,5, il y a une bonne extraction des charges dans le dispositif. La limitation du courant pourrait dans ce cas provenir d'un nombre limité de photons collectés (faible épaisseur), d'une distance de diffusion de l'exciton à une interface trop grande (problème lié à la morphologie de la couche) et d'une séparation des charges peu efficace (peu de porteurs créés).

IV – Conclusion P_{D1} , P_{D2} vs P_{D3} , P_{D4}

Les 2 types de polymères sont globalement moins solubles que le P3HT ; il n'y a plus qu'une chaîne hexyle pour 2 motifs thiophènes en comparaison du P3HT. P_{D3} et P_{D4} sont plus solubles que P_{D1} et P_{D2} dans le chloroforme ou le chlorobenzène : cela est certainement dû à la présence de l'oxygène sur P_{D3} et P_{D4} qui allonge la chaîne latérale et facilite la solubilisation du polymère. Pour chacun des polymères les fractions chloroforme permettent d'obtenir un spectre d'absorption plus décalé vers les faibles énergies par rapport aux fractions de plus faibles masses molaires, surtout pour P_{D1} et P_{D2} . Cependant ces fractions restent difficiles à mettre en œuvre.

Les spectres d'absorption de \mathbf{P}_{D3} et \mathbf{P}_{D4} sont décalés vers les plus grandes longueurs d'ondes en comparaison de ceux de \mathbf{P}_{D1} et \mathbf{P}_{D2} pour les fractions dichlorométhane et chloroforme. La présence de la chaîne hexyloxye et donc de l'effet donneur de l'oxygène permet ainsi de diminuer le gap (1,8 eV pour \mathbf{P}_{D3} comparé à 2,0 eV pour \mathbf{P}_{D1}).

\mathbf{P}_{D3} et \mathbf{P}_{D4} présentent une structuration plus importante que \mathbf{P}_{D1} et \mathbf{P}_{D2} du fait des épaulements sur les spectres d'absorption, même pour la fraction dichlorométhane. La présence de la chaîne hexyloxye peut expliquer cette organisation : les interactions soufre-oxygène permettent une meilleure planéité des chaînes et ainsi une meilleure organisation qui n'est pas perturbée lors de l'ajout de PCBM.

Cette structuration plus importante des \mathbf{P}_{D3} et \mathbf{P}_{D4} par rapport aux \mathbf{P}_{D1} et \mathbf{P}_{D2} s'observe également sur les spectres de diffraction des rayons X effectués sur poudre et couche mince. La Figure 3-25 représente les spectres de diffraction de \mathbf{P}_{D1} et de \mathbf{P}_{D3} .

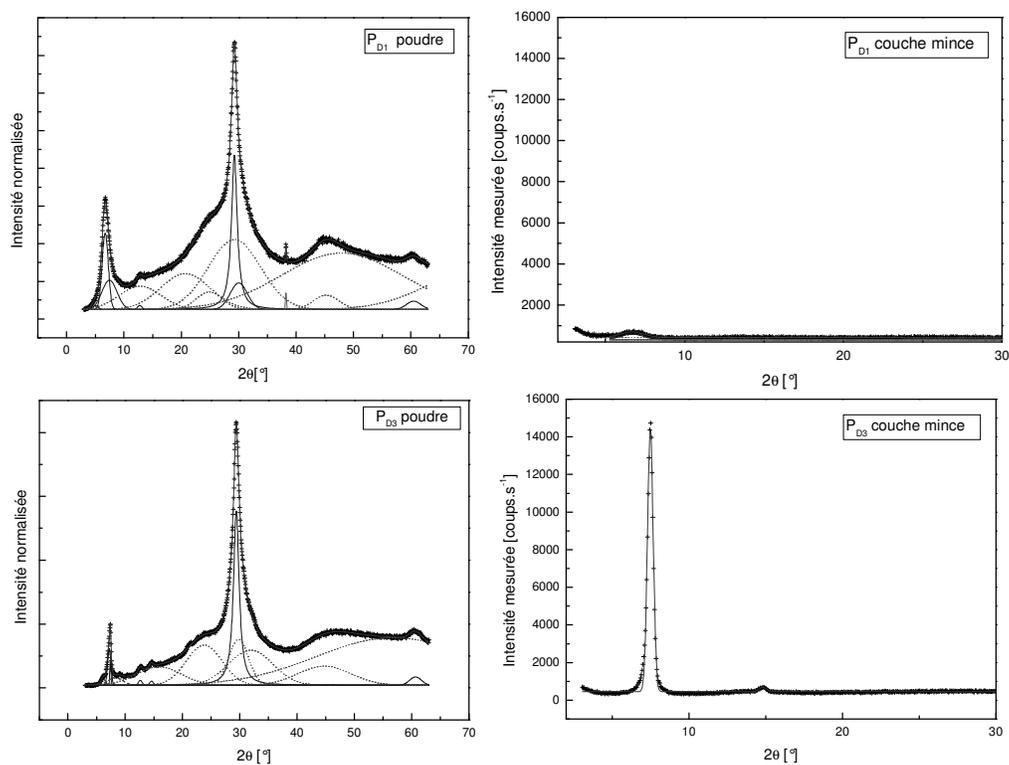


Figure 3-25. Spectres de diffraction des rayons X aux grands angles sous forme de poudre et de couche mince (dépôt à la tournette) pour \mathbf{P}_{D1} et \mathbf{P}_{D3} .

A partir de ces spectres, il est possible d'estimer le degré de cristallinité des polymères. P_{D3} possède un degré de cristallinité de 19 % alors qu'il n'est que de 14 % pour P_{D1} . Les pics de diffraction de P_{D3} sont plus nombreux et mieux définis que ceux de P_{D1} . Les couches réalisées à la tournette des deux polymères donnent des diffractogrammes avec un nombre plus restreint de pics, conséquence d'une orientation privilégiée de croissance des couches. Le film de P_{D3} présente une périodicité (1^{er} ordre : $d=13,72 \text{ \AA}$ et 2^{ème} ordre : $d=6,95 \text{ \AA}$) définie par un pic étroit et intense donnant une longueur de cohérence de 210 \AA alors que celle de P_{D1} ($d=15,35 \text{ \AA}$) induit un pic large et peu intense avec une longueur de cohérence de 53 \AA . Ceci montre que la structuration de P_{D1} est plus faible comparée à celle de P_{D3} .

Pour les fractions solubles dans le dichlorométhane, P_{D3} atteint de meilleures performances que P_{D1} principalement grâce à un meilleur FF. Les Voc sont plus élevées que pour le P3HT (0,55-0,6 V). La présence du groupement carbonitrile attracteur conduit à un potentiel d'oxydation du polymère plus élevé et donc en mélange avec le PCBM à une Voc plus grande en dispositif photovoltaïque. Les caractéristiques des meilleures cellules sont listées Tableau 3-16.

<i>Caractéristiques</i>	P_{D1}	P_{D2}	P_{D3}	P_{D4}
Concentration [g.L ⁻¹]	10	10	10	10
Epaisseur [nm]	45	45	50	45
Ratio polymère:PCBM	1:0,8	1:1	1:1,2	1:1
Voc [V]	0,797	0,694	0,683	0,518
Jsc [mA.cm ⁻²]	1,81	2,84	2,87	1,02
FF	0,362	0,357	0,543	0,282
η [%]	0,52	0,70	1,07	0,15

Tableau 3-16. Résultats des meilleures cellules obtenues avec P_{D1} , P_{D2} et P_{D3} , P_{D4} (fraction CH_2Cl_2), obtenus sous AM 1,5, 100 mW.cm^{-2} .

De meilleurs résultats sont obtenus avec P_{D2} qui comporte des enchainements Tête-à-Queue facilitant le transport des charges en comparaison de P_{D1} . D'autre part de meilleures performances sont obtenues avec P_{D3} avec une meilleure structuration et une meilleure extraction des charges en comparaison de P_{D1} . On pouvait s'attendre à ce que P_{D4} donne de meilleurs résultats en termes de transport de charge que P_{D3} comme cela est le cas pour P_{D2} par rapport à P_{D1} mais ce n'est pas le cas. Cette faible densité de courant de $1,02 \text{ mA.cm}^{-2}$ s'accompagne également d'un faible FF de 0,282.

Dans le cas de **P_{D3}** et **P_{D4}**, la différence de J_{sc} et de FF en faveur de **P_{D3}** est certes surprenante au vu des valeurs des gaps électrochimiques et optiques plus faibles pour **P_{D4}**, traduisant une meilleure délocalisation électronique le long de la chaîne polymère pour **P_{D4}**. En effet ceci devrait favoriser les processus de transport de charges au sein du matériau. Cependant, l'organisation de la couche active, à différentes échelles, dépend de nombreux facteurs en plus de la simple délocalisation électronique le long d'une chaîne polymère. Des caractérisations structurales supplémentaires corrélées à des mesures de mobilité pourraient certainement conduire à une explication rationnelle.

Conclusion

Les tests réalisés avec les polymères disubstitués n'ont pas conduit à de bonnes performances en cellules photovoltaïques à cause de faibles densités de courant et surtout de difficultés de mise en œuvre dues à:

- des problèmes de structuration en mélange avec le PCBM pour **P₃**. Malgré des essais de recuits il n'a pas été possible d'obtenir une morphologie adaptée.
- des problèmes de ségrégation de phase pour les polymères fluorés avec le PCBM. Les essais réalisés avec le PCBM fluorés n'ont pas permis de résoudre ce problème de mise en œuvre. Les V_{oc} mesurées pourraient néanmoins conduire à de bonnes performances si la morphologie et le transport des charges étaient optimisés.

Les polymères comportant des motifs cyanothiophènes conduisent à des matériaux de plus hauts potentiels d'oxydation tout en gardant de faible gap (chapitre 2). Cela a permis d'obtenir trois polymères ayant des rendements de conversion photovoltaïque entre 0,5 % et 1,0 % avec des V_{oc} de 0,8 V contre 0,6 V obtenues généralement avec le P3HT en mélange avec le PCBM.

En reprenant le graphique publié par M. C. Scharber⁶, il est possible d'ajouter les polymères synthétisés ici et de regarder la corrélation entre le potentiel d'oxydation et la V_{oc} délivrée par les cellules photovoltaïques. La Figure 3-26 représente ainsi l'évolution de la V_{oc} en

fonction de la HOMO (ou potentiel d'oxydation) de certains polymères extraits de la littérature et des polymères synthétisés et testés dans le cadre de cette thèse.

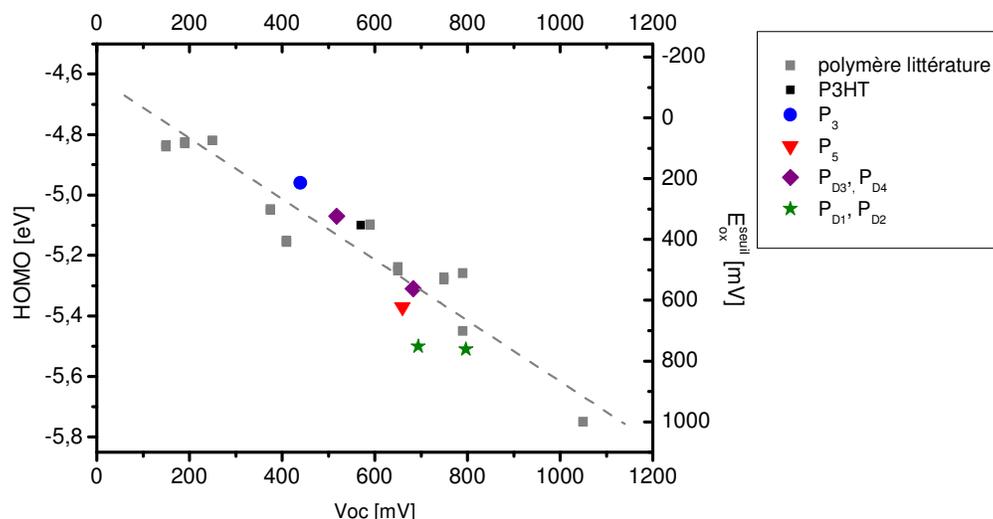


Figure 3-26. Evolution des Voc des cellules photovoltaïques des polymères en mélange avec le PCBM en fonction de la HOMO et du potentiel d'oxydation mesurés à partir de la voltampérométrie cyclique, recalibré par rapport au P3HT référencé dans la littérature.

La droite en pointillée représente la relation linéaire entre la Voc et le niveau de la HOMO. Il est donc possible d'estimer la Voc par :

$$Voc = \frac{1}{e} \times \left(|E_{HOMO}^{donneur}| - |E_{LUMO}^{accepteur}| \right) - 0,3$$

e = charge élémentaire

$$E_{LUMO}^{accepteur} = -4,3 \text{ eV (PCBM)}$$

-0,3 est un facteur empirique

Les caractéristiques des polymères synthétisés sont en accord avec les prédictions de Scharber. L'ingénierie moléculaire permet donc de contrôler facilement les propriétés intrinsèques des matériaux et ainsi les caractéristiques des cellules liées à la thermodynamique du système.

En reprenant l'étude faite par M. C. Scharber⁶ et à partir du graphe Figure 3-27, il serait possible avec ces polymères d'atteindre des rendements de 6-7 % au maximum si tout est optimisé.

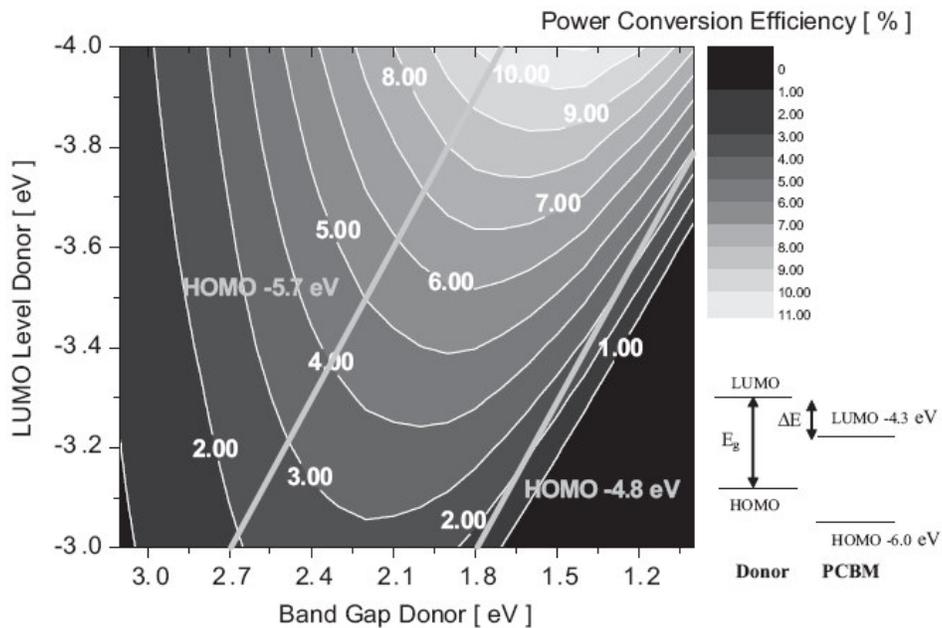
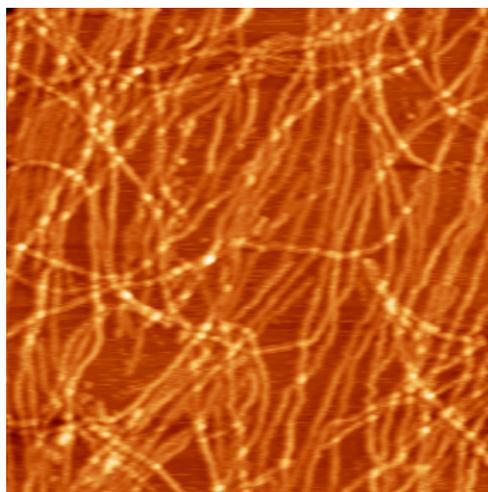


Figure 3-27. Rendement en fonction du gap énergétique du polymère et de sa LUMO en mélange avec le PCBM.⁶

Dans notre cas, la densité de courant est limitée à $2,8 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Plusieurs causes peuvent être liées à cette saturation de courant entre autres des problèmes liés à la morphologie qui n'est pas contrôlée. Une optimisation et un contrôle de la morphologie de la couche active seraient certainement nécessaires pour atteindre ces 6-7 % de conversion photovoltaïque.

1. Chirvase, D.; Parisi, J.; Hummelen, J. C.; Dyakonov, V., Influence of nanomorphology on the photovoltaic action of polymer-fullerene composites. *Nanotechnology* **2004**, 15, 1317-1323.
2. Swinnen, A.; Haeldermans, I.; vande Ven, M.; D'Haen, J.; vanhoyland, G.; Aresu, S.; D'Olieslaeger, M.; Manca, J., Tuning the Dimension of C₆₀-Based Needlelike Crystals in Blended Thin Films. *Adv. Funct. Mater.* **2006**, 16, 760-765.
3. Abbett, K. F.; Teja, A. S.; Kowalik, J.; Tolbert, L., Polymerization of 3-undecylbithiophene and preparation of poly(3-undecylbithiophene)/polystyrene composites in supercritical carbon dioxide. *Macromolecules* **2003**, 36, 3015-3019.
4. Ganapathy, H. S.; Yuvaraj, H.; Hwang, H. S.; Kim, J. S.; Choi, B.-C.; Gal, Y.-S.; Lim, K. T., CO₂-soluble semiconducting polymers synthesized in supercritical carbon dioxide. *Synth. Met.* **2006**, 156, (7-8), 576-581.
5. Jin, S.-H.; Naidu, B. V. K.; Jeon, H.-S.; Park, S.-M.; Park, J.-S.; Kim, S. C.; Lee, J. W.; Gal, Y.-S., Optimization of process parameters for high-efficiency polymer photovoltaic devices based on P3HT:PCBM. *Solar Energy Materials & Solar Cells* **2007**, 91, 1187-1193.
6. Scharber, M. C.; Mühlbacher, D.; Koppe, M.; Denk, P.; Waldauf, C.; Heeger, A. J.; Brabec, C. J., Design rules for donors in bulk-heterojunction solar cells - Towards 10% energy-conversion efficiency. *Adv. Mater.* **2006**, 18, 789-794.

Structuration des polythiophènes sous forme fibrillaire



Introduction

La morphologie de la couche active d'une cellule photovoltaïque est déterminante quant au bon fonctionnement du dispositif et à l'obtention de hauts rendements de conversion. Les meilleures performances obtenues en cellules aujourd'hui sont atteintes avec des couches actives composées de P3HT et de PCBM recuites à 150 °C pendant 5 minutes. De nombreuses études sur la morphologie de ces couches actives après recuit ont entre autre montré une organisation fibrillaire des chaînes de P3HT sous forme de réseau conduisant à de fortes valeurs de densité de courant au sein du dispositif^{1, 2}. L'ordre à l'échelle moléculaire obtenu par ces recuits est certainement la clé pour un transport de charge efficace²⁻⁶. Cependant cette étape de recuit n'est pas forcément compatible avec l'utilisation de substrats souples pour élaborer les cellules. Pour cela, nous avons envisagé la structuration du P3HT, par une technologie alternative, avant dépôt.

La structuration du P3HT avant dépôt nécessite l'organisation des chaînes polymères en solution. L'organisation ou l'assemblage supramoléculaire des molécules/chaînes polymères entre elles peut être dirigée par différents paramètres chimiques ou physiques⁷:

- structure et nature chimique de la molécule ou de ses substituants^{8, 9}.
- interactions entre molécules et/ou chaînes polymères (interactions π , liaisons hydrogènes)⁹⁻¹³.
- interactions molécules et/ou chaînes polymères et solvant^{9-11, 13, 14}.
- interactions molécules et/ou chaînes polymères et surface du substrat lors de structuration lors du dépôt^{9, 13, 14}.

Plusieurs travaux ont montré l'élaboration de nanostructures et particulièrement de fibrilles ou de fils organiques en solution à partir de différents oligomères ou polymères^{8, 10, 12, 13}. Dans le cas des polythiophènes et du P3HT, les agrégations des chaînes polymères sont dirigées essentiellement par le « π -stacking » qui est une des caractéristiques principales des polythiophènes.

Dans une première partie, l'élaboration et la caractérisation de ces fibrilles de P3HT ont été étudiées. D'autre part, il a été montré dans la littérature l'importance des masses molaires et de l'indice de polymolécularité des polymères sur les propriétés électroniques des matériaux et leurs performances en dispositifs optoélectroniques¹⁵⁻¹⁸. Des études sur les masses molaires des fibrilles ont donc été menées pour connaître précisément l'influence des masses molaires sur l'élaboration des fibrilles de P3HT. Enfin, cette approche de structuration des chaînes polymères a été étendue à plusieurs polyalkylthiophènes ou autres polythiophènes substitués.

I - Elaboration des fibrilles de P3HT obtenues en solution

I-1 Elaboration des fibrilles de P3HT

La formation de fibrilles de P3HT en solution repose sur l'agrégation lente et contrôlée de chaînes polymères entre elles. Comme pour le principe d'une recristallisation de molécules organiques, le solvant à chaud doit permettre une solubilisation parfaite des chaînes polymères puis conduire à leur agrégation à température ambiante sans néanmoins provoquer leur précipitation.

Le choix du solvant est donc primordial et il doit être intermédiaire entre un bon solvant et un mauvais solvant stabilisant la forme solide du polymère avec des interactions π mais en solution. Les solvants couramment utilisés pour solubiliser le P3HT ou le structurer sous forme solide, ainsi que leurs caractéristiques physiques, sont listés dans le Tableau 4-1. Ce sont principalement ces solvants qui seront étudiés et testés pour l'élaboration des fibrilles.

<i>Solvant</i>	<i>Bp [°C]</i>	<i>μ [D]</i>	<i>ϵ</i>	<i>n_D^{20}</i>
Chloroforme	61	1,08	4,8	1,4900
Chlorobenzène	132	1,69	5,7	1,5241
<i>p</i> -xylène	138	0	2,3	1,4958
cyclohexanone	155	2,87	16,1	1,4500

Tableau 4-1. Caractéristiques des solvants utilisés pour solubiliser ou structurer le P3HT.

La concentration du P3HT en solution est également un paramètre important pour l'obtention de ces fibrilles. En effet, il est nécessaire d'atteindre une concentration critique à partir de laquelle l'agrégation de chaînes polymères peut se produire sans conduire à une précipitation du matériau. Il est donc nécessaire de trouver le bon couple solvant-concentration pour obtenir des fibrilles de P3HT.

Des premiers tests réalisés dans la cyclohexanone par la méthode décrite dans la littérature par Ihn et al.¹⁹ ont conduit à la formation de fibrilles de P3HT à des concentrations de 0,05 wt%. Cette concentration est cependant un facteur limitant pour l'obtention de film d'une épaisseur de l'ordre de la centaine de nanomètres pour des applications photovoltaïques. Ces solutions diluées pourront néanmoins être utilisées pour travailler sur des fibrilles uniques ou des monocouches de fibrilles (réseaux). Pour des applications photovoltaïques, il a donc été

nécessaire de trouver un autre solvant afin d'augmenter les concentrations en P3HT pour augmenter l'épaisseur des films déposés à partir de ces solutions. Parmi plusieurs solvants testés (Tableau 4-1), le *p*-xylène permet la dissolution totale du P3HT à chaud à 80 °C et la formation de fibrilles lors du refroidissement lent jusqu'à température ambiante, sans précipitation, pour des concentrations de 0,5 wt% à 3 wt%. En effet le *p*-xylène permet une meilleure et plus importante solubilisation du P3HT à chaud que la cyclohexanone et conduit néanmoins à l'agrégation des chaînes à plus basse température.

La spectroscopie d'absorption UV-Visible s'est avérée être une technique rapide pour vérifier la présence de fibrilles de P3HT en solution. Il a ainsi été facile de suivre et de contrôler leur formation en étudiant l'évolution des spectres d'absorption des solutions dans le temps. Par exemple, la Figure 4-1 montre l'évolution des spectres d'absorption pour une solution de P3HT dans le *p*-xylène à 1 wt% chauffée à 80 °C pendant une heure jusqu'à dissolution complète du polymère puis laissée à refroidir jusqu'à température ambiante à une vitesse de 20 °C.h⁻¹ ; la solution est ensuite laissée évoluer à l'abri de la lumière à température ambiante.

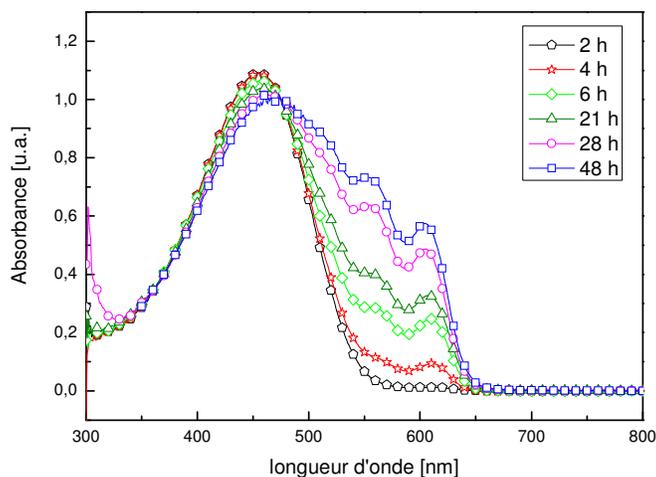


Figure 4-1. Spectres d'absorption d'une solution de P3HT à 1 wt% dans le *p*-xylène chauffée à 80 °C pour obtenir une dissolution complète du polymère et laissée évoluer à température ambiante de 2 à 48 heures après avoir été laissée à refroidir à 20 °C.h⁻¹.

Après 4 heures à température ambiante, des bandes d'absorption à plus faibles énergies apparaissent et augmentent lentement en intensité jusqu'à ne plus évoluer au bout de 48 heures. Ces bandes à $\lambda = 525$ nm, 555 nm et 610 nm sont identiques à celles observées pour un film de P3HT déposé à la tournette sur substrat de verre (Figure 4-10). Par analogie, les

structures obtenues en solution par ce procédé sont proches de celles obtenues sous forme solide, c'est-à-dire avec un bon empilement des chaînes²⁰⁻²². Sur les spectres d'absorption, il y a cependant peu de changement de la ligne de base entre 700 et 800 nm ce qui laisse penser que la taille des particules reste faible (pas de précipité). En effet, ces solutions sont stables et aucun précipité n'apparaît au cours du temps. Des interactions dipôles induits-dipôles induits entre les chaînes alkyles latérales et donc entre les fibrilles peuvent se produire et former des amalgames de fibrilles au bout de quelques semaines. Les interactions sont néanmoins détruites par simple agitation de la solution conduisant de nouveau à un milieu homogène.

A la Figure 4-1, les spectres d'absorption montrent l'effet bathochrome induit par la formation des fibrilles (absorption décalée vers les faibles énergies) qui se traduit par le passage d'une solution limpide orange à un gel violacé (Figure 4-2), dont la viscosité diminue fortement sous agitation (manuelle ou mécanique). On peut alors parler d'un gel thixotrope ou rhéofluidifiant. Ce gel reste stable sans précipitation. A partir d'une certaine concentration (ici 2 wt%), la formation d'un gel trop visqueux rend la manipulation et la mise en œuvre de ces solutions difficiles.



Figure 4-2. Photographie de deux solutions de P3HT à 1 wt% dans le *p*-xylène avant et après formation des fibrilles de P3HT.

D'autre part, la présence sur les spectres d'absorption d'un point isosbestique à 475 nm correspond au passage direct des chaînes polymères parfaitement solubilisées à des chaînes en fortes interactions conduisant à un matériau ordonné sans état intermédiaire. Ce type de transition entre deux formes du P3HT (ordonnée et non ordonnée) a déjà été observé pour le P3HT régiorégulier lors d'études sur le thermochromisme du P3HT en solution ou lors de l'ajout d'un non-solvant (par exemple le méthanol) dans une solution de P3HT dans le chloroforme²³. Dans cette étude où étaient comparés les spectres d'absorption du P3HT

suyant son taux de régiorégularité, un point isosbestique à 475 nm avait été observé uniquement pour le polymère régiorégulier.

Par l'utilisation du *p*-xylène comme solvant d'élaboration des fibrilles de P3HT, il a été possible d'obtenir des solutions concentrées de 0,5 wt% à 3,0 wt% contenant des fibrilles de P3HT. Cependant, à la fin du processus, l'allure des spectres d'absorption montre que les chaînes polymères coexistent sous deux formes : celles parfaitement solubilisées (bande d'absorption à 450 nm) et les chaînes polymères sous forme fibrillaires (bandes d'absorption à 525, 555 et 610 nm). Pour optimiser la structuration des chaînes polymères de P3HT et optimiser les performances en dispositifs électroniques, il serait intéressant de pouvoir contrôler le pourcentage des fibrilles en solution.

I-2 Contrôle du pourcentage de fibrilles de P3HT en solution

I-2-1 Isolement des fibrilles de P3HT

Comme montré précédemment, les chaînes polymères coexistent sous deux formes à la fin de l'élaboration des fibrilles de P3HT : des chaînes parfaitement solubilisées et des chaînes polymères agrégées formant les fibrilles. En isolant les fibrilles des chaînes parfaitement solubilisées, il serait possible d'obtenir des fibrilles pures conduisant à la formation de domaines entièrement organisés lors du dépôt sous forme de film.

La séparation des deux formes a été obtenue par un procédé de centrifugation ou une combinaison centrifugation-filtration. Une solution de fibrille est centrifugée : les fibrilles de P3HT décantent ainsi au fond de la solution. La solution surnageante est prélevée avec soin pour ne pas entraîner de solide. Ce dernier est alors remis en suspension dans du *p*-xylène (même volume de solvant total présent initialement) puis de nouveaux cycles centrifugation-séparation sont menés jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de relargage de chaînes polymères non agrégées dans le surnageant. Lorsque uniquement la méthode de centrifugation est utilisée, 5 étapes de centrifugation sont nécessaires pour obtenir des fibrilles hautement purifiées. La diminution importante de la bande d'absorption à 450 nm sur la Figure 4-3 correspond ainsi à l'élimination des chaînes polymères non agrégées par centrifugations successives. Cette bande d'absorption est par contre très importante pour le spectre d'absorption des filtrats rassemblés. En éliminant le surnageant après les centrifugations il est difficile de ne pas prélever du P3HT

fibrillaire, ceci est signalé par la présence des épaulements à 555 et 610 nm du spectre d'absorption du filtrat.

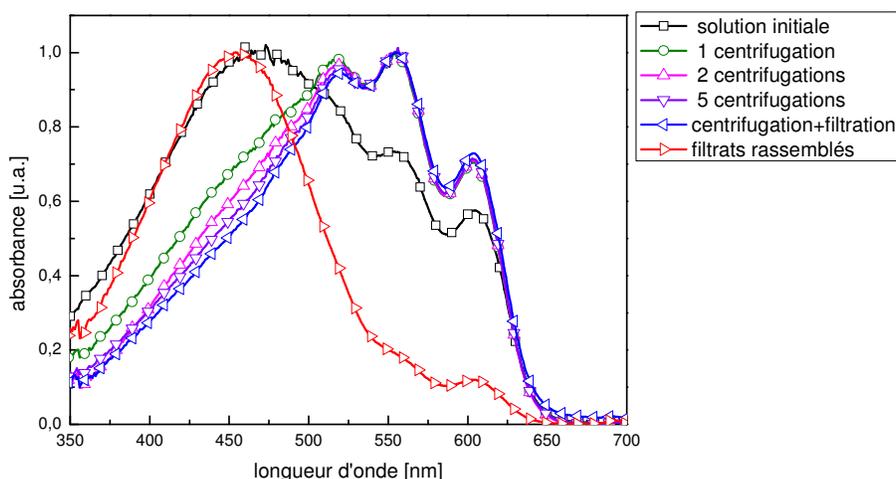


Figure 4-3. Spectres d'absorption d'une solution native de P3HT à 1 wt% dans le *p*-xylène (\square), des solutions de parties solides dans le *p*-xylène récupérées après un à cinq cycles centrifugation – élimination (\circ , Δ , ∇), après 2 centrifugations puis filtration (\triangleleft) et spectre d'absorption des filtrats de *p*-xylène rassemblés après l'ensemble des filtrations (\triangleright).

En comparaison, en utilisant la centrifugation (deux cycles centrifugation-élimination) puis une filtration sur membrane téflon® 0,45 μm , le nombre d'étapes est limité et permet ainsi d'obtenir plus rapidement les fibrilles pures sous forme de poudre. Cette poudre est facilement redispersable dans le *p*-xylène et forme ainsi une suspension homogène de fibrilles dont la structure reste stable après centrifugation et filtration. La remise en solution des fibrilles ne s'accompagne d'aucune redissolution visible des chaînes polymères. On peut donc penser que les populations des chaînes polymères non agrégées et les populations des chaînes polymères sous forme de fibrilles sont différentes. Il n'existe pas d'équilibre entre les deux populations qui conduirait alors à une dissolution partielle des fibrilles lors de la remise en solution dans le *p*-xylène (Figure 4-4).

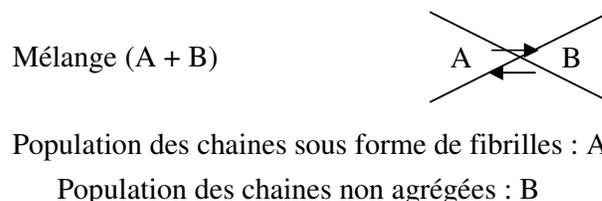


Figure 4-4. Schéma de mélange entre les fibrilles de P3HT et les chaînes polymères de P3HT non agrégées.

Ces deux populations pourraient différer par les masses molaires des chaînes polymères impliquées dans la formation des fibrilles de P3HT. Ceci sera justifié au paragraphe II-3 de ce chapitre.

Ce procédé d'isolement des fibrilles de P3HT, non destructurant, conduit à des solutions contenant au moins 95 wt% de structures fibrillaires par rapport aux chaînes polymères parfaitement solubilisées. Ce pourcentage est estimé à partir de l'intensité de la bande d'absorption à 450 nm (correspondant aux chaînes parfaitement solubilisées) des « fibrilles pures » (après centrifugation et filtration) par rapport à l'intensité de la même bande d'absorption des chaînes parfaitement solubilisées dans le *p*-xylène (filtrats).

I-2-2 Contrôle du pourcentage de fibrilles/P3HT non agrégé

Non seulement, les fibrilles de P3HT peuvent être purifiées par isolement mais leur pourcentage par rapport au polymère non structuré peut être contrôlé en mélangeant des quantités données d'une solution de fibrilles pures avec une solution de chaînes polymères non agrégées issues du filtrat obtenu après le procédé d'isolement des fibrilles décrit précédemment (centrifugation et filtration). La Figure 4-5 montre l'évolution des spectres d'absorption suivant la composition du mélange 97/3, 75/25, 50/50, 39/61, 0/100 où le premier chiffre représente la proportion de fibrilles de P3HT et le second la proportion de chaînes polymères non agrégées.

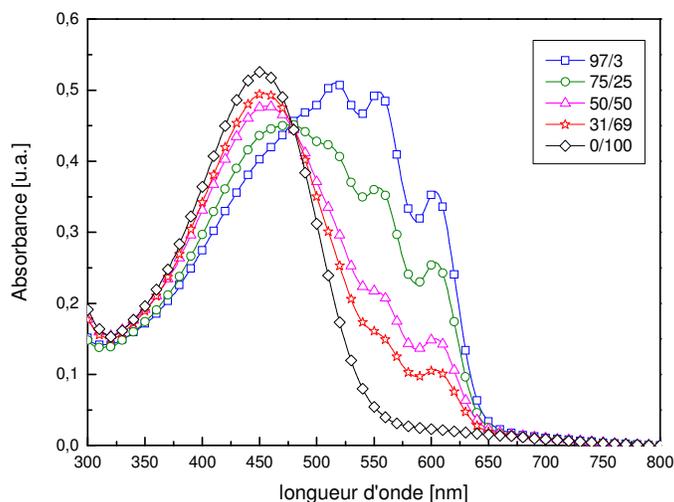


Figure 4-5. Spectres d'absorption d'une solution de P3HT à 1 wt% dans le *p*-xylène avec différents ratios de fibrilles/chaînes P3HT parfaitement solubilisés : 97 % de fibrilles, 75 % fibrilles/25 % chaînes P3HT parfaitement solubilisés, 50 % fibrilles/50% chaînes P3HT parfaitement solubilisés, 39% fibrilles/61% chaînes P3HT parfaitement solubilisés, 100% chaînes P3HT parfaitement solubilisés.

Les spectres montrent que les deux formes de chaînes polymères sont miscibles en toutes proportions et qu'un point isosbestique est présent à 475 nm. Il est donc possible d'obtenir des films à partir de ces nouvelles solutions dont la proportion de fibrilles et donc de matériau structuré est variable et parfaitement ajustable.

Dans la suite de cette étude, l'expression « solution native de fibrilles de P3HT » se rapportera à une solution de fibrilles de P3HT obtenue après dissolution totale du polymère puis lent refroidissement sans autre traitement, contenant 75 wt% de P3HT sous forme de fibrilles. L'expression « solution enrichie de fibrilles de P3HT » ou « solution appauvrie de fibrilles de P3HT » se rapporteront à des solutions de P3HT dont le pourcentage de fibrilles par rapport aux chaînes polymères non agrégées est contrôlé et ajusté à un pourcentage x précisé dans le texte.

II - Caractérisation des fibrilles de P3HT

Différentes caractérisations ont été effectuées sur les fibrilles de P3HT afin d'une part, d'estimer les dimensions des objets formés et d'autre part de mieux comprendre l'organisation des chaînes polymères elles-mêmes au sein de ces nanostructures. La détermination du bandgap et des niveaux d'énergie des fibrilles a également été réalisée. Enfin, des études reliant l'élaboration des fibrilles à la masse molaire des chaînes polymères de P3HT ont montrées l'importance à accorder à ce paramètre.

II-1 Caractérisation structurale des fibrilles de P3HT

II-1-1 Dépôts et caractérisations morphologiques

La concentration des solutions de fibrilles mais également les méthodes utilisées pour déposer le P3HT joue sur la densité de la matière déposée. Plusieurs techniques ont été testées :

- méthode de « trempage » : le substrat est immergé quelques secondes à quelques minutes dans la solution de fibrilles puis retiré, le surplus de solvant étant éliminé à la soufflette d'argon
- méthode à la tournette

Suivant la concentration et la méthode utilisées, il est alors possible d'obtenir des fibrilles isolées, des réseaux de fibrilles ou des couches complètes allant de quelques dizaines à plusieurs centaines de nanomètres d'épaisseur comme le montrent les images obtenues en Microscopie à Force Atomique (AFM) et Microscopie Electronique à Balayage (MEB) sur la Figure 4-6.

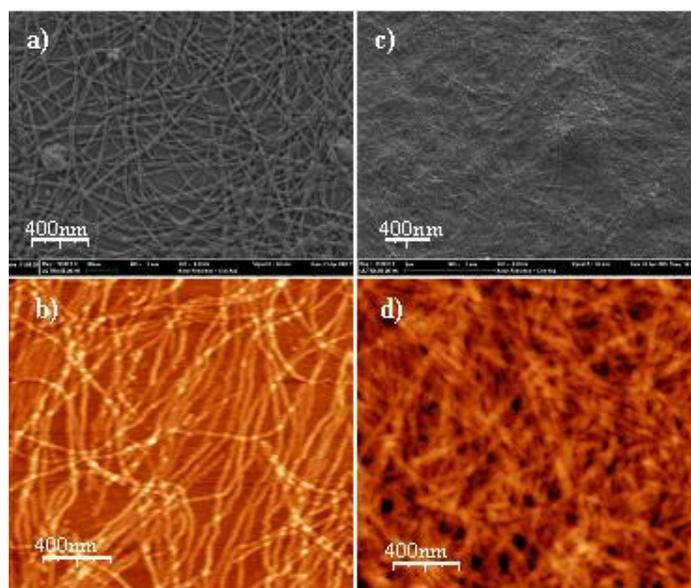


Figure 4-6. Images MEB (a, c) et AFM (b, d) (mode non contact tapping, hauteur) obtenues avec une solution native de P3HT à 0,05 wt% dans la cyclohexanone (a, b) et à 0,5 wt% dans le *p*-xylène (c, d) déposées sur substrats de silicium à la tournette (a, c) ou par trempage pendant 2 minutes dans les solutions (b, d).

Il est intéressant de voir que déposées sur un substrat, les fibrilles gardent leur structure et ne se condensent pas entre elles, même pour des densités très élevées. A partir de ces images, les dimensions des fibrilles peuvent être estimées : les longueurs des fibrilles peuvent donc aller de 0,5 à 5 μm , l'épaisseur de 5 à 15 nm et la largeur de l'ordre de 30 à 50 nm. Ces objets ont ainsi plus une forme de ruban que de cylindre. Ces dimensions correspondent aux dimensions déjà obtenues dans le cas des fibrilles de poly(3-alkylthiophène)s non régioréguliers (P3AT) obtenues en solution par Ihn et al¹⁹.

II-1-2 Morphologie des films suivant le pourcentage de fibrilles

Afin de regarder la morphologie des films suivant le pourcentage de fibrille, des dépôts ont été réalisés à partir de solution à 0,05 wt% de P3HT contenant 0 wt%, 75 wt% et 97 wt% de fibrilles de P3HT. Ces films homogènes ont été observés par AFM (Figure 4-7).

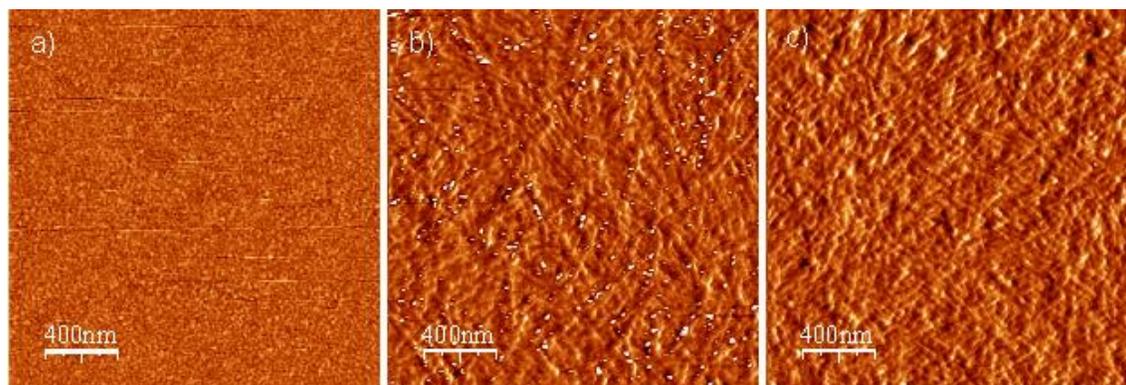


Figure 4-7. Images AFM (mode non contact tapping, image en contraste de phase, $10 \times 10 \mu\text{m}^2$) obtenues sur des films de P3HT obtenus avec (a) 0 wt%, (b) 75 wt% and (c) 97 wt% de fibrille de P3HT en solution.

Pour le film obtenu à partir de la solution contenant 0 wt% de fibrille à 0,05 wt% de P3HT dans le chloroforme, aucune structuration particulière n'est observée ; le film est amorphe. Pour les deux autres films obtenus à partir des solutions dans le *p*-xylène, des films denses de fibrilles de P3HT recouvrent les substrats. Il est difficile d'estimer à partir de ces images la fraction volumique de fibrille par rapport à la partie amorphe de P3HT. Néanmoins il est observable que la concentration surfacique en fibrilles est plus importante pour le dépôt réalisé avec une solution comportant 97 wt% de fibrilles que pour le dépôt réalisé avec une solution à 75 wt%.

Il est donc possible de contrôler la structuration d'un film de P3HT en contrôlant le pourcentage de fibrille de P3HT présent en solution avant dépôt. Ce pourcentage étant parfaitement ajustable, le taux de structuration d'un film est également parfaitement ajustable.

II-1-3 Diffraction des rayons X

Dans la littérature, plusieurs modèles d'organisation des chaînes de polythiophènes et en particulier de poly(3-hexylthiophène) ont été proposés à partir d'analyses de diffraction des rayons X, de MEB et de MET (Microscopie Electronique à Transmission)^{19, 24}. La très grande majorité des modèles décrits dans la littérature conduisent à une organisation lamellaire des chaînes de polythiophènes avec un π -stacking observé dans le sens de la longueur de la fibrille comme proposée par Frisbie²⁴ (Figure 4-8).

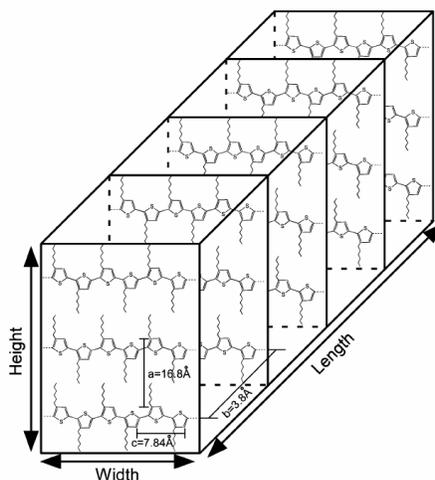


Figure 4-8. Schéma simplifié d'une fibrille de P3HT régiorégulier²⁴

Afin de vérifier la structure des fibrilles de P3HT obtenues en solution dans le *p*-xylène, des mesures de diffraction X aux grands angles ont été réalisées sur des films déposés à la tournette sur substrats de silicium à partir de solutions natives de fibrilles de P3HT. La Figure 4-9 rassemble les spectres de diffraction obtenus à partir d'un film de P3HT fibrillaire et d'un film de P3HT non fibrillaire avant et après recuit à 150 °C. Les positions des pics de diffraction ainsi que les distances correspondantes sont répertoriées dans le Tableau 4-2.

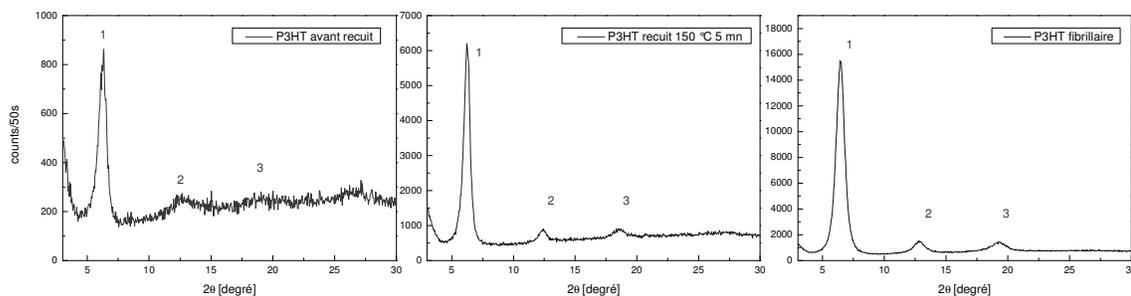


Figure 4-9. Spectres de diffraction X aux grands angles sur des films déposés à la tournette sur substrats de silicium à partir de P3HT non fibrillaire avant et après recuit et à partir de P3HT fibrillaire (solution native).

Echantillon	Numéro pic	Position [°]	Distance réticulaire [Å]	Désordre [%]	Largeur à mi-hauteur [rad]	Longueur de cohérence [Å]
P3HT non recuit	001	6,22	16,48	9,5	0,013	96
	002	12,78	8,04	6,7	0,047	
	003	18,96	5,43	5,5	0,091	
P3HT recuit 150 °C - 5 mn	001	6,22	16,49	4,5	0,0001	173
	002	12,39	8,30	3,2	0,0002	
	003	18,55	5,55	2,6	0,0005	
P3HT fibrille	001	6,44	15,93	4,7	0,0141	115
	002	12,82	8,01	3,3	0,0200	
	003	19,23	5,36	2,7	0,0267	

Tableau 4-2. Position des pics de diffraction et distances réticulaires associées pour un film de P3HT non recuit, le même film recuit à 150 °C pendant 5 minutes et un film de P3HT fibrillaire, obtenus sur substrat de silicium à la tournette.

Le spectre de diffraction aux grands angles du film de P3HT fibrillaire obtenus rejoint le modèle décrit dans la littérature et montre un important degré d'ordre^{16, 17, 24, 25}.

Les trois pics de diffraction correspondent à une même distance « a » de 16,2 Å qui traduit une organisation lamellaire des chaînes polymères dont chaque lamelle est séparée de cette distance. Le π -stacking est quant à lui peu détecté voire inexistant sur les spectres de diffraction. Cela peut s'expliquer par le fait que la périodicité liée au π -stacking est parallèle au substrat et qu'il ne peut être détecté avec ce type de mesure comme cela est montré par Frisbie²⁴. Il est dans ce cas nécessaire d'effectuer des mesures de diffraction des rayons X en incidence rasante dans le plan²⁶ ou des spectres de diffraction de poudre.

En comparant les spectres de diffraction d'un film de P3HT avant recuit, après recuit et un film de P3HT fibrillaire, on remarque que le traitement thermique a permis d'augmenter la taille des domaines cristallins d'un facteur deux avec des longueurs de cohérence passant de 96 Å à 173 Å, mais il a également fourni un empilement avec beaucoup moins de fluctuations (désordre diminué de moitié). Le film de P3HT fibrillaire est quant à lui composé de domaines cristallins d'une taille plus petite avec une longueur de cohérence de 115 Å. En effet, la faible épaisseur des fibrilles (5-10 nm) implique ici une longueur de cohérence plus faible. Cependant les fluctuations d'empilement dans ces fibrilles sont considérablement inférieures à celles du P3HT non recuit. Les fluctuations d'empilement faibles traduisent un ordre régulier dans les fibrilles.

D'autres travaux de Kiriy et al.²⁷ suggèrent une organisation hélicoïdale des chaînes polymères pour former des fibrilles de P3HT. Afin de regarder si de telles structures étaient présentes dans les solutions de fibrilles de P3HT obtenues en solution dans le *p*-xylène, des mesures de dichroïsme circulaire ont été envisagées. Il n'a pas été possible d'obtenir des fibrilles avec un dérivé de polythiophène chiral certainement à cause d'un encombrement stérique empêchant un bon empilement des chaînes polymères. Cependant des fibrilles de P3HT ont été obtenues dans la 3-méthylcyclohexanone racémique et dans la R-(+)-3-méthylcyclohexanone, chirale. Aucune différence n'a été observée sur les spectres de dichroïsme circulaire pour chacun des échantillons. Ces expériences semblent donc indiquer la formation de bâtonnets, et non pas d'hélices, et confortent le modèle décrit par Frisbie²⁴.

II-2 Caractérisation optique et électrochimique des fibrilles de P3HT

II-2-1 Etude optique

Afin de déterminer le bandgap des fibrilles de P3HT et de regarder également leur comportement en présence d'un matériau accepteur tel que le PCBM, utilisé en cellules photovoltaïques, des analyses de spectroscopie d'absorption des fibrilles seules et en mélange ont été réalisées. La Figure 4-10 compare les spectres d'absorption en solution et sous forme de film d'une solution native de fibrilles de P3HT.

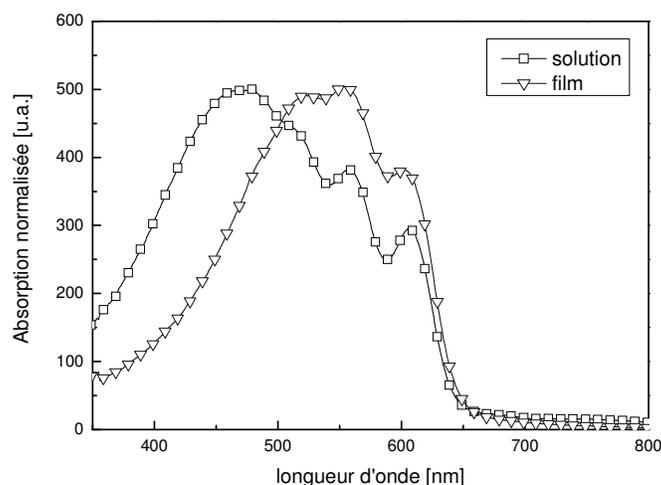


Figure 4-10. Spectres d'absorption normalisés d'une solution native de fibrilles de P3HT dans le *p*-xylène et sous forme de film.

Le passage de la solution à l'état solide s'accompagne d'un décalage du λ_{\max} vers les plus faibles énergies. Les mêmes bandes d'absorption à 525, 555 et 610 nm sont présentes sur les deux spectres traduisant toujours l'importante organisation des chaînes polymères dans chacune des deux formes, solution et solide. La seule différence entre les deux spectres provient de l'organisation à l'état solide des chaînes polymères encore parfaitement solubilisées présentes en solution à hauteur de 25 wt% (bande d'absorption à 450 nm).

Pour les couches actives des cellules photovoltaïques, il est nécessaire de mélanger le P3HT avec un matériau accepteur d'électrons tel que le PCBM. Par spectroscopie d'absorption il est alors possible de regarder la structuration sous forme de film du P3HT en mélange avec le PCBM. Sur la Figure 4-11, le spectre d'absorption obtenu à partir de la solution native de fibrilles de P3HT et le PCBM comporte des bandes vibroniques à 515, 551 et 603 nm caractéristiques d'une structure fine et d'une bonne structuration du polymère même en présence de PCBM. En comparaison, le spectre d'absorption, obtenu à partir de la solution de P3HT (lot complet) et de PCBM solubilisée dans le chlorobenzène (chaînes polymères non agrégées en solution), est décalé vers les plus hautes énergies et ne comporte pas de structure fine. Dans ce cas, il est nécessaire d'effectuer un traitement thermique sur ce film afin que les chaînes polymères se structurent et conduisent à l'apparition de bandes vibroniques.

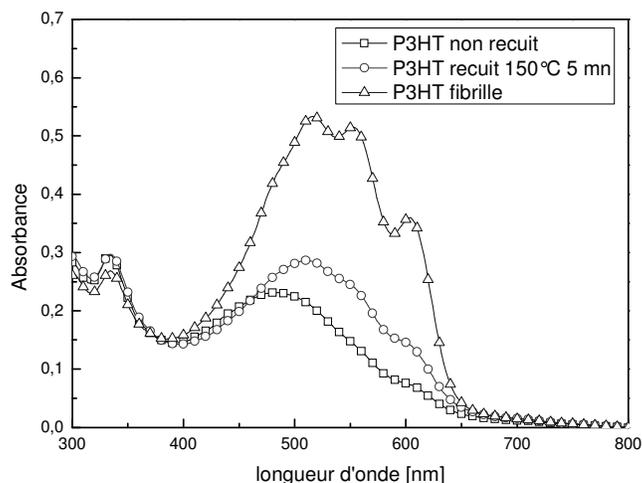


Figure 4-11. Spectres d'absorption d'un film de P3HT:PCBM non recuit (□), le même film recuit à 150 °C pendant 5 minutes (○), et d'un film de P3HT fibrillaire (solution native):PCBM (Δ), pour un ratio P3HT:PCBM de 1:1 dans chacun des cas, déposé à la tournette sur substrat de verre.

La présence de PCBM ne perturbe pas l'organisation du P3HT lorsqu'il est déjà structuré sous forme de fibrille. Nous verrons Chapitre 5 que la conservation de cette structuration permet d'obtenir de très bonnes performances en cellules photovoltaïques.

La densité optique (DO) du film fibrillaire de P3HT est beaucoup plus importante que pour celle du P3HT recuit ou non recuit. Cette différence de DO ne peut être expliquée seulement par une différence d'épaisseur des films : ici 75 nm pour le P3HT non recuit et 90 nm pour le P3HT fibrille. La présence de fibrilles de P3HT au sein d'un film et donc de chaînes polymères bien empilées et alignées les unes par rapport aux autres, et également par rapport au substrat, augmente la DO mesurée par un faisceau perpendiculaire au substrat. Pour le P3HT non organisé la DO reste plus faible puisque l'organisation des chaînes polymères au sein du film n'est pas contrôlée et optimisée. Après recuit, la DO augmente légèrement du fait d'une organisation des chaînes polymères au sein du film. Cette observation rejoint l'étude faite par Yamamoto et al²³ où la densité optique de film de P3HT augmente fortement lors d'une amélioration de l'empilement des chaînes polymères.

II-2-2 Etude électrochimique

Les fibrilles de P3HT ont été analysées par voltampérométrie cyclique afin de regarder l'effet de l'agrégation fibrillaire des chaînes polymères sur les potentiels d'oxydation et de réduction du matériau et de les comparer avec les valeurs obtenues avec du P3HT non organisé. A partir de ces potentiels, il sera possible d'avoir une approximation des niveaux d'énergie HOMO et LUMO des fibrilles de P3HT.

Les valeurs des potentiels d'oxydation et de réduction sont listées dans le Tableau 4-3. La Figure 4-12 montre la superposition des voltampérogrammes en oxydation pour un film de P3HT classique obtenu à partir d'une solution de P3HT dans le chloroforme et un film de P3HT fibrillaire obtenu à partir d'une solution native de fibrilles de P3HT.

<i>film</i>	E_{ox}^{seuil} [V]	E_{red}^{seuil} [V]	HOMO [eV]	LUMO [eV]	$\Delta E^{électrochimique}$ [eV]
P3HT	0,206	-2,552	-4,94	-2,19	2,75
P3HT fibrille	0,239	-2,460	-5,00	-2,28	2,72

Tableau 4-3. Caractéristiques électrochimiques obtenues sur électrode d'or d'un film de P3HT et de P3HT fibrillaire (solution native de fibrilles) dans 0,1 M [Et₄NBF₄]/PC, contre électrode de platine et référence Ag/AgNO₃ 0,01 M dans CH₃CN. $E_{Fc/Fc^+} = 0,062$ V dans PC.

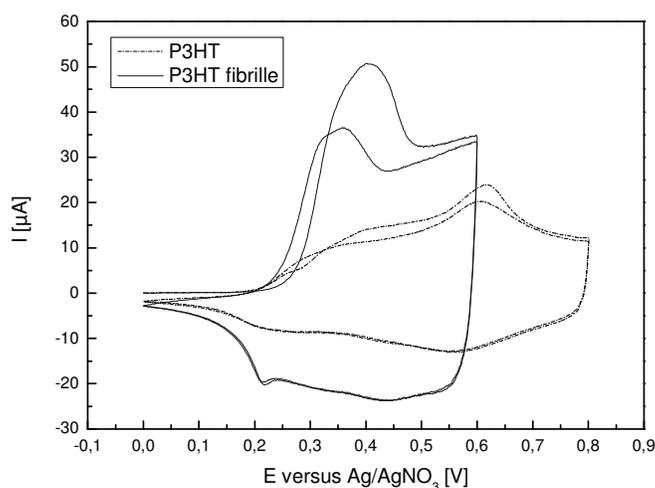


Figure 4-12. Voltampérogrammes sur électrode d'or d'un film de P3HT et de P3HT fibrillaire (solution native de fibrilles) obtenu par évaporation de goutte sur électrode d'or dans 0,1 M [Et₄NBF₄]/PC, contre électrode de platine et référence Ag/AgNO₃ 0,01 M dans CH₃CN à 20 mV.s⁻¹.

Malgré peu de différences sur les valeurs mesurées des seuils de potentiels d'oxydation et de gap électrochimique (ΔE) entre les deux formes du P3HT, une nette différence est observable dans l'allure des voltampérogrammes. En effet, le P3HT fibrillaire s'oxyde sur une plage de potentiel plus réduite que le P3HT non structuré. Cela traduit une oxydation plus facile du matériau de part une planéité importante et une meilleure conjugaison des chaînes polymères. Ce résultat a été confirmé par des mesures en dispositif transistor où le courant résiduel en circuit ouvert était plus important pour du P3HT fibrillaire que pour du P3HT non structuré (chapitre 5).

D'autre part, la présence de deux vagues d'oxydation pour le P3HT non structuré laisse suggérer que le matériau est présent sous deux formes. Pour le P3HT sous forme de fibrilles, il n'y a qu'une seule vague d'oxydation qui correspond alors à une seule forme du matériau. On peut penser que la première vague, présente sur les deux voltampérogrammes, correspond au P3HT très structuré (potentiel d'oxydation bas) et que la deuxième vague, uniquement présente pour le P3HT non agrégé en solution, correspond à du P3HT amorphe. Des analyses plus détaillées sont en cours de réalisation (surface électrode, recuit, analyse suivant le pourcentage de fibrilles) pour confirmer ce résultat.

II-3 Masses molaires et élaboration des nanofibrilles de P3HT

II-3-1 Influence des masses molaires sur l'élaboration des fibrilles

Comme déjà mentionné, les masses molaires des polythiophènes jouent un rôle très important dans les performances en dispositifs électroniques¹⁵⁻¹⁸. Une étude en fonction des masses molaires du P3HT utilisé pour obtenir des fibrilles a été réalisée.

L'utilisation d'un lot de P3HT (batch), en provenance de chez Aldrich, à une concentration de 1 wt% dans le *p*-xylène permet d'obtenir une solution native contenant 75 wt% de fibrilles par rapport à la masse totale de polymère. Cependant, en fonction de la masse molaire du polymère utilisé ou de son indice de polymolécularité (Tableau 4-4), la proportion de fibrilles présentes à la fin du processus d'élaboration peut ne pas être tout le temps identique ; d'autre part, le temps de formation des fibrilles peut être plus ou moins long. La Figure 4-13 reporte les spectres d'absorption de solutions fibrillaires de P3HT obtenues dans le *p*-xylène avec différents lots de P3HT.

	M_n [$g.mol^{-1}$ Eq PS]	M_w [$g.mol^{-1}$ Eq PS]	I_p
P3HT lot aldrich	22 620	33 910	1,50
P3HT lot Rieke	24 180	37 590	1,55

Tableau 4-4. Masses molaires et indice de polymolécularité obtenus par SEC en solution dans le THF en équivalent polystyrène pour le lot de P3HT en provenance de chez Aldrich et de chez Rieke.

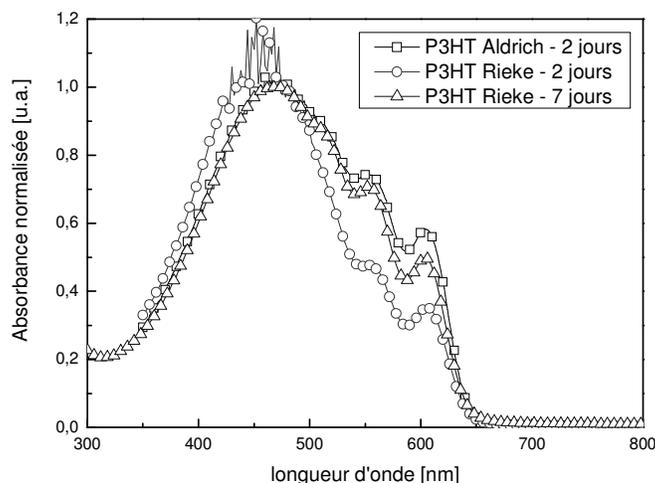


Figure 4-13. Spectres d'absorption de solutions natives de P3HT à 1,5 wt% dans le *p*-xylène obtenues avec le lot de P3HT en provenance de chez Aldrich (□) et le lot de P3HT en provenance de chez Rieke au bout de 2 jours (○) et 7 jours (△).

Malgré une faible différence de masse molaire, le temps de formation des fibrilles de P3HT n'est pas le même. Le P3HT en provenance de chez Rieke Metals Inc. nécessite un temps de maturation plus important que celui en provenance de chez Aldrich. Pour chaque lot de polymère, il sera nécessaire de vérifier le temps d'élaboration des fibrilles. Cependant, à la fin de l'élaboration, la proportion de fibrilles en solution semble peu varier et reste équivalent à environ 75 wt%.

Des essais d'élaboration de fibrilles ont été réalisés à partir de différents échantillons de P3HT après séparation au Soxhlet. Ces échantillons ont ainsi des masses molaires différentes (Tableau 4-5). Les spectres d'absorption obtenus avec les fractions extraites au dichlorométhane et au chloroforme ont été comparés au spectre d'absorption du lot complet (Aldrich) utilisé initialement (Figure 4-14).

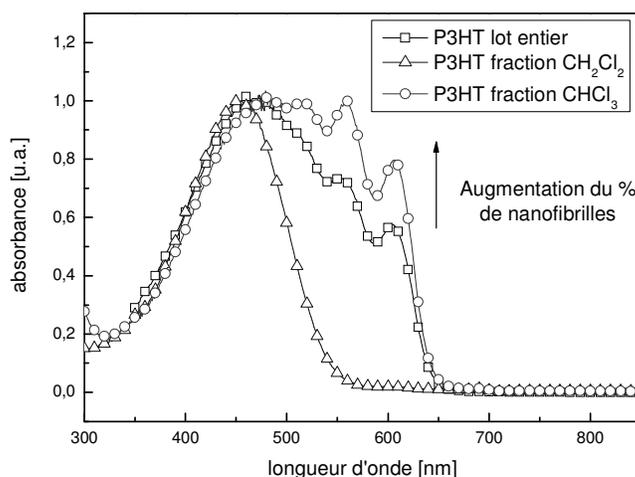


Figure 4-14. Spectres d’absorption normalisés de solutions natives de P3HT (Aldrich) à 1 wt% dans le *p*-xylène obtenues avec le lot entier de P3HT (□), la fraction de P3HT soluble dans le dichlorométhane (extraction au Soxhlet) (Δ) et la fraction de P3HT soluble dans le chloroforme (extraction au Soxhlet) (○).

Pour un même solvant et une même concentration, il n’a pas été possible d’obtenir des fibrilles de P3HT à partir des chaînes polymères de plus faibles masses molaires de $M_w = 15\,450\text{ g.mol}^{-1}$ (fraction dichlorométhane, Tableau 4-5). Par contre, en utilisant la fraction extraite au chloroforme de masse $M_w = 39\,200\text{ g.mol}^{-1}$, la proportion de fibrilles, obtenue par rapport à la masse de polymère total, est de 85 wt%. Celle-ci est plus importante que celle obtenue avec le lot entier de P3HT (75 wt%). Il semblerait donc que l’augmentation des masses molaires des polymères favorise l’agrégation des chaînes et la formation des fibrilles.

II-3-2 Masses molaires des fibrilles de P3HT

Dans le paragraphe précédent, il est montré qu’il est plus facile d’obtenir des fibrilles de P3HT à partir de chaînes polymères de plus hautes masses molaires. D’autre part suivant la masse molaire moyenne d’un lot de P3HT, l’élaboration de fibrilles peut prendre plus ou moins de temps et conduire à des proportions P3HT fibrille:P3HT non agrégé différentes.

En déterminant les masses molaires des chaînes polymères qui constituent les fibrilles, il est également intéressant de remarquer que ce sont principalement les chaînes de P3HT de hautes masses molaires qui participent le plus à la formation de ces nanostructures.

En effet, plusieurs échantillons ont été analysés par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) afin de déterminer les masses molaires des chaînes polymères parfaitement solubilisées présentes à la fin de l'élaboration des fibrilles d'une solution native, les masses molaires des chaînes polymère agrégées sous forme fibrillaire et les masses molaires du lot de P3HT de départ (Aldrich). La Figure 4-15 et le Tableau 4-5 rassemblent les données extraites des mesures de SEC. Les analyses sont également comparées à celles obtenues pour des fractions de P3HT de masses molaires différentes obtenues après extraction au Soxhlet avec le dichlorométhane et le chloroforme.

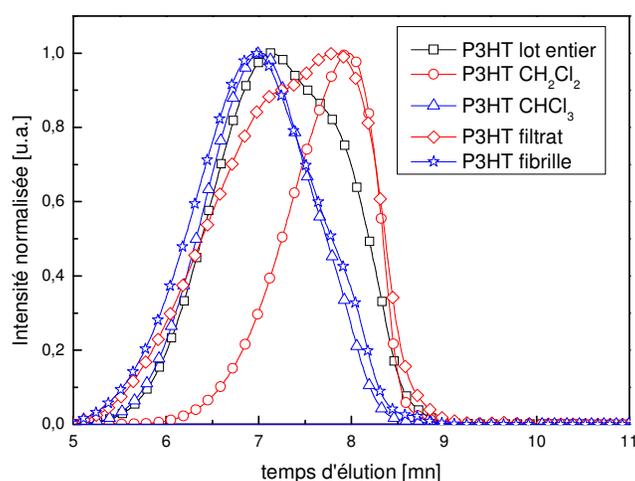


Figure 4-15. Chromatographie d'exclusion stérique obtenues pour le lot de P3HT de départ (le lot complet, la fraction soluble dans le dichlorométhane, la fraction soluble dans le chloroforme), le P3HT non agrégé (filtrat) et enfin le P3HT constituant les fibrilles d'une solution native.

	M_n [$g \cdot mol^{-1}$ Eq PS]	M_w [$g \cdot mol^{-1}$ Eq PS]	M_p [$g \cdot mol^{-1}$ Eq PS]	I_p
P3HT lot entier	18 100	44 700	34 500	2,5
P3HT fraction CH_2Cl_2	8 600	15 450	7 800	1,8
P3HT fraction $CHCl_3$	23 500	39 200	33 000	1,7
P3HT filtrat	10 900	31 450	10 200	2,8
P3HT fibrille	21 300	43 300	35 100	2,0

Tableau 4-5. Masses molaires et indice de polymolécularité obtenus par SEC en solution dans le THF en équivalent polystyrène pour le lot de P3HT de départ (le lot complet, la fraction soluble dans le dichlorométhane, la fraction soluble dans le chloroforme), le P3HT non agrégé (filtrat) et enfin le P3HT constituant les fibrilles.

La formation et l'isolement des fibrilles s'accompagnent donc d'une élimination des faibles masses molaires et une diminution de l'indice de polymolécularité passant de 2,5 à 2,0. En effet, les masses molaires des chaînes polymères constituant les fibrilles sont de 21 300 g.mol⁻¹ alors que le P3HT de départ a un M_n de 18 100 g.mol⁻¹. Les chaînes polymères non agrégées sont principalement des chaînes de faibles masses molaires avec un M_n de 10 900 g.mol⁻¹.

Lors de l'élaboration des fibrilles, se sont majoritairement les chaînes de hautes masses molaires qui s'agrègent et qui conduisent à la formation des nanostructures. Ceci est en corrélation avec le fait qu'il est plus difficile d'obtenir des fibrilles avec de plus faibles masses molaires (paragraphe précédent avec la fraction dichlorométhane). Les chromatogrammes des fractions de P3HT solubles dans le dichlorométhane et dans le chloroforme se superposent respectivement avec ceux du filtrat et des fibrilles de P3HT (Figure 4-15). Les chaînes polymères solubles dans le chloroforme participent quasiment entièrement à la formation des fibrilles alors que la fraction dichlorométhane n'y participe qu'en partie.

Cette étude des masses molaires rejoint le fait que deux populations distinctes de chaînes polymères sont présentes dans la solution native de fibrilles de P3HT (déjà évoqué chapitre 4, I-2-1) et qu'il est possible de les distinguer par leurs masses molaires :

- les chaînes de hautes masses molaires constituant les fibrilles
- les chaînes de faibles masses molaires restant parfaitement solubilisées en solution.

La limite haute masse, faible masse dépendrait alors de la solubilité des chaînes polymères et du solvant utilisé.

III - Elaboration de fibrilles de polythiophènes

Des fibrilles ont pu être obtenues avec le P3HT mais il serait intéressant d'obtenir le même type d'organisation avec d'autres polymères et d'étudier les propriétés des fibrilles ou des films de fibrilles en fonction de la nature des polymères et de leurs substituants. Ainsi des poly(3-alkylthiophène)s, des poly(alkylcyanobithiophène)s, des polythiophènes disubstitués et des polyalkylthiénylènevinylènes ont été testés en vue de l'élaboration de nanostructures fibrillaires.

Une partie de ce travail de formation de fibrilles avec d'autres polymères a été réalisée en collaboration avec les Dr. Laurence Lutsen et Wibren Oosterbaan ainsi que Fateme Banishoeib de l'université de Hasselt (IMEC/IMOMEC) en Belgique.

III-1 Elaboration de fibrilles de polyalkylthiophènes

Les poly(3-alkylthiophène)s (P3ATs) ont des structures proches de celle du P3HT (Figure 4-16) et la méthode d'élaboration des fibrilles a pu facilement être transposée pour toute la série des polyalkylthiophènes régioréguliers synthétisés via la méthode Rieke par Wibren Oosterbaan (synthèse et masses molaires en annexe).

Les PATs (P3nT) testés ont des chaînes alkyles avec n atomes de carbone allant de 3 pour le poly(3-propylthiophène) (P33T) à 9 pour le poly(3-nonylthiophène) (P39T). Des fibrilles ont été obtenues avec l'ensemble de ces polymères par un choix de solvant et de concentration appropriés.

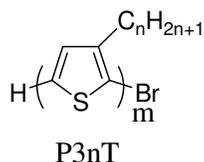


Figure 4-16. Structures des poly(alkylthiophènes) synthétisés par la méthode Rieke.

3 solvants ont été utilisés pour dissoudre les PATs. Les concentrations et températures auxquelles les polymères ont été dissous sont listées dans le Tableau 4-6 ci-dessous.

Les solutions homogènes obtenues à haute température ont été laissées à refroidir lentement jusqu'à température ambiante afin d'obtenir des fibrilles. La formation de ces fibrilles s'est accompagnée d'un changement de couleur des solutions de l'orange au rouge-violet lié à l'agrégation des chaînes polymère entre elles. Pour le P33T qui est le polymère le moins soluble de la série, une solution homogène dans le chlorobenzène à chaud n'a pu être obtenue qu'après filtration à chaud sur membrane 0,45 µm. Dans ce cas, seules les plus faibles masses sont récupérées et ne sont pas représentatives du lot entier de P33T. Pour les autres

polymères, plus solubles dans le chlorobenzène, le *p*-xylène et la cyclohexanone, la filtration n'a pas été nécessaire.

polymère	Chlorobenzène			<i>p</i> -xylène			Cyclohexanone		
	<i>C</i> [wt%]	<i>T</i> [°C]	Couleur	<i>C</i> [wt%]	<i>T</i> [°C]	Couleur	<i>C</i> [wt%]	<i>T</i> [°C]	Couleur
P33T ^c	<0,005 ^a	120	orangé	0,05 ^b	120	marron			
P34T	0,5	80	violet	0,1	120	violet			
P35T	2	80	orange	0,5	80	violet			
P36T ^d				1,5	80	violet	<0,005 ^a	150	rouge foncé
P37T				2	80	orange	0,5	120	rouge foncé
P37T							2	100	rouge foncé
P38T							0,05	100	rouge foncé
P39T							0,1	100	violet

^a La solution a été filtrée sur 0,45µm avant d'atteindre la température ambiante ^b solubilité insuffisante. ^c une solution à 0,01 wt% dans le CS₂ a été chauffée à 45°C et passée 10 min aux ultrasons. Lors du refroidissement la solution est devenue rouge. ^d valeurs obtenues avec le lot de P3HT (Aldrich) étudié précédemment.

Tableau 4-6. Concentrations *C* et températures *T* utilisées pour élaborer des solutions homogènes de polymères ; couleur de la solution après refroidissement à température ambiante.

Il apparaît donc que la solubilité des polymères augmente avec la longueur des chaînes alkyles latérales alors que le pouvoir solvatant des solvants utilisés diminue dans l'ordre chlorobenzène > *p*-xylène > cyclohexanone. Il n'y a cependant pas de logique apparente dans le choix des solvants en fonction de leurs caractéristiques physiques (Tableau 4-1).

Les changements de couleur observés témoignent d'un décalage de la bande d'absorption à 450 nm vers les plus grandes longueurs d'onde et l'apparition de bandes vibroniques à plus faibles énergies. La Figure 4-17 rassemble les spectres d'absorption pour l'ensemble des polymères. Pour chaque graphe, le spectre d'absorption du polymère parfaitement solvato est mis en référence.

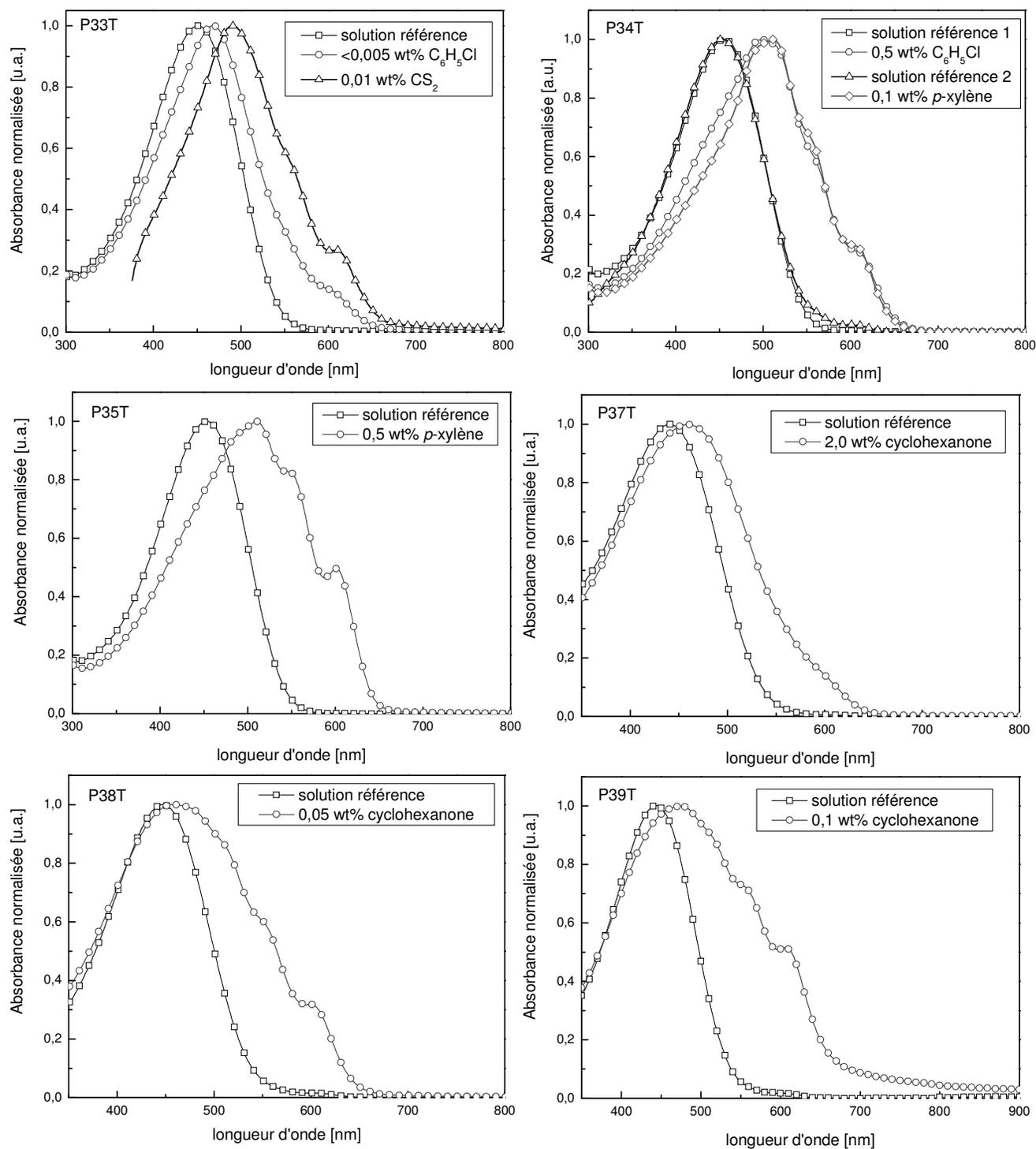


Figure 4-17. Spectres d'absorption de solutions de P3nT (n allant de 3 à 8) à une concentration C dans un solvant donné laissées évoluer à température ambiante pendant 48 heures.

Des dépôts par trempage de substrats de silicium ont été réalisés pour l'ensemble de ces solutions. Il a ainsi été possible de vérifier la formation de fibrilles et de comparer leurs dimensions et leurs structures à partir des images AFM obtenues sur ces substrats (Figure 4-18). Ces images ont été réalisées par Dr. Olivier Douh ret de l'IMEC (IMOMEC), Belgique.

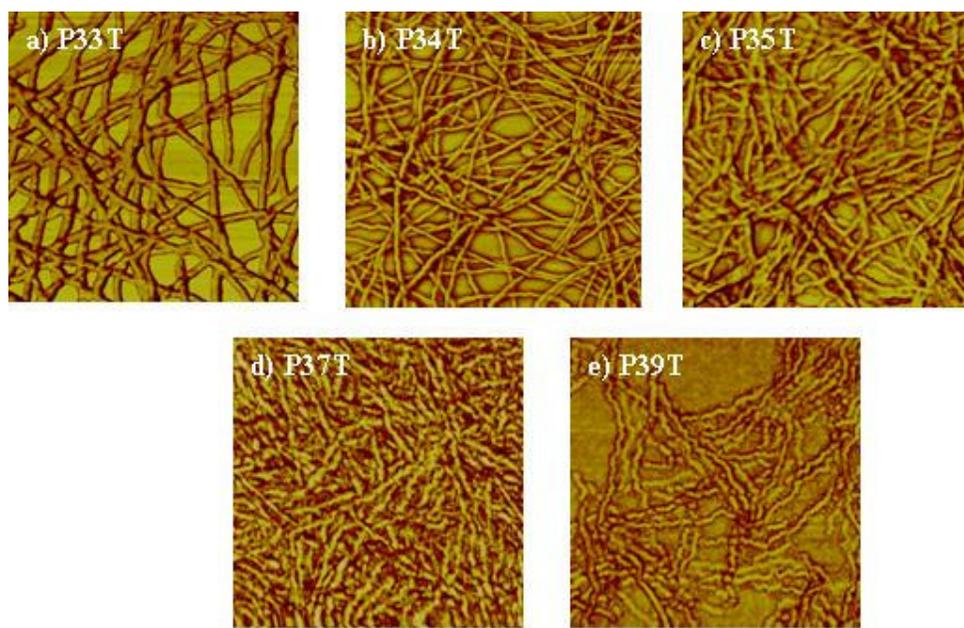


Figure 4-18. Images AFM (mode non contact tapping, contraste de phase, $1 \times 1 \mu\text{m}^2$) obtenues avec des solutions natives de (a) P33T à $<0,005 \text{ wt}\%$ dans le chlorobenzène, (b) P34T à $0,1 \text{ wt}\%$ dans le *p*-xylène, (c) P35T à $0,5 \text{ wt}\%$ dans le *p*-xylène, (d) P37T à $2 \text{ wt}\%$ dans la cyclohexanone, (e) P39T à $0,1 \text{ wt}\%$ dans la cyclohexanone, d pos es sur substrats de silicium par trempage pendant 1 minute dans les solutions.

A partir des images AFM r alis es sur les substrats recouverts de fibrilles de P33T, P34T, P35T, P37T et P39T, peu de différences au niveau des épaisseurs (5 -10 nm), longueurs (0,5 - 4 μm) et largeurs (20 nm) des structures sont mesurables. Il est nécessaire de faire des analyses plus précises par diffraction des rayons X pour pouvoir observer des différences de structure ou d'organisation li es aux longueurs des chaines latérales. Ces analyses ont été men es par l'IMEC et l'Université de Hasselt en Belgique. Elles ont été r alis es sur silicium à partir de solutions enrichies en fibrilles ($> 95 \text{ wt}\%$ de fibrilles en solution/polymère non agrégé). La Figure 4-19 montre les spectres de diffraction obtenus sur des fibrilles de P33T, P34T, P35T, P36T, P38T et P39T.

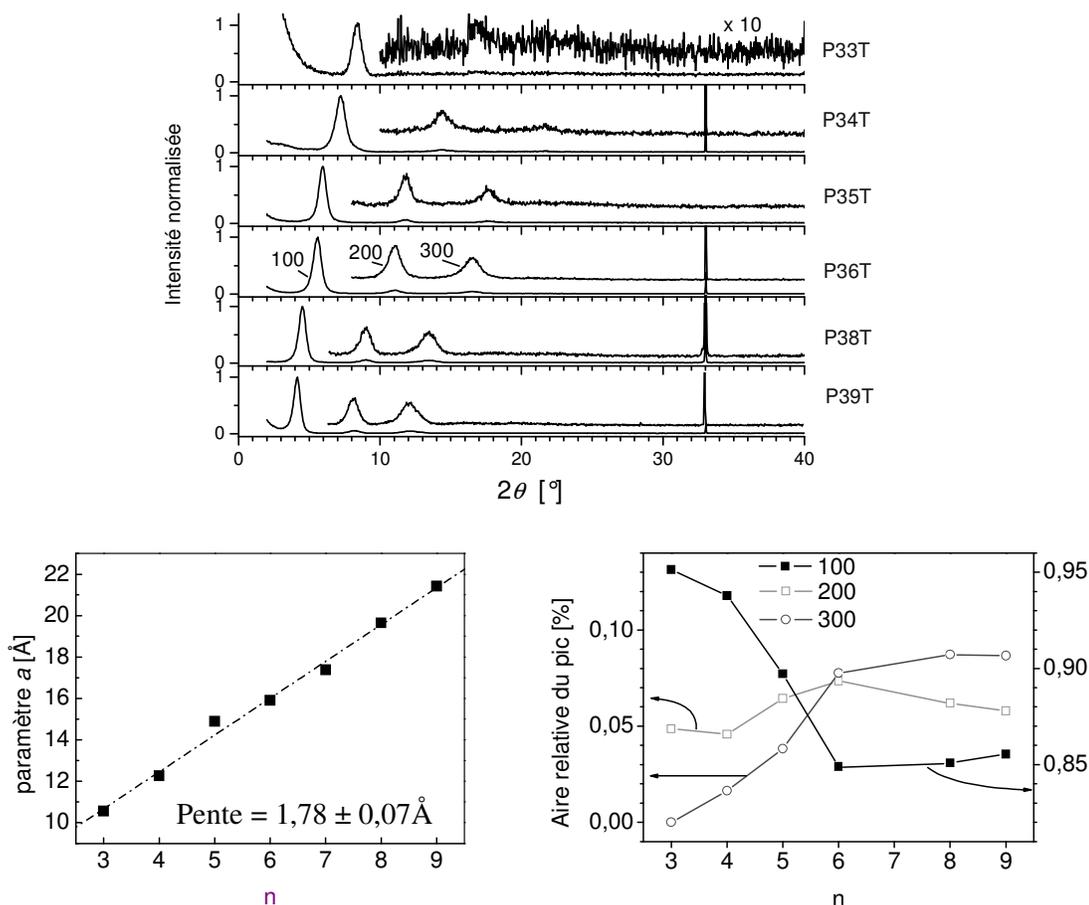


Figure 4-19. Spectres de diffraction des rayons X aux grands angles sur substrats de silicium obtenus à partir de solutions enrichies (>95 wt%) de (a) P33T, (b) P34T, (c) P35T, (d) P36T, (e) P38T, (f) P39T, évolution de la distance inter-chaîne suivant le nombre d'atome de carbone n de la chaîne latérale et aires relatives des différents pics de diffraction.

Comme observé pour les fibrilles de P3HT, le pic de diffraction 100 correspond à la distance entre deux lamelles qui est en fait la distance inter-chaîne au sein de la fibrille. En reportant ce paramètre en fonction du nombre d'atomes de carbone de la chaîne alkyle latérale des P3nT (Figure 4-19), on remarque une dépendance linéaire avec une pente de 1,78. Cependant pour une même distance inter-chaîne plusieurs organisations des chaînes sont possibles. La Figure 4-20 montre les différentes organisations envisageables. Pour le P3HT, une pente de 1,25 correspond à une organisation avec interdigitation totale des chaînes alkyles et une pente de 2,50 à une organisation sans aucune interdigitation²³.

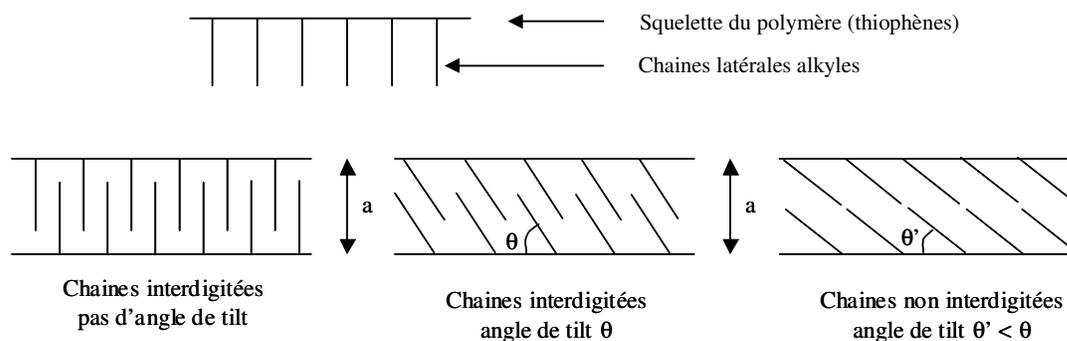


Figure 4-20. Schéma d'organisation possible pour des chaînes de poly(3-alkylthiophène).

Cependant comme indiqué Figure 4-20, un angle de tilt des chaînes alkyles latérales peut conduire à des changements de pentes. Pour un angle de tilt de 50° , communément adopté pour du P3HT²³, une pente de 1,9 correspond dans ce cas à une organisation sans aucune interdigitation des chaînes²³. Dans notre cas, une pente de 1,78 est observée ce qui pourrait correspondre à ce modèle en considérant ce même angle de tilt des chaînes latérales de 50° .

D'autre part, en regardant l'évolution de l'aire relative des pics de diffraction 200 et 300, il est remarquable que celle-ci augmente avec le nombre d'atome de carbone de la chaîne alkyle latérale. Il y a une forte augmentation lorsque le nombre augmente de 3 à 6 puis une stabilisation entre 6 et 9 atomes de carbone. Cela signifie que plus la chaîne latérale est longue plus l'ordre moléculaire au sein de la fibrille est important.

Des caractérisations en dispositifs transistors sont également en cours pour étudier l'effet des longueurs de chaînes latérales et donc de l'ordre moléculaire des fibrilles sur les mobilités des charges au sein de ces nanostructures.

III-2 Elaboration de fibrilles de poly(alkylcyanobithiophènes) et de poly(3-alkoxy-4-méthylthiophènes)

De la même manière que pour les PATs des essais d'organisation sous forme fibrillaire ont été réalisés avec les polythiophènes synthétisés au LEMOH. Différents types de polymères ont été testés : des copolymères alternés avec des unités thiophènes monosubstituées et des homopolymères comportant des unités thiophènes disubstituées.

III-2-1 Elaboration de fibrilles de poly(alkylcyanobithiophènes)

Des essais réalisés avec des fractions de plus hautes masses molaires (fraction chloroforme extraite au Soxhlet) de copolymères alternés (régiorégularité de ~ 80 %) avec des motifs monosubstitués ont conduit à la formation de structures fibrillaires : les tests ont été effectués avec **P_{D1}**, **P_{D2}**, **P_{D3}** (pas assez de fraction chloroforme pour **P_{D4}**) dont les structures sont représentées Figure 4-21.

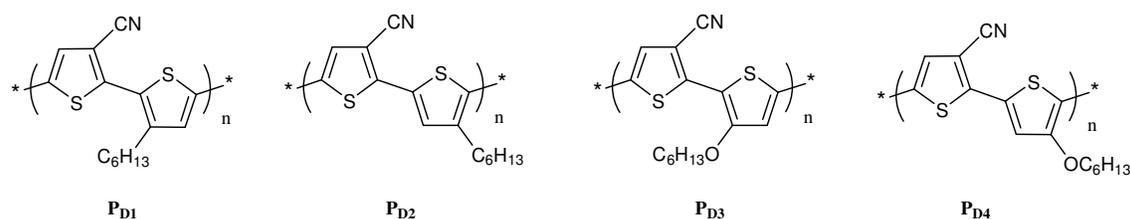


Figure 4-21. Structure des copolymères alternés comportant des thiophènes monosubstitués.

De la même manière que pour les PATs, les changements de couleur des solutions observés sont accompagnés d'une apparition de structures vibroniques à plus faibles énergies (Figure 4-22).

L'intensité des structures vibroniques observées pour **P_{D1}** est beaucoup plus importante que pour **P_{D2}** et **P_{D3}**. Comme cela a été montré au paragraphe II-3, les masses molaires des polymères ont une importance quant à la vitesse de formation des fibrilles et à leur proportion en solution par rapport aux chaînes polymères non agrégées. En reprenant les valeurs des masses molaires des fractions chloroforme de ces polymères (chapitre 2, I-2-2) **P_{D1}** a une masse M_w de 5820 g.mol⁻¹ plus élevée que **P_{D2}** ($M_w = 2400$ g.mol⁻¹) et que **P_{D3}** ($M_w = 2470$ g.mol⁻¹). Cela peut expliquer cette proportion plus importante de fibrilles en solution pour **P_{D1}** que pour les autres polymères.

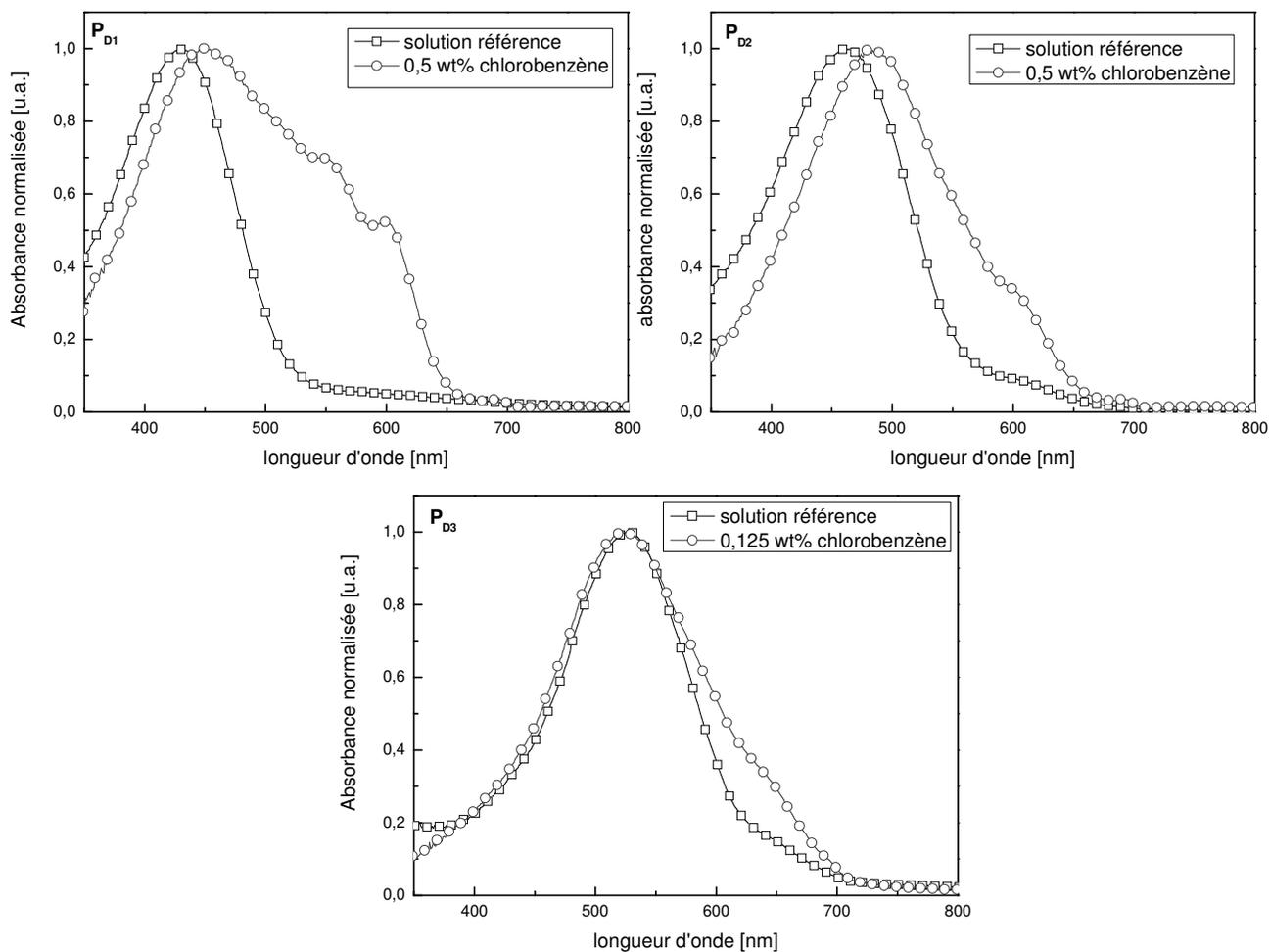


Figure 4-22. Spectres d'absorption des solutions natives de **P_{D1}**, **P_{D2}**, **P_{D3}** à une concentration C dans le chlorobenzène laissées évoluer à température ambiante pendant 48 heures.

Des fibrilles ont pu être obtenues malgré des masses molaires faibles comme le montrent les images AFM (Figure 4-23) réalisées sur des substrats de silicium trempés dans les solutions natives de fibrilles.

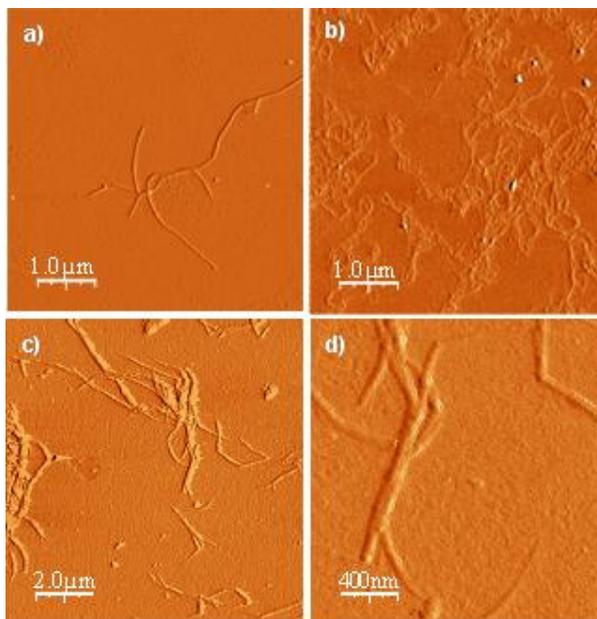


Figure 4-23. Images AFM (mode non contact tapping, contraste de phase) obtenues avec des solutions natives de (a) P_{D2} à 0,5 wt%, (b) P_{D1} à 0,125 wt%, (c, d) P_{D3} à 0,125 wt% dans le chlorobenzène, déposées sur substrats de silicium par trempage pendant 20 secondes dans les solutions.

D'autres mesures de diffraction de rayons X sur ces polymères sous forme de fibrilles permettraient de définir l'organisation des copolymères au sein des fibrilles et de la comparer à celle de film de polymère non agrégé en solution.

III-2-2 Elaboration de fibrilles de poly(3-alkoxy-4-méthylthiophènes)

Concernant maintenant l'ensemble des tests effectués avec les polymères ayant des thiophènes disubstitués (poly(3-alkoxy-4-méthylthiophène) P_3 ou poly(3-fluoroalkoxy-4-méthylthiophène) P_5 dont les structures sont représentées Figure 4-24, il n'a pas été possible d'élaborer des solutions stables comportant des fibrilles.

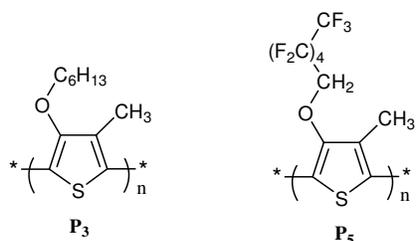


Figure 4-24. Structures des homopolymères disubstitués.

La présence des deux groupements latéraux pourrait, à cause des gênes stériques, empêcher une bonne planéité des chaînes polymères et ainsi ne pas favoriser la formation de structure fibrillaire.

III-3 Essais d'élaboration de fibrilles de polyalkylthiénylènevinylène

Des essais pour obtenir des fibrilles de polyalkylthiénylènevinylènes ont été réalisés. Ces polymères synthétisés par Fateme Banishoeib présentent une forte planéité de part la présence de la double liaison en α du cycle thiophénique (synthèses et masses en annexes)^{28, 29}. Cette propriété devrait faciliter l'agrégation des chaînes polymères sous forme fibrillaire.

Deux polymères, comportant des motifs thiophènes monosubstitué ou disubstitué, ont été testés (Figure 4-25).

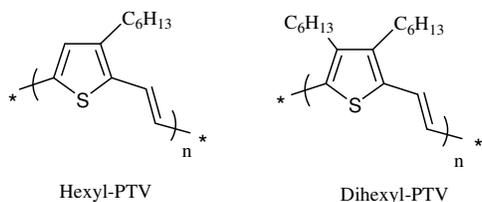


Figure 4-25. Structures des poly(hexylthiénylènevinylènes) testés.

Des essais ont été effectués dans la cyclohexanone, le *p*-xylène et le chlorobenzène à différentes concentrations. Pour le Hexyl-PTV des concentrations de 0,05 wt% dans le *p*-xylène et de 0,5 wt% dans le chlorobenzène, aucune modification des spectres d'absorption en solution n'a été observée même après plusieurs jours à température ambiante. De la même manière des essais pour le Dihexyl-PTV dans le *p*-xylène et le chlorobenzène à 1 wt% et la cyclohexanone à 4 wt% n'ont pas conduit à de modification des spectres d'absorption. Des

dépôts sur silicium ont néanmoins été effectués et observés par AFM (Figure 4-26). Ce travail a été réalisé par Dr. Olivier Douhéret de l'IMEC (IMOMEC), Belgique.

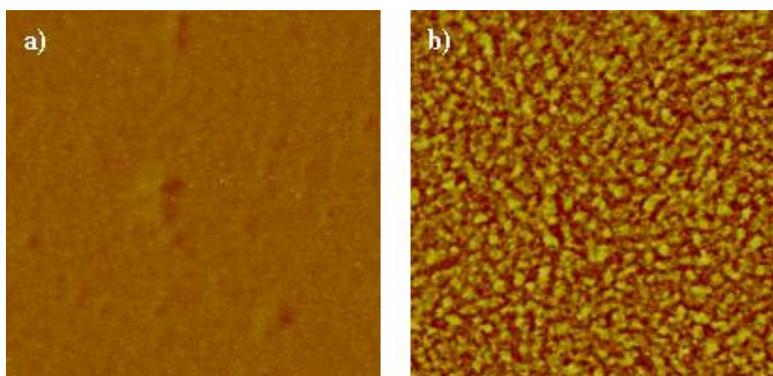


Figure 4-26. Images AFM (mode non contact tapping, $1 \times 1 \mu\text{m}^2$) obtenues avec des solutions de Hexyl-PTV à (a) 0,05 wt% dans le *p*-xylene et (b, c) 0,05 wt% dans le chlorobenzène après élimination des chaînes polymères solubles dans le chloroforme (séparation au Soxhlet) déposée sur substrat de silicium par trempage pendant 1 minute dans les solutions.

En observant les images AFM, il est possible de distinguer une nanostructuration du polymère mais il n'a pas été possible d'obtenir de structure fibrillaire avec ce type de polymère.

Les tests effectués avec les systèmes monosubstitués des PATs ou des copolymères \mathbf{P}_{D1} , \mathbf{P}_{D2} et \mathbf{P}_{D3} ont conduit à l'obtention de structures fibrillaires. Pour des structures finalement proches de celle du P3HT, la méthode d'élaboration des fibrilles a pu être facilement adaptée à ce type de polymère. Par contre, les essais effectués avec des polythiophènes disubstitués \mathbf{P}_3 , \mathbf{P}_5 ou des systèmes à base de thiénylènevinylènes n'ont pas donné de résultats satisfaisants malgré une nanostructuration observée sur un échantillon. Ces structures plus complexes nécessitent une optimisation de la méthode d'élaboration de fibrilles à moins que celles-ci ne conduisent finalement pas à ce type d'organisation supramoléculaire.

Conclusion

Par l'utilisation du *p*-xylène comme solvant d'élaboration des fibrilles de P3HT il a été possible d'obtenir des solutions concentrées de fibrilles de P3HT régiorégulier. Les différentes caractérisations ont montré que ces objets sont très ordonnés à l'échelle

nanométrique et sont constitués de chaînes polymères très planes et très conjuguées. A la fin du processus de formation, les chaînes polymères existent sous une forme parfaitement solubilisées et sous forme fibrillaires. Par une technique d'isolement des fibrilles, il a été possible de contrôler en solution le pourcentage de fibrilles par rapport au polymère non structuré. A partir de ces solutions, des films dont la proportion de fibrilles et donc de matériau structuré est variable et parfaitement ajustable ont été obtenus. Enfin, cette approche de structuration des chaînes polymères a été étendue à plusieurs polyalkylthiophènes ou autres polythiophènes substitués.

Des tests en dispositifs électroniques ou optoélectroniques doivent maintenant être réalisés afin de caractériser leurs propriétés de transport et évaluer leurs performances en cellules photovoltaïques.

1. Yang, X.; Loos, J.; Veenstra, S. C.; Verhees, W. J. H.; Wienk, M. M.; Kroon, J. M.; Michels, M. A. J.; Janssen, R. A. J., Nanoscale Morphology of High-Performance Polymer Solar Cells. *Nano Letters* **2005**, *5*, 579-583.
2. Savenije, T. J.; Kroeze, J. E.; Yang, X.; Loos, J., The formation of crystalline P3HT fibrils upon annealing of a PCBM:P3HT bulk heterojunction. *Thin Solid Films* **2006**, 511-512, 2-6.
3. Yang, X.; Loos, J., Toward High-Performance Polymer Solar Cells: The Importance of Morphology Control. *Macromolecules* **2007**, *40*, (5), 1353-1362.
4. Erb, T.; Zhokhavets, U.; Gobsch, G.; Raleva, S.; Stühn, B.; Schilinsky, P.; Waldauf, C.; Brabec, C., Correlation Between Structural and Optical Properties of Composite Polymer/Fullerene Films for Organic Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 1193-1196.
5. Chirvase, D.; Parisi, J.; Hummelen, J. C.; Dyakonov, V., Influence of nanomorphology on the photovoltaic action of polymer-fullerene composites. *Nanotechnology* **2004**, *15*, 1317-1323.
6. Zhokhavets, U.; Erb, T.; Hoppe, H.; Gobsch, G.; Sariciftci, N. S., Effect of annealing of poly(3-hexylthiophene)/fullerene bulk heterojunction composites on structural and optical properties. *Thin Solid Films* **2006**, *496*, 679-682.
7. Leclère, P.; Surin, M.; Brocorens, P.; Cavallini, M.; Biscarini, F.; Lazzaroni, R., Supramolecular assembly of conjugated polymers: from molecular engineering to solid-state properties. *Mater. Sci. Eng.* **2006**, *R 55*, 1-56.
8. Zhang, X.; Zhang, X.; Zou, K.; Lee, C.-S.; Lee, S.-T., Single-Crystal Nanoribbons, Nanotubes, and Nanowires from Intramolecular Charge-Transfer Organic Molecules. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3527-3532.
9. Grimsdale, A. C.; Müllen, K., The Chemistry of Organic Nanomaterials. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5592-5629.
10. Yagai, S.; Monma, Y.; Kawauchi, N.; Karatsu, T.; Kitamura, A., Supramolecular Nanoribbons and nanoropes Generated from Hydrogen-Bonded Supramolecular Polymers Containing Perylene Bisimide Chromophores. *Organic Letters* **2007**, *9*, (6), 1137-1140.
11. Goto, H., Cholesteric Liquid Crystal Inductive Asymmetric Polymerization: Synthesis of Chiral Polythiophene Derivatives from Achiral Monomers in a Cholesteric Liquid Crystal. *Macromolecules* **2007**, *40*, 1377-1385.
12. Dautel, O. J.; Robitzer, M.; Lère-Porte, J.-P.; Serein-Spirau, F.; Moreau, J. J. E., Self-organized Ureido Substituted Diacetylenic Organogel. Photopolymerization of one-dimensional supramolecular assemblies to give conjugated nanofibers. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16213-16223.
13. Leclère, P.; Surin, M.; Viville, P.; Lazzaroni, R.; Kilbinger, A. F. M.; Henze, O.; Feast, W. J.; Cavallini, M.; Biscarini, F.; Schenning, A. P. H. J.; Meijer, E. W., About Oligothiophen Self-Assembly: From Aggregation in Solution to Solid-State Nanostructures. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4452-4466.
14. 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.
15. Hiorns, R. C.; de Bettignies, R.; Leroy, J.; Bailly, S.; Firon, M.; Sentain, C.; Khoukh, A.; Preud'homme, H.; Dagron-Lartigau, C., High Molecular Weights, Polydispersities, and Annealing Temperatures in the Optimization of Bulk-Heterojunction Photovoltaic Cells Based on Poly(3-hexylthiophene) or Poly(3-butylthiophene). *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 2263-2273.
16. Kline, R. J.; McGehee, M. D.; Kadnikova, E. N.; Liu, J.; Frechet, J. M. J.; Toney, M. F., Dependence of Regioregular Poly(3-hexylthiophene) Film Morphology and Field-Effect Mobility on Molecular Weight. *Macromolecules* **2005**, *38*, 3312-3319.
17. Verilhac, J.-M.; LeBlevenec, G.; Djurado, D.; Rieutord, F.; Chouiki, M.; Travers, J.-P.; Rron, A., Effect of macromolecular parameters and processing conditions on supramolecular organisation, morphology and electrical transport properties in thin layers of regioregular poly(3-hexylthiophene). *Synthetic Metals* **2006**, *156*, (11-13), 815-823.
18. Zhang, R.; Li, B.; Lovu, M. C.; Jeffries-EL, M.; Sauv e, G.; Cooper, J.; Jia, S.; Tristam-Nagle, S.; Smilgies, D. M.; Lambeth, D. N.; McCullough, R. D.; Kowalewski, T., Nanostructure Dependence of Field-Effect Mobility in Regioregular Poly(3-hexylthiophene) Thin Film Effect Transistors. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3480-3480.
19. Ihn, K. J.; Moulton, J.; Smith, P., Whiskers of Poly(3-alkylthiophene)s. *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.* **1993**, *31*, 735-742.
20. Hotta, S.; Rughooputh, S. D. D.; Heeger, A. J.; Wudl, F., Spectroscopic studies of soluble poly(3-alkylthienylenes). *Macromolecules* **1987**, *20*, 212-215.
21. Fa id, K.; Fr echette, M.; Ranger, M.; Mazerolle, L.; L evesque, I.; Leclerc, M., Chromic phenomena in regioregular and nonregioregular polythiophene derivatives. *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 1390-1396.

22. Garreau, S.; Leclerc, M.; Errien, N.; Louarn, G., Plana-to-nonplanar conformational transition in thermochromic polythiophenes: A spectroscopic study. *Macromolecules* **2003**, 36, (3), 692-697.
23. Yamamoto, T.; Komarudin, D.; Ara, M.; Lee, B.-L.; Suganuma, H.; Asakawa, N.; Inoue, Y.; Kubota, K.; Sasaki, S.; Fukuda, T.; Matsuda, H., Extensive studies on p-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.
24. Merlo, J. A.; Frisbie, C. D., Field Effect Transport and Trapping in Regioregular Polythiophene Nanofibers. *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, (19169-19179).
25. Siringhaus, H.; Brown, P. J.; Friend, R. H.; Nielsen, N. M.; Bechgaard, K.; Langeveld-Voss, B. M. W.; Spiering, A. J. H.; Janssen, R. A. J.; Meijer, E. W.; Herwig, P.; de Leeuw, D. M., Two-dimensional charge transport in self-organized, high-mobility conjugated polymers. *Nature* **1999**, 401, 685-688.
26. Verilhac, J.-M. Transistors organiques à base de dérivés du polythiophène. Effets de la structure moléculaire et supramoléculaire. Thèse de Doctorat, CEA Grenoble - INP Grenoble, Grenoble, 2006.
27. Kiriya, N.; Jähne, E.; Adler, H.-J.; Schneider, M.; Kiriya, A.; Gorodyska, G.; Minko, S.; Jehnichen, D.; Simon, P.; Fokin, A. A.; Stamm, M., One-Dimensional Aggregation of Regioregular polyalkylthiophenes. *Nano Letters* **2003**, 3, (6), 707-712.
28. F. Banishoeib¹, S. F., T.J. Cleij¹, L. Lutsen² and D. Vanderzande^{1, 2} The synthesis of poly(thienylene vinylene) derivatives via the dithiocarbamate route: low band gap p-type conjugated polymers for photovoltaics. *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **2007**, 37, 237-240.
29. Nguyen, L. H.; Günes, S.; Neugebauer, H.; Sariciftci, N. S.; Banishoeib, F.; Henckens, A.; Cleij, T.; Lutsen, L.; Vanderzande, D., Precursor route poly(thienylene vinylene) for organic solar cells: Photophysics and photovoltaic performance *Solar Energy Materials & Solar Cells* **2006**, 90, (17), 2815-2828.

Etude des fibrilles de polythiophènes en cellules photovoltaïques



Introduction

L'auto-assemblage des chaînes polymères de P3HT sous forme de fibrilles a pu être obtenu en solution. Les nanostructures élaborées, une fois déposées sur un substrat, conservent leur organisation et montrent un degré d'ordre important.

Comme déjà évoqué chapitres 1 et 4, l'intérêt d'obtenir des matériaux conjugués très organisés réside dans le fait qu'ils permettent à priori d'améliorer le transport de charge. De plus pour les cellules photovoltaïques, l'obtention d'une structuration de la couche active à partir d'un procédé d'élaboration simple et sans nécessité de traitement thermique permettrait d'envisager plus sereinement des applications sur substrats souples. Il était donc intéressant d'étudier l'influence de l'organisation des chaînes polymères sur les propriétés électroniques de transport de ces nanostructures.

Une première partie de ce chapitre est donc consacrée aux propriétés électroniques des fibrilles uniques de P3HT seules ou sous forme de film fibrillaire, puis dans une deuxième partie en mélange avec le PCBM pour des applications photovoltaïques. Une attention particulière a été portée sur les performances des cellules photovoltaïques sans traitement post déposition. Enfin, une dernière partie de ce chapitre aborde l'obtention d'une couche active avec morphologie optimale composée uniquement d'objets unidimensionnels, à savoir des mélanges fibrilles de P3HT/nanotubes de carbone.

I – Etude des propriétés électroniques des fibrilles de P3HT

L'obtention de fibrilles de polythiophènes et plus précisément de P3HT conduit à l'obtention d'objets très ordonnés dont l'organisation est dirigée par les interactions π entre noyaux aromatiques. La structuration et l'organisation des chaînes polymères sont ainsi fortement modifiées. L'impact sur la délocalisation et le transport des charges a alors été étudié soit sur des fibrilles uniques soit sur des films fibrillaires de P3HT.

I-1 Délocalisation des charges dans une fibrille de P3HT

L'élaboration de transistor à fibrille unique de P3HT a déjà été réalisée¹, montrant un bon transport de charge dans ces nanostructures avec des mobilités à hauteur de $0,02 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Afin de mieux observer la délocalisation des charges dans ces nanofibrilles, des études de Microscopie à Force Electrostatique (EFM) ont été réalisées en collaboration avec Dominique Vuillaume et Denis Tondelieu de l'IEMN de Lille. Cette technique, déjà utilisée pour étudier par exemple les nanotubes de carbone² ou des îlots de pentacène³, permet d'injecter des charges dans des couches organiques ou dans des objets de taille nanométrique et d'observer leur délocalisation.

Des dépôts de fibrilles de P3HT ont été réalisés par trempage d'un substrat de silicium dans une solution native de fibrilles dans le p-xylène (0,005 wt% pendant 10 s). Ce dépôt permet d'obtenir à la fois des fibrilles isolées et des fibrilles connectées les unes aux autres. Les substrats de silicium utilisés sont recouverts d'une couche d'oxyde de 45 \AA pour isoler les fibrilles du silicium conducteur. Une première phase de l'étude consiste à injecter des charges dans la HOMO d'une fibrille de P3HT puis ensuite de regarder à l'aide de la technique EFM la délocalisation des charges sur la fibrille. La Figure 5-1 montre une image AFM classique avec le point d'injection de charges et l'image EFM obtenue après injection.

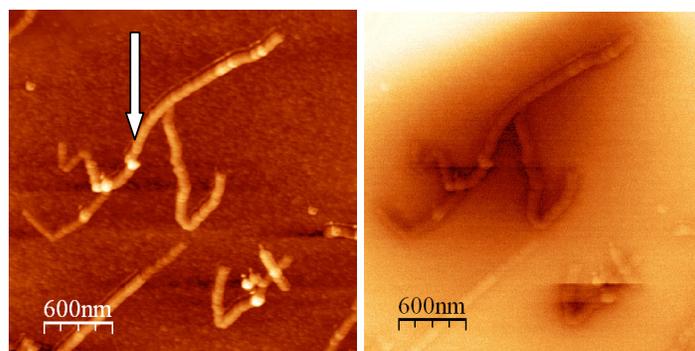


Figure 5-1. Images EFM effectuées sur des fibrilles de P3HT avant et après injection à + 3 V pendant 1 minute ($V_{\text{EFM}} = -2 \text{ V}$, lift = 80 nm).

Après injection, on observe la présence de trous dans la fibrille (le signal EFM est plus négatif (sombre) sur la fibre). Les charges se sont délocalisées tout le long de la fibrille et également dans les ramifications ou fibrilles connectées. Il y a également de la diffusion dans l'oxyde autour des fibrilles. La délocalisation s'est effectuée sur toute la longueur de la fibrille sans être perturbée par la présence de défauts intrinsèques à la fibrille ou à la présence de connections et de barrières physiques. D'autres tests pourraient être réalisés sur des fibrilles plus longues. D'autre part, une étude quantitative permettrait d'obtenir des mesures de mobilités des charges suivant la longueur des nanostructures.

I-2 Mobilités des charges dans un film de P3HT fibrillaire

Un des paramètres important pour le rendement d'une cellule photovoltaïque est la mobilité des porteurs de charges au sein de la couche active dont l'épaisseur est comprise entre 80-100 nm et qui s'étend sur des surfaces de plusieurs millimètres ou centimètres carrés. Avoir un matériau avec une bonne mobilité est de la première importance. Le transport de charges concerne dans ce cas le matériau dans tout son volume et non pas l'objet unique. Afin de déterminer la mobilité d'un film de P3HT fibrillaire, des dispositifs transistors ont été réalisés.

I-2-1 Préparation des échantillons

Trois films ont été préparés à partir de solutions comportant différents pourcentages de fibrilles de P3HT:

- une solution à 0,05 wt% dans le chloroforme contenant uniquement des chaînes polymères parfaitement dissoutes, sans agrégation.
- une solution à 0,05 wt% dans le *p*-xylène contenant 75 wt% de P3HT sous forme de fibrilles et 25 wt% de chaînes polymères non agrégées.
- une solution à 0,05 wt% dans le *p*-xylène contenant 97 wt% de P3HT sous forme de fibrilles et 3 wt% de chaînes polymères non agrégées.

Des films homogènes, recouvrant totalement le canal du transistor ont été obtenus à partir des trois solutions décrites ci-dessus (images AFM, chapitre 4, Figure 4-7). Le schéma Figure 5-2 représente les dispositifs transistors réalisés avec le Dr. Jean-marie Verilhac du CEA Grenoble DRT/LITEN/DTNM/LCH.

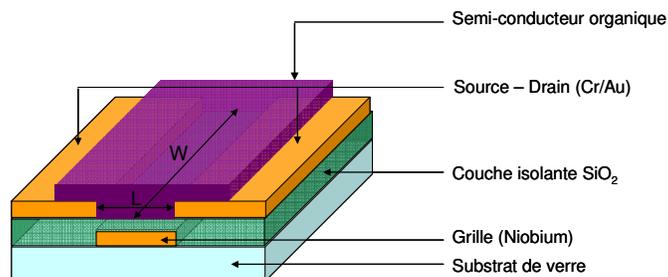


Figure 5-2. Schéma représentant un dispositif transistor organique, de largeur de canal W et de longueur de canal L, préparé au CEA/LITEN.

I-2-2 Mobilités mesurées en fonction du pourcentage de fibrilles

L'ensemble des mesures effectuées est réalisé en boîte à gants sous atmosphère inerte. La Figure 5-3 représente les courbes de sortie $I_{DS} = f(V_{DS})$ et les courbes de transfert en régime de saturation $I_{DS} = f(V_g)$ caractéristiques d'un transistor organique.

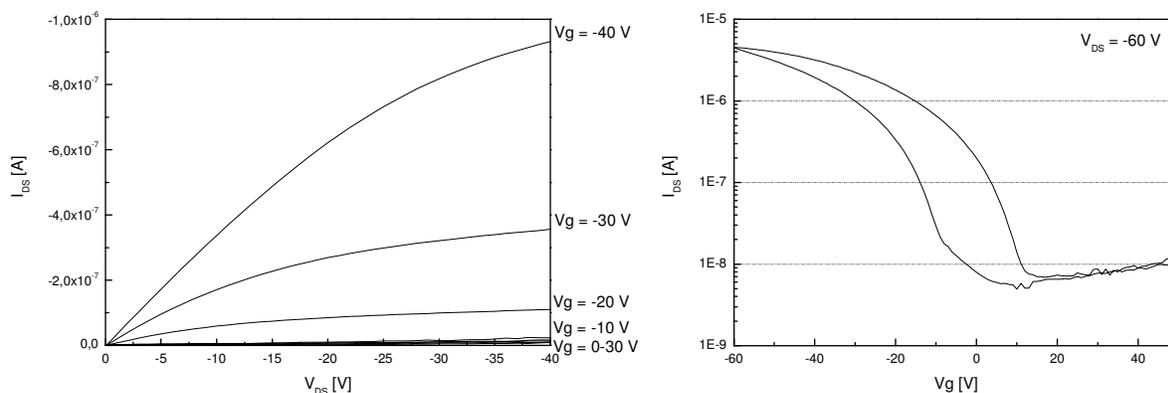


Figure 5-3. Caractéristiques $I_{DS} = f(V_{DS})$ en fonction de V_g et $I_{DS} = f(V_g)$ pour $V_{DS} = -60$ V mesurées pour un transistor de longueur de canal de $5 \mu\text{m}$ pour un film de P3HT contenant 75 wt% de fibrilles.

Si la tension de grille varie de 20 V à -40 V, seule la configuration en canal de trous (tension négative de la grille) conduit à une courbe caractéristique de transistor. Les films de P3HT se comportent comme des semi-conducteurs de type p.

A partir des courbes de transferts en régime de saturation, il est possible d'extraire les courants en circuit ouvert I_{off} , le ratio I_{on}/I_{off} et les mobilités μ . Ces données sont répertoriées dans le Tableau 5-1 ci-dessous.

Composition des films	0 wt% fibrille		75 wt% fibrille		97 wt% fibrille	
	$L=5 \mu\text{m}$	$L=20 \mu\text{m}$	$L=5 \mu\text{m}$	$L=20 \mu\text{m}$	$L=5 \mu\text{m}$	$L=20 \mu\text{m}$
I_{on}/I_{off}	941	331	670	201	982	242
I_{off} [A]	$-4,05 \cdot 10^{-10}$	$-6,88 \cdot 10^{-10}$	$-8,92 \cdot 10^{-9}$	$-4,95 \cdot 10^{-9}$	$-1,13 \cdot 10^{-8}$	$-8,44 \cdot 10^{-9}$
μ [$\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$]	$1,90 \cdot 10^{-4}$	$4,51 \cdot 10^{-4}$	$1,57 \cdot 10^{-3}$	$1,30 \cdot 10^{-3}$	$4,02 \cdot 10^{-3}$	$4,12 \cdot 10^{-3}$

Tableau 5-1. Caractéristiques moyennes de transistors (3 dispositifs testés) dans le régime de saturation avec $V_{DS} = -60$ V.

Les courants I_{off} correspondent au courant résiduel dans le matériau lorsqu'aucune tension de grille n'est appliquée. Ceux mesurés pour les films fibrillaires sont plus élevés que celui obtenu avec un film de P3HT classique d'un facteur 10. Ce courant résiduel est lié au fait que les fibrilles de P3HT sont plus facilement oxydables qu'un film de P3HT classique et qu'il reste des porteurs de charges créés par une atmosphère oxydante (air). Le dopage à l'air du P3HT étant réversible, ces porteurs de charges résiduels peuvent être annulés pour $V_g = 10$ V (Figure 5-3).

Les rapports I_{on}/I_{off} mesurés sont par contre très faibles autour de 200 à 1000 alors que des rapports de 10^5 sont attendus pour un bon fonctionnement de transistor (cependant comparables avec les rapports obtenus pour le film de P3HT classique). Pour les mêmes

raisons que décrites précédemment, le I_{off} est plus élevé pour les fibrilles que pour le P3HT non structuré. Cela pourrait être amélioré par un dédopage poussé des couches organiques avant mesure.

La Figure 5-4 montre l'évolution de la mobilité μ , extraite des courbes I-V dans le régime de saturation, en fonction du pourcentage de fibrilles de P3HT présent initialement en solution.

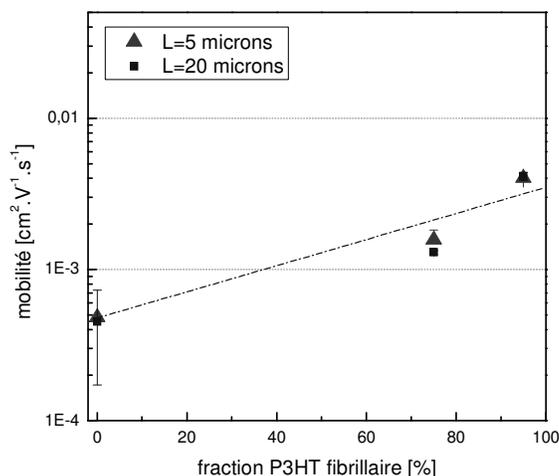


Figure 5-4. Evolution de la mobilité mesurée en dispositif transistor (régime de saturation) pour un film de P3HT contenant différentes fractions de fibrilles de P3HT.

Cette analyse montre la dépendance exponentielle de la mobilité en fonction du pourcentage de fibrilles de P3HT suivant la loi : $\mu = \mu_0 \exp(0,02 \% \text{fibrille})$ avec μ_0 la mobilité à 0 wt% de fibrille de P3HT. La mobilité des charges atteint $4 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour le film obtenu avec la solution contenant 97 wt% de fibrille. La présence des nanofibrilles conduit à un meilleur transport de charges au sein du canal et ainsi à de meilleures mobilités. Plus il y a de fibrilles au sein du canal, plus le film est structuré et ordonné, plus le transport des charges est bon.

Cependant les meilleures mobilités obtenues ici restent inférieures aux mobilités obtenues sur une fibrille unique ($0,02 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)¹. Plusieurs explications peuvent être apportées : d'une part les mesures ne sont pas faites avec les mêmes technologies d'élaboration des dispositifs ce qui peut conduire à d'importantes différences dans les performances. D'autre part les fibrilles ne sont pas organisées au sein du film fibrillaire de P3HT qui présente donc plus de défauts qu'une seule fibrille entre 2 électrodes ; les charges n'empruntent pas forcément le chemin le plus court pour aller de la source au drain contrairement au dispositif de transistor avec une fibrille unique. Il y a un intérêt fort à contrôler l'organisation des fibrilles au sein du

film afin d'obtenir un alignement des fibrilles (amélioration de la morphologie et du contact inter-fibrilles) et d'optimiser le transport de charge.

I-3 Effet d'un champ électrique sur l'organisation de fibrilles de P3HT

Les dépôts par trempage, à la tournette ou au couteau, des solutions de fibrilles de P3HT obtenues en solution dans le *p*-xylène conduisent à la formation de réseaux de fibrilles ou de couche recouvrant totalement les substrats ; il est également possible, comme vu précédemment, de travailler sur des fibrilles uniques. Cependant par l'ensemble de ces techniques, un dépôt de fibrilles alignées n'a pas été obtenu. Afin d'améliorer l'organisation des films de fibrilles de P3HT, des essais d'orientation de ces nanostructures sous champ électrique ont été réalisés. Par l'organisation de ces fibrilles dans le canal d'un dispositif transistor, on vise à diminuer le trajet effectif des porteurs de charges jusqu'à la valeur de la longueur du canal. Dans ce cas, en diminuant les enchevêtrements des fibrilles entre elles on limite également les résistances de contact. Il sera possible de comparer les mobilités des charges dans les directions longitudinale et transverse de ces objets. Ce travail a été effectué avec les Dr. Jean-Marie Verilhac et Gilles Le Blevenec du CEA Grenoble DRT/LITEN/DTNM/LCH.

De nombreuses expériences sous champ électrique, décrites dans la littérature, ont montrés l'orientation de nanobatonnets de CdSe⁴, de nanotubes de carbone^{5, 6} ou de molécules organiques⁷⁻⁹ sous l'effet d'un champ électrique. Concernant les nanofibrilles de P3HT, seul le travail de Mas-Torrent et al.¹⁰ montre la possible orientation de ces structures sous champ électrique alternatif. Ces expériences ont servi de référence pour les tests réalisés avec les solutions de fibrilles de P3HT dans le *p*-xylène.

Les paramètres que nous avons étudiés sont la concentration des solutions déposées, la fréquence et l'intensité du champ électrique appliqué. Des embases de 20 transistors, de même technologie que ceux utilisés pour les mesures de mobilités (Figure 5-2), dont la longueur du canal est de 5 μm sont utilisées. 15 transistors sont connectés électriquement, par un dépôt d'or et par de la laque argent, à un générateur de tension carrée centrée sur 0 V et de fréquence variable, 5 autres transistors ne sont pas reliés et servent de référence pour des dépôts obtenus sans champ électrique. Les solutions de fibrilles de P3HT sont déposées par évaporation de goutte (3 minutes pour un séchage complet) pendant l'application du champ

qui est maintenu pendant 10 minutes. L'organisation des fibrilles est alors vérifiée par AFM. Les images obtenues sont réalisées au centre du canal des transistors entre les deux électrodes (source-drain).

I-3-1 Effet de la concentration des solutions de fibrilles

Les premiers essais réalisés ont été effectués avec des solutions natives à différentes concentrations de 0,0005, 0,005 et 0,1 wt% de P3HT dans le *p*-xylène. Les dépôts ont été effectués à champ et fréquence constants de 10 kV.cm^{-1} et 100 kHz (valeur choisie en fonction des travaux de Mas-Torrent¹⁰ sur les fibrilles de P3HT). Les images AFM obtenues dans le canal des transistors sont présentés Figure 5-5. La Figure 5-6 correspond à une image AFM obtenue sur les mêmes embases de transistor mais dans une zone non soumise à un champ électrique avec une solution à 0,005 wt% de P3HT dans le *p*-xylène.

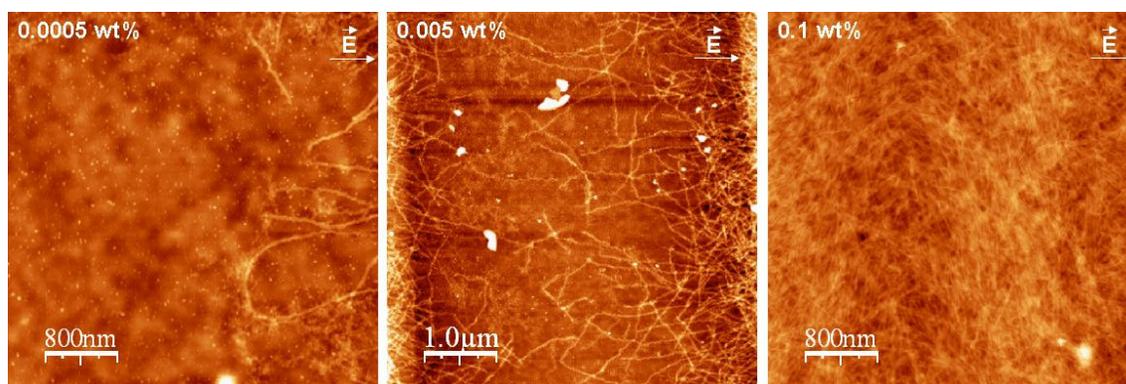


Figure 5-5. Images AFM (mode non contact tapping, hauteur) des dépôts, obtenus sous champ AC (10 kV.cm^{-1} , 100 kHz), de solutions natives de fibrilles de P3HT dans le *p*-xylène à 0,0005, 0,005 et 0,1 wt%.

Suivant la concentration en P3HT des solutions déposées, le recouvrement du canal du transistor est plus ou moins important. En effet, avec une concentration de 0,0005 wt% la quantité de fibrilles déposées est très faible et le canal ne pourra probablement pas être recouvert. Avec une concentration de 0,1 wt%, la densité de fibrilles entre les électrodes est très importante ; il est dans ce cas difficile de discerner une quelconque orientation des nanostructures. Par contre, la solution à 0,005 wt% semble optimale permettant d'obtenir une monocouche de fibrilles dans le canal dont l'organisation est facilement observable.

En comparant l'image AFM obtenue sous champ (Figure 5-5) avec celle obtenue, avec la même concentration de P3HT, dans une zone sans champ (Figure 5-6), une modification de l'organisation des fibrilles est clairement observable. En l'absence de champ, les fibrilles sont réparties de façon isotrope et homogène. Sous l'effet d'un champ AC, les fibrilles tendent à s'accumuler aux électrodes et à se connecter les unes avec les autres à leurs extrémités.

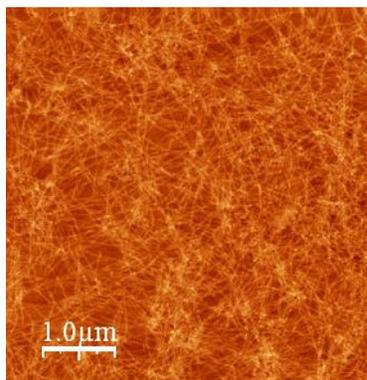


Figure 5-6. Images AFM (mode non contact tapping, hauteur) des dépôts, obtenus à partir de solutions natives de fibrilles de P3HT dans le *p*-xylène à 0,005 wt% sans champ appliqué.

I-3-2 Effet de la fréquence et de l'intensité du champ AC

Une première série d'essais d'orientation a été réalisée à concentration et champ constants (0,005 wt%, 10 kV.cm^{-1}) mais à différentes fréquences du champ AC. Les fréquences testées sont de 10 Hz à 1 MHz. Les images AFM obtenues dans le canal des transistors sont présentées Figure 5-7.

Quelle que soit la fréquence testée peu de différences sont observables sur l'organisation des fibrilles dans le canal. Les fibrilles réagissent au champ en se concentrant au niveau des électrodes et en se connectant les unes aux autres. Une polarisation des fibrilles, due à la présence des chaînes π conjuguées fortement polarisables elles-mêmes, pourrait justifier leur déplacement dans le canal sous l'effet du champ. Ainsi, une orientation préférentielle des nanostructures dans la direction du champ est observable au niveau des électrodes. Cependant, du fait de la largeur importante du canal, les fibrilles ne le recouvrent pas totalement.

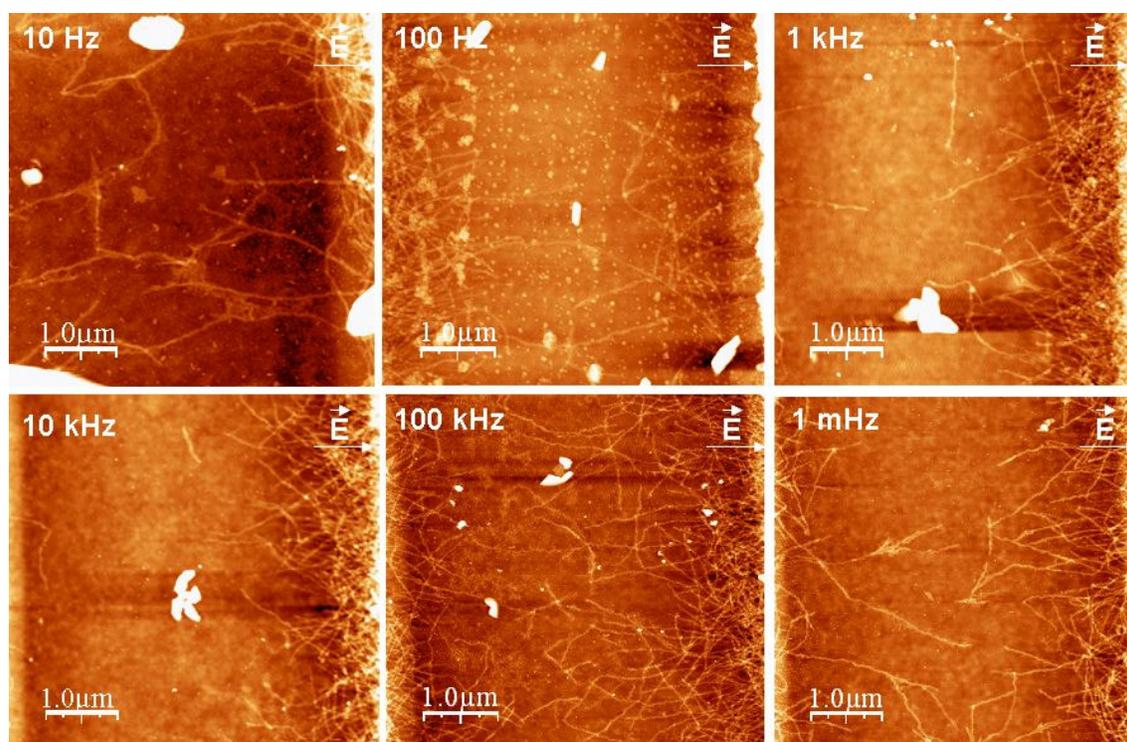


Figure 5-7. Images AFM (mode non contact tapping, hauteur) des dépôts, obtenus à partir de solutions natives de fibrilles de P3HT dans le *p*-xylène à 0.005 wt%, sous champ AC de 10 kV.cm^{-1} avec des fréquences de 10, 100, 1K, 10K, 100K, 1M Hz.

Afin d'essayer de recouvrir davantage le canal du transistor, une deuxième série d'essais d'orientation a été réalisée à concentration et fréquence de champ constantes (0,005 wt%, 100 kHz) mais avec différentes intensités du champ AC. Les intensités testées varient entre 2 V.cm^{-1} et 20 kV.cm^{-1} . Les images AFM obtenues dans le canal des transistors sont présentées Figure 5-8.

Un meilleur remplissage du canal est observé pour des intensités de champ plus faibles de 2, 20 ou 200 V.cm^{-1} . Cependant, il est difficile d'observer une organisation particulière des fibrilles pour ces expériences. Pour des intensités plus élevées de 2 ou 20 kV.cm^{-1} , les fibrilles réagissent davantage mais une orientation préférentielle n'est pas évidente. D'autre part des problèmes de reproductibilité sont observables d'un transistor à l'autre (canal plus ou moins rempli pour des mêmes conditions de dépôt) montrant que certains paramètres expérimentaux lors de l'orientation ne sont pas maîtrisés (temps d'évaporation du solvant par exemple).

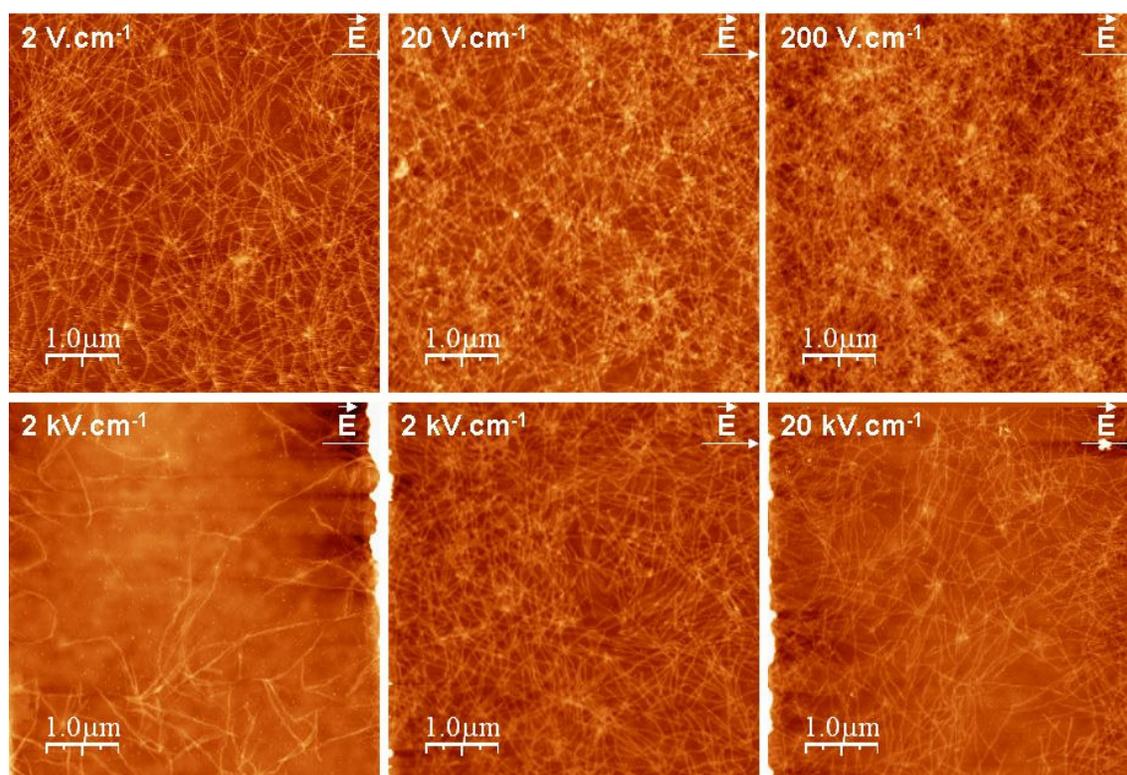


Figure 5-8. Images AFM (mode non contact tapping, hauteur) des dépôts, obtenus à partir de solutions natives de fibrilles de P3HT dans le *p*-xylène à 0,005 wt%, sous champ AC à 100 kHz avec des intensités de 2, 20, 200, 2K et 20K V.cm^{-1} .

I-3-3 Effet d'un champ induit - Orientation des fibrilles

Lors des essais réalisés avec variation de la fréquence du champ appliqué, des images AFM prises dans le canal de plusieurs transistors non connectés au générateur de tension ont montrées une orientation des fibrilles entre les deux électrodes (Figure 5-9). Ces orientations ont été observées pour les transistors les plus proches de ceux connectés (séparés de 200 μm environ) au générateur de tension lors du dépôt d'une solution de fibrille à 0,005 wt% dans le *p*-xylène avec un champ alternatif de 10 kV.cm^{-1} et une fréquence de 100 kHz. Du fait de la faible distance entre les motifs transistors sur les embases, il est possible qu'un champ induit soit présent entre les électrodes non connectées au générateur permettant une orientation des fibrilles de P3HT. La reproduction de cette expérience a confirmé ce résultat malgré une orientation des fibrilles moins prononcée.

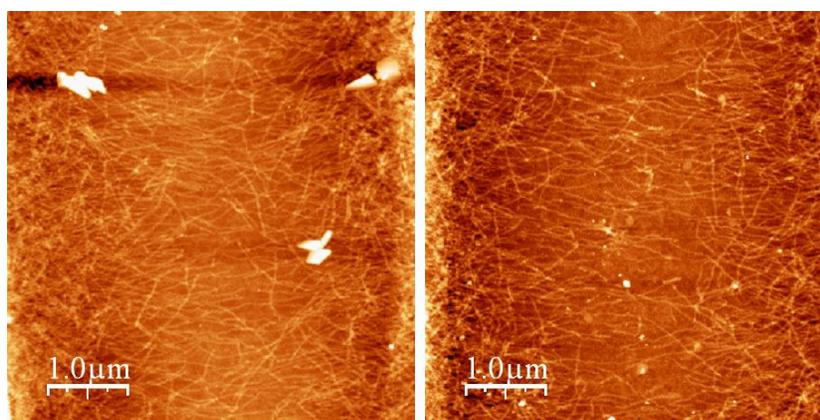


Figure 5-9. Images AFM (mode non contact tapping, hauteur) des dépôts, obtenus à partir de solutions natives de fibrilles de P3HT dans le *p*-xylène à 0,005 wt%, sous champ induit.

L'effet d'orientation en présence du champ induit peut s'expliquer par les mêmes phénomènes de polarisation des fibrilles que dans les expériences précédentes. Du fait des résultats obtenus avec des intensités de champ plus faibles, il n'est pas possible d'expliquer le meilleur recouvrement du canal et la meilleure orientation des fibrilles seulement à partir de ce paramètre expérimental.

L'orientation des fibrilles de P3HT est difficilement maîtrisée aujourd'hui. Il n'a pas été possible d'aller jusqu'aux mesures de mobilités dans le cas des fibrilles orientées. Des tests supplémentaires sont nécessaires en contrôlant mieux l'ensemble des paramètres et en particulier le temps d'évaporation du solvant. Il est possible également d'étudier des paramètres supplémentaires comme la variation de la constante diélectrique du solvant de préparation des fibrilles par rapport à la constante diélectrique du matériau lui-même (P3HT). Les essais d'orientation pourraient également être effectués avec des fibrilles à l'état conducteur comme cela est fait avec des nanotubes de carbone métalliques⁵. Il pourrait également être envisagé une toute autre méthode d'orientation des fibrilles comme la croissance unidirectionnelle contrôlée¹¹ ou du polissage de surface¹².

II – Performances des fibrilles de P3HT en cellules photovoltaïques

L'ensemble des caractérisations des fibrilles de P3HT a montré l'obtention d'une organisation particulière des chaînes polymères de P3HT conduisant à des films ayant un degré d'ordre

important et permettant un bon transport des charges. Dans le cas des cellules photovoltaïques, il faut considérer des films composés de deux matériaux à savoir un matériau donneur d'électrons et un matériau accepteur d'électrons, ici le P3HT et le PCBM. Comme déjà mentionné précédemment, les meilleures performances, de l'ordre de 4-5% de rendement de conversion, sont obtenues après recuit de la couche active grâce à la formation d'un réseau de fibrilles de P3HT^{13, 14}. Dans les études qui suivent les fibrilles de P3HT, obtenues en solution dans le *p*-xylène avant dépôt, sont testées en mélange avec le PCBM dans des dispositifs photovoltaïques organiques.

II-1 Performances des cellules P3HT fibrilles:PCBM en solution dans le *p*-xylène

Les solutions de P3HT fibrillaires obtenues dans le *p*-xylène ont donc été testées en cellules photovoltaïques organiques de type réseaux interpénétrés en mélange avec le PCBM. Les cellules sont préparées sur substrats de verre recouverts d'ITO. Les cellules de 28 mm², décrites Figure 5-10, ont la composition suivante : ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/LiF/Al et sont testées en boîte à gants sous illumination AM 1,5 à 100 mW.cm⁻².

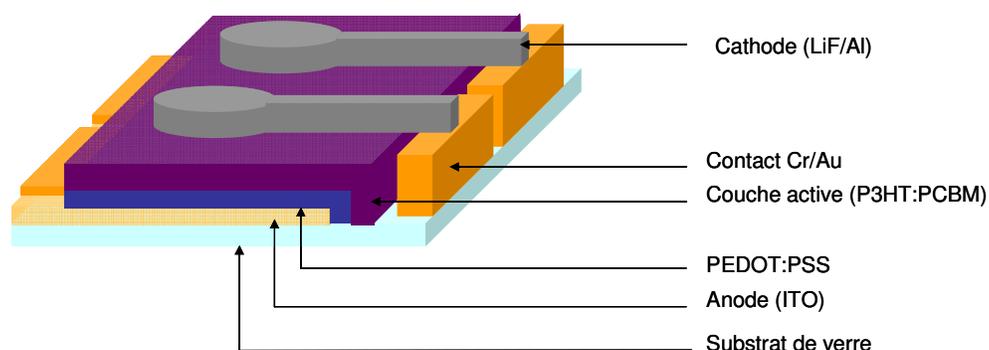


Figure 5-10. Schéma représentant un dispositif de cellule photovoltaïque organique.

Différentes études ont été réalisées à savoir, l'étude de la concentration en P3HT, du ratio entre le P3HT et le PCBM, du ratio entre le P3HT fibrille et le P3HT amorphe.

II-1-1 Etude de la concentration et du ratio P3HT:PCBM

L'épaisseur de la couche active composée ici du P3HT et du PCBM a une grande importance en termes de performances des cellules photovoltaïques. Cette épaisseur doit être assez importante pour permettre une bonne absorption du spectre solaire tout en conservant de bons paramètres optiques (champ optique) et électriques¹⁵. Elle doit également limiter les recombinaisons des charges. Il existe donc un optimum d'épaisseur pour chaque matériau. En effet, chaque polymère possède une mobilité de charge différente et une distance de diffusion de charge avant recombinaison différente. L'épaisseur de la couche active doit ainsi être ajustée pour chaque matériau afin de limiter les pertes tout en gardant une densité optique appropriée¹⁶.

Il en est de même du ratio entre le composé donneur et le composé accepteur, ici le P3HT et le PCBM, qui doit être optimal pour avoir une morphologie de réseaux interpénétrés permettant un bon transfert de charges entre les deux matériaux et limiter les recombinaisons jusqu'à extraction des charges aux électrodes.

Une série de cellules a été réalisée en faisant varier la concentration de P3HT dans une solution native de fibrilles de P3HT dans le *p*-xylène afin de regarder l'effet de l'épaisseur sur les performances des cellules, en gardant un ratio P3HT:PCBM constant de 1:1. La Figure 5-11 montre l'évolution des performances des cellules en fonction des concentrations et en parallèle les épaisseurs des couches correspondantes.

Les meilleures performances sont obtenues pour une concentration de 1 wt% en P3HT dans le *p*-xylène conduisant à des couches actives d'une épaisseur de 80 nm. A plus forte ou plus faible concentration, l'épaisseur n'est pas optimale pour les raisons données ci-dessus. Suite à cette étude l'ensemble des cellules seront élaborées à partir de solutions à des concentrations finales en P3HT de 1 wt%.

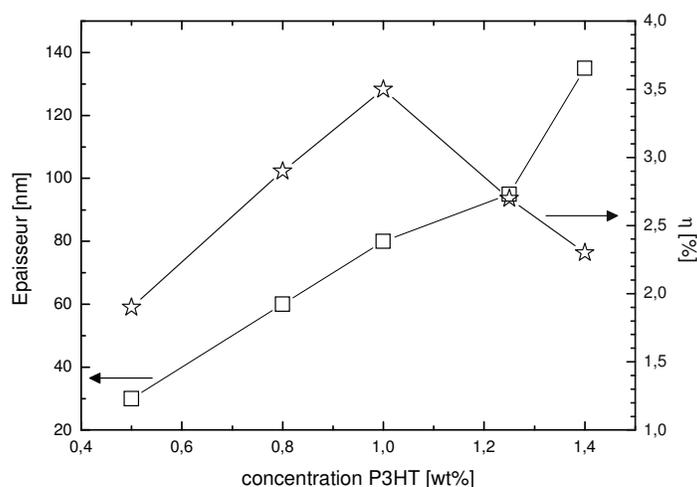


Figure 5-11. Evolution du rendement de conversion η (☆), et de l'épaisseur de la couche active (□) en fonction de la concentration en P3HT dans la solution native dans le *p*-xylène pour un ratio P3HT:PCBM de 1:1, mesuré dans les conditions AM 1,5, 100 mW.cm⁻².

Une deuxième série de cellules a été réalisée en faisant varier le ratio P3HT:PCBM en gardant une concentration constante de 1 wt% dans le *p*-xylène. Les ratios testés sont de 1:0,66, 1:1, 1:1,1, 1:1,2, 1:1,4, 1:1,5. Les valeurs présentées Figure 5-12 sont issues d'une moyenne obtenue sur 6 cellules à chaque fois. A titre indicatif, les épaisseurs des films sont toutes du même ordre de grandeur, à savoir : 90 nm pour 1:0,66, 100 nm pour 1:1, 105 nm pour 1:1,1, 95 nm pour 1:1,2, 105 nm pour 1:1,4, 110 nm pour 1:1,5. La différence d'épaisseur observée ici par rapport aux épaisseurs reportées Figure 5-11 est liée aux différences de viscosité possible d'une série d'expériences à une autre. En effet, une agitation légèrement moins forte conduit à des solutions légèrement plus visqueuses qui se traduit par une augmentation non négligeable des épaisseurs des films.

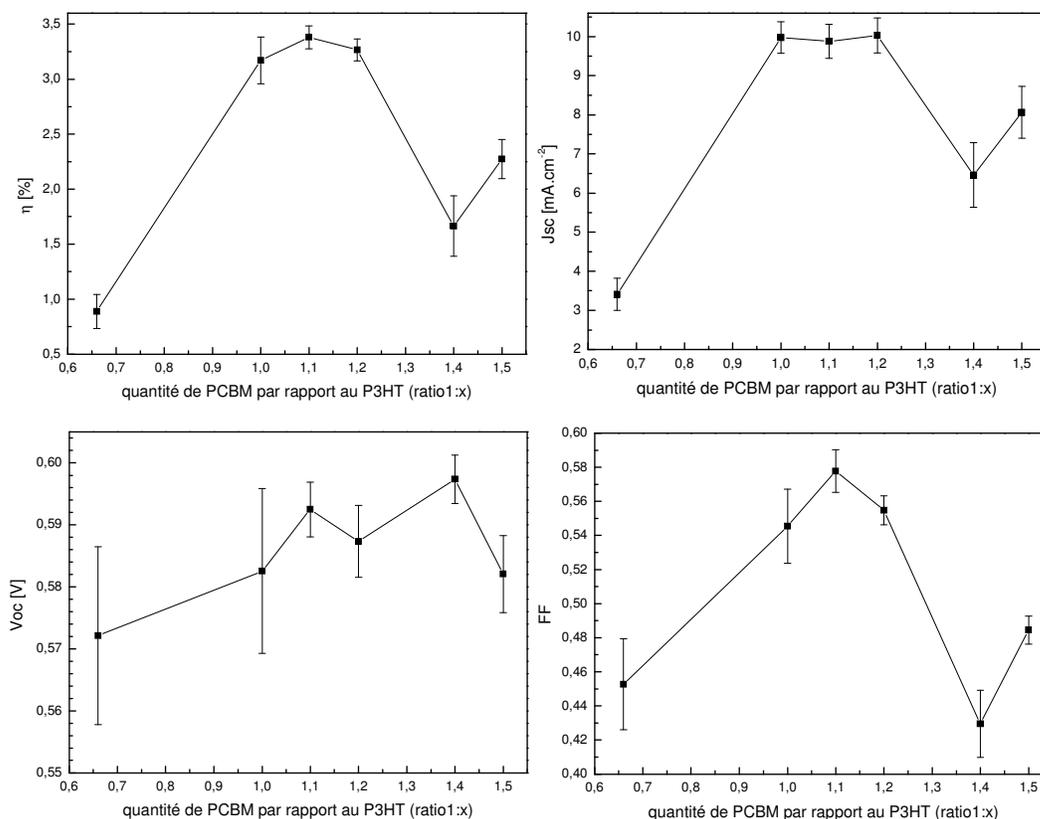


Figure 5-12. Evolution du rendement de conversion (η), de la densité de courant (J_{sc}), de la tension en circuit ouvert (V_{oc}) et du facteur de forme (FF) en fonction du ratio P3HT:PCBM dans la couche active des cellules photovoltaïques à partir de solutions natives de fibrilles de P3HT, mesurés dans les conditions AM 1,5, 100 $mW.cm^{-2}$.

Les rendements obtenus avec des quantités de PCBM importantes sont relativement faibles : 1,7 % et 2,3 % avec des ratios de 1:1,4 et 1:1,5 respectivement. Il en est de même pour des quantités de PCBM nettement inférieure en masse à la quantité de P3HT où seulement 0,89 % de rendement sont atteints avec un ratio de 1:0,66. Nous observons par contre un optimum pour un ratio de 1:1,1 conduisant à un rendement de 3,4 % avec une V_{oc} de 0,59 V, un J_{sc} de 9,9 $mA.cm^{-2}$ et un FF de 0,58.

La Figure 5-13 montre les performances obtenues avec une solution native de fibrilles de P3HT, comparées à celles obtenues avec du P3HT « classique » non préalablement structuré. Trois courbes J-V sont tracées. Pour chacune, la concentration (1 wt%) et le ratio P3HT:PCBM (1:1) sont identiques. Deux courbes correspondent à une couche active de P3HT non structurée en mélange avec le PCBM avant et après recuit à 150 °C pendant 5

minutes et une courbe correspondant à une couche active de P3HT fibrillaire en mélange avec le PCBM sans recuit. En comparant ces courbes, alors que la V_{oc} est la même pour chacune d'elles autour de 0,59 V, une importante augmentation du J_{sc} est mesurable passant de 2,85 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour le P3HT non structuré sans recuit à 10,51 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour le P3HT fibrillaire. Les rendements sont également fortement augmentés passant de 0,65 % à 3,6 %. Pour obtenir de bons rendements pour le P3HT classique, il est nécessaire de structurer la couche active après dépôt par des méthodes de traitement thermique ou « recuit » comme le montre la courbe J-V du P3HT non structuré après recuit à 150 °C pendant 5 minutes (optimisé) où le J_{sc} augmente de façon importante pour atteindre 6,64 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

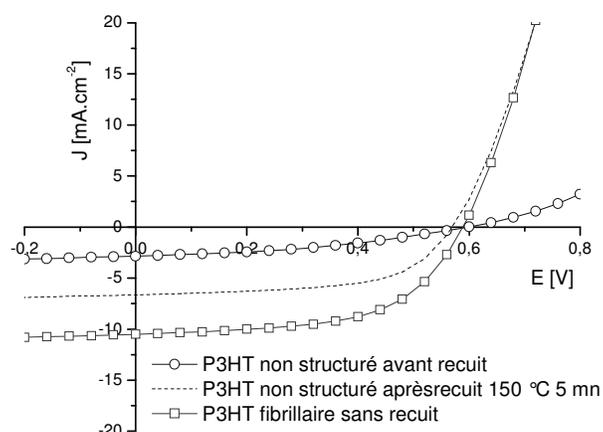


Figure 5-13. Courbes densité de courant-tension, pour différentes compositions de la couche active d'une cellule photovoltaïque, mesurées dans les conditions AM 1,5, 100 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$.

En utilisant le P3HT fibrillaire, la structuration de la couche active est contrôlée avant dépôt et conduit à de bonnes performances sans nécessité de traitement thermique. Figure 5-14, les images AFM de films obtenus à partir de mélange P3HT:PCBM dans le cas d'un dépôt classique ou d'un film fibrillaire montrent nettement la différence de morphologie de la couche active même en présence de PCBM.

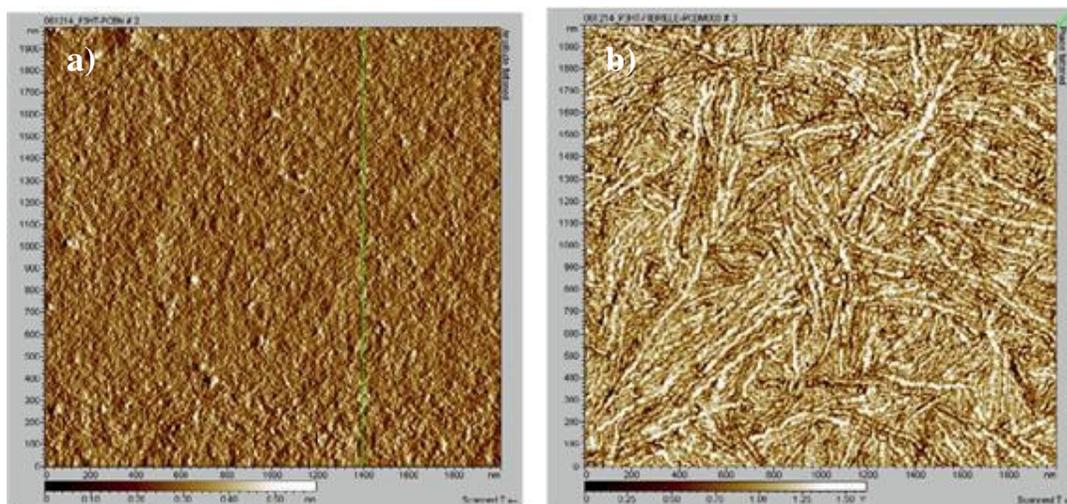


Figure 5-14. Images AFM (mode non contact tapping, phase) des dépôts, obtenus à partir de solutions (a) de P3HT:PCBM (1:1) dans le chlorobenzène et (b) de fibrilles de P3HT:PCBM (1:1) dans le *p*-xylène à 0,5 wt%.

Cette technique d'organisation en solution pourra être testée dans le cadre d'élaboration de cellules photovoltaïques organiques sur substrats souples.

II-1-2 Etude du pourcentage de fibrilles de P3HT

Comme décrit précédemment au chapitre IV, il a été possible d'isoler les fibrilles de P3HT des chaînes polymères parfaitement solubilisées et d'élaborer de nouvelles solutions avec un pourcentage de fibrilles ajustable et contrôlable. Ces différentes solutions ont été testées en cellules photovoltaïques afin d'étudier l'influence de la proportion de matériau organisé et structuré sur les rendements de conversion.

Nous avons testé des solutions à 1 wt% dans le *p*-xylène allant de 5 wt% à 97 wt% de P3HT fibrillaire par rapport à la quantité totale de matériau polymère. Le ratio P3HT:PCBM choisi reste constant et égal à 1:1. L'ordre dans lequel les expériences et résultats sont présentés dans ce manuscrit ne correspond pas à l'ordre chronologique dans lequel les études ont été menées. Les optimisations qui ont été faites sur le ratio P3HT:PCBM dans le paragraphe précédent ne sont malheureusement pas prises en compte ici. La Figure 5-15 rassemble les caractéristiques des cellules photovoltaïques (rendement, J_{sc} , V_{oc} , FF) en fonction du pourcentage de P3HT fibrillaire. L'optimum a été obtenu pour un ratio P3HT fibrille:P3HT non structuré de 75:25 avec 3,4 % de rendement, 0,59 V pour la V_{oc} et $10,0 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour le J_{sc} (moyenne sur 6

cellules). Pour des pourcentages de fibrilles inférieurs ou supérieurs à 75 wt% les performances sont nettement moins bonnes.

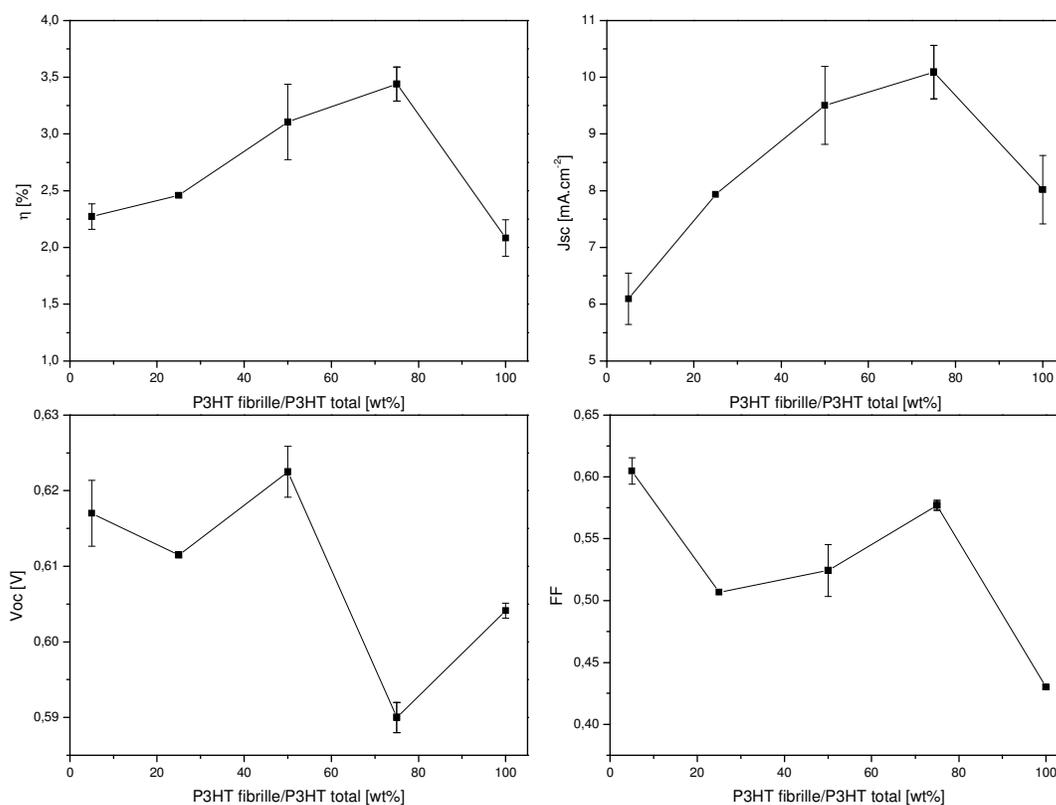


Figure 5-15. Evolution du rendement de conversion (η), de la densité de courant (J_{sc}), de la tension en circuit ouvert (V_{oc}) et du facteur de forme (FF) en fonction du pourcentage de P3HT fibrillaire présent initialement dans les solutions utilisées pour obtenir les couches actives des cellules photovoltaïques, mesurés dans les conditions AM 1,5, 100 mW.cm⁻².

En affinant davantage le pourcentage de P3HT fibrille dans la solution initiale, il est probablement possible d'améliorer encore les performances des cellules photovoltaïques. Le point important est qu'il est nécessaire que la couche active soit composée en majorité de matériau structuré mais aussi d'une partie non négligeable de P3HT « amorphe » non organisé. L'organisation des fibrilles dans la couche active est plus favorable à un transport des charges dans la direction perpendiculaire aux électrodes. La partie amorphe du P3HT pourrait permettre une meilleure interconnexion des fibrilles dans le sens de l'épaisseur de la couche. Il est donc possible que la partie amorphe puisse permettre de « cimenter » la couche active et d'améliorer ainsi les interfaces entre les fibrilles elles-mêmes, entre les fibrilles et les domaines de PCBM et entre les fibrilles et les électrodes.

II-2 Performances des cellules P3HT fibrilles:PCBM – autres méthodes de mélange

Lors des différentes séries d'expériences réalisées avec les fibrilles de P3HT, on a constaté de visu des morphologies très différentes des couches actives (apparence laiteuse de la couche) probablement due à la présence d'importants agrégats de PCBM. Cela nous a conduits à essayer de mieux disperser le PCBM dans la couche active tout en conservant une structure fibrillaire du P3HT. Différentes méthodes d'ajout du PCBM dans la solution de fibrilles de P3HT ont ainsi été étudiées.

II-2-1 Ajout du PCBM à différentes étapes de la formation des fibrilles

Le PCBM peut être ajouté à différents moments de l'élaboration des fibrilles et sous différentes formes. Pour l'ensemble des résultats décrits précédemment, le PCBM a été ajouté sous forme de poudre dans la solution native de fibrilles de P3HT dans le *p*-xylène (Tableau 5-2, (1)). Des tests en cellules ont également été réalisés lorsque :

- le PCBM, dispersé ou dissous dans le *p*-xylène, est ajouté dans la solution native de fibrilles de P3HT initialement obtenue dans le *p*-xylène (Tableau 5-2, (2)).
- le PCBM est ajouté sous forme de poudre dans une solution de P3HT dans le *p*-xylène mais avant élaboration des fibrilles. Dans ce cas, le mélange P3HT:PCBM est porté à 80 °C puis laissé à refroidir lentement à température ambiante (Tableau 5-2, (3)).

Les résultats obtenus en cellules solaires pour un ratio P3HT:PCBM de 1:1 et une concentration de 1 wt% en P3HT sont listés dans le Tableau 5-2.

Méthode d'ajout	V_{oc} [V]	J_{sc} [$mA.cm^{-2}$]	FF	η [%]
(1) PCBM poudre + P3HT fibrille	0,590	9,90	0,560	3,27
(2) PCBM solution + P3HT fibrille	0,593	2,84	0,466	0,79
(3) (PCBM+P3HT) fibrille	0,604	4,20	0,435	1,11

Tableau 5-2. Effet de la méthode d'addition du PCBM sur les rendements de conversion (η), les densités de courant (J_{sc}), les tensions en circuit ouvert (V_{oc}) et les facteurs de forme (FF) délivrés par les cellules photovoltaïques, mesurés dans les conditions AM 1,5, 100 $mW.cm^{-2}$.

La méthode la plus adaptée et conduisant aux meilleures performances semble être celle précédemment utilisée avec laquelle les paramètres de concentration et de ratio ont été

optimisés (Chapitre 5 paragraphe II-1). Cependant des problèmes de reproductibilités sont apparus et il était nécessaire de développer une méthode conduisant à des performances homogènes sur un grand nombre de cellules.

II-2-2 Ajout du PCBM en solution dans la solution de fibrilles de P3HT

Le PCBM étant peu soluble dans le *p*-xylène, d'autres solvants de solubilisation ont été testés tels que le chlorobenzène et l'*o*-dichlorobenzène en utilisant la méthode d'addition du PCBM en solution dans la solution de fibrilles de P3HT.

II-2-2-1 Etude de l'ajout du PCBM sur la stabilité des fibrilles

L'addition du PCBM en solution dans la solution de fibrilles de P3HT ne doit pas entraîner la dissolution et la destruction des fibrilles. La spectroscopie d'absorption a permis de suivre l'évolution du spectre d'absorption d'une solution native de fibrille de P3HT dans le *p*-xylène lors de l'ajout progressif de chlorobenzène dans cette même solution. La Figure 5-16 montre l'évolution des spectres d'absorption pour différentes fractions massiques en *p*-xylène et en chlorobenzène dans la solution de fibrilles de P3HT immédiatement après le mélange et après 24 heures.

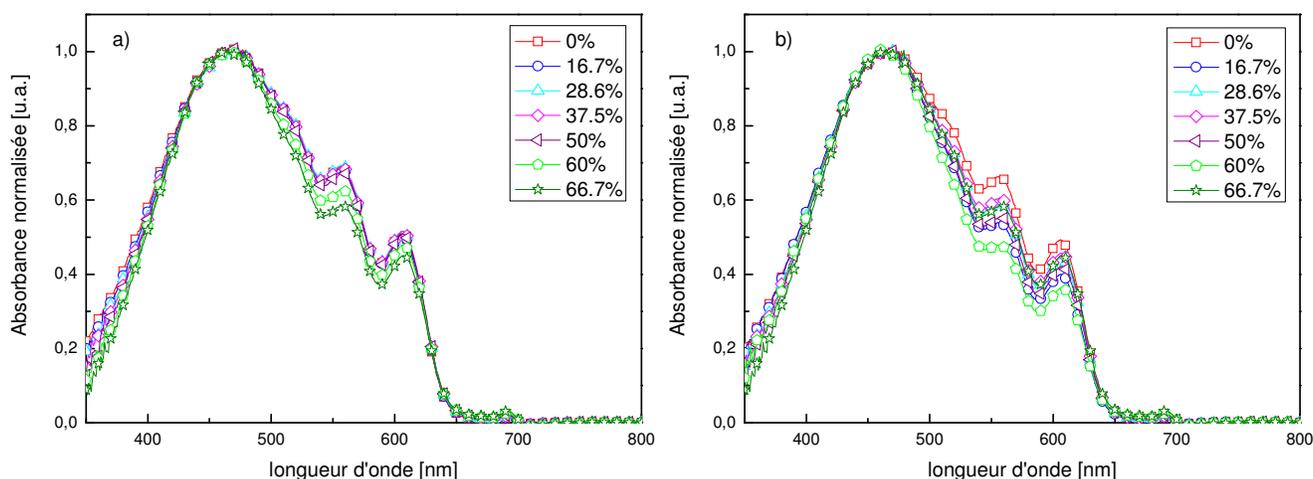


Figure 5-16. Spectres d'absorption normalisés de solutions natives de fibrilles de P3HT obtenues dans le *p*-xylène dans lesquelles du chlorobenzène a été ajouté à différents pourcentages massiques (a) immédiatement après le mélange, (b) après 24 heures.

Lors de l'ajout du chlorobenzène il est possible de casser les interactions π entre les chaînes polymères et de conduire à la destruction des fibrilles de P3HT. Sur les spectres d'absorption obtenus immédiatement après le mélange, lorsque le chlorobenzène représente plus de 50 wt% du solvant, une diminution des bandes d'absorption de plus faibles énergies apparaît. Cette diminution correspond à une diminution de la quantité de fibrilles en solution. Après 24 heures en présence de chlorobenzène, une plus forte dégradation des solutions de fibrilles est observée.

En procédant rapidement (10-15 minutes) au mélange des deux composés et au dépôt de la solution, des pourcentages massiques de 50 wt% en chlorobenzène peuvent être ajoutés aux solutions de fibrilles dans le *p*-xylène sans altérer leur structuration. Néanmoins pour se garder une marge de sécurité, on ne dépassera pas 35 wt% de chlorobenzène étant donné qu'en plus, cette quantité suffit pour dissoudre le PCBM et atteindre les concentrations finales en P3HT visées.

De la même manière l'ajout d'*o*-dichlorobenzène à hauteur de 33 wt% dans une solution native de fibrilles de P3HT dans le *p*-xylène a été caractérisé par spectroscopie d'absorption UV-visible (Figure 5-17).

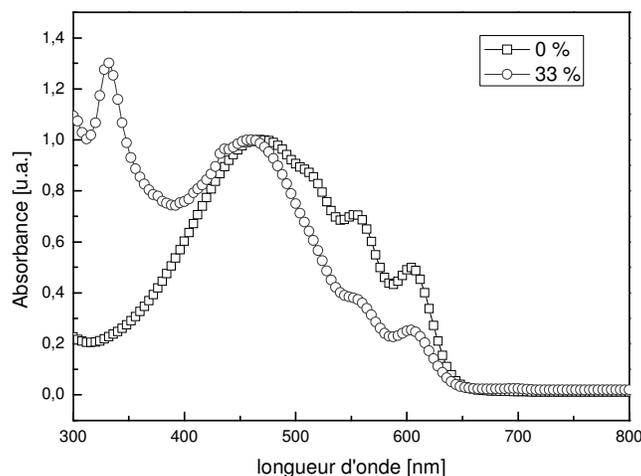


Figure 5-17. Spectres d'absorption de solutions natives de fibrilles de P3HT obtenues dans le *p*-xylène sans PCBM (\square) et avec ajout de PCBM dans l'*o*-dichlorobenzène à hauteur de 33 wt% (\circ).

L'évolution du spectre d'absorption avec une diminution des intensités des structures vibroniques montre l'importance de limiter l'ajout de chlorobenzène ou d'*o*-dichlorobenzène dans la solution de fibrilles de P3HT et de réaliser les mélanges peu de temps avant leur utilisation.

II-2-2-2 Performances en cellules

Une série de cellules a été réalisée en ajoutant le PCBM, dissous dans le chlorobenzène, et ajouté dans une solution native de fibrilles de P3HT obtenues dans le *p*-xylène. La solution finale est à 1 wt% de P3HT avec un ratio P3HT:PCBM de 1:1, 1:1,05 et 1:1,1. Les résultats sont homogènes et reproductibles. Les caractéristiques en cellules sont listées dans le Tableau 5-3. La meilleure cellule obtenue sans recuit conduit à une Voc de 0,6 V, un Jsc de 9,94 mA.cm⁻², un FF de 0,508 et un rendement de conversion de 3,4 % avec un ratio P3HT:PCBM de 1:1,05. Ces rendements de conversion photovoltaïque sont élevés et peuvent être améliorés par un rapide recuit de 1 minute à 100 °C pour atteindre 3,6 % de rendement.

Ratio P3HT:PCBM	Voc [V]	Jsc [mA.cm ⁻²]	FF	η [%]
1 :1	0,618±0,002	8,4±0.5	0,148±0,005	2,2±0,15
1 :1,05	0,639±0,001	9,2±0.5	0,538±0,008	3,2±0,2
1:1.1	0,638±0,002	9,3±0.5	0,508±0,004	3,0±0,2

Tableau 5-3. Caractéristiques des cellules photovoltaïques (moyennes sur 6 cellules) obtenues par addition d'une solution de PCBM dans le chlorobenzène dans la solution de fibrilles de P3HT dans le *p*-xylène, mesurées dans les conditions AM 1,5, 100 mW.cm⁻².

De la même manière une série de cellules est obtenue par l'ajout de PCBM, en solution dans l'*o*-dichlorobenzène, dans une solution native de fibrilles de P3HT dans le *p*-xylène avec un ratio P3HT:PCBM de 1:1. Les résultats sont meilleurs pour atteindre un rendement de 3,6 %. En moyenne sur 6 cellules, la Voc est de 0,603±0,006 V, le Jsc de 10,6±0,1 mA.cm⁻², le FF de 0,540±0,025, et le rendement de conversion de 3,4±0,2 %. Un recuit de 1 minute à 100 °C conduit à des rendements de 3,7 % au maximum.

Cette méthode d'addition du PCBM, bien solubilisé, dans une solution native de fibrilles de P3HT permet d'atteindre des rendements de conversion élevés et reproductibles sans recuit. Ils sont mêmes supérieurs à ceux obtenus avec la méthode précédemment utilisée (ajout PCBM poudre dans la solution de *p*-xylène). Le principal avantage à cette technique est la

fiabilisation du procédé. Cette étude sur les conditions d'élaboration et de mise en œuvre du mélange P3HT fibrilles:PCBM n'a pas pu être conduite à son terme dans le cadre de cette thèse et les optimisations des paramètres (épaisseurs, ratios P3HT:PCBM, ratio P3HT fibrilles:P3HT non agrégés, ratios solvants) restent à faire.

II-3 Performances en termes de vieillissement

Suivant le solvant avec lequel les couches actives ont été déposées, les recuits améliorent ou non les performances des cellules. Pour les dépôts réalisés avec des solutions de P3HT totalement solubilisées dans le chlorobenzène, les recuits de 5 minutes à 150 °C sont nécessaires pour obtenir une bonne morphologie et atteindre de bonnes performances en termes de rendements de conversion. Pour les couches actives obtenues avec les solutions de P3HT fibrillaire dans le *p*-xylène mais dont le PCBM a été ajouté dans le chlorobenzène ou l'*o*-dichlorobenzène, des recuits très courts de l'ordre de la minute à 100 °C suffisent. Une augmentation de la durée des recuits pour ces cellules ou pour les cellules dont la couche active a été obtenue à partir de solution uniquement dans le *p*-xylène, peuvent conduire à une dégradation des performances. Il était donc nécessaire de tester les meilleures cellules obtenues avec le P3HT fibrillaire sur plusieurs dizaines d'heures afin d'étudier la stabilité et la durabilité de ces nouvelles couches actives.

Des premiers tests de vieillissement réalisés sur une quinzaine d'heures ont montré une forte diminution des performances des cellules quel que soit le ratio P3HT:PCBM et la méthode d'addition du PCBM, avec des rendements de 2,0 à 2,25 % en fin de test. Ces problèmes de dégradation peuvent être occasionnés par la destruction des structures fibrillaires entraînant une moins bonne structuration de la couche active et ainsi une forte diminution du J_{sc} . L'utilisation des fibrilles conduit également à une couche active certainement moins dense qu'avec du P3HT classique comportant plus d'aspérités en surfaces. Cette rugosité pourrait conduire à une moins bonne interface entre la couche active et la cathode d'aluminium. D'autre part le fait d'avoir une couche moins dense facilite la migration du LiF et de l'aluminium dans la couche active au cours du temps entraînant une diminution des performances de la cellule.

Pour palier cela, des tests de dépôt d'une couche supplémentaire avant l'évaporation de la cathode ont été réalisés. Le C₆₀ a été choisi comme couche intermédiaire pour densifier la couche active en surface. Des couches de 5 et 10 nm ont été déposées avant l'évaporation du LiF/Al puis les cellules ont été testées et les résultats répertoriés dans le Tableau 5-4.

<i>Épaisseur C₆₀ [nm]</i>	<i>Voc [V]</i>	<i>Jsc [mA.cm⁻²]</i>	<i>FF</i>	<i>η [%]</i>
0	0,603	10,29	0,564	3,50
5	0,586	8,91	0,564	2,94
10	0,578	8,63	0,558	2,78

Tableau 5-4. Caractéristiques pour des cellules photovoltaïques (moyennées sur 3 à 6 cellules) obtenues à partir d'une solution native de P3HT fibrillaire (75 wt%) à 1 wt% dans le *p*-xylène + C₆H₅Cl (67/33), ratio P3HT:PCBM de 1:1,1, avec différentes épaisseurs de couche de C₆₀ intermédiaire entre la couche active et la cathode, mesurés dans les conditions AM 1,5, 100 mW.cm⁻².

Les résultats montrent une diminution des performances avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche de C₆₀ intermédiaire. Cela joue principalement sur la densité de courant mesurée. Des épaisseurs inférieures à 5 nm pourraient également être testées.

Concernant les tests de vieillissement, des cellules sans C₆₀ et avec 5 nm de C₆₀ ont été exposées au rayonnement solaire pendant une centaine d'heures et leurs caractéristiques mesurées toutes les heures. La Figure 5-18 rassemble les courbes représentant l'évolution de ces caractéristiques au cours du temps.

Malgré des rendements de conversion au temps t₀, avec 5 nm de C₆₀, légèrement inférieurs par rapport à la cellule sans couche intermédiaire, les performances au bout de 100 heures sont nettement meilleures pour les cellules avec la couche intermédiaire de C₆₀ avec un rendement de 2,86 % au lieu de 0,75 %. De plus la perte de rendement la plus importante, de 0,2 %, s'effectue durant les 5 premières heures de fonctionnement certainement suite à l'augmentation de température dans le dispositif (de 25 °C à 70 °C) ; Seulement 0,07 % de conversion sont perdus pendant les 95 autres heures.

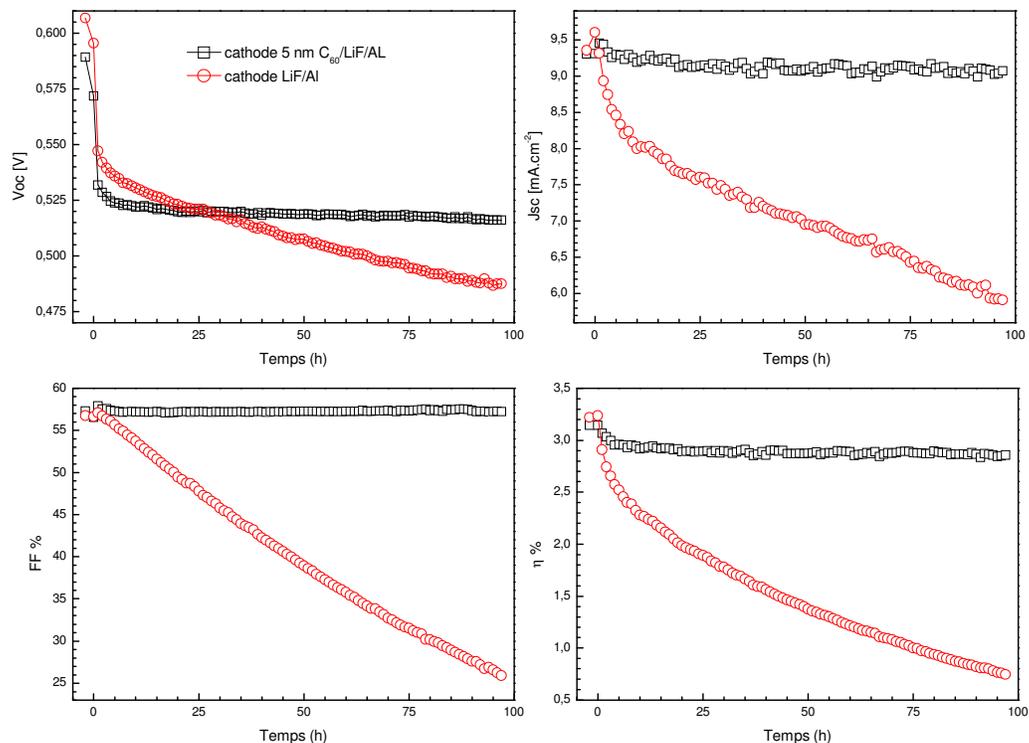


Figure 5-18. Evolution au cours du temps des caractéristiques pour des cellules photovoltaïques obtenues à partir d’une solution native de P3HT fibrillaire (75 wt%) à 1 wt% dans le *p*-xylène + C₆H₅Cl (67/33), ratio P3HT:PCBM de 1:1,1, sans C₆₀ (○) et avec une couche de 5 nm de C₆₀ (□), mesurés dans les conditions AM 1,5, 100 mW.cm⁻².

La présence de la couche intermédiaire de C₆₀ améliore considérablement la stabilité de la couche active du dispositif. Ceci pourrait s’expliquer par une diminution de la diffusion de l’aluminium dans la matrice polymère et donc une limitation des réactions de photoréduction possibles entre l’aluminium et les polymères conjugués. Ceci avait déjà été démontré auparavant pour des cellules classiques contenant des dérivés du polythiophène¹⁷.

III – Mélange polymère fibrillaire/nanotubes de carbone

La morphologie optimale souhaitée pour la couche active des cellules photovoltaïques, comme vue au chapitre 1, serait un réseau d’objets unidimensionnels assurant le transport des charges vers les électrodes. En ce qui concerne le matériau transporteur de trous, l’utilisation de fibrilles de P3HT en mélange avec le PCBM a montré l’obtention de très bonnes performances jusqu’à 3,7 % de rendement de conversion photovoltaïque. Il serait intéressant

de pouvoir bénéficier des mêmes morphologies et amélioration de performances avec le matériau transporteur d'électron. Dans cet objectif, l'utilisation de nanotubes de carbone (NTC) en cellules photovoltaïques est un sujet actuellement exploré par de nombreuses équipes de recherche. Les nanotubes de carbone mono ou multi parois peuvent jouer le rôle d'électrode dans les dispositifs photovoltaïques¹⁸ à la place de l'ITO¹⁹⁻²¹ ou dans d'autres dispositifs optoélectroniques²² mais ils ont aussi été utilisés comme matériau accepteur d'électrons²³⁻²⁶ au sein des couches actives donnant pour le moment de faibles rendements de conversion.

Dans un premier temps, des nanotubes de carbones ont été introduits dans des solutions de P3HT afin d'obtenir sous forme de film des composites P3HT/NTC. Les propriétés de ces matériaux composites ont été étudiées en dispositifs transistors et en cellules photovoltaïques. Finalement, des mélanges fibrilles de P3HT/NTC ont été réalisés.

III-1 Mélange P3HT/NTC

III-1-1 Elaboration des mélanges P3HT/NTC

L'efficacité des nanotubes de carbone dans les composites dépend fortement de l'homogénéité de leur dispersion au sein des matrices afin d'optimiser les interfaces de transfert de charges. La dispersion des nanotubes requiert généralement une étape de sonication intense^{24, 27}. Cependant cette méthode reste peu compatible avec l'utilisation de polymère ; en effet celle-ci peut conduire à la cassure des chaînes polymères et ainsi à une diminution de la conjugaison et des propriétés électroniques du matériau.

Une autre technique a été mise au point qui nécessite la dispersion des nanotubes dans une solution diluée de polymère puis une élimination du solvant en excès pour ajuster la concentration finale.

Deux solutions ont été préparées :

- une solution diluée à $10 \mu\text{g.mL}^{-1}$ de nanotubes de carbone dispersés dans le chlorobenzène à $80 \text{ }^\circ\text{C}$: cette solution a été laissée au bain ultrasons pendant 30 minutes.
- une solution de P3HT dans le chlorobenzène à $80 \text{ }^\circ\text{C}$.

A partir de ces deux solutions, une quantité souhaitée de la solution de nanotubes est prélevée et ajoutée à la solution de P3HT, toujours à 80 °C sous agitation, fixant ainsi le pourcentage massique de nanotubes par rapport au P3HT. La concentration finale en P3HT est ajustée par distillation sous vide du chlorobenzène puis la solution est laissée refroidir à température ambiante sous agitation pour éviter l'agrégation des nanotubes de carbone. Des solutions stables sont obtenues du fait des interactions π entre les chaînes de P3HT et les nanotubes qui limitent leur agrégation. Différents nanotubes ont été utilisés pour cette étude : NTC monoparois purifiés HiPco® (P SWNTC), NTC monoparois super purifié HiPco® (SP SWNTC) qui contiennent 85 wt% et > 95 wt% de nanotubes respectivement (impuretés : fer issu du catalyseur de synthèse des NTC) et des multiparois (MWNTC) de grande pureté (> 95 wt%).

Plusieurs séries de solutions ont été préparées selon le procédé décrit précédemment :

- Une première série utilisant des P SWNTC mélangés au P3HT dans le chlorobenzène à une concentration de 0,4 wt% et contenant 0, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8, 1,0 wt% de P SWNTC par rapport au P3HT. Pour des pourcentages supérieurs à 1 wt% en P SWNTC, il a été nécessaire de diluer la solution par deux pour obtenir un mélange stable sans agrégation de nanotubes. On obtient donc au final une concentration de 0,2 wt% en P3HT dans le chlorobenzène.
- Une deuxième série avec les SP SWNTC en mélange avec le P3HT à 1 wt% dans le chlorobenzène et avec 0, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8 et 1,0 wt% de SP SWNTC par rapport au P3HT. On arrive à une concentration massique en NTC beaucoup plus élevée avec les SP SWNTC. Cette différence de solubilité entre les P SWNTC et les SP SWNTC peut être due à la méthode de purification utilisée pour chacun d'entre eux.
- Une dernière série a été réalisée avec les MWNTC en mélange avec le P3HT à 1 wt% dans le chlorobenzène avec 0, 0,1, 0,2 et 0,3 wt% de MWNTC par rapport au P3HT.

III-1-2 Caractérisation optique des mélanges P3HT/NTC

Les solutions préparées ont été caractérisées par spectroscopie d'absorption UV-visible. La Figure 5-19 montre les spectres d'absorption de solutions diluées de P3HT/P SWNTC dans le

chlorobenzène. La présence du P3HT est caractérisée par la bande d'absorption à 450 nm. La concentration en nanotubes étant très faible les bandes d'absorption liées aux singularités de Van Hove sont détectables en faisant un zoom sur le spectre d'absorption entre 600 et 1600 nm ; il y a une dépendance linéaire entre l'intensité d'absorption de ces bandes du proche IR et le pourcentage de nanotubes présents en solution.

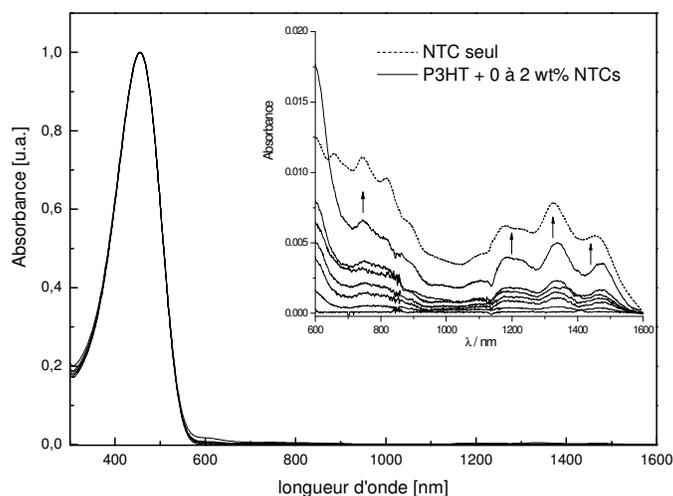


Figure 5-19. Spectres d'absorption de solutions de P3HT:P SWNTC (ligne pleine) avec 0, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8, 1,0, 2,0 wt% et le spectre d'absorption de référence des P SWNTC seul (ligne pointillée).

Les mélanges ont également été étudiés sous forme de films obtenus à la tournette sur des substrats de verre à partir de différentes solutions contenant du P3HT seul, des mélanges P3HT:PCBM, P3HT:P SWNTC et P3HT:P SWNTC + PCBM. La Figure 5-20 montre les spectres d'absorption de l'ensemble de ces films.

Lors du dépôt du P3HT seul, le polymère s'organise et se structure ce qui se traduit par la présence de bandes vibroniques sur le spectre d'absorption. En ce qui concerne le mélange P3HT:PCBM, la présence du PCBM limite la structuration du polymère ; le spectre d'absorption ne présente pas de structure fine.

Dans le cas du P3HT en présence de nanotubes de carbone, avec et sans PCBM, le polymère conserve une certaine structuration avec la présence de structures fines sur chacun des spectres d'absorption, comme cela a été montré récemment^{28, 29}. Pour le mélange P3HT:P SWNTC avec PCBM, le maximum d'absorption se situe à 516 nm avec des épaulements à 558 nm et 598 nm. Ce maximum d'absorption est cependant décalé de 38 nm

vers les plus faibles longueurs par rapport au film obtenu avec le mélange P3HT:P SWNTC (sans PCBM). Ce maximum reste néanmoins à de plus grandes longueurs d'ondes, et le film plus structuré, que dans le cas du mélange P3HT:PCBM (sans NTC).

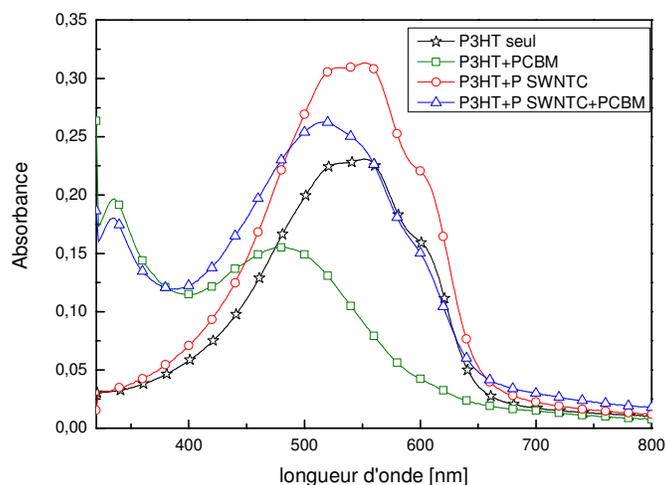


Figure 5-20. Spectres d'absorption de films non recuits obtenus à la tournette à partir de solutions à 0,4 wt% de P3HT dans le chlorobenzène contenant uniquement le P3HT(☆), un mélange P3HT:PCBM ratio 1:1 (□), un mélange P3HT + 0.6 wt% de P SWNTC (○) et un mélange P3HT:PCBM (1:1 ratio) + 0.6 wt% de P SWNT (△).

Comme évoqué pour les fibrilles de P3HT, on observe, pour une même épaisseur de film, une augmentation de la densité optique en présence de nanotubes de carbone. Une structuration et un alignement des chaînes polymères autour des nanotubes de carbone comme évoqué par Ikeda et al²⁹ pourraient expliquer cette augmentation de DO.

L'extinction de fluorescence a également été étudiée sur les solutions et les films de P3HT en mélange avec les P SWNTC (Figure 5-21).

En solution, il y a peu de différence dans l'intensité de fluorescence entre une solution de P3HT et une solution de P3HT avec 0 à 2 wt% de P SWNTC. Ceci est certainement dû aux faibles concentrations testées. Sous forme de film, une importante extinction de fluorescence est observée même pour un film de P3HT contenant un très faible taux de nanotubes de carbone de 0,2 wt% en P SWNTC.

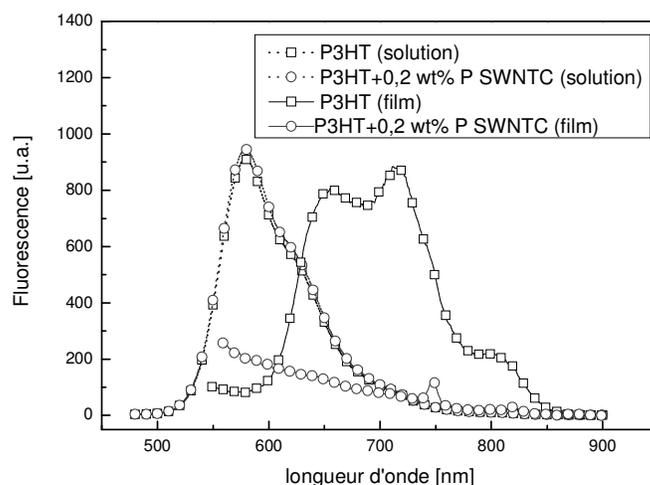


Figure 5-21. Spectres d'émission de fluorescence de solutions (excitation à 470 nm) de P3HT seul et P3HT + 0,2 wt% de P SWNTC dans le chlorobenzène et de films (excitation à 500 nm) obtenus à la tournette à partir de ces mêmes solutions.

L'addition de nanotubes ne modifiant pas la structuration du polymère, l'extinction est principalement due à un transfert de charge ou d'énergie entre le P3HT et les P SWNTC. Cela traduit une qualité de la diffusion excitonique dans le P3HT et une qualité d'interface entre le P3HT et les NTCs.

III-1-3 Caractérisation par AFM des films de P3HT/NTC

Les films obtenus sur verre ont également été observés par AFM. Les images des films déposés à la tournette à partir des solutions de P3HT à 0,4 wt% dans le chlorobenzène contenant 0, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8, 1,0 et 2,0 wt% de P SWNTC sont montrées Figure 5-22.

La présence d'amas de nanotubes est observable ; leur quantité augmente avec la quantité de NTC présents en solution. La dispersion n'est pas optimale.

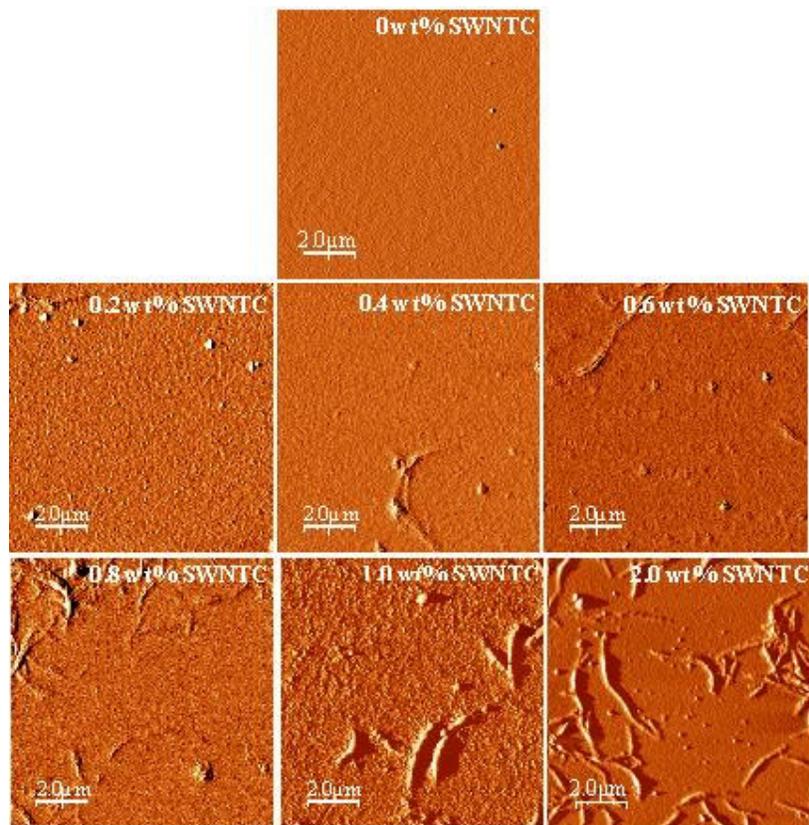


Figure 5-22. Images AFM (mode non contact tapping, contraste de phase) de films de P3HT:P SWNTC avec 0, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8, 1,0, 2,0 wt% obtenus à la tournette sur substrat de verre.

III-2 Performance en transistor

Les mélanges obtenus avec les P SWNTC et SP SWNTC ont été testés en dispositifs transistor afin de déterminer l'effet de l'addition des NTC sur les mobilités des films. Ce travail de mesure en dispositif transistor a été réalisé avec Caroline Celle du CEA Grenoble LITEN/DTNM/LCH. Les films ont été déposés à la tournette sur le type d'embase déjà utilisée et décrite précédemment (chapitre 5, I-2-1).

III-2-1 Mise en évidence de l'effet de champ avec les P SWNTC

Les mesures en dispositifs transistor permettent d'accéder aux mobilités mais aussi de vérifier que les films obtenus à partir des mélanges P3HT/NTC ne sont pas conducteurs mais bien semi-conducteurs. Cela peut ainsi être étudié en regardant l'évolution des courbes

$I_{DS} = f(V_{DS})$ en fonction de la quantité de NTC introduite dans la matrice polymère. La Figure 5-23 montre les phénomènes observés pour différentes quantités de P SWNTC de 0 wt% (P3HT seul), 0,4 wt%, 0,8 wt% et 2,0 wt% pour une tension de grille de -40 V (conditions classiques optimales pour le transport de trous, matériau de type p).

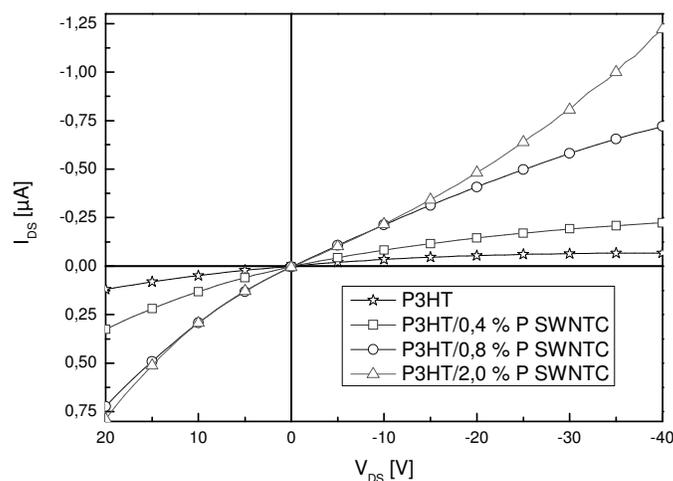


Figure 5-23. Courbes I_{DS} - V_{DS} en fonction du pourcentage de P SWNTC dans la matrice polymère de P3HT pour une tension de grille de -40 V, canal de 20 μm .

La courbe obtenue pour le P3HT sert de référence par rapport aux films composites contenant des nanotubes de carbone et met en évidence l'effet de grille avec une accumulation de charges dans le canal ainsi que les phénomènes de saturation pour $V_{DS} \geq V_g$. Les mobilités et les courants off mesurés pour le P3HT seul correspondent aux valeurs généralement obtenues dans les mêmes conditions de préparation des dispositifs à savoir une mobilité de $3 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, un rapport I_{on}/I_{off} de $1 \cdot 10^3$ et un courant off de $10^{-9} - 10^{-10}$ A. L'augmentation de la quantité de P SWNTC dans les mélanges conduit à une augmentation des intensités de courant mesurées pour des tensions identiques ainsi qu'une disparition progressive du plateau de saturation, jusqu'à atteindre pour les mélanges à 2 % une augmentation exponentielle de l'intensité à une tension de grille donnée ($V_g = -40$ V). Cela pourrait s'expliquer par l'existence d'un réseau conducteur de nanotubes percolant ou de particules métalliques (impuretés présentes dans les NTC) masquant les effets de saturation.

L'ensemble des caractéristiques des transistors comportant les P SWNTC sont répertoriées dans le Tableau 5-5.

Taux de P SWNTC	I_{off} [A]	I_{on}/I_{off}	μ [$cm^2.V^{-1}.s^{-1}$]
0	$3,4 \cdot 10^{-10}$	1070	$3,7 \cdot 10^{-4}$
0,4	$3,2 \cdot 10^{-8}$	35	$9,7 \cdot 10^{-4}$
0,8	$2,2 \cdot 10^{-8}$	70	$1,6 \cdot 10^{-3}$
2,0	$8,0 \cdot 10^{-7}$	6	$1,5 \cdot 10^{-3}$

Tableau 5-5. Valeur du courant en circuit ouvert (I_{off}), du rapport I_{on}/I_{off} et de la mobilité (μ) en fonction du pourcentage de P SWNTC dans la matrice polymère de P3HT pour une tension de grille de -40 V, canal de 20 μm .

On observe une augmentation progressive de la mobilité (déterminée dans le régime de saturation) en fonction du taux de P SWNTC jusqu'à un facteur 5 pour l'ajout de 0,8 wt% de NTC. Au-delà il est plus difficile d'obtenir une mobilité étant donné que la couche devient conductrice et l'ajout de NTC devient néfaste.

III-2-2 Mise en évidence de l'effet de champ avec les SP SWNTC

De la même manière que pour les P SWNTC, des mesures ont été faites avec les SP SWNTC avec des pourcentages de 0, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8 wt% par rapport au P3HT. La Figure 5-24 montre l'évolution des courbes $I_{DS} = f(V_{DS})$ pour les différentes compositions pour une tension de grille de -40 V (conditions classiques optimales pour le transport de trous, matériau de type p).

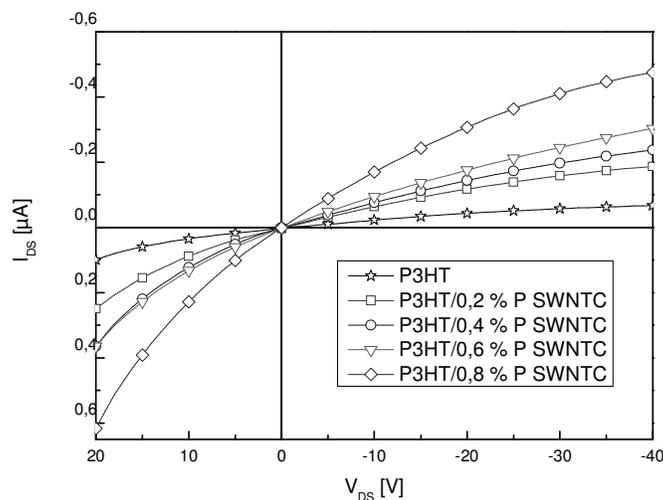


Figure 5-24. Courbes I_{DS} - V_{DS} en fonction du pourcentage de SP SWNTC dans la matrice polymère de P3HT pour une tension de grille de -40 V, canal de 20 μm .

Les gammes de courant mesuré ainsi que l’allure des courbes à composition donnée sont semblables pour les TFT contenant les SP SWNTC ou les P SWNTC. On observe une augmentation progressive de l’intensité de courant mesuré pour une même tension de grille et également une augmentation progressive de la mobilité (déterminée dans le régime de saturation) en fonction du taux de SP SWNTC jusqu’à un facteur 10 en comparaison d’un film de P3HT seul. Les valeurs des mobilités sont répertoriées dans le Tableau 5-6.

<i>Taux de SP SWNTC</i>	<i>I_{off} [A]</i>	<i>I_{on}/I_{off}</i>	<i>μ [cm².V⁻¹.s.⁻¹]</i>
0	2,6 10 ⁻⁹	140	2,0 10 ⁻⁴
0,2	1,4 10 ⁻⁸	75	5,0 10 ⁻⁴
0,4	3,9 10 ⁻⁹	210	8,0 10 ⁻⁴
0,6	7,8 10 ⁻⁸	15	7,1 10 ⁻⁴
0,8	2,2 10 ⁻⁸	120	2,1 10 ⁻³

Tableau 5-6. Valeur du courant en circuit ouvert (I_{off}), du rapport I_{on}/I_{off} et de la mobilité (μ) en fonction du pourcentage de SP SWNTC dans la matrice polymère de P3HT pour une tension de grille de -40 V, canal de 20 μm.

La mobilité des trous en cellules photovoltaïque est un facteur limitant pour obtenir de bons rendements de conversion. Pour ces matériaux composites P3HT/NTC, le fait de gagner un facteur 10 en mobilité est d’un intérêt évident pour des applications photovoltaïques et pouvoir augmenter les densités de courant délivrées par les cellules.

III-3 Performance en cellules photovoltaïques

Plusieurs séries de cellules ont été réalisées suivant le type de nanotubes de carbone utilisés. L’ensemble des cellules élaborées, identiques à celles testées avec les fibrilles de P3HT (Figure 5-10), sont dans ce cas réalisées à l’air puis testées en boîte à gants sous illumination AM 1,5, 100 mW.cm⁻². Ceci peut affecter les performances des cellules ; on remarquera que les valeurs de J_{sc}, V_{oc}, FF et de rendements de conversion pour des cellules classiques de P3HT:PCBM sont plus basses par rapport à celles obtenues lorsque l’ensemble du procédé de fabrication des cellules est réalisé en boîte en gants. Mais pour des raisons de facilité de manipulation des solutions de nanotubes de carbone, les dépôts des couches actives ont été réalisés à l’air.

Des cellules réalisées avec une couche active contenant uniquement du P3HT comme matériau donneur et les nanotubes de carbone comme matériau accepteur n'ont pas conduit à de bonnes performances en cellules (cellules en court circuit). L'addition de PCBM est nécessaire à la réalisation des cellules pour obtenir une bonne rectification et de bonnes performances. L'ensemble des expériences qui suit a été réalisé en présence de PCBM avec un ratio P3HT:PCBM de 1:1.

III-3-1 Cellules photovoltaïques avec les P SWNTC

Une première série a été obtenue avec les P SWNTC mélangés au P3HT en présence de PCBM. Du fait de la faible solubilité des P SWNTC (85 wt% de pureté), les concentrations en P3HT dans le chlorobenzène sont faibles et égales à 0,4 wt% conduisant à des films d'une épaisseur de 30 nm. Les V_{oc} mesurées sont faibles autour de 0,15 V (Figure 5-25). En comparaison, sans nanotubes les cellules contenant uniquement du P3HT et du PCBM ont des V_{oc} de 0,50 V. Cela peut s'expliquer par la présence de courts circuits dans le dispositif dus à la présence de nanotubes métalliques ou d'impuretés métalliques au contact des électrodes. Par conséquent, les meilleurs rendements de conversion calculés sont de 0,2 % pour une couche contenant 0,6 wt% de P SWNTC par rapport au P3HT.

L'influence de l'addition de nanotubes de carbone dans la couche active peut néanmoins être étudiée en regardant principalement l'effet sur la densité de courant mesurée et de le corrélérer aux spectres d'absorption des films. Comme cela a été montré au Chapitre 4, III-1-2, l'ajout de nanotubes de carbone au sein des films de P3HT:PCBM permet de garder une bonne structuration du polymère sans traitement thermique. La Figure 5-25 montre l'évolution des caractéristiques des cellules photovoltaïques en fonction du pourcentage de nanotubes dans la couche active.

L'optimum trouvé pour la densité de courant est de 0,6 wt% de P SWNTC par rapport au P3HT. En comparaison des cellules obtenues sans nanotubes et sans recuit, la densité de courant est multipliée par deux après incorporation des P SWNTC passant de 2,2 à 4,5 mA.cm⁻². En corrélant ces résultats avec les spectres d'absorption obtenus sans traitement thermique en présence de NTC, cela montre la présence d'une bonne organisation du matériau permettant un bon transport de charges au sein de la couche.

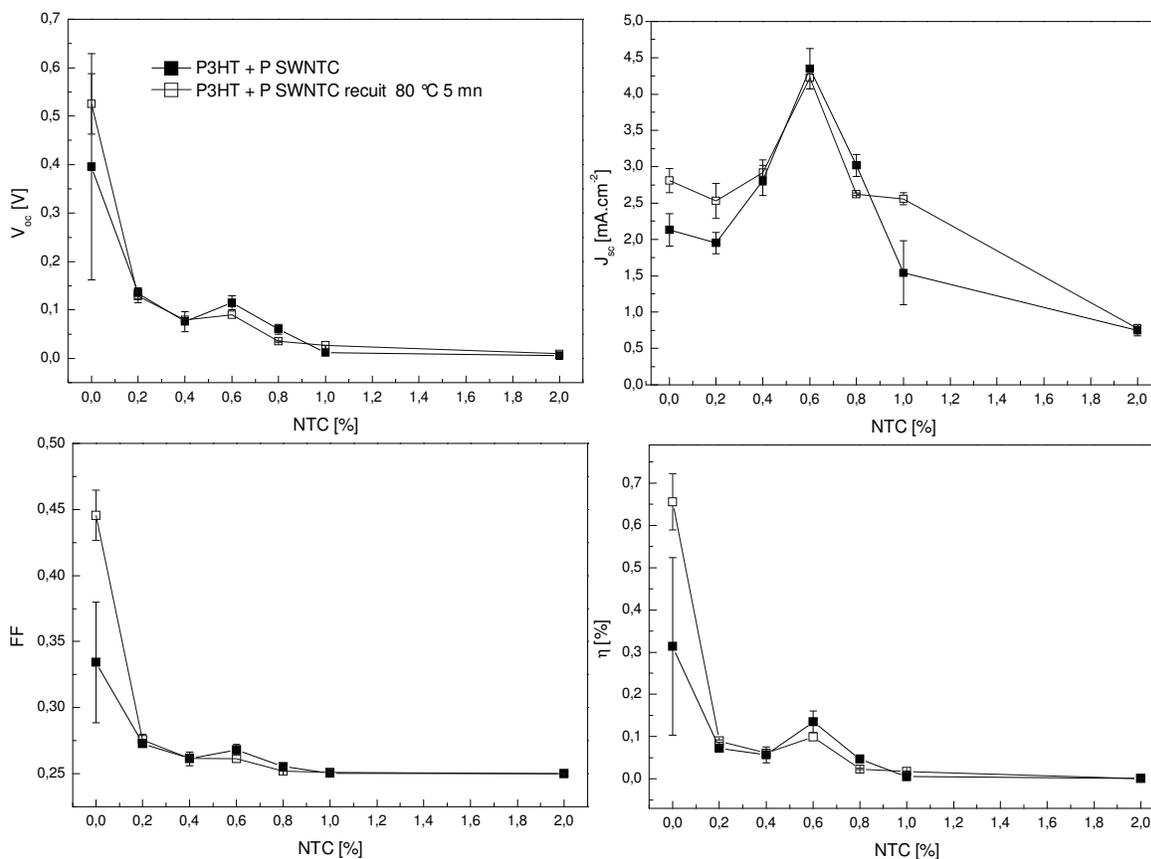


Figure 5-25. Evolution de la tension en circuit ouvert (V_{oc}), de la densité de courant (J_{sc}), du facteur de forme (FF) et du rendement de conversion (η), en fonction du pourcentage de P SWNTC dans la solution de P3HT:PCBM à 0,4 wt% ratio 1:1 dans le chlorobenzène, mesurés dans les conditions AM 1,5, $100 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ (■ valeurs avant recuit, □ valeurs après recuit à $80 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 5 mn).

L'ajout de nanotubes de carbone dans la couche active, même à de très faibles pourcentages, conduit à une forte diminution de la V_{oc} et du FF délivrés par les cellules. L'augmentation du J_{sc} ne permet pas de contre balancer la perte induite par la diminution des autres facteurs. L'optimum observé à 0,6 wt% pour le courant est probablement dû à une balance entre mobilité (seuil de percolation) et recombinaisons. En effet, l'augmentation du taux de nanotubes dans la couche active augmente le taux d'impuretés présentes et donc pourrait conduire à l'augmentation des sites de recombinaisons des charges. Les recuits effectués à $80 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 5 minutes apportent peu d'amélioration des performances.

III-3-2 Cellules photovoltaïques avec les SP SWNTC

Pour la deuxième série, des nanotubes super purifiés SP SWNTC (95 wt% de pureté) ont été utilisés à des concentrations de 0,2 à 1,0 wt% dans une solution de P3HT à 1 wt% dans le chlorobenzène. Le fait que les NTC soient de plus haute pureté que les P SWNTC a permis de travailler à des concentrations de P3HT plus élevées dans le chlorobenzène. Pour la même raison, les optima de performances sont atteints pour des quantités de 0,2 à 0,4 wt% de SP SWNTC en comparaison de 0,6 wt% avec les P SWNTC (Figure 5-26).

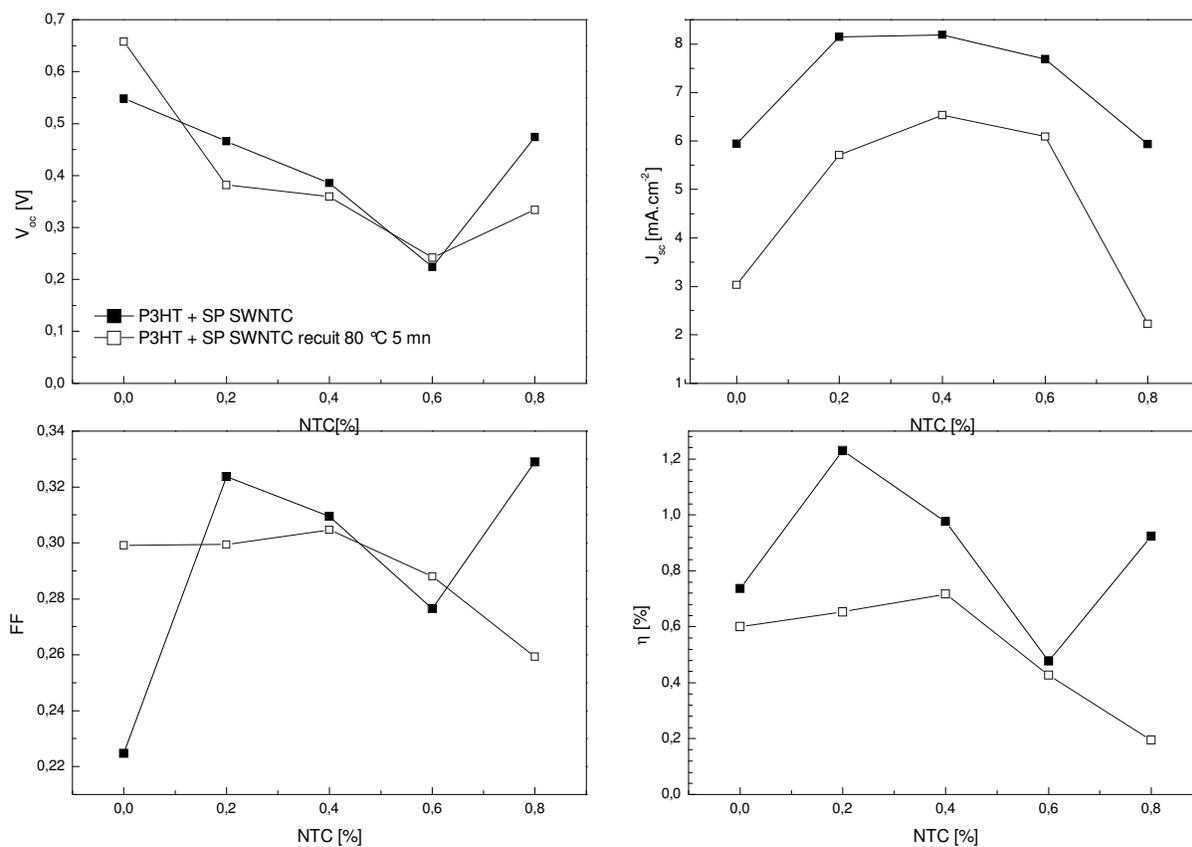


Figure 5-26. Evolution de la tension en circuit ouvert (V_{oc}), de la densité de courant (J_{sc}), du facteur de forme (FF) et du rendement de conversion (η), en fonction du pourcentage de SP SWNTC dans la solution de P3HT:PCBM à 1 wt% ratio 1:1 dans le chlorobenzène, mesurés dans les conditions AM 1,5, $100 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ (■ valeurs avant recuit, □ valeurs après recuit à $80 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 5 mn).

Dans ce cas, la densité de courant est également multipliée par deux par rapport aux cellules obtenues sans SP SWNTC pour atteindre autour de $6,2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ et $8 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ après recuit à $80 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 5 minutes (Figure 5-26). Les rendements restent cependant faibles autour de 1,3 % pour 0,2 wt% de SP SWNTC à cause d'une diminution des V_{oc} vers 0,46 V. Celle-ci

peut être liée au niveau plus bas de la LUMO des nanotubes comparé au PCBM. Néanmoins la pureté des nanotubes joue considérablement sur la valeur des Voc mesurées. Nous détaillerons au paragraphe III-3-4 de ce chapitre l'évolution de la Voc et du FF en fonction de l'ajout des NTC.

III-3-3 Cellules photovoltaïques avec les MWNTC

Des nanotubes de carbone multiparois MWNTC fonctionnalisés ou obtenus par croissance sur ITO ont déjà été utilisés dans des dispositifs photovoltaïques, en présence de P3HT, non pas pour participer au processus de photogénération mais pour aider à l'extraction et au transport des charges jusqu'à l'ITO^{30, 31}. Dans l'étude menée ici, les MWNTC ont été utilisés en mélange avec du P3HT et du PCBM à 1 wt% dans le chlorobenzène. Des quantités de 0 à 0,3 wt% de MWNTC par rapport au P3HT ont été testées. La Figure 5-27 montre l'évolution des caractéristiques en fonction de la quantité de MWNTC dans la couche active.

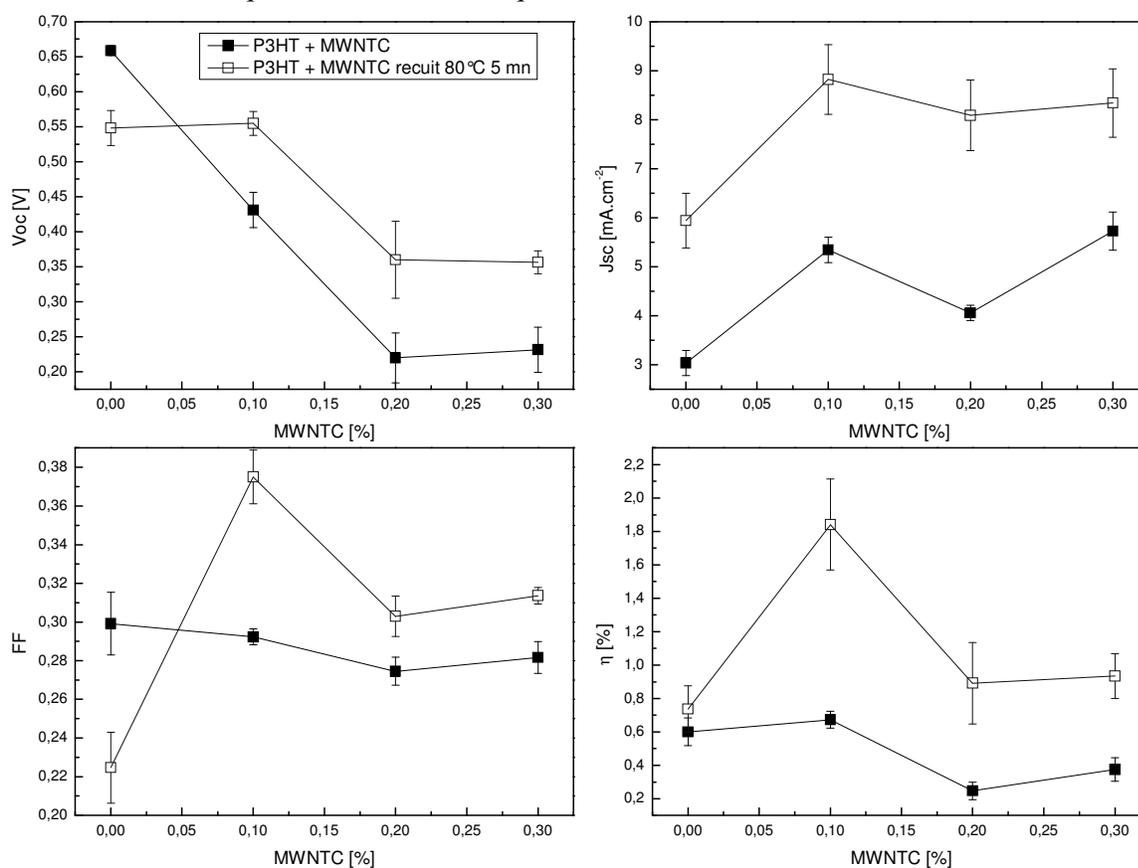


Figure 5-27. Evolution de la tension en circuit ouvert (Voc), de la densité de courant (Jsc), du facteur de forme (FF) et du rendement de conversion (η), en fonction du pourcentage de MWNTC dans la solution de P3HT:PCBM à 1 wt% ratio 1:1 dans le chlorobenzène, mesurés dans les conditions AM 1,5, 100 mW.cm⁻² (■ valeurs avant recuit, □ valeurs après recuit à 80 °C pendant 5 mn).

Avec ou sans recuit la densité de courant augmente fortement dès l'ajout de 0,1 wt% de MWNTC. Le maximum obtenu pour 0,1 wt% de MWNTC atteint $9,3 \text{ mA.cm}^{-2}$ après un recuit à $80 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 5 minutes alors que dans les mêmes conditions de préparation sans NTC le J_{sc} est de 6 mA.cm^{-2} . Dans ce cas, les rendements de conversion atteints sont de 2 %. Au-delà de 0,1 wt% de MWNTC, le J_{sc} reste constant. La V_{oc} quant à elle, diminue continuellement avec l'ajout de MWNTC pour atteindre des valeurs comparables à celles obtenues avec les P SWNTC. Cette forte diminution peut être due ici aussi par l'incorporation croissante des NTCs, eux-mêmes, et de particules métalliques conduisant à des courts circuits et également à l'incorporation croissante de centres recombinants qui affectent également le FF (chapitre 5, III-3-4).

La Figure 5-28 représente les caractéristiques d'une cellule de P3HT en présence de MWNTC. Pour la couche active contenant 0,1 wt% de MWNTC, la V_{oc} est de 0,57 V, le J_{sc} de $9,3 \text{ mA.cm}^{-2}$, et le FF de 0,384 pour le FF. Les rendements de conversion atteints sont de 2,0 %.

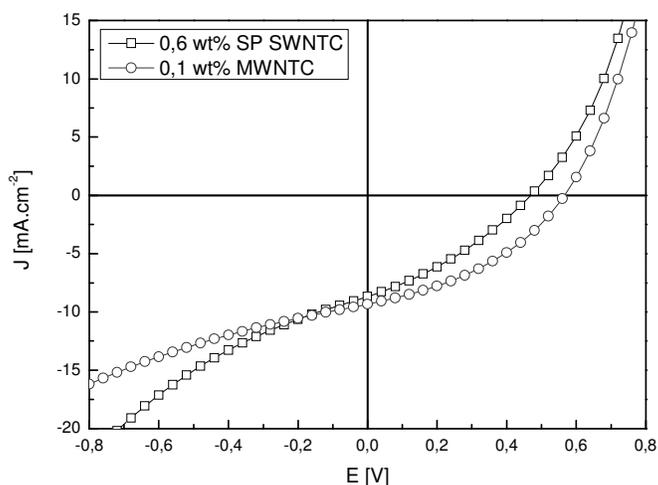


Figure 5-28. Courbes J-V pour des cellules obtenues après recuit à $80 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 5 minutes avec des mélanges P3HT + 0,6 wt% de SP SWNTC (\square), P3HT + 0,1 wt% MWNTC (\circ), avec un ratio P3HT:PCBM de 1:1 pour des concentrations en P3HT de 1 wt% dans le chlorobenzène, mesurées dans les conditions AM 1,5, 100 mW.cm^{-2} .

III-3-4 Evolution de la Voc et du FF avec l'ajout des NTC

Pour les différentes séries d'expériences réalisées avec les SWNTC et les MWNTC, on observe globalement une nette diminution de la Voc et du FF des cellules photovoltaïques. Cette diminution est néanmoins compensée par une augmentation significative de la densité de courant conduisant à l'augmentation des rendements de conversion à faibles taux de NTC (liée à l'augmentation de la mobilité des trous). La Figure 5-29 montre en parallèle l'évolution du FF et de la Voc lors de l'incorporation des différentes sortes de NTC.

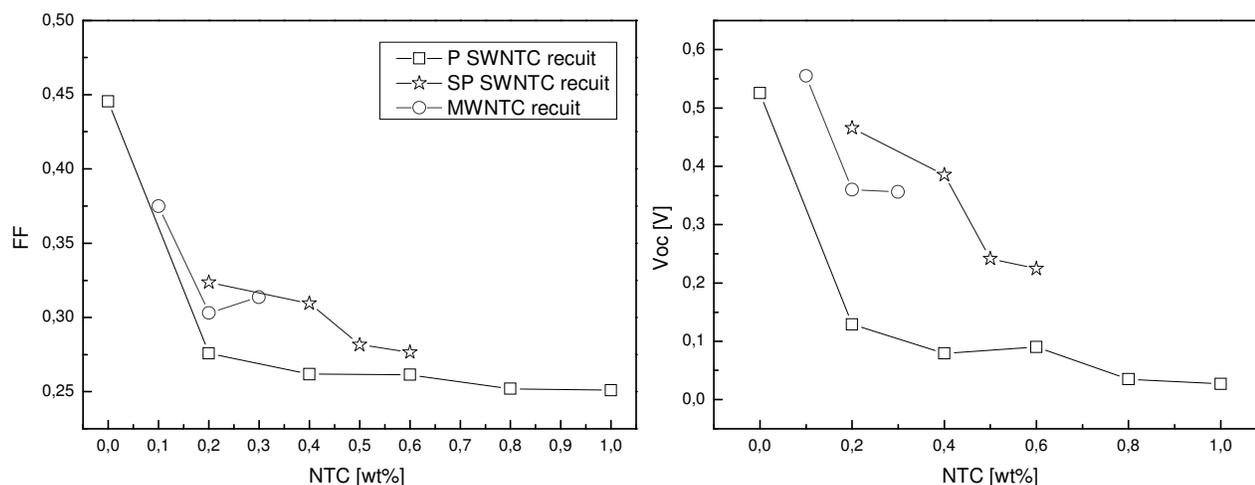


Figure 5-29. Evolution du FF et de la tension en circuit ouvert (Voc) en fonction de la concentration en NTC dans la matrice P3HT:PCBM (1:1), mesurés sous illumination AM 1,5, $100 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ sur les cellules recuites à 80°C , 5 mn (\square pour les P SWNTC, \star pour les SP SWNTC, \circ pour les MWNTC).

Cette diminution importante peut être partiellement due à la présence de nanotubes de carbone métalliques (30 wt% dans chaque lot) et de particules métalliques (impuretés de fer majoritairement) qui représentent des centres de desexcitation des excitons et des centres recombinants pour les porteurs libres. Pour une même quantité d'impuretés dans la couche active des cellules (0,03 wt% par rapport au P3HT), correspondant à 0,2 wt% pour les P SWNTC et à 0,6 wt% pour les SP SWNTC, la même valeur de FF est mesurée. De la même manière, des nanotubes de carbone de plus haute pureté conduisent à de meilleures Voc. La diminution pourrait également provenir de courts circuits liés à la présence de nanotubes percolant ou filamenteux entre les deux électrodes.

III-4 Conclusion sur l'ajout de NTC dans une matrice polymère

Une nouvelle méthode pour incorporer des nanotubes de carbone dans une matrice polymère a été développée qui permet d'éviter la sonication en présence de chaînes polymères conjuguées et qui permet d'ajuster de manière précise le ratio entre polymère et nanotubes de carbone même à de très faibles pourcentages de NTC. L'addition de NTC dans la matrice de P3HT ne perturbe pas sa structuration lors de la formation de film ; l'organisation est même améliorée par la présence des NTC dans le cas du mélange P3HT:PCBM (ratio 1:1).

Les mesures en dispositifs transistors montrent une amélioration d'un facteur 10 de la mobilité des films composites P3HT:NTC par rapport aux mobilités pour un film de P3HT seul. L'incorporation de nanotubes de carbone dans une matrice de P3HT aide au transport des trous au sein de la couche active.

Dans le cas des cellules photovoltaïques, l'addition de SWNTC ou MWNTC dans la couche active permet d'augmenter d'un facteur 2 les densités de courant mesurées. Il est cependant nécessaire de garder le PCBM dans la couche active afin d'obtenir une bonne dissociation des charges, une bonne rectification et ainsi de bonnes performances en cellules solaires. En fait, le mélange P3HT/NTC constitue le matériau de type p, transporteur de trous et le PCBM le matériau de type n, transporteur d'électrons. Malgré une diminution importante de la V_{oc} et des dispositifs non complètement optimisés, les rendements de conversion atteignent 2 %. Du fait de l'importante augmentation du J_{sc} , la présence des nanotubes de carbone aide principalement au transport des trous au sein de la couche active mais ne peuvent être considérés ici comme matériau accepteur en remplacement du PCBM. Une récente étude montre également la possibilité d'avoir un composite nanotube de carbone/ C_{60} en mélange avec du P3HT³². Dans ce cas, il a été montré que les SWNTC aidaient principalement au transport des électrons permettant d'augmenter la densité de courant délivrée par les cellules photovoltaïques.

Suite à cette première étude sur l'incorporation de nanotubes de carbone dans un film de P3HT, il était intéressant de mélanger ces NTC avec des fibrilles de P3HT. Des essais ont été réalisés mais pour des raisons de concentrations finales trop faibles les résultats en cellules photovoltaïques n'ont pas été concluants. Des expériences supplémentaires sont nécessaires

afin de pouvoir combiner les performances de chacune de ces nanostructures unidimensionnelles en cellules photovoltaïques.

D'autre part, étant donné la diminution de V_{oc} observée en cellules lors de l'ajout de NTCs, il sera également intéressant d'étudier l'ajout des nanotubes de carbone dans des matrices polymères dont le potentiel d'oxydation est élevé et de regarder leurs performances en cellules photovoltaïques. Ainsi l'étude de l'incorporation des NTC dans des matrices polymères de P_{D1} , P_{D2} ou P_{D3} pourrait être intéressante et augmenter considérablement la densité de courant de ces systèmes.

Conclusion

La mise en œuvre des fibrilles de P3HT permet d'obtenir des films dont la structuration est améliorée à deux échelles. A l'échelle du nanomètre, les chaînes polymères sont fortement ordonnées au sein des fibrilles ce qui améliore le transport des excitons et des charges. A l'échelle de la dizaine de nanomètres, les dépôts obtenus à partir des solutions de fibrilles sont très structurés et conduisent à une amélioration du transport de charge au sein de ces films.

L'utilisation de ces fibrilles en mélange avec du PCBM en cellules photovoltaïques permet d'obtenir des couches actives structurées avec de fortes densités de courant sans nécessité de traitement thermique. Le rendement de conversion atteint est de 3,6 % sans recuit sur substrats de verre avec de bonnes performances maintenues sur au moins une centaine d'heures de fonctionnement.

D'autres polymères sous forme de fibrilles en solution pourront également être testés afin d'améliorer les performances en cellules et les performances en vieillissement : le P3BT, par exemple, possède de meilleures mobilités et une transition vitreuse plus haute que le P3HT, et il a été possible d'obtenir des structures fibrillaires avec ce polymère (chapitre 4).

L'utilisation de cette technologie sur substrats souples a également été abordée durant cette thèse et laisse envisager de très bonnes performances. Les premiers résultats obtenus sont de l'ordre de 3,3 % sans recuit sur substrat PET/ITO de $0,28 \text{ cm}^2$, sous éclairage AM 1,5,

100 mW.cm⁻². Les meilleures performances publiées à ce jour dans la littérature sont de 3 % pour une cellule à base de P3HT:PCBM sur substrat PET/ITO.

D'autre part, l'utilisation des nanotubes de carbone en mélange avec des fibrilles de P3HT pourraient être développés pour continuer à améliorer les performances des cellules. Néanmoins l'utilisation des NTC pose de réels problèmes liés notamment à la présence d'impuretés métalliques (NTC métalliques, catalyseur).

1. Merlo, J. A.; Frisbie, C. D., Field Effect Transport and Trapping in Regioregular Polythiophene Nanofibers. *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, (19169-19179).
2. Zdrojek, M.; Mélin, T.; Diesinger, H.; Stiévenard, D.; Gebicki, W.; Adamowicz, L., Charging and discharging processes of carbon nanotubes probed by electrostatic force microscopy. *J. Appl. Phys.* **2006**, 100, 114326.
3. Heim, T.; Lmimouni, K.; Vuillaume, D., Ambipolar charge injection and transport in a single pentacene monolayer island. *Nanno Letters* **2004**, 4, (11), 2145-2150.
4. Hu, Z.; Fischein, M. D.; Querner, C.; Drndic, M., Electric Field Driven Accumulation and Alignment of CdSe and CdTe Nanorods in Nanoscale Devices. *Nano Letters* **2006**, 6, (11), 2585-2591.
5. Krupke, R.; Hennrich, F.; v. Löhneysen, H.; Kappes, M. M., Separation of Metallic from Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes. *Science* **2003**, 301, 344-347.
6. Liu, X.; Spencer, J. L.; Kaiser, A. B.; Arnold, W. M., Electric-field oriented carbon nanotubes in different dielectric solvents. *Current Applied Physics* **2004**, 4, 125-128.
7. Kakade, M. V.; Givens, S.; Gardner, K.; Lee, K. H.; Chase, D. B.; Rabolt, J. F., Electric Field Induced orientation of Polymer Chains in Macroscopically Aligned Electrospun Polymer Nanofibers. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 2777-2782.
8. Kim, T.; Kao, M.-T.; Hasselbrink, E. F.; Meyhöfer, E., Active Alignment of Microtubules with Electric Fields. *Nano Letters* **2007**, 7, (1), 211-217.
9. Sardone, L.; Palermo, V.; Devaux, E.; Credgington, D.; de Loos, M.; Marletta, G.; Cacialli, F.; van Esch, J.; Samori, P., Electric-Field-Assisted Alignment of Supramolecular Fibers. *Adv. Mater.* **2006**, 18, 1276-1280.
10. Mas-Torrent, M.; den Boer, D.; Durkut, M.; Hadley, P.; Schenning, A. P. H. J., Field effect transistors based on poly(3-hexylthiophene) at different length scales. *Nanotechnology* **2004**, 15, S265-S269.
11. 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.
12. Derue, G.; Coppée, S.; Gabriele, S.; Surin, M.; Geskin, V.; Monteverde, F.; Leclère, P.; Lazzaroni, R.; Damman, P., Nanorubbing of Polythiophene Surfaces. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 8018-8019.
13. Li, G.; Shrotriya, V.; Huang, J.; Yao, Y.; Moriarty, T.; Emery, K.; Yang, Y., High-efficiency solution processable polymer photovoltaic cells by self-organization of polymer blends. *Nature Materials* **2005**, 4, 864-868.
14. Reyes-Reyes, M.; Kim, K.; Dewald, J.; Lopez-Sandoval, R.; Avadhanula, A.; Curran, S.; Caroll, D. L., Meso-Structure Formation for Enhanced Organic Cells. *Organic Letters* **2005**, 7, (26), 5749-5752.
15. Monestier, F.; Simon, J.-J.; Torchio, P.; Escoubas, L.; Flory, F.; Bailly, S.; De Bettignies, R.; Guillerez, S.; Defranoux, C., Modeling the short-circuit current density of polymer solar cells based on P3HT:PCBM blend. *Solar Energy Materials & Solar Cells* **2007**, 91, 405-410.
16. Brabec, C.; Dyakonov, V.; Parisi, J.; Sariciftci, N. S., *Organic Photovoltaics - Concepts and Realization*. Springer Series in Materials Science: 2003.
17. Krebs, F. C.; Spanggaard, H., Significant improvement of polymer solar cell stability. *Chem. Mater.* **2005**, 17, 5235-5237.
18. Gruner, G., Carbon nanotube films for transparent and plastic electronics. *J. Mater. Chem.* **2006**, 16, 3533.
19. Ago, H.; Petritsch, K.; Shaffer, M. S. P.; Windle, A. H.; Friend, R. H., Composites of carbon nanotubes and conjugated polymers for photovoltaic devices. *Adv. Mater.* **1999**, 11, (15), 1281-1285.
20. Du Pasquier, A.; Unalan, H. E.; Kanwal, A.; Miller, S.; Chhowalla, M., Conducting and transparent single-wall carbon nanotube electrodes for polymer-fullerene solar cells. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, 87, 203511.
21. de Lagemaat, B., T. M.; Rumbles, G.; Shaheen, S. E.; Coutts, T. J.; Weeks, C.; Levitsky, I.; Peltola, J.; Glatkowski, P., Organic solar cells with carbon nanotubes replacing In₂O₃:Sn as the transparent electrode. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, 88, 233503.
22. Wu, Z.; Chen, Z.; Du, X.; Logan, J. M.; Sippel, J.; Nikolou, M.; Kamaras, K.; Reynolds, J. R.; Tanner, D. B.; Hebard, A. F.; Rinzler, A. G., Transparent, Conductive Carbon Nanotube Films. *Science* **2004**, 305, 1273.
23. Bhattacharyya, S.; Kymakis, E.; Amaratunga, G. A. J., Photovoltaic Properties of Dye Functionalized Single-Wall Carbon Nanotube/Conjugated Polymer Devices *Chem. Mater.* **2004**, 16, 4819.
24. Kymakis, E.; Amaratunga, G. A. J., Single-walled carbon nanotube/conjugated polymer photovoltaic devices. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, 80, (1), 112-114.
25. Kymakis, E.; Amaratunga, G. A. J., Carbon nanotubes as electron acceptors in polymeric photovoltaics. *Rev. Adv. Mater. Sci.* **2005**, 10, 300-305.

26. Kymakis, E.; Koudoumas, E.; Franghiadakis, I.; Amaratunga, G. A. J., Post-fabrication annealing effects in polymer-nanotube photovoltaic cells. *J. Phys. D: Appl. Phys. Lett. Sci.* **2006**, 39, 1058.
27. Xie, X.-L.; Mai, Y.-W.; Zhou, X.-P., Dispersion and alignment of carbon nanotubes in polymer matrix: a review. *Mater. Sci. Eng.* **2005**, R 49, 89-112.
28. Geng, J.; Zeng, T., Influence of single-walled carbon nanotubes induced crystallinity enhancement and morphology change on polymer photovoltaic devices. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 16827-16833.
29. Ikeda, A.; Nobusawa, K.; Hamano, T.; Kikuchi, J.-i., Single-Walled Carbon Nanotubes Template the One-Dimensional Ordering of a Polythiophene Derivative *Org. Lett.* **2006**, 8, (24), 5489-5492.
30. Miller, A. J.; Hatton, R. A.; Chen, G. Y.; Silva, S. R. P., Carbon nanotubes grown on In₂O₃:Sn glass as large area electrodes for organic photovoltaics. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, 90, 023105.
31. Pradhan, B.; Batabyal, S. K.; Pal, A. J., Functionalized carbon nanotubes in donor/acceptor-type photovoltaic devices. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, 88, 093106.
32. Li, C.; Chen, Y.; Wang, Y.; Iqbal, Z.; Chhowalla, M.; Mitra, S., A fullerene-single wall carbon nanotube complex for polymer bulk heterojunction photovoltaic cells. *J. Mater. Chem.* **2007**, 23, 2406-2411.

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans l'objectif de synthétiser des polymères pour des applications photovoltaïques, une série de polythiophènes comportant des chaînes latérales de différentes natures (donneur ou attracteur) a été synthétisée. Rappelons ici que l'objectif était, grâce à l'ingénierie moléculaire, d'élaborer un polymère transporteur de trous pour des applications photovoltaïques en mélange avec du PCBM avec :

- un gap HOMO-LUMO plus faible que celui du P3HT, c'est-à-dire autour de 1,7 eV.
- un niveau d'énergie de la HOMO inférieur à celui du P3HT afin d'augmenter la différence HOMO (matériau donneur) – LUMO (matériau accepteur) pour augmenter la valeur des Voc délivrées par les cellules photovoltaïques.
- une bonne mobilité de trous pour obtenir de densités de courant délivrées par les cellules photovoltaïques les plus élevées possibles.

Afin d'obtenir un matériau plus difficilement oxydable, plus facilement réductible et possédant une distribution spatiale homogène des orbitales frontières, la synthèse d'homopolymères comportant sur le motif monomère un groupement cyano et une chaîne alkoxyles était envisagé. Il n'a pas été possible d'obtenir un tel homopolymère, cependant des copolymères « donneur-accepteur » à base de cyanothiophène et d'hexyloxythiophène ont été synthétisés.

La modification des substituants, sur les homopolymères et les copolymères, a permis de moduler les propriétés électroniques des matériaux (propriétés photophysiques et électrochimiques) afin d'ajuster les niveaux d'énergie HOMO-LUMO dans le but de les tester en mélange avec le PCBM en cellules photovoltaïques. Ainsi, quatre des polymères synthétisés, **P₅**, **P_{D1}**, **P_{D2}** et **P_{D3}**, sont des polymères de faible gap de l'ordre de 1,8 eV à 2,0 eV et ayant de hauts potentiels d'oxydation par rapport au P3HT.

Les tests réalisés avec les polymères disubstitués comportant des chaînes fluorées (**P₅**) n'ont pas conduit à de bonnes performances en cellules photovoltaïques à cause de faibles densités de courant et surtout de difficultés de mise en œuvre. Les polymères comportant des motifs cyanothiophènes (**P_{D1}**, **P_{D2}**, **P_{D3}**) ont conduit à des matériaux de plus hauts potentiels d'oxydation tout en gardant de faible gap. Les rendements de conversion photovoltaïque atteints sont compris entre 0,5 % et 1,0 % avec des Voc jusqu'à 0,8 V en comparaison des 0,6 V obtenues généralement avec le P3HT en mélange avec le PCBM. Les caractéristiques des polymères synthétisés montrent une dépendance linéaire entre potentiel d'oxydation et

Conclusion générale

Voc. L'ingénierie moléculaire permet donc de contrôler facilement les propriétés intrinsèques des matériaux et ainsi les caractéristiques des cellules liées à la thermodynamique du système. Il serait possible avec ces polymères d'atteindre des rendements de 6-7 % au maximum si tout est optimisé, en particulier le transport de charges et la morphologie des mélanges avec le PCBM.

En effet, la morphologie de la couche active des cellules joue un rôle primordial dans l'obtention de hauts rendements de conversion. Une technique originale de nanostructuration du P3HT a été développée au cours de ce travail de thèse et a conduit à l'élaboration de fibrilles de P3HT en solutions avant dépôt. La mise en œuvre de ces nanostructures permet d'obtenir des films dont la structuration est améliorée à deux échelles. A l'échelle du nanomètre, les chaînes polymères sont fortement ordonnées au sein des fibrilles ce qui améliore le transport des excitons et des charges. A l'échelle de la dizaine de nanomètres, les dépôts réalisés à partir des solutions de fibrilles sont très structurés et conduisent à une amélioration du transport de charge au sein de ces films.

Par un procédé d'isolement des fibrilles, il a été possible d'obtenir en solution, et donc sous forme de film, un pourcentage de fibrilles par rapport au polymère non structuré variable et parfaitement ajustable. L'utilisation de ces fibrilles en mélange avec du PCBM en cellules photovoltaïques permet d'atteindre des rendements de conversion de 3,6 % sans recuit sur substrats de verre avec de bonnes performances maintenues sur au moins une centaine d'heures de fonctionnement. L'absence de recuit fait de cette méthode, une technique compatible avec le développement de cellules photovoltaïques sur substrats souples. D'autre part elle permet une simplification du procédé d'élaboration des cellules avec un gain potentiel en productivité. Ainsi des rendements de 3,3 % ont été atteints pour des cellules réalisées sur PET.

Cette approche de nanostructuration des chaînes polymères a été étendue à plusieurs polyalkylthiophènes ou autres polythiophènes substitués. Des caractérisations en cellules photovoltaïques pourront également être conduites afin de combiner les optimisations intrinsèques aux polymères (spectre d'absorption, niveaux d'énergie HOMO et LUMO) et les optimisations liées à la morphologie des mélanges et finalement d'améliorer les performances des dispositifs.

Conclusion générale

L'organisation de la couche active à base de nanofibrilles s'est révélée stable à l'échelle de la centaine d'heures à 70 °C en raison d'un degré de cristallinité élevé de ces nanostructures. Cependant la morphologie des couches actives pourrait être davantage figée à leur optimum afin qu'elles n'évoluent plus au cours du temps sous de la chaleur. Pour le futur et une amélioration ultérieure, il serait intéressant de pouvoir réticuler les fibrilles entre elles ou plutôt réticuler les chaînes polymères entre elles sous forme fibrillaire. Pour cela il faudrait intégrer des fonctions de réticulation au sein des chaînes de polythiophènes qui conduiraient à figer l'organisation supramoléculaire.

Enfin, les premiers essais d'orientation des fibrilles sous champ ont montré la possibilité d'orienter ces nanostructures entre deux électrodes. Néanmoins ils n'ont pas conduit au développement d'une méthode fiable et reproductible. D'autres expériences doivent être conduites afin de contrôler l'organisation des fibrilles au sein d'un film et d'optimiser les propriétés du matériau fibrillaire.

Partie expérimentale

I – Instrumentation

Techniques chromatographiques

Chromatographie sur couche mince (CCM).

Les analyses CCM ont été effectuées sur un support en aluminium recouvert de gel de silice 60 F₂₅₄ (Merck)

Chromatographie sur colonne.

Les colonnes chromatographiques ont été réalisées sur gel de silice Geduran Si 60 (0,063-0,2 mm) (Merck)

Chromatographie gazeuse/spectrométrie de masse (GC/MS).

Les analyses GC/MS ont été effectuées sur un appareil HP équipé d'une colonne capillaire Chrompack (Cpsil525, 25 m x 0,32 mm, $d_f = 0,11 \mu\text{m}$) et d'un détecteur de spectrométrie de masse.

Chromatographie liquide haute performance (HPLC).

Les analyses HPLC ont été réalisées sur un appareil Waters Delta Prep 4000 équipé d'un détecteur d'absorbance à 254 nm. Les analyses et les chromatographies préparatives ont été réalisées sur silice LiCrospher 100 RP-18(12 μm) (Merck).

Chromatographie d'exclusion stérique (SEC).

Les analyses de SEC ont été réalisées avec un appareil 1100 HP Chemstation équipée d'une colonne 300 mm x 7,5 mm PLgel Mixed-D 5 $\mu\text{m}/10^4 \text{ \AA}$, d'un détecteur UV-Visible à barette de diode calée à 420 nm et d'un détecteur d'indice de réfraction. La température de la colonne est maintenue à 40 °C et le débit à 1 mL.min⁻¹. La calibration de la colonne est obtenue à partir d'échantillons de polystyrène (PS) monodisperse (PS) (S-M2-10*, polymer Laboratories). Chaque échantillon est analysé une fois par injection de 20 μL d'une solution dans le THF (HPLC grade, Acros).

D'autres analyses sont réalisées sur un appareil de diffusion de la lumière miniDAWN TREOS (Cell type: K5, Calibration constant: 4,3500e-5 l/(V cm)) avec une longueur d'onde fixée à 658 nm avec un détecteur d'indice de réfraction. Les échantillons sont préparés dans le THF (indice de réfraction de 1.402) et injecté avec un débit de 0,5 mL.mn⁻¹. Les calculs de masse

Partie expérimentale

molaires sont effectués avec un Dn/Dc du polythiophène à 0,24. Les masses molaires sont également estimées en équivalent polystyrène à partir d'échantillons standard et d'une calibration au polystyrène.

Techniques spectroscopiques

Résonance magnétique nucléaire (RMN).

Les spectres RMN ^1H et ^{13}C ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker AC à 200 MHz ou sur un spectromètre VARIAN à 400 MHz.

Les spectres RMN ^1H sont calibrés à 7,24 ppm pour le chloroforme, 2,05 pour l'acétone et 5,98 ppm pour le tétrachloroéthane. Les spectres RMN ^{13}C sont calibrés à 77,7 ppm pour le chloroforme.

Spectroscopie d'absorption UV-Visible.

Les spectres d'absorption en solution et sous forme de film sont enregistrés sur des spectromètres à double faisceau UVIKON XS de chez Bio-TEK instruments ou Perkin Elmer Lambda 900 ou Lambda 19. Les spectres d'absorption des fibrilles de P33T au P39T ont été enregistrés sur un spectromètre Varian Cary 500.

Spectroscopie de fluorescence.

Les spectres d'émission de fluorescence sont enregistrés sur un spectromètre Hitachi F-4500.

Techniques microscopiques

Microscopie à force atomique (AFM).

Les images AFM sont enregistrées avec un appareil Digital Instruments Veeco Dimension 3100 ou Molecular Imaging PicoIC for PicoPLUS en mode tapping.

Microscopie électronique à balayage (MEB).

Les images MEB sont obtenues avec un microscope ULTRA-55 de chez la société Carl ZEISS SMT.

Partie expérimentale

Microscopie électronique à transmission (TEM).

Des films de polymères autosupportés ont été obtenus et les expériences ont été réalisées sur un microscope Philips CM12-STEM avec un faisceau à 120 kV.

Autres techniques

Micro-ondes.

Les réactions utilisant un micro-onde sont effectuées avec un appareil Labstation de chez Milestone.

Analyse élémentaire.

Les analyses élémentaires sont réalisées par le Service Central d'Analyses du CNRS à Vernaison, France.

Diffraction des rayons X (XRD).

Les spectres de diffraction ont été réalisés sur un appareil Philips ($\lambda = 1,78897 \text{ \AA}$, source au cobalt). Les spectres sont enregistrés de 3 à 50 ° avec un pas de 0,04 ° avec des fentes automatiques. Les spectres de diffraction des fibrilles de P33T au P39T ont été enregistrés sur un appareil Siemens D5000 ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$, CuK α 1). Les spectres sont enregistrés de 2 à 40 ° avec un pas de 0,04 °.

Voltampérométrie cyclique.

L'ensemble des analyses électrochimiques sont réalisées en boîte à gants avec un appareil EG&G PAR modèle 273 de chez Princeton Applied Research piloté par un logiciel de contrôle et de mesure EG&G.

Les électropolymérisations sont réalisées dans une cellule électrochimique comportant trois électrodes : une électrode de travail (platine ou or), une contre électrode de platine et une électrode de référence Ag/AgNO₃ à 0,01 M. L'électrolyte est une solution de tétrabutyle ou tétraéthyle ammonium tétrafluoroborate à 0,1 M dans l'acétonitrile dans lequel le monomère est ajouté à une concentration de 50 ou 10 mM. Après polymérisation le film obtenu sur l'électrode de platine est analysé dans la solution d'électrolyte sans monomère.

Dans le cas des analyses des polymères obtenus par voie chimique, une goutte de solution de polymère dans le chloroforme est déposée sur l'électrode de travail puis laissée évaporée. Le

Partie expérimentale

dépôt formé est analysé dans une solution de propylène carbonate à 0,1 M de tétrabutyle ou tréaéthyle ammonium tétrafluoroborate.

Centrifugation.

Les centrifugations sont réalisées avec une centrifugeuse 55701 de chez Bioblock Scientific à 5000 tr.mn⁻¹.

Sonication.

Les solutions ont été mises dans un sonicateur de chez VWR (model USC300D) à 80 °C au maximum de la puissance.

Dépôt à la tournette.

Les dépôts à la tournette sont effectués sur un appareil SET TP6000 avec un flux laminaire contrôlé par miniflux ESI FLUFRANCE ou sur une tournette Süss Microtec Delta-10 TT. Le programme de dépôt pour le PEDOT:PSS est de 3000 tr.mn⁻¹ pendant 23 s (7 s pour atteindre la vitesse) puis 4000 tr.mn⁻¹ pendant 25 s (5 s pour atteindre la vitesse). Les programmes de dépôts des polymères comportent deux phases : une phase de dépôt à 1500 tr.mn⁻¹ pendant 40 s et une phase de séchage à 2000 tr.mn⁻¹ pendant 40 s.

Profilomètre.

Les épaisseurs sont mesurées avec un profilomètre KLA Tencor Alpha step IQ ou Dektak 3ST.

II – Modes opératoires de synthèse et d'élaboration des fibrilles de polythiophènes

Réactifs

Les réactifs sont achetés chez Aldrich, Acros ou Fluka, ils sont utilisés sans purification. Le poly(3-hexylthiophène-2,5-diyl) régiorégulier (> 98,5 %, HT-HT) P3HT et le poly(3-butylthiophène-2,5-diyl) régiorégulier (97 %, HT-HT) proviennent de chez Aldrich. Le PCBM provient de chez Nano-C (pureté de 99,5 %). Les nanotubes de carbone monoparois HiPco® purifiés (85 wt%) et les HiPco® super purifiés (> 95 wt%) proviennent de chez Carbon Nanotechnologies, Incorporated (<http://www.cnanotech.com>). Les nanotubes de carbone multiparois, qualité commerciale C100 (> 95 wt%), proviennent de chez Arkema.

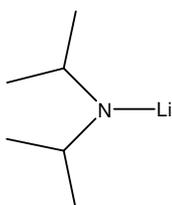
Partie expérimentale

Les nanotubes de carbone ont été utilisés tels que reçus sans étape de purification. Le *n*-butyllithium est dosé avant usage en utilisant 4-bisphénylméthanol recristallisé.

Les solvants proviennent de chez Aldrich, Acros, Fluka, Carlo Erba ou VWR. Ils sont de qualité analytique ou HPLC. L'éther est conservé sur sodium. Le propylène carbonate est distillé sur CaCl₂ avant utilisation. Le THF est distillé sur un mélange de sodium métallique et de benzophénone sous argon juste avant utilisation.

Modes opératoires

Lithium diisopropylamine (LDA)

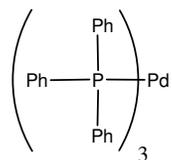


Formule brute : C₆H₁₄LiN
Masse Molaire: 107,1 g.mol⁻¹

3,10 mL (1,0 éq. ; 22,2 mmol) de diisopropylamine sont introduit dans un bicol sous argon. Le milieu est dilué avec 2,3 mL de THF fraîchement distillé et refroidi à -78 °C. 0,9 éq. de *n*BuLi (8,1 mL d'une solution à 2,5 M dans l'hexane ; 20,2 mmol) sont ajoutés goutte à goutte à la seringue. On observe une coloration jaune du milieu. Le milieu est ensuite laissé à l'ambiante durant 45 minutes.

On obtient une solution de LDA à 1,5 M dans le THF.

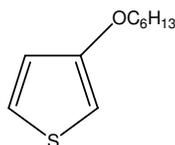
Tris(triphenylphosphine)palladium



Formule brute: C₅₄H₄₅P₃Pd
Masse molaire : 893,3 g.mol⁻¹

Le catalyseur est synthétisé avant chaque utilisation par réaction de la triphénylphosphine sur le Pd(OAc)₂. 287 mg (1,28 mmol, 1éq.) de palladium acétate II sont pesés dans un bicol. 1,34 g de triphénylphosphine (5,12 mmol ; 4 eq. p/r à Pd(OAc)₂) sont alors ajoutés. Sous argon, 10 mL de THF fraîchement distillé sont ajoutés au milieu puis celui-ci est chauffé au reflux du THF (~60 °C) pendant une heure. Le milieu est alors composé d'un précipité jaune poussin de Pd(PPh₃)₃.

3-hexyloxythiophène - M₁



Formule brute: C₁₀H₁₆OS
Masse molaire: 184,3 g.mol⁻¹

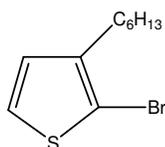
Dans un bicol sous argon, 30 g d'hexanol sont ajoutés sur 3,4 g de sodium coupé en morceaux (0,15 mol). Le milieu est chauffé à 110 °C pendant 5 heures. Après réaction totale du sodium, l'excès d'alcool est éliminé par distillation afin d'obtenir un

Partie expérimentale

solide blanchâtre. 0,7 eq. de 3-bromothiophène (0,105 mol, 17,1 g) sont ajoutés au milieu ainsi que 10 mL de DMF anhydre. Le milieu est chauffé pendant 5 heures à 110 °C en ajoutant régulièrement du CuI (3 g). Après extraction avec 3x50 mL de diéthyler, les phases organiques sont lavées avec une solution de NH₄Cl et une solution saturée de NaCl puis séchées sur Na₂SO₄. Après filtration et évaporation du solvant, le produit est purifié par distillation. 22 g d'une huile légèrement jaune sont obtenus (rendement de 86 %).

RMN ¹H (CDCl₃) : 7,16 (q, 1H, J = 5,1 Hz, J = 3,1 Hz) ; 6,75 (q, 1H, J = 5,1 Hz, J = 1,6 Hz) ; 6,22 (q, 1H, J = 3,2 Hz, J = 1,6 Hz) ; 3,93 (t, 2H, J = 6,3 Hz) ; 1,76 (m, 2H) ; 1,35 (m, 4H) ; 0,90 (t, 3H, J = 5,1 Hz). RMN ¹³C (CDCl₃) : 158,0 ; 124,4 ; 119,5 ; 96,9 ; 70,2 ; 31,6 ; 29,2 ; 25,7 ; 22,6 ; 14,0. EIMS m/z (intensité relative) : 184 (M⁺, 7,6), 100 (100).

2-bromo-3-hexylthiophène – C₁

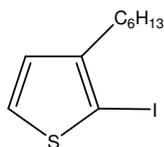


Formule brute: C₁₀H₁₅BrS
Masse molaire : 247,2 g.mol⁻¹

Dans un bicol sous argon, 4,77 g (28,3 mmol) de 3-hexylthiophène dans 10mL de DMF sont refroidis à -50 °C. 1,2 équivalents (6,04g, 34,0 mmol) de N-bromosuccinimide sont solubilisés dans 20 mL de DMF. 30 mL de méthanol sont ensuite ajoutés à cette solution. Cette solution de NBS (protégée de la lumière) est ensuite additionnée goutte à goutte (30 minutes) sur le milieu réactionnel. On laisse ensuite la température du milieu remonter à température ambiante en deux heures. Le milieu est hydrolysé et extrait à l'hexane. Les phases organiques rassemblées sont lavées par une solution saturée de NaCl puis séchées sur Na₂SO₄ anhydre. Après filtration et évaporation, le produit brut est purifié par distillation. On obtient 6,27 g (25,37 mmol) de 2-bromo-3-hexylthiophène sous forme d'huile légèrement jaune (rendement de 89,5 %).

RMN ¹H (CDCl₃) : 7,16 (d, 1H, J = 5,7 Hz), 6,78 (d, 1H, J = 5,4 Hz), 2,55 (t, 2H, J = 7,3 Hz), 1,55 (m, 2H), 1,29 (m, 6H), 0,87 (t, 3H, J = 6,7 Hz). RMN ¹³C (CDCl₃) : 141,9 ; 128,2 ; 125,1 ; 108,7 ; 31,6 ; 29,7 ; 29,4 ; 28,9 ; 22,6 ; 14,1.

3-hexyl-2-iodothiophène – C₂



Formule Chimique: C₁₀H₁₅IS
Masse Molaire: 294,2 g.mol⁻¹

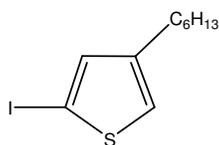
Dans un bicol sous argon sont ajoutés 2 g de 3-hexylthiophène (1 eq. ; 11,9 mmol) et 10 mL de chloroforme anhydre. La température du milieu est ensuite refroidie à 0 °C par un bain de glace. Dans un bécher protégé de la lumière,

Partie expérimentale

2,68 g de NIS (1 éq ; 11,9 mmol) sont pesés. 60 mL d'un mélange chloroforme : acide acétique (1:1) sont ajoutés au NIS pour le solubiliser. Malgré les traces de NIS solide restantes, la dispersion obtenue est additionnée goutte à goutte sur le milieu à 0 °C en 30 minutes. Le milieu est laissé dans le bain de glace toute la nuit. Une forte coloration rouge apparaît. Le milieu est hydrolysé, les phases organiques sont traitées par une solution saturée de thiosulfate de sodium. La phase aqueuse est extraite par 3 x 50 mL d'hexane. Les phases organiques rassemblées sont lavées par de l'eau puis par une solution saturée de NaCl avant d'être séchées sur Na₂SO₄, filtrées et évaporées. Le produit brut est purifié sur colonne chromatographie (éluant : hexane). L'huile obtenue est purifiée une seconde fois par HPLC préparative dans 100 % acétonitrile. On obtient 2,27 g (7,7 mmol) d'une huile limpide analytiquement pure (rendement de 65 %).

RMN ¹H (CDCl₃) : 7,36 (d, 1H, J = 5,4 Hz), 6,73 (d, 1H, J = 5,4 Hz), 2,53 (t, 2H, J = 7,6 Hz), 1,53 (m, 2H), 1,29 (m, 6H), 0,87 (t, 3H, J = 6,4 Hz). RMN ¹³C (CDCl₃) : 147.1 ; 130.3 ; 127.9 ; 74.0 ; 32.1 ; 31.6 ; 30.00 ; 28.9 ; 22.6 ; 14.1.

4-hexyl-2-iodothiophène – C₃



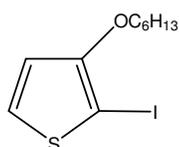
Formule Chimique: C₁₀H₁₅IS
Masse Molaire: 294,2 g.mol⁻¹

Dans un bicol sous argon sont ajoutés 752 mg (1 eq. ; 4,5 mmol) de 3-hexylthiophène et 7,5 mL de THF fraîchement distillé. La température du milieu est ensuite descendue à -78 °C par un bain acétone/ carboglace. Une fois à température, 2,29 mL (1eq. ; 4,5 mmol) d'une solution de nBuLi à 1,95 M dans l'hexane sont coulés goutte à goutte. Le milieu est laissé à -78 °C pendant 40 minutes puis laissé remonter à température ambiante en 30 minutes. En s'assurant d'être protégé des vapeurs, 1,25 g de diiode (1,1 eq. ; 4,92 mmol) sont pesés. Le flacon contenant l'iode est inerté puis le solide est solubilisé dans 4 mL de THF fraîchement distillé. La température du milieu réactionnel est refroidie à -78 °C avant d'addionner la solution de diiode. L'excès d'iode colore le milieu en orange avant l'apparition d'un précipité. La réaction est laissée à froid pendant 1 heure avant d'être hydrolysée par une solution saturée de thiosulfate de sodium. De la glace apparaît et la température du milieu peut maintenant remonter à l'ambiante. Lorsque toute trace de solide a disparu, le milieu est transféré en ampoule à décanter. 50 mL d'hexane et 50 mL de solution saturée de thiosulfate de sodium sont ajoutés. La décoloration de la phase organique doit être observable. Les phases aqueuses sont extraites par 3 x 50 mL d'hexane. Les phases organiques sont rassemblées, lavées par une solution saturée de Na₂S₂O₃ puis par de l'eau et enfin par une solution saturée de NaCl. Elles sont

ensuite séchées sur Na₂SO₄, filtrées et évaporées. Le produit brut peut être purifié sur colonne de silice (éluant : hexane). On obtient 1,12 g d'une huile légèrement orange contenant moins de 5 % d'isomère monoiodé en position 2 ou de produit diiodé (rendement de 85 %).

RMN ¹H (CDCl₃) : 7,04 (d, 1H, J = 1,4 Hz), 6,91 (d, 1H, J = 1,4 Hz), 2,55 (t, 2H, J = 7,6 Hz), 1,53 (m, 2H), 1,27 (m, 6H), 0,86 (t, 2H, J = 6,4 Hz). RMN ¹³C (CDCl₃) : 145,2 ; 138,0 ; 126,0 ; 72,7 ; 31,6 ; 30,3 ; 30,1 ; 28,9 ; 22,6 ; 14,1.

3-hexyloxy-2-iodothiophène – C₄

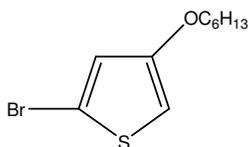


Formule brute : C₁₀H₁₅IOS
Masse molaire : 310,19 g.mol⁻¹

5 g (27.2 mmol) de 3-hexyloxythiophène sont mis en solution dans 30 mL de chloroforme anhydre sous argon à 0 °C. 1,0 équivalent (6,12 g, 27,2 mmol) de N-iodosuccinimide sont solubilisés dans 150 mL d'un mélange chloroforme:acide acétique (2:1) et sont ajoutés goutte à goutte pendant 1 heure sur la solution à 0 °C. La température du milieu remonte lentement à température ambiante pendant la nuit (coloration rouge du milieu réactionnel). Le milieu est hydrolysé puis extrait à l'hexane. Les phases organiques rassemblées sont lavées avec une solution saturée de Na₂S₂O₃ et de NaCl, séchées sur Na₂SO₄ puis évaporées. Le produit brut est purifié sur colonne chromatographique de silice (éluant: hexane). 7,4 g d'une huile incolore sont obtenus (rendement de 88 %).

RMN ¹H (CDCl₃) : 7,40 (d, 1H, J = 5,7Hz), 6,65 (d, 1H, J = 5,7Hz), 4,00 (t, 2H, J = 6,3Hz), 1,74 (m, 2H), 1,32 (m, 4H), 0,89 (t, 3H, J = 5,1Hz). RMN ¹³C (CDCl₃) : 159,1 ; 129,7 ; 116,8 ; 72,2 ; 54,6 ; 31,5 ; 29,4 ; 25,5 ; 22,6 ; 14,0.

2-bromo-4-hexyloxythiophène – C₅



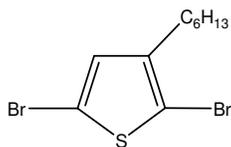
Formule brute : C₁₀H₁₅BrOS
Masse molaire : 263,19 g.mol⁻¹

5 g (14,6 mmol) de 2,5 dibromo-3-hexyloxythiophène sont mis en solution sous argon à -78 °C dans 30 mL de THF fraîchement distillé. 1,1 équivalents (6,5 mL d'une solution à 2,5 M dans l'hexane, 16,1 mmol) de nBuLi sont ajoutés goutte à goutte pendant 30 minutes à -78 °C. La température du milieu réactionnel est maintenue à -78 °C pendant 30 minutes. Le milieu est ensuite hydrolysé puis extrait à l'hexane. Les phases organiques sont lavées à l'eau et avec une solution saturée de NaCl puis séchées sur Na₂SO₄. Le produit brut est purifié sur colonne chromatographique de silice (éluant : hexane). Une deuxième purification est effectuée sur HPLC (éluant : acétonitrile). 1,0 g d'une huile incolore est obtenu (rendement de 26 %).

Partie expérimentale

RMN ^1H (CDCl_3) : 6,72 (d, 1H, $J = 2,2$ Hz), 6,08 (d, 1H, $J = 1,9$ Hz), 3,86 (t, 2H, $J = 7,6$ Hz), 1,69 (m, 2H), 1,26 (m, 6H), 0,35 (t, 3H, $J = 6,4$ Hz). RMN ^{13}C (CDCl_3) : 156,8 ; 122,6 ; 111,5 ; 98,4 ; 69,97 ; 31,6 ; 29,1 ; 25,7 ; 22,6 ; 14,0.

2,5-dibromo-3-hexylthiophène – C_6

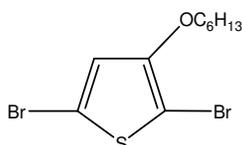


Formule brute : $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{Br}_2\text{S}$
Masse Molaire : $326,09 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Dans un bicol sous argon, 5 g (29,7 mmol) de 3-hexylthiophène dans 10 mL de DMF sont refroidis à -50 °C. 2,2 équivalents (11,64 g, 65,4 mmol) de N-bromosuccinimide sont solubilisés dans 70 mL de DMF. Cette solution de NBS (protégée de la lumière) est ensuite additionnée goutte à goutte (30 minutes) sur le milieu réactionnel. On laisse ensuite la température du milieu remonter à l'ambiante toute la nuit. Le milieu est hydrolysé et extrait à l'hexane. Les phases organiques rassemblées sont lavées par une solution saturée de NaCl puis séchées sur Na_2SO_4 anhydre. Après filtration et évaporation, on obtient 8,4 g (25,68 mmol) de 2,5-dibromo-3-hexylthiophène sous forme d'une huile limpide jaune (Rendement de 86,5 %).

RMN ^1H (CDCl_3) : 6,76 (s, 1H), 2,49 (t, 2H, $J = 7,3$ Hz), 1,53 (m, 2H), 1,29 (m, 6H), 0,87 (t, 3H, $J = 6,4$ Hz). RMN ^{13}C (CDCl_3) : 142,9 ; 130,9 ; 110,3 ; 107,9 ; 31,6 ; 29,5 ; 28,8 ; 22,6 ; 14,1.

2,5-dibromo-3-hexyloxythiophène – C_7

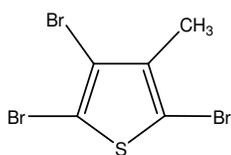


Formule brute : $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{Br}_2\text{OS}$
Masse molaire : $342,09 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

0,5 g (2,7 mmol) de 3-hexyloxythiophène sont en solution sous argon à -78 °C dans 5 mL de THF fraîchement distillé. 2,2 équivalents (1,06 g, 5,97 mmol) de N-bromosuccinimide sont solubilisés dans 15 mL de THF fraîchement distillé puis ajoutés goutte à goutte sur le milieu pendant 30 minutes à -78 °C. La température du milieu réactionnel est laissée remonter à l'ambiante pendant 2 heures. Le milieu est ensuite hydrolysé puis extrait à l'hexane. Les phases organiques sont lavées avec de l'eau et une solution saturée de NaCl puis séchées sur Na_2SO_4 . Le produit brut est purifié sur colonne chromatographique de silice (éluant : hexane). 0,82 g d'une huile jaune est obtenu (rendement de 88 %).

RMN ^1H (CDCl_3) : 6,74 (s, 1H) ; 3,97 (t, 2H, $J = 7,6$ Hz) ; 1,68 (m, 2H) ; 1,25 (m, 6H) ; 0,87 (t, 3H, $J = 6,4$ Hz). RMN ^{13}C (CDCl_3) : 153,8 ; 120,8 ; 109,6 ; 90,4 ; 72,5 ; 31,5 ; 29,3 ; 25,4 ; 22,7 ; 14,0.

2,4,5-tribromo-3-méthylthiophène – C₈

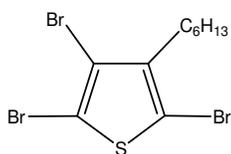


Formule brute: C₅H₃Br₃S
Masse molaire : 334,85 g.mol⁻¹

Dans un bicol muni d'un réfrigérant, 35 g de 3-méthylthiophène (0,36 mol) sont introduits en solution dans un mélange 50/50 acide acétique/chloroforme (120 mL/120 mL). 65 mL de brome (3,5 eq., 201,5 g, 1,26 mol) sont introduits goutte à goutte dans le milieu à température ambiante. Le milieu est laissé pendant 24 heures puis extrait à l'hexane. Les phases organiques sont lavées avec une solution de soude, de l'eau, une solution saturée de NaCl puis séchées sur Na₂SO₄. Le produit obtenu contient 99 % de produit tribromé et 1 % de produit dibromé. 115,5 g d'un solide blanc sont obtenus (rendement de 96,7 %).

RMN ¹H (CDCl₃) : 2,21 (3H, s). RMN ¹³C (CDCl₃) : 116,1 ; 107,9 ; 87,1 ; 84,7 ; 16,8.

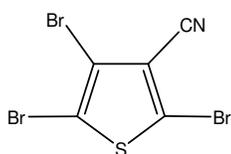
2,4,5-tribromo-3-hexylthiophène – C₉



Formule Brute : C₁₀H₁₃Br₃S
Masse molaire : 404,99 g.mol⁻¹

Dans un bicol muni d'un réfrigérant, 3,18 g de 3-hexylthiophène (18,9 mmol) sont introduits en solution dans un mélange 85/15 acide acétique/chloroforme (15 mL/3 mL). 3,5 mL de brome (3,6 eq., 10,85 g, 67,9 mmol) sont introduits goutte à goutte dans le milieu à température ambiante. Le milieu est laissé pendant 24 heures à 40 °C puis extrait à l'hexane. Les phases organiques sont lavées avec une solution de soude, de l'eau, une solution saturée de NaCl puis séchées sur Na₂SO₄. Le milieu est composé à 90 % de produit tribromé. Le produit n'est pas isolé. Une débromation sélective est effectuée ensuite.

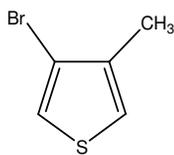
2,4,5-tribromo-3-carbonitrilethiophène – C₁₀



Formule brute : C₅Br₃NS
Masse molaire : 345,84 g.mol⁻¹

Dans un bicol muni d'un réfrigérant, 1,0 g de 3-carbonitrilethiophène (9,2 mmol) sont introduits en solution dans 9 mL d'acide trifluoroacétique à 0 °C. 9,4 g de NBS sont ajoutés par petites fractions sous forme de poudre dans le milieu à 0 °C. Au bout de 7 heures, la température du milieu milieu est laissée remonter à l'ambiante puis le milieu est chauffé à 60 °C. Au bout de 24 heures la réaction est arrêtée puis traitée. Le produit brut est purifié sur colonne et 2,4 g de produit sont obtenus (rendement de 75 %).

RMN ¹H (CDCl₃) : pas de pic. RMN ¹³C (CDCl₃) : 123,4 ; 117,8 ; 115,35 ; 112,9 ; 112,5.

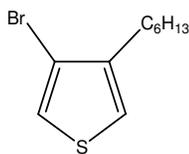
3-bromo-4-méthylthiophène – C₁₁

Formule brute : C₅H₅BrS
Masse molaire : 177,06 g.mol⁻¹

Dans un bicol muni d'un réfrigérant, 71,1 g de 2,4,5-tribromo-3-méthylthiophène (0,21 mol) sont introduits en solution dans 120 mL d'acide acétique et 100 mL d'eau. 5,7 équivalents de zinc (78 g, 1,19 mol) sont ajoutés petit à petit sous forme de poudre dans le milieu. La température est portée à 120 °C pour activer la réaction. Le milieu est laissé 24 heures à 120 °C puis

filtré sur celite et extrait à l'hexane. Les phases organiques sont lavées au NaHCO₃, avec de l'eau et une solution saturée de NaCl puis séchées sur Na₂SO₄. Le produit brut est composé à 98,2% de produit monobromé. 33,7 g de produit sont obtenus (rendement de 90 %).

RMN ¹H (CDCl₃) : 7,21 (qd, 1H, J = 3,5 Hz), 6,95 (d, 1H, J = 3,5 Hz, J = 0,9 Hz), 2,22 (d, 3H, J = 0,6 Hz). RMN ¹³C (CDCl₃) : 142,6 ; 122,6 ; 121,1 ; 113,3 ; 15,7. EIMS m/z (intensité relative) : 178 (M⁺, 71,7), 176 (M⁺, 71,7), 97 (100).

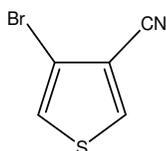
3-bromo-4-hexylthiophène – C₁₂

Formule brute : C₁₀H₁₅BrS
Masse molaire: 247,2 g.mol⁻¹

Dans un bicol muni d'un réfrigérant, 7,65 g de 2,4,5-tribromo-3-hexylthiophène (18,9 mmol) sont introduits en solution dans 8 mL d'acide acétique et 5 mL d'eau. 10 équivalents de zinc (11,45 g, 0,17 mol) sont ajoutés petit à petit sous forme de poudre dans le milieu. La température est portée à 120 °C pour activer la réaction. Le milieu est laissé pendant 24 heures à

120 °C puis filtré sur celite et extrait à l'hexane. Les phases organiques sont lavées au NaHCO₃, avec de l'eau et une solution saturée de NaCl puis séchées sur Na₂SO₄. Le produit brut est purifié sur HPLC (éluant : acétonitrile). 2,7 g de produit sont obtenus (rendement de 58 %).

RMN ¹H (CDCl₃) : 7,20 (d, 1H, J = 3,2 Hz) ; 7,19 (d, 1H, J = 3,5 Hz) ; 2,55 (m, 2H) ; 1,60 (m, 2H) ; 1,30 (m, 6H) ; 0,87 (t, 3H). RMN ¹³C (CDCl₃) : 141,5 ; 122,5 ; 120,4 ; 112,7 ; 40,9 ; 31,5 ; 29,8 ; 28,8 ; 22,5 ; 14,0.

3-bromo-4-carbonitrilethiophène – C₁₃

Formule brute : C₅H₂BrNS
Masse molaire: 188,05 g.mol⁻¹

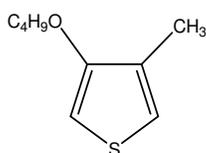
Dans un bicol sous argon, 2,0 g de 2,4,5-tribromo-3-carbonitrilethiophène (5,8 mmol) sont introduits en solution dans 20 mL d'éther diéthylique anhydre à -78 °C. 4,62 mL

Partie expérimentale

d'une solution de nBuLi à 2.5 M dans l'hexane (2 eq., 11,5 mmol) sont ajoutés goutte à goutte sur le milieu pendant 30 minutes. Un précipité blanc apparaît. Le milieu est maintenu à $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 2 heures. 5 mL d'une solution de HCl à 5 M sont ajoutés très doucement. Le milieu est extrait à l'hexane puis les phases organiques sont lavées à l'eau et avec une solution saturée de NaCl puis séchées sur Na_2SO_4 . Le produit brut est purifié sur colonne chromatographique de silice (éluant : hexane/ CH_2Cl_2 50/50). 0,8 g de produit est obtenu (rendement de 73,5 %).

RMN ^1H (CDCl_3) : 7,94 (d, 1H, $J = 3,2$ Hz), 7,36 (d, 1H, $J = 3,5$ Hz). RMN ^{13}C (CDCl_3) : 136,4 ; 124,8 ; 114,5 ; 113,4 ; 112,1.

3-butoxy-4-méthylthiophène – M_2

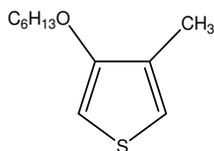


Formule brute : $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{OS}$
Masse molaire : $170,27\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Dans un bicol sous argon, le butanol est ajouté en excès (15,43 g soit 0,204 mol) à la seringue sur le sodium (1,13 g soit 49 mmol). La température du milieu est portée à $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 5h30. Lorsque le sodium a complètement réagi, l'excès d'alcool est éliminé par distillation sous vide à $90\text{ }^{\circ}\text{C}$. L'alcoolate est obtenu sous forme d'un solide blanc. Le 3-bromo-4-méthylthiophène (0,8 éq., 7,0 g soit 39 mmol) et 20 mL de DMF anhydre sont ajoutés à la seringue sur l'hexanolate de sodium. La température est portée à $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ puis le CuI est ajouté petit à petit (1,34 g) sous forme de poudre. La réaction est arrêtée au bout de 6 heures. Le produit est extrait au diéthyléther puis lavé successivement à l'eau, solution saturée de NH_4Cl , puis NaCl. Le produit est séché sur Na_2SO_4 anhydre puis purifié sur colonne chromatographique de silice (éluant : pentane). 6,2 g d'une huile incolore sont obtenus (rendement de 93 %).

RMN ^1H (CDCl_3) : 6,81 (qd, 1H, $J=3,2$ Hz, $J=1,1$ Hz), 6,12 (d, 1H, $J=3,2$ Hz), 3,93 (t, 2H, $J=6,2$ Hz), 2,08 (d, 3H, $J=1,1$ Hz), 1,79 (m, 2H), 1,72 (m, 2H), 0,96 (t, 3H, $J=7,2$ Hz). RMN ^{13}C (CDCl_3) : 145,2 ; 132,5 ; 119,8 ; 96,0 ; 69,9 ; 31,5 ; 19,4 ; 14,0 ; 12,8. EIMS m/z (intensité relative) : 170 (M^+ , 23,9), 114 (100). Calc. pour $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{OS}$: C 63,48 % ; H 8,29 % ; S 18,83 %. Analyses : C 63,21% ; H 8,10 % ; S 18,67 %.

3-hexyloxy-4-méthylthiophène – M_3



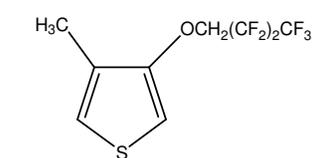
Formule brute : $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{OS}$
Masse molaire : $198,33\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Dans un bicol sous argon, l'hexanol est ajouté en excès (17,9 g soit 0,175 mol) à la seringue sur le sodium (0,94 g soit

41 mmol). Le milieu est chauffé à 100 °C pendant 5h. Lorsque le sodium a complètement réagi, l'excès d'alcool est éliminé par distillation sous vide à 90 °C. L'alcoolate est obtenu sous forme d'un solide blanc. Le 3-bromo-4-méthylthiophène (0,8 eq., 6,1 g soit 34,5 mmol) et 20 mL de DMF anhydre sont ajoutés à la seringue sur l'hexanolate de sodium. Le milieu est chauffé à 90 °C puis le CuI est ajouté petit à petit (1,18 g) sous forme de poudre. La réaction est arrêtée au bout de 5h30. Le produit est extrait au diéther puis lavé successivement à l'eau, solution saturée de NH₄Cl, puis NaCl. Le produit est séché sur Na₂SO₄ anhydre puis purifié sur colonne chromatographique de silice (éluant : hexane). 6,5 g d'une huile incolore sont obtenus (rendement de 95 %).

RMN ¹H (CDCl₃) : 6,81 (qd, 1H, J= ,5 Hz, J=0,9 Hz), 6,13 (d, 1H, J=3,2 Hz), 3,93 (t, 2H, J=6,4 Hz), 2,10 (d, 3H), 1,77 (m, 2H), 1,33 (m, 6H), 0,91 (t, 3H, J=7,0 Hz). RMN ¹³C (CDCl₃) : 156,3 ; 142,6 ; 119,6 ; 95,8 ; 70,0 ; 31,6 ; 29,2 ; 25,7 ; 22,6 ; 14,0 ; 12,7. EIMS m/z (intensité relative) : 198 (M⁺, 17,4), 114 (100). Calc. pour C₁₁H₁₈OS : C 66,62 % ; H 9,15 % ; S 16,17 %. Analyses : C 66,33 % ; H 9,33 % ; S 15,98 %.

3-heptafluorobutoxy-4-méthylthiophène – M₄

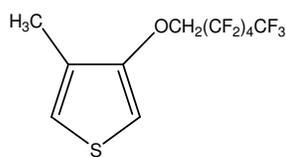


Formule brute : C₉H₇F₇OS
Masse molaire: 296,21 g.mol⁻¹

Dans un bicol sous argon, l'heptafluorobutanol (1,72 g soit 8,6 mmol) puis 8 mL de DME sont ajoutés à la seringue sur le sodium (0,19 g soit 8,3 mmol). Le milieu est chauffé à 80 °C pendant 5h00. Lorsque le sodium a complètement réagi, le DME et l'excès d'alcool sont éliminés par distillation sous vide à 90 °C. Le 3-bromo-4-méthylthiophène (0,7 eq., 1,1 g soit 6,2 mmol) et 5 mL de DMF anhydre sont ajoutés à la seringue sur l'heptafluorobutanolate de sodium. Le milieu est chauffé à 80 °C puis le CuI est ajouté (0,525 g) sous forme de poudre. De petites quantités de CuI sont ajoutées toutes les deux heures.

Au bout de 32 heures la réaction est arrêtée. Le produit est extrait avec un mélange eau/diéther puis lavé successivement à l'eau, solution saturée de NH₄Cl, Na₂S₂O₃ 5H₂O puis NaCl. Le produit est séché sur Na₂SO₄ anhydre puis purifié sur colonne chromatographique de silice (éluant : hexane). 0,91 g d'une huile incolore est obtenu (rendement de 50 %).

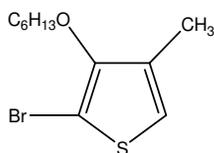
RMN ¹H (CDCl₃) : 6,86 (qd, 1H, J=3,2 Hz, J=0,9 Hz), 6,24 (d, 1H, J=3,2 Hz), 4,4 (tt, 2H, J=12,4 Hz, J=1,3 Hz), 2,1 (d, 3H, J=1,3 Hz). RMN ¹³C (CDCl₃) : 154,2 ; 129,1 ; 120,8 ; 98,0 ; 67,4 ; 66,8 ; 66,3 ; 14,1 ; 12,3. EIMS m/z : 296 (M⁺). Calc. pour C₉H₇F₇OS : C 36,49 % ; H 2,38 % ; S 10,82 % ; F 44,89 %. Analyses : C 36,37 % ; H 2,42 % ; S 10,72 % ; F 45,40 %.

3-(1H,1H-fluorohexyloxy)-4-méthylthiophène – M₅

Formule brute : C₁₁H₇F₁₁OS
Masse molaire : 396,22 g.mol⁻¹

Dans un bicol sous argon, le dodécafluorohexanol est ajouté en excès (4,5 g soit 15 mmol) à la seringue sur le sodium (0,33 g soit 14,3 mmol). 6 mL de THF fraîchement distillé sont ajoutés au milieu. Celui-ci est chauffé à 70 °C pendant 4h30. Le THF et l'excès d'alcool sont ensuite éliminés par distillation sous vide à 90°C. Le 3-bromo-4-méthylthiophène (0,8 eq., 2,02 g soit 11,4 mmol) et 1 mL de DMF anhydre sont ajoutés à la seringue sur le dodécafluorohéxanolate de sodium. Le milieu est chauffé à 95 °C puis le CuI est ajouté petit à petit (0,735 g) sous forme de poudre. Au bout de 5h30 la réaction est arrêtée. Le produit est extrait au diéthyléther puis lavé successivement à l'eau, solution saturée de NH₄Cl, puis NaCl. La phase organique est séchée sur Na₂SO₄ anhydre puis le produit est purifié sur colonne chromatographique de silice (éluant : pentane). 2,2 g d'une huile incolore sont obtenus (rendement de 49 %).

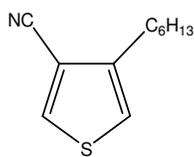
RMN ¹H (CDCl₃) : 6,86 (qd, 1H, J=3,2 Hz, J=1,2 Hz), 6,24 (d, 1H, J=3,2 Hz), 4,41 (tt, 2H, J=12,4 Hz, J=1,3 Hz), 2,09 (d, 3H, J=1,0 Hz). RMN ¹³C (CDCl₃) : 154,0 ; 129,1 ; 120,8 ; 98,0 ; 67,4 ; 66,8 ; 66,3 ; 31,6 ; 22,7 ; 14,1 ; 12,3. EIMS m/z (intensité relative) : 396 (M⁺, 31,5), 113 (100). Calc. pour C₁₁H₇F₁₁OS : C 33,34 % ; H 1,78 % ; S 8,09 % ; F 52,74 %. Analyses : C 33,22 % ; H 1,80 % ; S 6,93 % ; F 54,17 %.

2-bromo-3-hexyloxy-4-méthylthiophène – C₁₄

Formule brute : C₁₁H₁₇BrOS
Masse molaire : 277,22 g.mol⁻¹

Dans un bicol sous argon, 1 g (5 mmol) de 3-hexyloxythiophène dans 2 mL de DMF sont refroidis à 0 °C. 1 équivalent (0,91 g, 5 mmol) de N-bromosuccinimide sont solubilisés dans 10 mL de DMF. Cette solution de NBS (protégée de la lumière) est ensuite additionnée goutte à goutte (30 minutes) sur le milieu réactionnel. Après 3 h, le milieu est hydrolysé et extrait à l'hexane. Les phases organiques rassemblées sont lavées par une solution saturée de NaCl puis séchées sur Na₂SO₄ anhydre. Après filtration et évaporation, le produit brut est purifié sur colonne chromatographique de silice (éluant : hexane). 1,05 g de 2-bromo-3-hexyloxythiophène sont obtenus sous forme d'une huile légèrement jaune (rendement de 75 %).

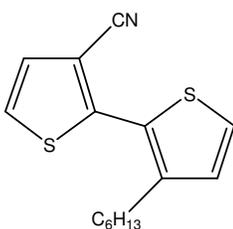
RMN ¹H (CDCl₃) : 6,79 (q, 1H, J = 1,1 Hz), 3,98 (t, 2H, J = 6,4 Hz), 2,12 (d, 3H, J=1,1 Hz), 1,75 (m, 2H), 1,35 (m, 6H), 0,89 (t, 3H, J = 6,7 Hz). EIMS m/z (intensité relative) : 278 (M⁺, 6,5), 194 (100).

3-carbonitrile-4-hexylthiophène – M₆

Formule brute : C₁₁H₁₅NS
Masse molaire : 193,31 g.mol⁻¹

Dans un bicol sous argon, 2 g (8,05 mmol) de 3-bromo-4-hexyloxythiophène sont mis en solution dans 4 mL de NMP. 1,5 équivalents de CuCN (12,15 mmol, 1,08 g) sont ajoutés au milieu réactionnel puis celui-ci est placé dans un micro-onde. La puissance est portée à 150 W pendant 5 minutes afin d'atteindre 190 °C puis à 80 W pendant 10 minutes pour maintenir le milieu à cette température. Le milieu est filtré sur celite puis le produit est extrait à l'éther diéthylique. Les phases organiques sont lavées à l'eau et avec une solution saturée de NaCl puis séchées sur Na₂SO₄. Le produit est purifié sur colonne chromatographique de silice (éluant hexane/CH₂Cl₂ 25/75). 1,5 g de 3-cyano-4-hexylthiophène sont obtenus sous forme d'un solide blanchâtre (rendement de 95 %).

RMN ¹H (CDCl₃) : 7,85 (d, 1H, J = 3,2 Hz), 7,00 (d, 1H, J = 3,2 Hz), 2,71 (t, 2H, J = 6,7 Hz), 1,65 (m, 2H), 1,30 (m, 6H), 0,85 (t, 3H, J = 6,7 Hz). RMN ¹³C (CDCl₃) : 144,5 ; 135,4 ; 121,7 ; 115,0 ; 112,0 ; 31,5 ; 29,7 ; 28,8 ; 22,5 ; 14,0. Calc. pour C₁₁H₁₅NS : C 68,35 % ; H 7,82 % ; S 16,59 % ; N 7,24 %. Analyses : C 68,39 % ; H 7,76 % ; S 17,38 % ; N 7,14 %.

3-carbonitrile-3'-hexyl-2,2'-bithiophène – D₁

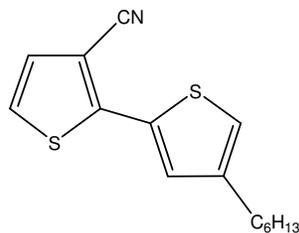
Formule brute : C₁₅H₁₇NS₂
Masse Molaire : 275,43 g.mol⁻¹

Dans un bicol sous argon sont ajoutés 2 g (18,3 mmol) de 3-carbonitrilethiophène puis 30 mL d'éther diéthylique anhydre. Le milieu est ensuite refroidi à -78 °C. 1,1 équivalent (20,2 mmol, 13,5 mL d'une solution à 1,5 M dans le THF) de LDA sont alors additionnés goutte à goutte. On laisse le lithien réagir pendant 1 heure en permettant à la température du milieu de remonter lentement à l'ambiante. Le chlorure de zinc (ZnCl₂ : 2,4 eq., 5,8 g ; 43,9 mmol), séché sous vide, est ensuite solubilisé dans le minimum de THF (25 mL) fraîchement distillé. Le lithien précipité est alors refroidi à -78 °C. La solution de ZnCl₂ est ajoutée goutte à goutte. La température du milieu est maintenue à froid pendant une heure. Toujours à froid, 1,2 équivalents (5,43 g, 21,96 mmol) de 2-bromo-3-hexylthiophène sont ajoutés. Le catalyseur Pd(PPh₃)₃ (7% molaire), préparé selon le mode opératoire décrit plus haut, est additionné au milieu réactionnel. La température du milieu remonte alors lentement à l'ambiante puis le milieu est mis au reflux du THF toute la nuit. Le milieu est hydrolysé, extrait avec 3x100 mL d'éther diéthylique et filtré sur celite si besoin. Les phases organiques sont rassemblées, lavées par une solution saturée de NaCl avant d'être

séchées sur Na₂SO₄ anhydre et évaporées. La purification se fait par chromatographie sur colonne avec un gradient d'élution de 100 % hexane à 50/50 hexane/dichlorométhane. Le produit peut ensuite éventuellement être purifié une seconde fois par HPLC préparative dans 100 % d'acétonitrile. On obtient 1,42 g d'une huile limpide jaune (rendement de 28 %).

RMN ¹H (CDCl₃) : 7,37 (d, 1H, J = 5,4 Hz), 7,35 (d, 1H, J = 5,4 Hz), 7,25 (d, 1H, J = 5,4 Hz), 7,00 (d, 1H, J = 5,1 Hz), 2,67 (t, 2H, J = 7,3 Hz), 1,58 (m, 2H), 1,23 (m, 6H), 0,84 (t, 3H, J = 6,4 Hz). RMN ¹³C (CDCl₃) : 146,5 ; 144,0 ; 130,0 ; 129,9 ; 127,6 ; 127,2 ; 125,5 ; 115,6 ; 110,1 ; 32,0 ; 30,9 ; 29,6 ; 29,5 ; 23,0 ; 14,5. Calc. pour C₁₅H₁₇NS₂ : C 65,41 % ; H 6,22 % ; S 23,28 % ; N 5,09 %. Analyses : C 65,79 % ; H 6,19 % ; S 21,80 % ; N 4,82 %.

3-carbonitrile-4'-hexyl-2,2'-bithiophène – D₂



Formule brute : C₁₅H₁₇NS₂
Masse Molaire : 275,43 g.mol⁻¹

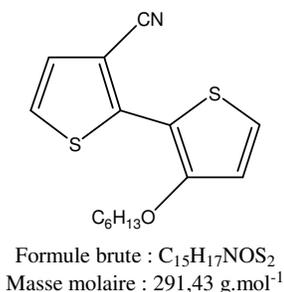
Dans un bicol sous argon sont ajoutés 1 g (9,16 mmol) de 3-carbonitrilethiophène puis 15 mL d'éther diéthylique anhydre. Le milieu est ensuite refroidi à -78 °C. 1,1 équivalents (10,08 mmol, 6,7 mL d'une solution à 1,5 M dans le THF) de LDA sont alors coulés goutte à goutte. On laisse le lithien réagir pendant 1 heure en permettant à la température du milieu de remonter lentement à l'ambiante. Le chlorure de zinc (ZnCl₂ : 2,4 eq., 2,9 g ; 22,0 mmol), séché sous vide, est ensuite solubilisé dans le minimum de THF (10 mL) fraîchement distillé. Le lithien précipité est alors refroidi à -78°C. La solution de ZnCl₂ est ajoutée goutte à goutte. La température du milieu est maintenue à froid pendant une heure trente. Toujours à froid, 1,2 équivalents (3,23 g, 10,99 mmol) de 5-iodo-3-hexylthiophène sont ajoutés. Le catalyseur Pd(PPh₃)₃ (7 % molaire) est additionné au milieu réactionnel. La température du milieu remonte alors lentement jusqu'à l'ambiante (~1h30) puis le milieu est mis au reflux du THF toute la nuit. Le milieu est hydrolysé. Le précipité marron, très difficile à filtrer, peut être solubilisé par légère acidification du milieu avec de l'acide chlorhydrique 1,5 M. Les phases aqueuses sont extraites avec 3x50 mL d'éther diéthylique. Les phases organiques sont rassemblées, lavées par une solution saturée de NaCl avant d'être séchées sur Na₂SO₄ anhydre et évaporées. La purification se fait par chromatographie sur colonne avec un gradient d'élution de 100 % hexane à 50/50 hexane/dichlorométhane. Le produit peut ensuite éventuellement être purifié une seconde fois par HPLC préparative dans 100 % d'acétonitrile. On obtient 1,9 g d'une huile limpide jaune (rendement de 76 %).

RMN ¹H (CDCl₃) : 7,41 (d, 1H, J = 1,1 Hz), 7,17 (s, 2H), 6,98 (d, 1H, J = 0,9 Hz), 2,60 (t, 2H, J = 7,4 Hz), 1,56 (m, 2H), 1,29 (m, 6H), 0,87 (t, 3H, J = 6,5 Hz). RMN ¹H (Acetone-d₆) :

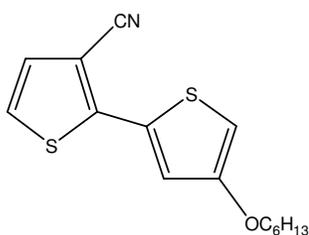
Partie expérimentale

7,54 (d, 1H, $J = 5,4$ Hz), 7,45 (d, 1H, $J = 1,4$ Hz), 7,29 (d, 1H, $J = 5,4$ Hz), 7,24 (d, 1H, $J = 1,4$ Hz), 2,61 (t, 2H, $J = 7,5$ Hz), 1,61 (m, 2H), 1,27 (m, 6H), 0,82 (t, 3H, $J = 6,8$ Hz). RMN ^{13}C (CDCl_3) : $\delta = 147,3$; $144,7$; $132,7$; $130,0$; $128,4$; $124,2$; $122,4$; $115,8$; $104,8$; $31,6$; $30,4$; $30,3$; $28,9$; $22,6$; $14,1$. Calc. pour $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{NS}_2$: C 65,41 % ; H 6,22 % ; S 23,28 % ; N 5,09 %. Analyses : C 65,04 % ; H 6,09 % ; S 22,07 % ; N 5,11 %.

3-carbonitrile-3'-hexyloxy-2,2'-bithiophène – D_3



1 g (9,16 mmol) de 3-carbonitrilethiophène est mis en solution dans 15 mL d'éther diéthylique anhydre. Le milieu est maintenu à -78 °C. 1,1 équivalents (10,1 mmol, 6,7 mL d'une solution à 1,5 M dans le THF) de LDA sont ajoutés goutte à goutte. La température du milieu remonte lentement à l'ambiante pendant 1 heure. Le chlorure de zinc anhydre (ZnCl_2 , 2,4 eq., 2,9 g, 21,9 mmol) est solubilisé dans 10 mL de THF puis ajouté au milieu sous argon à -78 °C. Le milieu est maintenu à -50 °C pendant 2 heures puis 1,2 équivalents (3,4 g, 11,0 mmol) de 3-hexyloxy-2-iodothiophène sont ajoutés au milieu réactionnel. Le catalyseur $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_3$ (7 % molaire) est additionné au milieu réactionnel. La température du milieu remonte alors lentement jusqu'à l'ambiante (~1h30) puis le milieu est mis au reflux du THF toute la nuit. Le milieu est hydrolysé. Le précipité marron, très difficile à filtrer, peut être solubilisé par légère acidification du milieu avec de l'acide chlorhydrique 1,5 M. Les phases aqueuses sont extraites avec 3x50 mL d'éther diéthylique. Les phases organiques sont rassemblées, lavées par une solution saturée de NaCl avant d'être séchées sur Na_2SO_4 anhydre et évaporées. La purification se fait par chromatographie sur colonne avec un gradient d'éluion de 100 % hexane à 50/50 hexane/dichlorométhane. Le produit peut ensuite éventuellement être purifié une seconde fois par HPLC préparative dans 100 % d'acétonitrile. 1,2 g d'un solide légèrement jaune sont obtenus (rendement de 45,5 %). RMN ^1H (CDCl_3) : 7,30 (d, 1H, $J = 5,4$ Hz), 7,16 (d, 1H, $J = 5,4$ Hz), 7,14 (d, 1H, $J = 5,4$ Hz), 6,88 (d, 1H, $J = 5,7$ Hz), 4,15 (t, 2H, $J = 6,3$ Hz), 1,84 (m, 2H), 1,53-1,32 (m, 4H), 0,88 (t, 3H, $J = 6,7$ Hz). RMN ^{13}C (CDCl_3) : 155,8 ; 144,9 ; 128,5 ; 125,2 ; 123,9 ; 116,5 ; 115,9 ; 111,6 ; 103,0 ; 72,1 ; 31,4 ; 29,4 ; 25,6 ; 22,5 ; 14,0. Calc. pour $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{NOS}_2$: C 61,82 % ; H 5,88 % ; N 4,81 % ; S 22,00 %. Analyses : C 62,00 % ; H 5,78 % ; N 4,64 % ; S 21,82 %.

3-carbonitrile-4'-hexyloxy-2,2'-bithiophène – D₄

Formule brute : C₁₅H₁₇NOS₂
 Masse molaire : 291,43 g.mol⁻¹

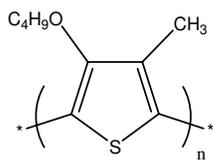
0,5 g (4,6 mmol) de 3-carbonitrilethiophène est dilué dans 7,5 mL d'éther diéthylique anhydre. Le milieu est maintenu à -78 °C. 1,1 équivalents (5,05 mmol, 3,4 mL d'une solution à 1,5 M dans le THF) de LDA sont ajoutés goutte à goutte. La température du milieu remonte lentement à l'ambiante pendant 1 heure. Le chlorure de zinc anhydre (ZnCl₂, 2,4 eq., 1,5 g, 11,05 mmol) est solubilisé dans 10 mL de THF puis ajouté au milieu sous argon à -78 °C. Le milieu est maintenu à -50 °C pendant 2 heures puis 1,2 équivalents (1,4 g, 5,5 mmol) de 4-hexyloxy-2-iodothiophène sont ajoutés au milieu réactionnel. Le catalyseur Pd(PPh₃)₃ (7 % molaire) est additionné au milieu réactionnel. La température du milieu remonte alors lentement jusqu'à la température ambiante (~1h30) puis le milieu est mis au reflux du THF toute la nuit. Le milieu est hydrolysé. Le précipité marron, très difficile à filtrer, peut être solubilisé par légère acidification du milieu avec de l'acide chlorhydrique 1,5 M. Les phases aqueuses sont extraites avec 3x50 mL d'éther diéthylique. Les phases organiques sont rassemblées, lavées par une solution saturée de NaCl avant d'être séchées sur Na₂SO₄ anhydre et évaporées. La purification se fait par chromatographie sur colonne avec un gradient d'éluion de 100 % hexane à 50/50 hexane/dichlorométhane. Le produit peut ensuite éventuellement être purifié une seconde fois par HPLC préparative dans 100 % d'acétonitrile. 0,68 g d'un solide légèrement jaune est obtenu (rendement de 51,4 %).
 RMN ¹H NMR (CDCl₃) : 7,20 (d, 1H, J = 1,6 Hz), 7,16 (d, 1H, J = 5,4 Hz), 7,15 (d, 1H, J = 5,4 Hz), 6,28 (d, 1H, J = 1,9 Hz), 3,91 (t, 2H, J = 6,3 Hz), 1,73 (m, 2H), 1,32 (m, 4H), 0,87 (t, 3H, J = 6,7 Hz). RMN ¹³C (CDCl₃) : 157,7 ; 146,7 ; 131,2 ; 129,9 ; 124,5 ; 119,0 ; 115,3 ; 104,9 ; 99,4 ; 70,2 ; 31,4 ; 28,9 ; 25,5 ; 22,4 ; 13,9. Calc. pour C₁₅H₁₇NOS₂: C 61,82 %; H 5,88 %; N 4,81 %; S 22,00 %. Analyses : C 57,46 % ; H 5,24 % ; N 4,17 % ; S 21,69 %.

Procédure générale de polymérisation chimique avec FeCl₃

Dans une boîte à gants sous atmosphère d'argon, 471 mg de FeCl₃ (4 eq ; 2,91 mmol) sont pesés. Après introduction du solide dans un bicol, le solide est séché sous vide. Le ballon est inerté sous argon puis 6 mL de chloroforme anhydre sont ajoutés sur le solide. On obtient une dispersion de FeCl₃ dans le chloroforme. 1 équivalent de monomère est pesé et solubilisé dans 3 mL de chloroforme anhydre. La température du milieu est maintenue à 0 °C. La solution de monomère dans le chloroforme est alors additionnée goutte à goutte sur le milieu par une seringue. La réaction est maintenue dans le bain de glace durant 24 heures. Le polymère est

ensuite précipité en additionnant le milieu réactionnel dans 100 mL de méthanol. Puis, le polymère est réduit par un ajout de 1 mL d'hydrazine. Le milieu se trouble et devient vert. Après 15 minutes d'agitation, cette solution est filtrée. Le solide est successivement lavé par des fractions de 50 mL de méthanol puis eau et de nouveau méthanol. Le solide obtenu est ensuite dispersé dans 100 mL d'une solution d'ammoniaque dans le méthanol à 0,1 M + environ 1 g d'EDTA. Après 30 minutes d'agitation, cette solution est filtrée puis de nouveau lavée par méthanol / eau / méthanol. Les produits bruts obtenus sont ensuite transférés dans une cartouche pour un fractionnement au soxhlet. Les solvants utilisés pour le fractionnement sont, dans l'ordre : méthanol, hexane, dichlorométhane, chloroforme. Le rendement global est calculé sur l'ensemble des fractions extraites sans tenir compte des insolubles.

Poly(3-butoxy-4-méthylthiophène) – P₂

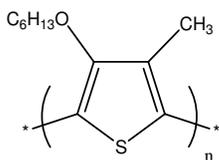


Rendement global de 38 %.

Fraction dichlorométhane 57 %, fraction chloroforme 13 %,
fraction THF 30 %.

RMN ¹H (70 °C, C₂D₂Cl₄) : 4,03 (m, 2H), 2,2 (m, 3H), 1,75 (m, 4H), 1,02 (m, 3H).

Poly(3-hexyloxy-4-méthylthiophène) – P₃

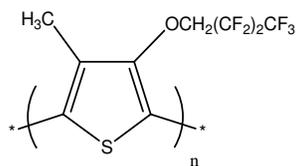


Rendement global de 59 %.

Fraction hexane 78,5 %, dichlorométhane 4,8 %, fraction
chloroforme 14,2 %, fraction toluène 2,5 %.

RMN ¹H (70 °C, C₂D₂Cl₄) : 3,93 (t, 2H, J=6,2 Hz), 2,08 (d, 3H),
1,78 (m, 2H), 1,5 (m, 6H), 0,88 (m, 3H).

Poly(3-heptafluorobutoxy-4-méthylthiophène) – P₄



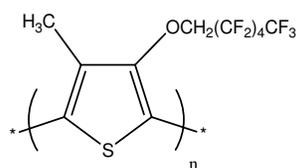
Rendement global de 52 %.

Fraction dichlorométhane 52,9 %, fraction chloroforme 18,8 %,
fraction toluène 14,2 %.

RMN ¹H (70 °C, C₂D₂Cl₄) : 3,77 (m, 2H), 2,09 (m, 3H).

Partie expérimentale

Poly((1H,1Hfluorohexyloxy)-4-méthylthiophène) – P₅

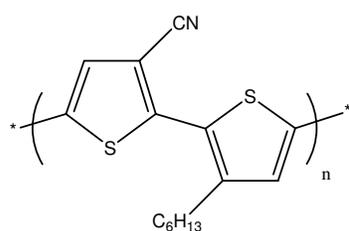


Rendement global de 61 %.

Fraction hexane 35,4 %, dichlorométhane 58,1 %, fraction chloroforme 6,2 %.

RMN ¹H (CDCl₃) : 4,32 (m, 2H), 2,28 (m, 3H).

Poly(3-carbonitrile-3'-hexyl-2,2'-bithiophène) – P_{D1}

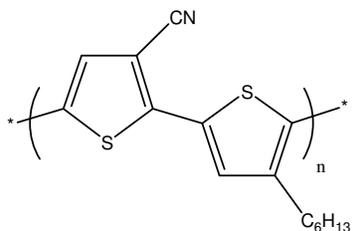


Rendement global de 89 %.

Fraction hexane 38,4 %, fraction dichlorométhane 33,8 %, fraction chloroforme 27,8 %.

RMN ¹H (70 °C, C₂D₂Cl₄) : 7,75 (s, 0,3H), 7,58 (s, 0,3H), 7,4 (s, 1H), 7,2 (s, 1H), 2,78 (m, 2H), 1,71-0,91 (m, 11H).

Poly(3-carbonitrile-4'-hexyl-2,2'-bithiophène) – P_{D2}

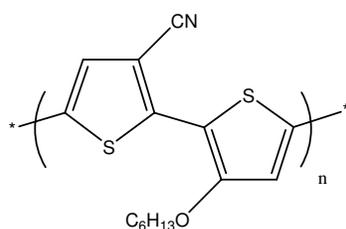


Rendement global de 63 %.

Fraction dichlorométhane 82 %, fraction chloroforme 18 %.

RMN ¹H (70 °C, C₂D₂Cl₄) : 7,58 (s, 0,2H), 7,53 (s, 1H), 7,48 (s, 0,1H), 7,32 (s, 1H), 2,84 (t, 2H), 1,75-0,96 (m, 11H).

Poly(3-carbonitrile-3'-hexyloxy-2,2'-bithiophène) – P_{D3}

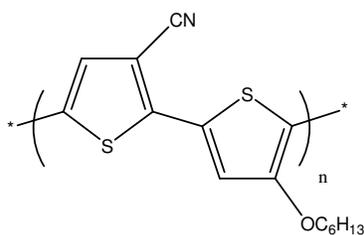


Rendement global de 84 %.

Fraction hexane 22 %, fraction dichlorométhane 72 %, fraction chloroforme 5,2 %.

RMN ¹H (70 °C, C₂D₂Cl₄) : 6,95-7,41 (m, 2,5H), 4,27 (t, 2H), 1,95 (m, 2H), 1,44 (m, 8H), 0,97 (m, 3H).

Poly(3-carbonitrile-4'-hexyloxy-2,2'-bithiophène) – P_{D4}

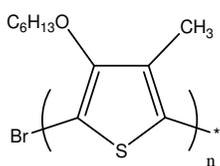


Rendement global de 27 %.

Fraction dichlorométhane 78 %, fraction chloroforme 22 %.

RMN ¹H (70 °C, C₂D₂Cl₄) : 7,33, 7,37 (m, 2H), 4,27 (m, 2H),
1,97 (m, 2H), 0,96-1,32 (m, 7H).

Polymérisation du 2-bromo-3-hexyloxy-4-méthylthiophène (McCullough) – P₃'



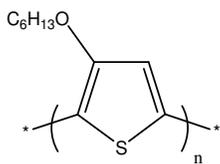
Dans un bicol sous argon, 0,62 g (2,24 mmol) de 2-bromo-3-hexyloxy-4-méthylthiophène sont mis en solution dans 5 mL de THF fraîchement distillé. 1 éq. de LDA (2,24 mmol, 12,2 mL d'une solution à 0,2 M) est additionné goutte à goutte sur le milieu maintenu à -78 °C. La température du milieu est remontée à -40 °C pendant 40 minutes. L'ajout de 0,58 g de MgBr₂Et₂O (1 éq., 2,24 mmol) s'effectue à -60 °C. Le milieu est maintenu à -60 °C pendant 20 minutes puis la température est remontée à -40 °C pendant 15 minutes puis à -5 °C pendant 1 heure. A -5 °C, 0,5 % molaire de catalyseur Ni(dppp)Cl₂ (6,1 mg) est ajouté au milieu réactionnel puis la température est élevée à 30 °C pendant une nuit. Après précipitation dans le méthanol, le produit est filtré, lavé avec du méthanol, de l'eau et du méthanol avant d'être mis dans une cartouche pour extraction au soxhlet.

Rendement global de 32 % (141 mg).

Fraction dichlorométhane 89,5 %, fraction chloroforme 10,5 %.

RMN ¹H (70 °C, C₂D₂Cl₄) : 7,2 (m), 3,91 (m, 2H), 2,32 (m), 1,78 (m), 1,54 (m), 1,35 (m), 0,95 (t).

Poly(3-hexyloxythiophène) – P₁



Dans un bicol sous argon, 0,64 g (1,87 mmol) de 2,5-dibromo-3-hexyloxythiophène sont mis en solution dans 20 mL de THF fraîchement distillé. 1 éq. de C₆H₆MgCl (1,87 mmol, 0,93 mL d'une solution à 2 M dans l'hexane) est additionné goutte à goutte sur le milieu à température ambiante. Après 40 minutes, l'ajout de 15,2 mg de Ni(dppp)Cl₂ (1,5 % molaire, 0,028 mmol) sont ajoutés au milieu réactionnel puis la température du milieu est montée à 50 °C pendant 12 heures. Après précipitation dans le

Partie expérimentale

méthanol, le produit est filtré, lavé avec du méthanol, de l'eau et du méthanol avant d'être mis dans une cartouche pour extraction au soxhlet.

Rendement global de 78 % (292 mg).

Fraction dichlorométhane 88 %, fraction chloroforme 12 %.

RMN ^1H (70 °C, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$) : 6,61 (s, 1,5H), 3,77 (m, 2H), 0,95-2,32 (m, 11H).

Elaboration d'une solution de fibrilles de P3HT à 0,05 wt% dans la cyclohexanone

5 mg de P3HT sont dissous dans 10 g de cyclohexanone chauffée à 150 °C sous agitation. Après dissolution totale du polymère (obtention d'une solution limpide), la solution est refroidie lentement jusqu'à 50 °C. Typiquement une vitesse de refroidissement comprise entre 20 et 25 °C.h⁻¹ est adoptée. A 50 °C la solution est filtrée sur membrane poreuse (un filtre membrane en téflon® de porosité de 0,45 µm) pour éliminer le précipité qui a commencé à se former dès 70 °C. Le processus de formation de nanofibrilles est poursuivi par refroidissement du filtrat avec la même vitesse jusqu'à température ambiante.

Elaboration d'une solution de fibrilles de P3HT à 2 wt% dans le p-xylène

0,2 g de poly(3-hexylthiophène) sont dissous dans 10 g de p-xylène chauffé sous agitation à 70 °C. La solution obtenue est limpide ; elle est refroidie jusqu'à température ambiante avec une vitesse de 20 °C.h⁻¹. La solution forme un gel dont la viscosité diminue fortement sous agitation (manuelle ou mécanique). Ce gel reste stable ; aucune précipitation n'est observée même après 4 semaines de stockage à température ambiante à l'abri de la lumière et de l'air.

Séparation fibrilles de P3HT et P3HT non agrégé

Une solution de fibrilles de P3HT à 2 wt% dans le p-xylène est centrifugée à 5000 tr.min⁻¹ pendant 2-3 h, puis filtrée puis lavée avec un minimum de p-xylène sur membrane poreuse (porosité 0,2 µm) pour séparer les nanofibrilles du matériau polymérique non associé. Les nanofibrilles sont ensuite récupérées et remises en solution dans du p-xylène.

Elaboration de solution avec un contrôle du ratio fibrilles de P3HT/P3HT non agrégé

Des solutions de nanofibrilles et de chaînes polymères non associées sont obtenues par simple mélange d'une solution contenant > 95 wt% de nanofibrilles de P3HT à 1 wt% dans le p-xylène (obtenue après centrifugation et filtration) et d'une solution de chaînes polymères non agrégées de P3HT (partie soluble dans le dichlorométhane) à 1 wt% dans le p-xylène.

Elaboration d'un mélange fibrilles de P3HT/PCBM (PCBM poudre)

Le PCBM, composé donneur d'électrons est ajouté sous forme de poudre à une solution de fibrilles de P3HT à 1 wt% dans le *p*-xylène. La masse de PCBM ajouté est ajusté suivant le ratio P3HT:PCBM souhaité. Le mélange est agité afin d'avoir une solution homogène. La composition obtenue est homogène et stable à température ambiante.

Elaboration d'un mélange fibrilles de P3HT/PCBM (PCBM poudre)

Le PCBM est ajouté sous forme de poudre à une solution de chaînes polymères non associées de P3HT à 1 wt% en masse dans le *p*-xylène. La masse de PCBM ajouté est ajusté suivant le ratio P3HT:PCBM souhaité. La solution est chauffée sous agitation à 70 °C. La solution limpide obtenue est refroidit jusqu'à température ambiante avec une vitesse de 20 °C.h⁻¹, le passage de la couleur orange à la couleur violacée observé est caractéristique de l'apparition des nanofibrilles.

Elaboration d'un mélange fibrilles de P3HT/PCBM (PCBM solution)

Une solution de PCBM dans le *p*-xylène ou chlorobenzène ou *o*-dichlorobenzène est ajoutée à une solution de nanofibrilles de P3HT à 2 wt% en masse dans le *p*-xylène. La concentration de la solution de PCBM et la masse ajoutée sont ajustées suivant le ratio P3HT:PCBM et la concentration finale souhaités. Le mélange est agité afin d'avoir une solution homogène.

Procédure générale d'élaboration d'une solution de NTC/P3HT

10 ou 20 mg de P3HT sont dissous dans 1 ou 2 g de chlorobenzène à 80 °C dans un monocol. La solution est chauffée pendant 30 minutes sous agitation sous argon. En parallèle, une solution de NTC est préparée dans le chlorobenzène passée au sonicateur pendant 30 minutes à 80 °C. Des volumes précis de la solution de nanotubes sont ensuite ajoutés à la solution de P3HT toujours sous agitation et à 80 °C. Une solution diluée de P3HT est ainsi obtenue avec un ratio NTC/P3HT contrôlé (de 0,2 à 2 wt% de NTC par rapport au P3HT). La concentration de la solution est ensuite ajustée de 0,4 wt% à 2,0 wt% par distillation du chlorobenzène sous vide.

Solution de P SWNT/P3HT

0,88 mg de P SWNT (85 wt%) sont passés au sonicateur dans 80 mL de chlorobenzène. 1,2 mL ou 3,4 mL ou 5,5 mL ou 7,3 mL ou 9,1 mL ou 18,2 mL de la solution de P SWNT sont ajoutés à la solution de P3HT (10 mg dans 1 g de chlorobenzène) pour donner

Partie expérimentale

respectivement des solutions avec 0,2 wt%, 0,4 wt%, 0,6 wt%, 0,8 wt%, 1,0 wt% ou 2,0 wt% de NTC par rapport au P3HT. Les solutions sont ensuite concentrées pour atteindre des concentrations en P3HT de 0,4 wt% dans le chlorobenzène pour les pourcentages de NTC de 0,2 wt% à 1,0 wt% et de 0,2 wt% pour un pourcentage de 2 wt% de NTC.

Solution de SP SWNT/P3HT

1,25 mg de SP SWNT (95 wt%) sont soniqués dans 80 mL de chlorobenzène. 1,3 mL ou 2,6 mL ou 3,8 mL ou 5,1 mL ou 6,4 mL de la solution de SP SWNT sont ajoutés à la solution de P3HT (10 mg dans 1 g de chlorobenzène) pour donner respectivement des solutions avec 0,2 wt%, 0,4 wt%, 0,6 wt%, 0,8 wt%, 1,0 wt% de NTC par rapport au P3HT. Les solutions sont ensuite concentrées pour atteindre des concentrations en P3HT de 1 wt% dans le chlorobenzène.

Solution de MWNT/P3HT

1,28 mg de MWNT sont passés au sonicateur dans 80 mL de chlorobenzène. 1,25 mL ou 2,5 mL ou 3,75 mL de la solution de MWNT solution sont ajoutés à la solution de P3HT (20 mg dans 2 g de chlorobenzène) pour donner respectivement des solutions avec 0,1 wt%, 0,2 wt%, 0,3 wt% de NTC par rapport au P3HT. Les solutions sont ensuite concentrées pour atteindre des concentrations en P3HT de 1 wt% dans le chlorobenzène.

Procédure générale d'élaboration d'une solution de NTC/P3HT:PCBM

10 ou 20 mg de PCBM sont ajoutés à une solution de NTC/P3HT fraîchement préparée afin d'obtenir un ratio P3HT:PCBM de 1:1 ratio. La solution est ensuite chauffée à 80 °C et agitée pendant 30 minutes sous argon.

II – Fabrication des dispositifs électroniques et optoélectroniques

Elaboration et caractérisation des transistors à effet de champs

Les embases de transistors sont élaborées par Jean-Marie Verilhac du CEA Grenoble DRT/LITEN. Elles comportent une grille, un isolant et des électrodes sur des substrats de verre. Un schéma est représenté Figure E-1 avec les empilements des couches réalisées.

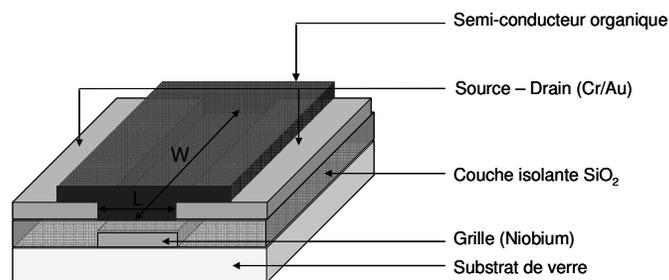


Figure E-1. Schéma d'un transistor organique sur substrat de verre.

La réalisation de motifs de transistors nécessite la formation d'électrodes de source et de drain séparées d'un canal de quelques microns par la technique de photolithographie. Le jeu de masques utilisé comporte 3 niveaux de photolithographie à aligner les uns par rapport aux autres : un niveau pour les motifs de grille, un niveau pour dégager les contacts de grille sous l'isolant et un niveau pour les motifs de source et de drain.

Les substrats obtenus comportent alors des motifs de transistors linéaires (barrettes de transistors reliés par une grille commune) de différentes dimensions :

- $L = 5 \mu\text{m}$ avec $W = 2000 ; 1000 ; 500 ; 200 ; 125 ; 80 ; 40 ; 20 \mu\text{m}$.
- $L = 20 \mu\text{m}$ avec $W = 2000 ; 1000 ; 500 ; 200 ; 125 ; 80 ; 40 ; 20 \mu\text{m}$.
- $W = 500 \mu\text{m}$ avec $L = 500 ; 250 ; 125 ; 80 ; 50 ; 20 ; 10 ; 5 \mu\text{m}$.
- $W = 1000 \mu\text{m}$ avec $L = 500 ; 250 ; 125 ; 80 ; 50 ; 20 ; 10 ; 5 \mu\text{m}$.

Les dispositifs sont élaborés à l'air ainsi que le dépôt de la couche organique puis celles-ci sont dédopées sous vide secondaire ($\sim 10^{-6}/10^{-7}$ torr) pour éliminer l'oxygène et l'eau adsorbés. Les transistors sont ensuite transférés directement de l'enceinte pompage sous vide dans la boîte à gants sans être réexposés à l'air. Les mesures électriques sont effectuées sur les différents dispositifs en utilisant un système de mesure courant/tension HP4156B, et un capacimètre Agilent 4284, reliés à un banc de tests à pointes.

Elaboration et caractérisation des cellules photovoltaïques

Les cellules photovoltaïques sont réalisées au sein du CEA Grenoble à INES-RDI au Laboratoire des Composants Solaires par Séverine Bailly, Pascal Maisse, Noëlla Lemaître et Rémi de Bettignies. Les cellules photovoltaïques utilisées pour les essais présentent une configuration telle que représentée sur la Figure E-2.

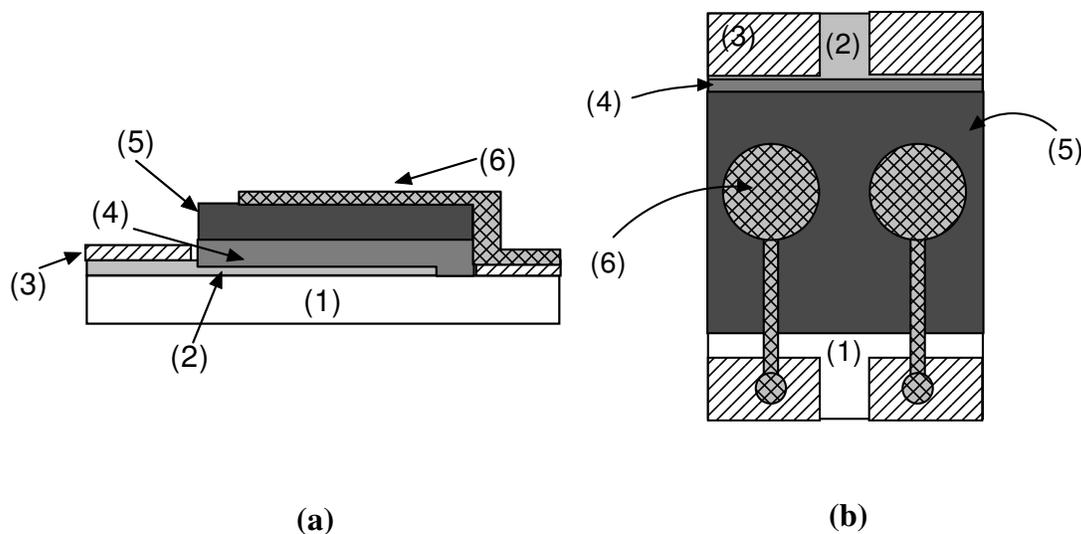


Figure E-2. Schéma d'une cellule photovoltaïque (a) vue en coupe et (b) vue de dessus.

Elles comportent un substrat de verre (1), recouvert d'une couche d'ITO (2) qui est elle-même recouverte d'une couche de PEDOT:PSS (Baytron® PH, polymère conducteur commercialisé par Bayer) (4). La couche d'ITO est de 180 nm d'épaisseur (PGO, 10 Ohms/carré). La couche supérieure de PEDOT:PSS est recouverte d'un film (couche active composée d'un mélange polymère/PCBM) (5). Le film ou couche active est revêtu enfin successivement d'une couche de LiF et d'une couche d'aluminium (6). Les contacts (3) sont réalisés avec des dépôts de Cr/Au. La configuration de la cellule est donc la suivante :

Substrat de verre / ITO / PEDOT:PSS / polymère + PCBM / LiF / Al

La cellule est préparée de la manière suivante :

La surface des substrats est de 4,25 cm². Les conditions de dépôt par enduction centrifuge (dépôt à la tournette) sont les suivantes :

Partie expérimentale

Etape 1 : Une couche de PEDOT:PSS est déposée à la tournette. L'épaisseur de la couche obtenue est d'environ 40 nm, le dépôt est réalisé à l'air, puis séché à l'étuve et sous vide. La durée de l'enduction est de 40 s à 1500 tr.min⁻¹ avec une accélération qui permet d'atteindre les 1500 tours en 4 s puis dans la deuxième étape la durée de l'enduction est de 40 s à 2000 tr.min⁻¹, avec une accélération de 4 s pour passer de 1500 tours à 2000 tours.

Etape 2 : Le dépôt de la couche active est réalisé sous azote en boîte à gants (sauf pour les couches comportant les nanotubes de carbone pour lesquelles les dépôts sont effectués à l'air). La surface active est de 3 cm². Elle est préparée par dépôt à la tournette d'une composition de polymère/PCBM, sur la couche de PEDOT:PSS préalablement déposée, à environ 1000 tr.min⁻¹ pendant 40 s puis 2000 tr.min⁻¹ pendant 60 s avec une accélération de 200 tr.min⁻¹.

Etape 3 : une couche de LiF (environ 1 nm) est déposée sous vide puis une couche d'aluminium (100 nm) est également déposée sous vide. La surface est de 0,28 cm².

La cellule préparée est alors caractérisée en boîte à gants sous atmosphère contrôlée, *i.e.* une atmosphère d'azote avec taux d'oxygène et de vapeur d'eau inférieurs à 1 ppm et à température ambiante. Les caractéristiques courant-tension (I(V)) sont enregistrées sur un appareil Keithley® SMU 2400 sous éclairage AM1,5 à une puissance de 1000 W.m⁻².

Annexes

Annexe A1 : Définitions et mesures des masses molaires des polymères

Pour étudier les macromolécules ou polymères, il est nécessaire d'introduire un vocabulaire particulier et faire appel aux statistiques.

La définition de la masse molaire d'un polymère est une moyenne obtenue à partir de données statistiques.

M_0 masse molaire du monomère de base

i le degré de polymérisation d'une macromolécule

$M_i = iM_0$

n_i le nombre de molécules de degré de polymérisation i

Masse molaire moyenne en nombre

$$\overline{M}_n = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i} \text{ masse molaire moyenne en nombre (communément } M_n)$$

On lui associe le degré de polymérisation moyen en nombre

$$\overline{X}_n = DP_n = \frac{\overline{M}_n}{M_0} = \frac{1}{M_0} \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i} = \frac{\sum i n_i}{\sum n_i}$$

C'est le rapport du nombre total de motifs monomères présents dans le système au nombre total de macromolécules.

Masse molaire moyenne en poids

$$\overline{M}_w = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i} \text{ masse molaire moyenne en poids (communément } M_w)$$

$$\overline{X}_w = DP_w = \frac{\overline{M}_w}{M_0} = \frac{\sum i^2 n_i}{\sum i n_i} \text{ degré de polymérisation moyen en poids}$$

Indice de polymolécularité

C'est le rapport de la masse molaire moyenne en poids à celle en nombre.

$$I = \frac{\overline{M_w}}{\overline{M_n}}$$

$I = 1$ pour un ensemble homogène et est toujours supérieur à 1 pour les systèmes polymoléculaires et d'autant plus grand que l'hétérogénéité des masses est plus grande. Cela permet ainsi d'évaluer la distribution des masses molaires.

Mesure des masses molaires des polymères

Différentes méthodes peuvent être utilisées pour déterminer les masses molaires des polymères. La plus courante est la chromatographie d'exclusion stérique (SEC).

Deux appareils de mesure ont été utilisés au cours de cette thèse.

- 1100HP Chemstation :

Utilisée par Patrice Rannou du CEA DRFMC SPrAM LEMOH.

L'appareil est muni d'une colonne 300 x 7,5 mm Plgel Mixed-D 5 μ m/10Å. La température de la colonne est maintenue à 313K et le débit à 1 mL.mn⁻¹. La détection est faite par spectroscopie d'absorption UV-visible à l'aide d'une barrette de diodes calée à 420 nm. 10 échantillons calibrés en masse molaire de polystyrène (S-M2-10* de chez Polymer Labs) sont utilisés pour effectuer la calibration de l'appareil.

Chaque échantillon est mesuré une seule fois par injection de 20 μ L de solution du polymère dans le THF (grade HPLC).

- miniDawn TREOS cellule de type K5 :

Utilisée par Vincent Martin du LMOPS (CNRS UMR n°5041). La détection est faite par diffusion de la lumière (laser à 658 nm) avec un détecteur d'indice de réfraction optilab rEX. Chaque échantillon est mesuré une à deux fois par injection de solution du polymère dans le THF (indice de réfraction 1.402).

Calibration constant: 4,3500e-5 1/(V cm)

Flow rate: 0,500 mL.mn⁻¹

A partir des masses déterminées par diffusion de lumière il est possible d'accéder aux masses équivalent polystyrène.

Annexe A2 : Diffraction des rayons x

La diffraction des rayons x permet d'accéder au degré d'ordre présent dans une poudre ou une couche mince. Les rayons x pénètrent le matériau sous un angle d'incidence θ et sont diffractés par les plans du réseau cristallin selon la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

λ longueur d'onde du rayonnement incident, d distance entre deux plans cristallins, θ angle du faisceau incident, n ordre de diffraction.

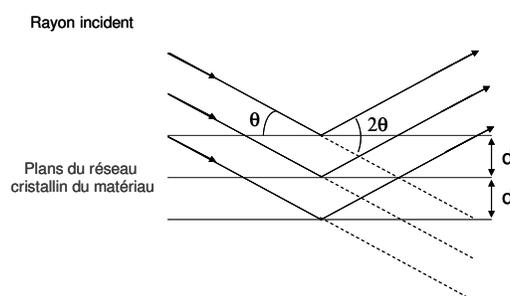


Figure A2-1. Schéma de principe de la diffraction des rayons x

Pour un matériau cristallin, le rayonnement diffracté est alors la résultante d'interférences constructives et présente des maxima, pics de diffraction, caractéristiques. Dans ce cas, à partir de l'angle d'incidence et la longueur d'onde du faisceau incident, il est alors possible d'accéder aux distances d caractéristiques du réseau cristallin. Si le matériau ne présente pas d'ordre particulier (matériau amorphe) le signal diffracté sera diffus et ne présentera pas de pic de diffraction. Plus le matériau est ordonné plus les pics de diffractions sont fins. Il sera donc nécessaire de s'intéresser à la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction pour comparer le degré d'ordre de différents échantillons.

Le diffractogramme est enregistré en géométrie de réflexion $\theta/2\theta$ dite de Bragg-Brentano.

La longueur d'onde utilisée est celle d'une cathode au cobalt de 1,78897 Å.

Le pas du détecteur en 2θ est de 0,04 ° et le temps de comptage de 50 s. L'épaisseur de la couche déposée est de l'ordre de grandeur de 0,1 µm sur silicium monocristallin (002). La fente de divergence est automatiquement ajustée afin que la surface éclairée de l'échantillon

Annexes

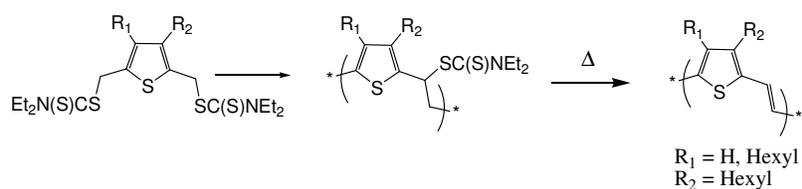
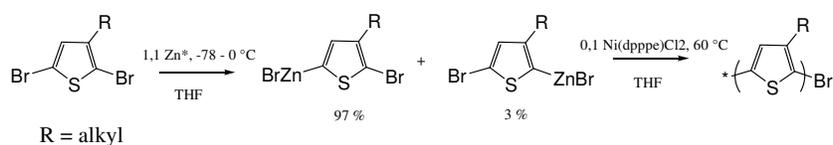
reste constante quel que soit l'angle de diffusion 2θ . Le diffractogramme a été ainsi enregistré pour une gamme en 2θ allant de 3 à 50 °.

La taille des domaines cristallins ou longueur de cohérence (L) peut être estimée par la formule de scherrer :

$$L = \frac{0,9\lambda}{\Delta \times \cos \theta} \quad \text{avec } \Delta \text{ la largeur des pics à mi hauteur.}$$

Le désordre de 2^{ème} espèce g_{II} correspond à la fluctuation de distance relative et est calculé avec la formule suivante :

$$g_{II} = \frac{(\Delta d)_{II}}{d}$$

Annexe A3 : Synthèse et masse des poly(alkylthienylènevinylène)s et poly(alkylthiophène)s**Figure A3-1.** Synthèse des poly(alkylthienylènevinylène)s.**Figure A3-2.** Synthèse des poly(alkylthiophène)s.

Polymère	M_n [$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ Eq PS]	M_w [$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ Eq PS]	I_p	Régiorégularité
Hexyl-PTV	9 580	53 680	5,6	-
Dihexyl-PTV	5 710	30 990	5,4	-
P33T	4 540	8 690	1,92	77,4
P34T	19 510	44 660	2,29	96,5
P35T	16 690	32 260	1,93	94,5
P36T	22 860	40 360	1,77	96,3
P37T	24 400	39 900	1,64	97,0
P38T	27 960	46 500	1,66	96,6
P39T	25 870	37 800	1,46	97,8

Tableau A-1. Masses molaires en nombre, en poids en équivalent polystyrène et indice de polymolécularité déterminés par SEC. La régiorégularité des poly(alkylthiophène)s a été déterminée à partir des spectres RMN ^1H des polymères.

Annexe A4 : Principe de fonctionnement d'un transistor organique

Les transistors sont les composants électroniques fondamentaux des circuits intégrés. Ils assurent des fonctions essentielles au stockage et au traitement de l'information : interrupteur ou amplificateur de courant. Son fonctionnement est basé sur le transport de charges électriques dans un matériau semi-conducteur.

Il est constitué d'un réservoir de charge (source), d'un récepteur de charge (drain) et d'un dispositif de contrôle (grille). Les charges circulent entre la source et le drain alors que la grille permet de réguler le flux entre ces deux électrodes par l'application d'une tension. La Figure A4-1 représente l'architecture d'un transistor organique.

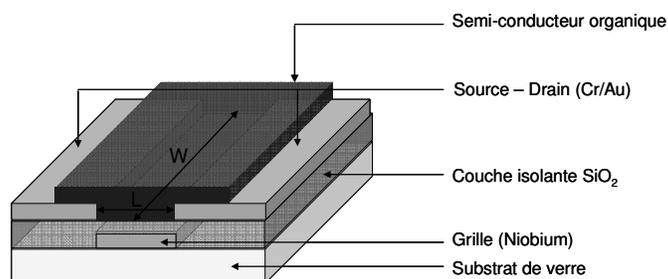


Figure A4-1. Schéma d'un transistor organique réalisé au CEA/LITEN

Le transistor possède différents modes de fonctionnement :

- Au « repos » aucune tension de grille n'est appliquée. Certaines charges résiduelles sont présentes dans le canal du transistor à cause d'un dopage involontaire de la couche organique (oxydation à l'air, présence de catalyseur de synthèse, ...). Ces charges génèrent un courant en circuit ouvert I_{off} .
- Sans appliquer de tension entre la source et le drain ($V_{DS} = 0$ V), il est possible d'appliquer une tension de grille négative ($V_g < 0$ V). Dans ce cas des charges positives (trous) provenant des électrodes source et drain sont accumulées dans le canal à l'interface entre l'isolant et le matériau semi-conducteur. Dans le cas des transistors fabriqués ici, le niveau de fermi du métal ne permet pas d'injecter des électrons dans la LUMO du semi-conducteur. Par conséquent, si la tension de grille appliquée est positive ($V_g > 0$ V) une zone de déplétion de charges positives se crée dans le canal et les trous passent du semi-conducteur aux électrodes.

- En appliquant à la fois une tension de grille et une tension V_{DS} ($V_S=0$ V), différentes configuration se présentent :
 - $V_g < V_D < 0$ V : V_g et V_{DS} sont négatives, il y a accumulation de trous dans le canal du transistor, il y a une répartition de potentiel variable entre les électrodes. La répartition des charges dans le canal n'est plus homogène sur tout le canal mais reste partout positive. C'est le régime linéaire.
 - $V_D < V_g < 0$ V : V_g et V_{DS} sont toujours positives mais $V_g - V_D$ est positive. Une zone de déplétion se crée dans le canal au niveau de l'électrode de drain. C'est le régime de saturation.
 - $V_D \ll V_g < 0$ V : la zone de déplétion s'étend dans tout le canal.

Il est possible d'enregistrer les courbes de sortie $I_{DS}=f(V_{DS})$ et les courbes de transferts en régime linéaire et de saturation $I_{DS}=f(V_g)$. A partir des courbes de transfert il est possible d'extraire les mobilités des matériaux semi-conducteurs utilisés dans les deux régimes. La mobilité correspond à la facilité avec laquelle les charges sont transportées par le matériau semi-conducteur.

Dans le régime linéaire :

$$I_{DS} = \frac{W}{L} C_{ox} \mu V_{DS} (V_g - V_t)$$

$$g_m = \frac{W}{L} C_{ox} \mu V_{DS} \quad (\text{coefficient})$$

$$\mu_{lin} = \frac{g_m L}{W C_{ox} V_{DS}}$$

Dans le régime de saturation :

$$I_{DS} = \frac{W}{2L} C_{ox} \mu_{sat} (V_g - V_t)^2$$

La mobilité dans le régime de saturation est extraite de la pente « a » de la droite $\sqrt{I_{DS}}=f(V_g - V_t)$.

$$\mu_{sat} = \frac{2a^2 L}{W C_{ox}}$$

Annexe A5 : Nanotubes de carbone

Il existe différents types de nanotubes de carbone et différentes méthodes de synthèses. Les nanotubes étudiés dans le cadre de cette thèse sont des nanotubes monoparois et multiparois (schéma Figure A5-1).

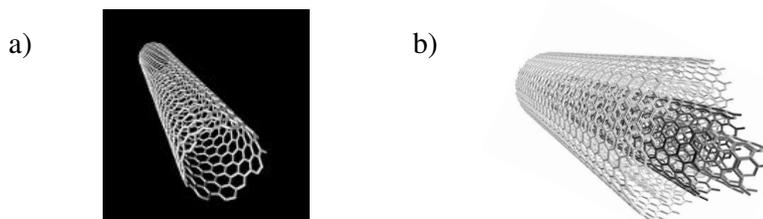


Figure A5-1. Schéma représentatif d'un nanotube de carbone (a) monoparois et (b) multiparois.

Les nanotubes de carbone monoparois utilisés ont été synthétisés par la méthode HiPco® : High Pressure CO Conversion. Cette méthode permet d'obtenir des nanotubes de carbone monoparois dans un flux continu d'une phase gazeuse contenant du monoxyde de carbone CO en présence d'un catalyseur au fer $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Le diamètre des nanotubes de carbone synthétisés peut être contrôlé par la pression en CO. Les nanotubes de carbone ont en moyenne 1,1 nm de diamètre avec des rendements de 70 % et 97 % de pureté (production de 450 mg.h^{-1}).

En ce qui concerne les nanotubes multiparois utilisés provenant de la société Arkema, ils sont obtenus par la décomposition de l'éthylène à haute température en présence de catalyseur au fer.

Les différents nanotubes utilisés ont été analysés par thermogravimétrie avec un appareil Setaram 92-12. Les analyses ont été réalisées dans des creusets de platine contenant environ 10 mg d'échantillon conditionné à l'air, à 5 °C.mn^{-1} de 50 °C à 1100 °C .

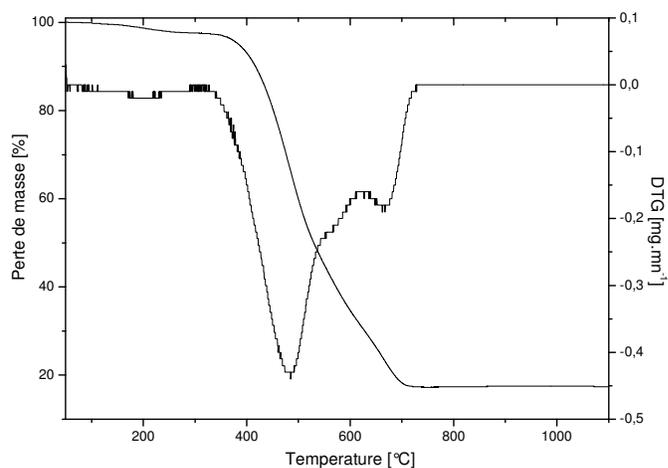


Figure A5-2. Analyse TGA des P HiPco® SWNTC. Résidu après analyses : 17,7 wt%.

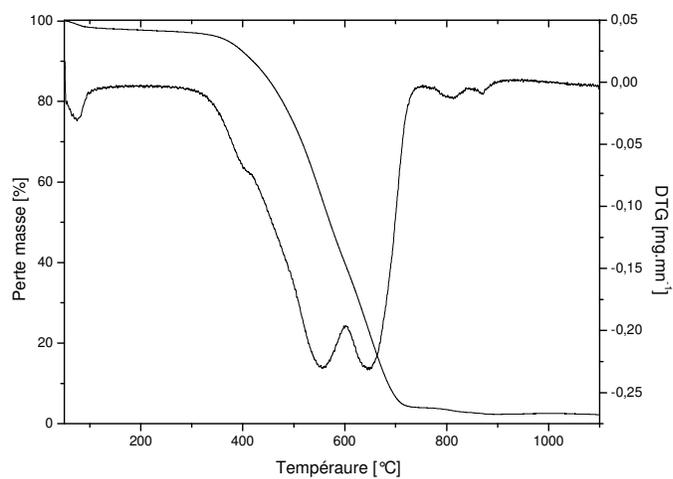


Figure A5-3. Analyse TGA des SP SWNT HiPco®. Résidu après analyses : 2,4 wt%.

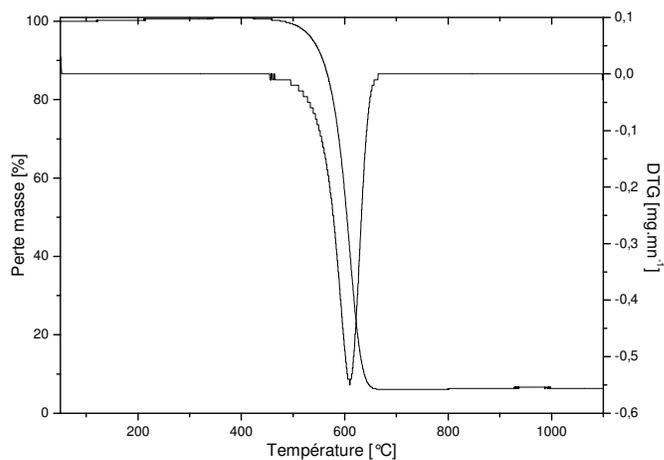


Figure A5-4. Analyse TGA des MWNT. Résidu après analyses : 6,1 wt%.

Annexe A6 : Résumé des molécules

